

**Bildung von chiralen Metall-organischen
Gerüstverbindungen und Molekül-Komplexen**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dennis Georg Woschko

aus Haan

Düsseldorf, März 2023

aus dem Institut für nanoporöse und nanoskalierte Materialien AC I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2023

Eidesstaatliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter 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

Zuallererst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit der Promotion in seinem Arbeitskreis. Ich bedanke mich für die interessanten Aufgabenstellungen, wissenschaftlichen Freiräume, diversen internationalen Kooperationsmöglichkeiten und die Hilfestellung bei auftretenden fachlichen Problemen sowie die Unterstützung bei der gemeinsamen Erstellung von zwei Publikationen im Rahmen der Promotion.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Koreferats und für die interessanten Fragen und Anregungen während des Mitarbeiterseminars zu Beginn meiner Arbeit.

Bei Prof. Dr. Mohammed Enamullah möchte ich mich für die erfolgreiche Kooperation zum Thema chiraler Schiff-Basen-Komplexe bedanken, die in sechs Veröffentlichungen resultiert ist.

Ein Dank gilt auch den Festangestellten Jutta Bourgeois, Marcell Demandt, Annette Ricken und Birgit Tommes für verschiedene Messungen, der Unterstützung bei der Reparatur und Wartung von Geräten und weiteren Hilfestellungen. Darüber hinaus danke ich Ralf Bürgel und Herrn Mohanad Aian vom CeMSA@HHU für die Aufnahme von zahlreichen Massen- und NMR-Spektren.

Meiner Bachelorstudentin Süheyla Yilmaz und meinem Masterstudenten Muhammed-Ali Ceyran danke ich für ihren Fleiß während der Anfertigung ihrer Abschlussarbeiten und den Beiträgen zu dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Christian Jansen, Alex Spieß, Robert Oestreich, Simon Millan und Tobie J. Matemb Ma Ntep für ihre wertvollen Beiträge zu den Publikationen und ihre Hilfestellung bei Fragen bedanken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei allen Kollegen und Kolleginnen mit denen ich meine Zeit am Institut verbracht habe. Ich danke euch nicht nur für die fachliche Unterstützung, sondern auch für die zahlreichen interessanten Diskussionen abseits des Fachs und die schöne gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb der Universität. Meinen zahlreichen aktuellen und ehemaligen Bürokollegen Tobias Heinen, Dustin Jordan, Robert Oestreich, Philipp Brandt, Bastian Moll, Carsten Schlüsener und für eine kurze Zeit auch Tobie J. Matemb Ma Ntep danke ich für die angenehme Zeit im Büro.

Weiterhin möchte ich mich bei Christian Jansen, Alex Spieß, Vasily Gvilava, Daniel Komisarek, Thi Hai Yen Beglau, Annette Vollrath, Marcus Fetzer, Dietrich Püschel, Till Strothmann, Tim Müller, Takin Haj Hassani Sohi, Philipp Seiffert, Alexa Schmitz, Simon Millan, Simon-Patrick Höfert, Dennis Dietrich, Stefanie Bügel, Saskia Menzel, Dennis Woitassek sowie Dr. Vera

Vasylyeva-Shor, Dr. Istvan Boldog und vielen weiteren, nicht namentlich genannten Kollegen, für die freundliche Aufnahme und die schöne Zeit am Institut bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für ihre niemals endende Geduld und Unterstützung während meines gesamten Studiums und meiner Promotion bedanken. Ohne euren Rückhalt wäre diese Arbeit nie möglich gewesen und es fällt mir schwer euren Anteil an dieser Arbeit in Worte zu fassen.

Für meine Familie

„Ich gehöre zu denen, die die besondere Schönheit des wissenschaftlichen Forschens erfasst haben. Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker, er steht auch vor den Naturvorgängen wie ein Kind vor einer Märchenwelt.“

- von Marie Skłodowska-Curie

I. Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue chirale MOFs unter Verwendung von Acetylendicarbonsäure (H_2adc) und 5-(2-(1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalsäure ($H_2lsa-az-tmpz$) als Linker dargestellt. Ziel war es dabei, gezielt MOF-Strukturen durch die Wahl der Synthesebedingungen unter Verwendung dieser ausgewählten Linker und passender Metallsalze zu „designen“. Hierzu wurden die literaturbekannten Ansätze der isoretikulären Chemie für H_2adc und der „*supramolecular building layer approach*“ (SBL-Ansatz) für $H_2lsa-az-tmpz$ verwendet.

Aus der Kombination von H_2adc mit einem Indiumsalz konnte im ersten Teil so das neue MOF HHUD-4 dargestellt werden. Obwohl es sich bei H_2adc um einen linearen Linker handelt und Synthesebedingungen gewählt wurden, die zu einer MIL-53-Struktur mit einer *trans*- μ -OH-Verknüpfung der $\{MO_6\}$ -Polyeder führen sollten, wurde eine bisher für lineare Linker nie beobachtete *cis*-Verknüpfung erhalten. Die Entdeckung dieser Struktur impliziert, dass auch für andere lineare Linker, für die bisher nur *trans*-verknüpfte MOFs synthetisiert wurden, *cis*-verknüpfte Polymorphe existieren und eine Synthese dieser Polymorphe in Abhängigkeit der Synthesebedingungen möglich sein könnte. HHUD-4 zeigt in Sorptionsexperimenten vielversprechende Eigenschaften, welche auf die Dreifachbindung in dem MOF zurückgeführt werden können. So weist es hohe Sättigungsaufnahmen von $3,77 \text{ mmol g}^{-1}$ für CO_2 und $1,25 \text{ mmol g}^{-1}$ für CH_4 bei 273 K auf. Ebenso zeigt HHUD-4 eine sehr hohe isosterische Adsorptionswärme von $11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für H_2 mit einer maximalen Aufnahme von $6,36 \text{ mmol g}^{-1}$ bei 77 K. Dampfsorptionsexperimente mit den flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) Benzol, Cyclohexan und *n*-Hexan ergaben Aufnahmen von 269, 116 bzw. 205 mg g^{-1} bei 293 K mit steilen VOC-Aufnahmestufen bei niedrigen Relativdrücken und einer hohen Selektivität von 17 für Benzol/Cyclohexan-Gemische auf.

Weiterhin wurde unter Verwendung von $H_2lsa-az-tmpz$ und einem Zinksalz das neue MOF $[Zn(lsa-az-tmpz)]$ mit der seltenen **3,6T22**-Topologie dargestellt. Obwohl der T-förmige Linker den Prinzipien des SBL-Ansatzes folgt und ein MOF mit einer 3,6-c-Topologie dargestellt werden konnte, lässt sich die Struktur des resultierenden MOFs nicht mit dem SBL-Ansatz vereinen. **3,6T22**- $[Zn(lsa-az-tmpz)]$ ist ein ultramikroporöses MOF mit gewellten Kanälen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse, die ein Eindringen von Stickstoff und Argon bei kryogenen Temperaturen nicht zulassen. Interessanterweise ist eine Adsorption des kleineren Wasserstoffmoleküls bei 77 K sowie die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid bei 195 K möglich. Die Verbindung verfügt mit einer spezifischen BET-Oberfläche von $496 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. einer Langmuir-Oberfläche von $588 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine experimentell nachgewiesene permanente Porosität.

II. Abstract

In the present work, new chiral MOFs were synthesized with the use of acetylenedicarboxylic acid (H_2adc) and 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalic acid ($H_2lsa-az-tmpz$) as linkers. The aim was to specifically "design" MOF structures by selective choice of the synthesis conditions and suitable metal salts in combination with these linkers. For this purpose, the literature-known approaches of isorecticular chemistry for H_2adc and the supramolecular building layer approach (SBL approach) for $H_2lsa-az-tmpz$ were used.

Thus, from the combination of H_2adc with an indium salt, the new MOF HHUD-4 could be presented in the first part of this work. H_2adc is a linear linker and although synthesis conditions were chosen that should lead to the formation of a MIL-53 structure with a *trans*- μ -OH connection of the $\{MO_6\}$ -polyhedra, *cis*-connected polyhedra were found which were previously never reported for the use of linear linkers. The discovery of this structure implies that *cis*-connected polymorphs also exist for other linear linkers for which only *trans*-connected MOFs have been synthesized so far, and synthesis of these polymorphs may be possible depending on the synthesis conditions. HHUD-4 shows promising properties in sorption experiments, which can be attributed to the triple bond in the MOF. For example, HHUD-4 exhibits a high saturation uptake of 3.77 mmol g^{-1} for CO_2 and 1.25 mmol g^{-1} for CH_4 at 273 K. Additionally HHUD-4 shows a very high isosteric heat of adsorption of 11.4 kJ mol^{-1} for H_2 with a maximum uptake of 6.36 mmol g^{-1} at 77 K. Vapor sorption experiments with the volatile organic compounds (VOCs) benzene, cyclohexane, and *n*-hexane revealed uptakes of 269, 116 and 205 mg g^{-1} , respectively, at 293 K with steep VOC uptake steps at low relative pressures and a high selectivity of 17 for benzene/cyclohexane mixtures.

Furthermore, using $H_2lsa-az-tmpz$ and a zinc salt, the new MOF $[Zn(lsa-az-tmpz)]$ with the rare **3,6T22**-topology was synthesized. Although the T-shaped linker follows the principles of the SBL approach and a MOF with a 3,6-c topology could be obtained, the structure of the MOF cannot be described through the SBL approach. **3,6T22**- $[Zn(lsa-az-tmpz)]$ is an ultramicroporous MOF with corrugated channels along the crystallographic *a*- and *b*-axis, which do not allow nitrogen and argon uptake at cryogenic temperatures. Interestingly, adsorption of the smaller hydrogen molecule is possible at 77 K as well as carbon dioxide at 195 K. The compound has experimentally demonstrated permanent porosity with a BET specific surface area of 496 $m^2 g^{-1}$ and a Langmuir surface area of 588 $m^2 g^{-1}$, respectively.

III. Publikationsliste

Dennis Woschko, Süheyla Yilmaz, Christian Jansen, Alex Spieß, Robert Oestreich, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Christoph Janiak:

"Enhanced sorption in an indium-acetylenedicarboxylate metal-organic framework with unexpected chains of cis- μ -OH-connected $\{\text{InO}_6\}$ octahedra"

Dalton Trans. **2023**, 52, 977–989.

Dennis Woschko, Simon Millan, Muhammed-Ali Ceyran, Robert Oestreich, Christoph Janiak:

"Synthesis of a Chiral 3,6T22-Zn-MOF with a T-Shaped Bifunctional Pyrazole-Isophthalate Ligand Following the Principles of the Supramolecular Building Layer Approach"

Molecules **2022**, 27, 5374.

Mohammed Enamullah, Imdadul Haque, Amina Khan Resma, Dennis Woschko, Christoph Janiak:

"Schiff Base in Ketoamine Form and Rh(4-cod)-Schiff Base Complex with $Z' = 2$ Structure from Pairwise C-H \cdots Metallochelate- π Contacts"

Molecules **2023**, 28, 172.

Alex Spieß, Janis Wiebe, Egor Iwaschko, Dennis Woschko, Christoph Janiak:

"Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal-organic framework (MOF) loading"

Mol. Syst. Des. Eng. **2022**, 7, 1682–1696.

Lukas Biesen, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Thomas J. J. Müller:

"Solid-State Emission and Aggregate Emission of Aroyl-S,N-Ketene Acetals Are Controlled and Tuned by Their Substitution Pattern"

Chemistry **2022**, 28, e202202579.

Vasily Gvilava, Maximilian Vieten, Robert Oestreich, Dennis Woschko, Moritz Steinert, Ishtvan Boldog, Roman Bulánek, Natalie A. Fokina, Peter R. Schreiner, Christoph Janiak:

"A diamantane-4,9-dicarboxylate based UiO-66 analogue: challenging larger hydrocarbon cage platforms"

CrystEngComm **2022**, 24, 7530–7534.

Sandeep Kumar Dey, Beatriz Gil-Hernández, Vivekanand V. Gobre, Dennis Woschko, Sarvesh S. Harmalkar, Firdaus Rahaman Gayen, Biswajit Saha, Rajib Lochan Goswamee, Christoph Janiak:

"Selective recognition and extraction of arsenate by a urea-functionalized tripodal receptor from competitive aqueous media"

Dalton Trans. **2022**, 51, 15239-15245.

Dennis Woitassek, José G. Moya-Cancino, Yangyang Sun, Yefan Song, Dennis Woschko, Stefan Roitsch, Christoph Janiak:

"Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation"

Chemistry **2022**, *4*, 1147–1160.

Sakineh Ghasemzadeh, Hassan Hosseini-Monfared, Massomeh Ghorbanloo, Thi Hai Yen Beglau, Lars Rademacher, Alex Spieß, Dennis Woschko, Christoph Janiak:

"Scalable synthesis of SWCNT via CH₄/N₂ gas: The effects of purification on photocatalytic properties of CNT/TiO₂ nanocomposite"

J. Environ. Chem. Eng. **2022**, *10*, 108440.

Mohammed Enamullah, Mohammad Mostafizur Rahman, Mohammad Khairul Islam, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Gennaro Pescitelli:

"Characterization of Diastereomeric Equilibria of Pseudotetrahedral Bis[(R or S)-N-1-(Ar)Ethylsalicylaldiminato-κ²N,O]zinc(II) with Λ/Δ-Chirality-At-Metal Induction"

ChemistryOpen **2022**, *11*, e202200116.

Saskia Menzel, Tobias Heinen, Ishtvan Boldog, Thi Hai Yen Beglau, Shanghua Xing, Alex Spieß, Dennis Woschko, Christoph Janiak:

"Metal–organic framework structures of fused hexagonal motifs with cuprophilic interactions of a triangular Cu(I)₃(pyrazolate-benzoate) metallo-linker"

CrystEngComm **2022**, *24*, 3675–3691.

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Özgür Karakas, Alex Spieß, Dennis Woschko, Tobias Heinen, Juri Barthel, Christoph Janiak:

"Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction"

Electrochem. Comm. **2022**, *136*, 107243.

Hadi Amiri Rudbari, Arezoo Saadati, Mahnaz Aryaeifar, Olivier Blacque, Isabel Correia, Mohammad Khairul Islam, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Mohammed Enamullah:

"Pseudotetrahedral Zn(II)-(R or S)-dihalogen-salicylaldiminato complexes with Λ- or Δ-chirality induction at-metal"

Dalton Trans. **2022**, *51*, 2385–2399.

Linda Sondermann, Wulv Jiang, Meital Shviro, Alex Spieß, Dennis Woschko, Lars Rademacher, Christoph Janiak:

"Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)"

Molecules **2022**, *27*, 1241.

Marcin Górecki, Mohammed Enamullah, Mohammad Ariful Islam, Mohammad Khairul Islam, Simon-Patrick Höfert, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Gennaro Pescitelli:

"Synthesis and Characterization of Bis(R or S)-N-1-(X-C₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldimino-κ²N,O-Λ/Δ-cobalt(II) (X = H, p-CH₃O, p-Br) with Symmetry- and Distance-Dependent Vibrational Circular Dichroism Enhancement and Sign Inversion"

Inorg Chem **2021**, *60*, 14116–14131.

Mohammed Enamullah, Mohammad Anwar Hossain, Mohammad Khairul Islam, Dennis Woschko, Christoph Janiak:

"Pseudotetrahedral copper(II)-complexes with enantiopure (R or S)-2-(((aryl)ethylimino)ethyl)phenolate Schiff base ligands"

Dalton Trans. **2021**, *50*, 9236–9249.

Mohammed Enamullah, Mohammad Al-moktadir Zaman, Mortuza Mamun Bindu, Dennis Woschko, Mohammad Khairul Islam, Christoph Janiak:

"Pseudotetrahedral high-spin manganese(II)-complexes with (S or R)-N-1-(Ar)ethyl-salicylaldimine: Chiroptical property, chirality induction at-metal, paramagnetism, redox-potential, PXRD structures and DFT/TDDFT"

J. Mol. Struct. **2021**, *1239*, 130455.

IV. Abkürzungsverzeichnis

CAU	„Christian-Albrecht-Universität“
CCDC	„Cambridge Crystallographic Data Centre“
COF	„covalent-organic frameworks“ Kovalent-organische Gerüstverbindungen
EA	Elementaranalyse
EI-MS	Elektronenionisations-Massenspektroskopie
ESI-MS	Elektronensprayionisation-Massenspektroskopie
engl.	Englisch
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
H ₂ adc	Acetylendicarbonsäure
H ₂ bdc	Terephthalsäure
H ₃ btc	Trimesinsäure
H ₄ btec	Pyromellitsäure
H ₂ fum	Fumarsäure
H ₂ lsa-az-tmpz	5-(2-(1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalsäure
H ₂ tdc	2,5-Thiophendicarbonsäure
HHUD	„Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“
HKUST	„Hong Kong University of Science and Technology“
HoA	„Heat of Adsorption“ Adsorptionswärme
HR-MS	„high-resolutions mass spectroscopy“ Hochauflösende Massenspektroskopie
IAST	„ideal adsorbed solution theory“ ideal adsorbierte Lösungs-Theorie
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
MIL	„Matériaux de l'Institut Lavoisier“
MOF	„metal-organic framework“ Metall-organische Gerüstverbindung
NMR	„nuclear magnetic resonance“ Kernspinresonanz
PXRD	„Powder X-Ray Diffraction“ Pulverröntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBB	„supramolecular building block“ supramolekulare Baueinheit
SBL	„supramolecular building layer“ supramolekulare Bauschicht
SBU	„secondary building unit“ sekundäre Baueinheit
TBU	„tertiary building units“ tertiäre Baueinheit
SCXRD	„Single Crystal X-Ray Diffraction“ Einkristallröntgendiffraktometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UiO	„Universitetet i Oslo“

VOC „*volatile organic compound*“
flüchtige organische Verbindung

z.B. zum Beispiel

ZIF „*zeolitic-imidazolate frameworks*“
zeolithische Imidazolatlagerungsgerüstverbindung

V. Inhaltsverzeichnis

I. Kurzzusammenfassung	I
II. Abstract	II
III. Publikationsliste	III
IV. Abkürzungsverzeichnis	VI
V. Inhaltsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen	1
1.2 Strukturdesign von Metall-organischen Gerüstverbindungen	9
1.2.1 Isoretikuläres Design von neuen MOFs	10
1.2.2 Supramolekularer Baueinheiten und Schichten-Ansatz	11
1.3 MOFs mit Metallen der 13. Gruppe	14
1.4 Die Verwendung von Acetylendicarbonsäure als Linker	16
1.5 Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen in MOFs.....	18
1.6 Chiralität in Metall-organischen Verbindungen.....	22
2 Zielsetzung und Motivation	24
3 Kumulativer Teil	25
3.1 Enhanced sorption in an indium-acetylenedicarboxylate metal-organic framework with unexpected chains of <i>cis</i> - μ -OH-connected {InO ₆ } octahedra.....	25
3.2 Synthesis of a Chiral 3,6T22-Zn-MOF with a T-Shaped Bifunctional Pyrazole-Isophthalate Ligand Following the Principles of the Supramolecular Building Layer Approach	67
3.3 Beiträge an weiteren Veröffentlichungen als Koautor	98
4 Zusammenfassung	128
5 Weitere Ergebnisse	134
5.1 Darstellung von Indiumoxalat aus Acetylendicarbonsäure	134
5.2 Darstellung einer zusätzlichen Indiumacetylendicarboxylatphase	138
6 Experimentaltteil	141
6.1 Geräte und Materialien	141

6.1.1	Verwendete Chemikalien.....	141
6.1.2	Wassergehaltsbestimmung des Indiumnitrats.....	141
6.1.3	Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD).....	141
6.1.4	Überkritische Trocknung.....	141
6.1.5	Sorptionsmessungen.....	141
6.1.6	Einkristallröntgendiffraktometrie (SCXRD).....	142
6.2	Synthesevorschriften.....	142
6.2.1	Synthese von Indiumoxalat aus Indiumnitrat und Acetyldicarbonsäure.....	142
6.2.2	Synthese einer zusätzlichen In-adc Phase.....	142
7	Anhang.....	144
8	Literaturverzeichnis.....	146

1 Einleitung

1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

Metall-organische Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic frameworks*, kurz MOFs) sind nach der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, deutsch Internationale Union für reine und angewandte Chemie) als potenziell poröse zwei oder dreidimensionale Koordinationsnetzwerke mit organischen Liganden definiert.¹ Dieser Definition folgend stellen MOFs eine Untergruppe der Koordinationspolymere dar, welche ein-, zwei- oder dreidimensionale Koordinationsverbindungen aus sich wiederholenden Einheiten umfassen (Abbildung 1).^{2,3}

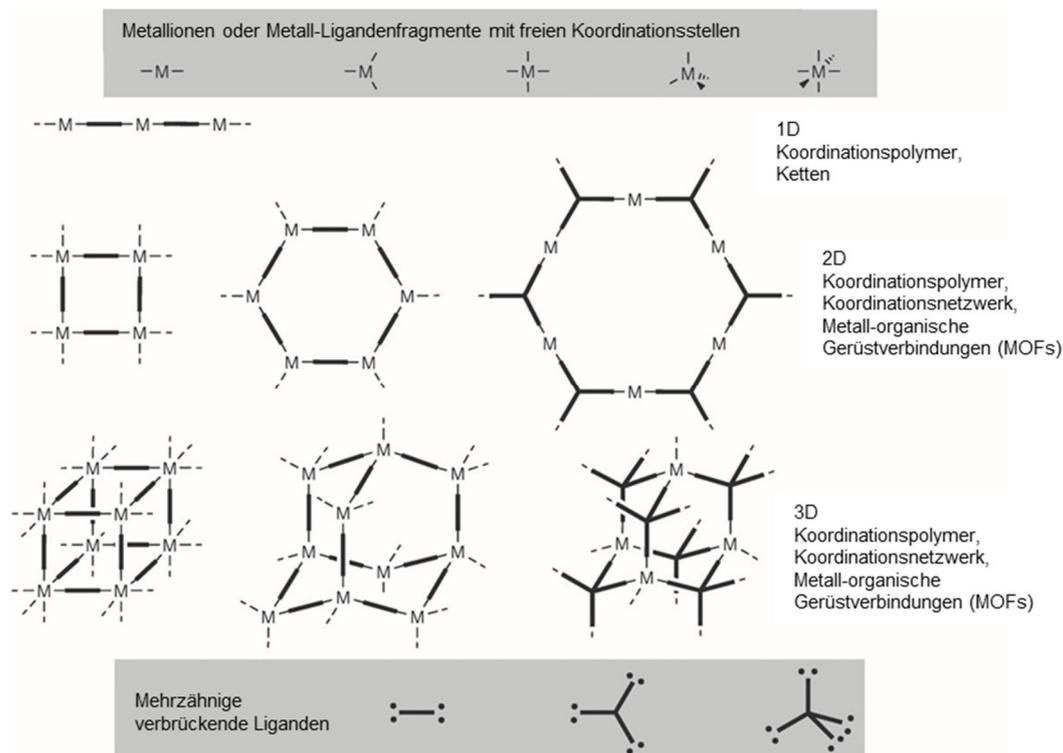


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Koordinationspolymeren bestehend aus Metallionen und organisch verbrückenden, mehrzähligen Liganden sowie die Einordnung von MOFs als Untergruppierung der Koordinationspolymere und -netzwerke. Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 2. ©Copyright 2010, The Royal Society of Chemistry.

Einen wichtigen Beitrag für den Bereich der Koordinationspolymere leisteten die Arbeiten von Hoskins und Robson im Jahre 1989 und 1990. In diesen Arbeiten wurden erstmals dreidimensionale unendliche Netzwerke mit tetraedrischen oder oktaedrischen Zentren, welche über stäbchenförmige Verbindungseinheiten verknüpft wurden, auf Basis von rationalen Designprinzipien synthetisiert.^{4,5} Diese Arbeiten bildeten die Grundlage für das Feld der retikulären Chemie, welche auf der Verknüpfung molekularer Bausteine durch gerichtete Bindungen zur Synthese von (kristallinen) Netzwerkstrukturen basiert und von Yaghi zusammengefasst und konzeptualisiert wurde.^{6,7}

Dem Konzept der retikulären Chemie entstammen diverse Materialklassen, wie die kovalent-organischen Gerüstverbindungen (engl. *covalent-organic frameworks*, COFs), die zeolitischen-imidazolot Gerüstverbindungen (engl. *zeolitic-imidazolate frameworks*, ZIFs) sowie MOFs.^{8,9} Der Begriff MOF wurde dabei erstmalig 1995 in den Publikationen von Yaghi *et al.* für die synthetisierten Verbindungen $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ (4,4'-Bipyridin) und $\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\cdot 2/3\text{NC}_5\text{H}_5$ verwendet.^{10,11}

Wie dem Namen zu entnehmen ist, zeichnet MOFs ihr metallisch-organischer Hybridcharakter aus, der zu einer Vielfalt an Strukturen führt. Sie bestehen aus metallischen Knotenpunkten, welche auch als *secondary building unit* (SBU) bezeichnet werden, und organischen Liganden, die aufgrund ihrer verbrückenden Art auch als Linker bezeichnet werden.³ Die vielfältigen SBUs setzen sich in der Regel aus Metall-Oxo-Clustern zusammen, deren Struktur maßgeblich von dem verwendeten Metallion beeinflusst wird (Abbildung 2). Beispielsweise bildet sich bei der Verwendung von Cu^{2+} und btc^{3-} (btc^{2-} = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) zur Synthese von HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*) eine Schaufelrad-Struktur (engl. *paddlewheel*) mit vier Linkermolekülen in äquatorialer Position und zwei zusätzlichen Liganden- oder Linkermolekülen in axialer Position aus.¹² Wird hingegen ein Cr^{3+} -Salz mit btc^{3-} umgesetzt, so entsteht MIL-100 (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) mit einer SBU bestehend aus drei $\{\text{CrO}_6\}$ -Oktaedern, welche über jeweils zwei Linkermoleküle miteinander verbrückt sind.¹³

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Nomenklatur von MOFs noch nicht abschließend definiert und daher uneinheitlich ist.¹ Häufig werden MOFs mit dem Kürzel des Instituts, an dem sie erstmalig synthetisiert wurden, oder mit dem Kürzel MOF und einer fortlaufenden Zahl benannt.

Ähnliche Unterschiede in der SBU-Struktur können bei der Verwendung des zweizähligen Linkers bdc^{2-} (bdc^{2-} = 1,4-Benzoldicarboxylat) in Kombination mit Al^{3+} und Zn^{2+} beobachtet werden. Während mit Aluminium das MOF MIL-53(Al) mit einer kettenartigen SBU und *trans*- μ -OH verbrückten $\{\text{AlO}_6\}$ -Oktaedern entsteht,¹⁴ bildet Zink MOF-5 und eine SBU bestehend aus vier $\{\text{ZnO}_4\}$ -Tetraedern aus, die über ein zentrales μ -O und je ein Linkermolekül zueinander verbrückt sind.¹⁵

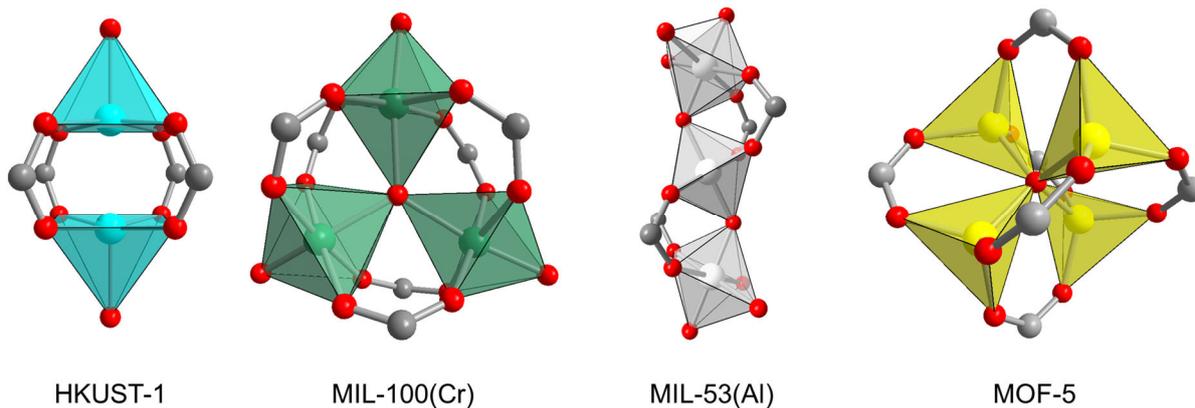


Abbildung 2: SBUs von HKUST-1, MIL-100(Cr), MIL-53(Al) und MOF-5 mit eingezeichneten Koordinationspolyedern der Metallzentren. Die Kristallstrukturen wurden aus den in der CCDC hinterlegten cif-files 112954 (HKUST-1, Ref. 12), 648835 (MIL-100(Cr), Ref. 13), 220476 (MIL-53(Al), Ref. 14) und 256966 (MOF-5, Ref. 15) mit dem Programm Diamond erstellt.¹⁶

Gegenüber der Vielfalt an Metallatomen und der daraus entstehenden SBUs steht eine noch größere Anzahl an potenziellen Linkern gegenüber (Abbildung 3). Diese müssen mehrzählig sein, um zwei- oder dreidimensionale Netzwerkstrukturen aufbauen zu können, und über funktionelle Gruppen verfügen, welche die SBUs verbrücken können. Darüber hinaus gibt es keine weiteren Beschränkungen, was zur Verwendung einer Vielzahl an unterschiedlichen Linkern in diversen MOFs geführt hat. Beispielhaft wurden simple zweizählige Linker wie die Fumarsäure (H_2fum) oder Terephthalsäure (H_2bdc),^{14,15,17} aber auch dreizählige Linker wie Trimesinsäure (H_3btc) oder vierzählige Linker wie Pyromellitsäure (H_4btec) in der Literatur verwendet.^{12,13}

Neben der Zähligkeit kann auch die Länge der Linker durch zusätzliche starre Gruppen wie z.B. Benzolgruppen oder Mehrfachbindungen variiert werden, um MOFs mit ähnlichen Strukturen aber variablen Porengrößen zu erhalten. Dies wurde unter anderem von Eddaoudi *et al.*¹⁸ in seinen Arbeiten untersucht und im Konzept der isoretikulären Chemie für MOFs zusammengefasst und von anderen Arbeitsgruppen auf MOFs wie z.B. der UiO-Serie (*Universitetet i Oslo*) angewandt.¹⁹ Dieses Konzept fasst hierbei nicht nur die Variation der Linkerlänge, sondern auch einfache Funktionalisierungen mit ein, wie z.B. eine Bromo- oder Aminofunktionalisierung des bdc -Linkers.¹⁸ Des Weiteren ist auch die Verwendung von multifunktionalen Linkern möglich, bei denen eine Verbrückung nicht nur über Carboxylate, sondern auch durch andere funktionelle Gruppen wie z.B. Phosphonate oder N-Heteroatome aus aromatischen Ringsystemen wie Pyrazolen erfolgt.^{20,21,22}

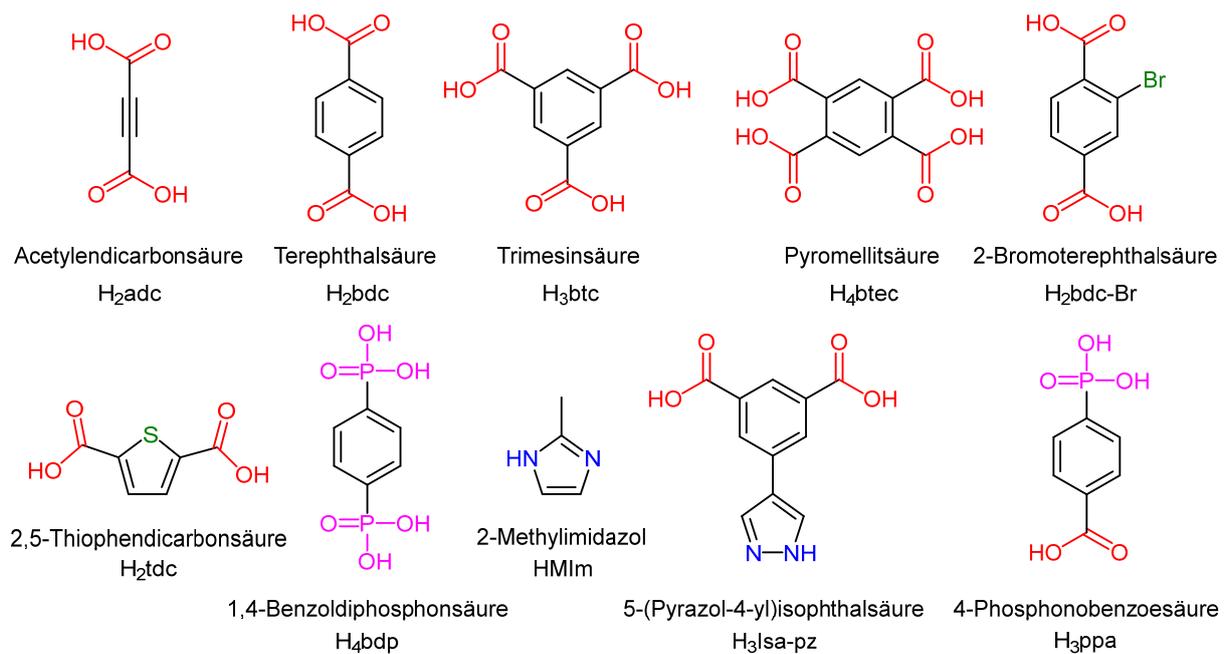


Abbildung 3: Eine Auswahl an Linkern, die in der Literatur zur Synthese von MOFs eingesetzt wurden. Die verbrückenden und nicht verbrückenden funktionellen Gruppen wurden in unterschiedlichen Farben gekennzeichnet (rot: Carbonsäure, blau: Stickstoffeinheit, rosa: Phosphonsäure, grün: nicht verbrückende Gruppen/ Heteroatome).

Diese große Kombinationsvielfalt für MOFs wird durch eine Vielzahl an Synthesemöglichkeiten und -bedingungen unterstützt.²³ Die ersten MOFs wurden zunächst unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert.^{10,11} Dabei bedeutet solvothermal im eigentlichen Sinne, dass die Synthese unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen über dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels stattgefunden hat, um die Löslichkeit der Reaktanden zu erhöhen, jedoch wird der Begriff häufig auch für Synthesen bei mildereren Bedingungen verwendet. Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird die Synthese auch als hydrothermale Synthese bezeichnet.²³

Da bei diesen Methoden häufig hohe Temperaturen und schädliche Lösungsmittel beziehungsweise Substanzen verwendet werden, erfolgt eine ständige Optimierung der Synthesemethoden von MOFs, welche dem Ansatz der „grünen Chemie“ folgen.^{24,25} Dieser beschreibt den fortlaufenden Prozess, die Menge an schädlichen Substanzen und Lösungsmitteln zu reduzieren, sie durch weniger schädliche zu ersetzen oder den Energieaufwand durch Veränderung der Reaktionsbedingungen oder der Verwendung von anderen Synthesemethoden zu verringern. Hieraus resultierte die Einarbeitung von neuen Syntheseverfahren in die MOF-Chemie wie z.B. die Verwendung von elektrochemischen, mechanochemischen, sonochemischen oder mikrowellengestützten Verfahren (Abbildung 4).²³

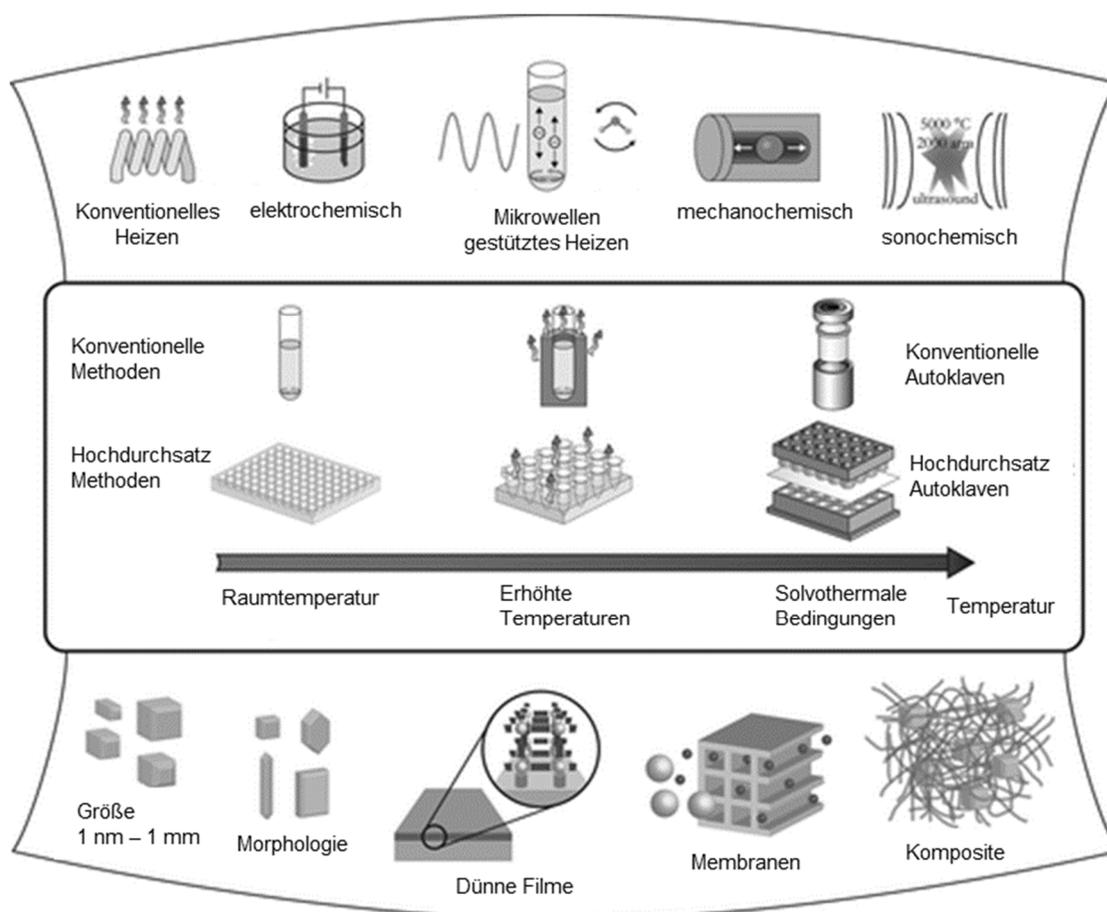


Abbildung 4: Übersicht über diverse Synthesemethoden (oben), Synthesebedingungen (mitte) und möglichen Produkteigenschaften und -formen (unten). Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 23. ©Copyright 2010, American Chemical Society.

Das letztliche Ziel dieses Optimierungsprozesses ist, umweltfreundliche, kostengünstige und hochskalierbare MOF-Syntheserouten zu erreichen, die für die industrielle Darstellung notwendig sind.²⁶

Mechanochemische Synthesen weisen Vorteile hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit und dem nahezu vollständigen Verzicht auf Lösungsmittel auf. Hierbei werden die Linker und Metallsalzprecursoren für gewöhnlich mit einer geringen Menge an Lösungsmittel oder komplett lösungsmittelfrei in einer Kugelmühle vermahlen.²⁷ Auf diese Weise konnten in der Literatur bereits MOFs wie z.B. MOF-5 und UiO-66 oder ZIFs wie ZIF-8 synthetisiert werden.^{28,29}

Die elektrochemische Synthese ist eine weitere Methode zur Darstellung von MOFs unter mildereren Reaktionsbedingungen. Eines der häufigsten Verfahren ist die Zersetzung einer metallhaltigen Anode. Dabei werden Metallionen in eine linkerhaltige Lösung freigesetzt, wodurch es anschließend zu einer Bildung des MOFs an der Kathode kommt.³⁰ Vorteilhaft an dieser Methode ist die kurze Reaktionszeit, die wahlweise geringe Reaktionstemperatur und die Möglichkeit MOFs als dünne Schichten auf Trägermaterialien aufzubringen.³¹

Mikrowellensynthesen sind ein weiterer Ersatz für das konventionelle Heizen zur Darstellung von MOFs und führen aufgrund der Mikrowellenstrahlung zu „hot-spots“ in der Reaktionslösung und hierdurch zu verkürzten Reaktionszeiten.³² So konnten Jhung *et al.* die Reaktionszeit für die Synthese von MIL-100 von vier Tagen auf vier Stunden für dieselbe Ausbeute reduzieren.³³ Die sonochemische Methode ist ein Verfahren, das mit Hilfe von Ultraschall die Synthese von MOFs bei niedrigen Temperaturen und verkürzten Reaktionszeiten mit geringer Partikelgröße ermöglicht.³⁴ Dadurch konnten Huh *et al.* die Reaktionszeit für die Synthese des MOFs $[M(\text{bpydc})(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{O}]_n$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) von 48 h mit konventionellem Heizen auf nur 2 h reduzieren.³⁵

Eine weitere Synthesemethode ist die häufig eingesetzte Rückflussmethode, bei der eine edukthaltige Lösung unter Rückfluss erhitzt wird und dies zur Bildung der MOFs führt. Dabei können unterschiedlichste Parameter variiert werden, wie die Wahl des Metallsalzes, eine zeitversetzte Zugabe eines Edukts zur Lösung oder die Konzentrationsverhältnisse.³⁶ Die Trockengelsynthese (engl. *dry-gel conversion*) ist ein relativ neues Verfahren zur Synthese von MOFs, bei der die Edukte in der Dampfphase des Lösungsmittels reagieren. Hierdurch kann die Menge an Lösungsmittel reduziert werden und dieses potenziell für weitere Reaktionen wiederverwendet werden.³⁷ Neben der Verwendung der einzelnen Synthesemethoden ist auch eine Kombination mehrerer Methoden möglich, um die Vorteile zu kombinieren. Durch die Kombination von Mikrowellen- und der Trockengelsynthese konnten Tannert und Gökpınar *et al.* das konventionelle Heizen ersetzen und die Reaktionszeiten ohne Einbußen in der Qualität des Produkts reduzieren.³⁸

Abgesehen von der Vielfalt an Synthesemethoden, haben auch die Synthesebedingungen einen großen Einfluss auf MOFs. Faktoren wie die Wahl der Metallsalze, Temperatur, Konzentrationen, Reaktionsdauer und der pH-Wert haben erheblichen Einfluss auf die Kristallitgröße, Porosität oder gar unterschiedliche Polymorph- und Produktbildung von MOFs. Bekannte Beispiele für MOF-Polymorphe, die aus den Synthesebedingungen resultieren, sind CAU-23 (*Christian-Albrecht-Universität*) und MIL-53(Al)-tdc ($\text{tdc}^{2-} = 2,5\text{-Thiophendicarboxylat}$), welche beide mit Aluminiumsalzen und dem tdc^{2-} -Linker dargestellt werden, aber eine unterschiedliche Verbrückung der $\{\text{AlO}_6\}$ -Oktaeder in den Ketten aufweisen.^{39,40} Weitere MOFs, die solch eine synthesebedingte Polymorphie aufweisen, sind MIL-100(Al), MIL-110(Al) und MIL-96(Al), die auf Aluminiumsalzen und Trimesinsäure als Linker basieren.^{41,42,43} Bei Untersuchungen wurde festgestellt, dass die MIL-100-Phase das kinetische Produkt und die MIL-96-Phase das thermodynamische Produkt sind, während zur Synthese von MIL-110 saure Bedingungen notwendig sind.⁴⁴

Als wichtiger Faktor hinsichtlich der Kristallitgröße, Morphologie, Porendurchmesser und spezifischer Oberfläche bei der MOF-Synthese hat sich die Verwendung von Modulatoren etabliert.^{45,46} Modulatoren können entsprechend ihrer Wirkungsweise in unterschiedliche

Kategorien unterteilt werden, jedoch haben sich zwei größere Überkategorien etabliert: Die Modulation der Koordination des Netzwerkes oder aber die Modulation durch Deprotonierung.⁴⁷ Häufig verwendete Modulatoren sind Monocarbonsäuren und Salzsäure, die in ihrer Wirkungsweise unterschiedlich funktionieren. Salzsäure beschleunigt die Reaktion, obwohl durch die Acidität eine Verlangsamung durch Linkerprotonierung zu erwarten wäre. Es erfolgt jedoch auch eine Zugabe von Wasser durch die Salzsäure in das Reaktionsgemisch, welches im Falle von UiO-66 einen kinetischen Beitrag zur Bildung der Zr⁴⁺-oxo/hydroxo-Cluster liefert und somit die Reaktion signifikant beschleunigt.^{47,48} Monocarbonsäuren wie z.B. Essigsäure oder Benzoesäure hingegen stehen während dem Kristallwachstum in direkter Konkurrenz zum Linker und sorgen so für einen geringeren und verlangsamten Einbau des Linkers, wodurch die Kristalle größer werden und Defektstellen enthalten können.⁴⁷ Defektstellen haben einen großen Einfluss auf die Porosität der Netzwerke, weshalb auch die Kontrolle der Anzahl an Defektstellen untersucht wird. Unterschieden wird bei Defektstellen zwischen Linkerdefekten, bei denen einzelne Linker im Netzwerk gegen Modulatoren ausgetauscht werden, und Clusterdefekten, bei denen durch Sättigung des Netzwerkes mit Modulator ganze SBU-Einheiten fehlen.⁴⁹ Die Quantifizierung von Defektstellen erfolgt meist über Thermogravimetrie- (TGA) oder Kernspinresonanzexperimente (*nuclear magnetic resonance*, NMR).^{49,50}

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation oder Funktionalisierung von MOFs bietet sich in der postsynthetischen Modifikation, welche in drei Kategorien unterteilt werden kann.⁵¹ Bei der „kovalenten postsynthetische Modifikation“ werden neue kovalente Bindungen vorwiegend am Linker geknüpft, während bei der „dativen Modifikation“ eine Koordination von z.B. Liganden an freien Koordinationsstellen der SBUs durch dative Bindungen erfolgt.⁵¹ Die „postsynthetische Entschützung“ erfolgt nach einer erfolgreichen MOF-Synthese, indem funktionelle Gruppen, die durch Schutzgruppen maskiert wurden und den harschen MOF-Synthesebedingungen nicht standhalten würden, nach der Synthese entschützt werden.⁵¹

Aus dieser Vielfalt an Synthesemethoden, Syntheseparametern und Modifikationsmöglichkeiten resultierten Stand Januar 2020 mehr als 99.000 MOF-Strukturen mit den unterschiedlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche im *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt wurden.⁵² Ein großer Vorteil an MOFs ist dabei die Anzahl an Werkzeugen, die zur Verfügung steht, um MOFs mit idealen Eigenschaften für die gewünschten potenziellen Anwendungen darzustellen. Hieraus resultieren zahlreiche potenziellen Anwendungsfelder für MOFs, welche unter anderem auch medizinische, umwelttechnische, optische und sensorische Aufgabenfelder umfassen (Abbildung 5).⁵³



Abbildung 5: Übersicht einer Auswahl an potenziellen Anwendungsfeldern von retikulären Materialien, zu denen MOFs dazuzählen. Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 53. Copyright ©2017, The Royal Society of Chemistry.

Ein besonders gut untersuchtes potenzielles Anwendungsgebiet der MOFs ist die Adsorption, Speicherung und Separation von Gasen.⁵⁴ Grundlagen hierfür sind neben der Funktionalisierung von MOFs die hohen spezifischen Oberflächen von bis zu $7140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowie die Mikro- oder Mesoporosität.⁵⁵ Mikroporen beschreiben in diesem Kontext Poren mit einer Größe von $<2 \text{ nm}$, während Mesoporen den Bereich von 2 bis 50 nm abdecken. Größere Poren werden als Makroporen bezeichnet. Der Grundgedanke liegt dabei, dass höhere spezifische Oberflächen eine höhere Aufnahme ermöglichen sollen, während durch die Porengrößen unterschiedlich große Moleküle selektiert werden sollen.^{54, 56} Beispiele für bisherige Untersuchungen sind die Speicherung von H_2 für energiebezogene Anwendungen,⁵⁷ die Aufnahme von Treibhausgasen wie CO_2 und die Trennung von Gasgemischen wie CO_2 und CH_4 .^{58,59}

Neben Gasen wird auch die Adsorption von Dämpfen wie z.B. Wasser oder Ethanol für den Einsatz in sorptionsgetriebenen Wärmepumpen oder die Aufnahme und Trennung von

flüchtigen organischen Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) untersucht.^{17,60}

Ein weiterer potenzieller Anwendungsbereich für MOFs liegt in der Katalyse, insbesondere in der heterogenen Katalyse von organischen Reaktionen. Der Vorteil an der Verwendung von MOFs gegenüber homogenen Katalysatoren liegt in der besseren Abtrennbarkeit vom Reaktionsmedium bei einer gleichzeitig gegenüber gewöhnlichen heterogenen Katalysatoren deutlich höheren Aktivität und Selektivität, die durch die chemische Vielfältigkeit der MOFs begründet werden kann.⁶¹

Weitere interessante Anwendungsbereiche für MOFs finden sich in der Sensorik in wässrigen Medien und Gasphasen durch die Verwendung von lumineszenten oder redoxaktiven MOFs,^{62,63} für bildgebende Verfahren in der medizinischen Diagnostik oder für den Transport von Wirkstoffen innerhalb der Pore für biomedizinische Anwendungen.^{64,65}

Trotz ihres hohen Potenzials, hervorragender Ergebnisse im Labormaßstab und ihrer Funktionalisierbarkeit ist die Verwendung von MOFs im industriellen Maßstab bisher nur von geringer Bedeutung. Dies liegt unter anderem an den Problemen der Skalierbarkeit von MOF-Synthesen vom Labormaßstab hin zu einer kontinuierlichen Massenproduktion sowie dem verhältnismäßig hohen Preis aufgrund der Verwendung von selteneren Metallen. Aus diesem Grund ist kurz- oder mittelfristig keine Ablösung von konventionellen Materialien wie Aktivkohlen oder Zeolithen durch MOFs zu rechnen, wobei eine Verwendung in hochspezialisierten Nischen durchaus vorstellbar ist.⁶⁶

1.2 Strukturdesign von Metall-organischen Gerüstverbindungen

Aufgrund ihres Aufbaus bestehend aus molekularen Bausteinen wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Designprinzipien zur Darstellung und Vorhersage neuer MOFs und Strukturen, ähnlich dem Prinzip des „*crystal engineering*“, konzeptualisiert.⁶⁷ Das Ziel ist es, die molekularen Bausteine mit einer Art chemischen Baukasten nach Belieben zu MOFs mit den gewünschten strukturellen und chemischen Eigenschaften zu kombinieren. Diese Bausteine können dabei je nach Methode unterschiedlich festgelegt sein, wie z. B. SBU und Linker, aber auch größere zwei oder dreidimensionale Netzwerke, die durch Linker verbrückt werden.

Zwei wichtige Methoden, die auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden, sind der bereits oben kurz erwähnte isoretikuläre Syntheseansatz sowie der „*supramolecular building layer approach*“ (SBL-Ansatz), die im Folgenden näher erläutert werden sollen.

Es gilt zu erwähnen, dass der Term „Design“ im Bereich der MOF-Chemie für eine Planbarkeit der Produkte und Strukturen basierend auf der Auswahl an Edukten und Syntheseprotokolle stehen soll. Diverse Synthesen bei leicht veränderten Synthesebedingungen, die in unterschiedlichen Produkten resultieren, zeigen jedoch, dass zumindest mit den jetzigen Designprinzipien eine gewisse Unvorhersagbarkeit nicht zu vermeiden ist.⁶⁸ Vielmehr steht

hinter dem Begriff MOF-Design eine Ansammlung an guten Ideen und Konzepten, mit denen ein Chemiker ins Labor geht, um ein neues MOF zu synthetisieren, welches den Zielen und Vorstellungen entspricht. Dieses wird jedoch nicht mit der Gewissheit dieses Ziel vollständig zu erreichen getan, da nur eingeschränkte Kenntnisse über Reaktionskinetik und Thermodynamik vorhanden sind, sowie es in dieser Arbeit ebenfalls der Fall war.^{21,69}

1.2.1 Isoretikuläres Design von neuen MOFs

Die isoretikuläre Designstrategie basiert auf der Einteilung von MOFs in zwei Bausteine: Den anorganischen sekundären Baueinheiten (SBUs) und den organischen Linkern.¹⁸ Ziel dieser Strategie ist die Darstellung neuer MOFs mit gleichem (engl. *iso*) strukturellem (engl. *reticular*) Aufbau, welcher durch den Austausch der Linker bei Erhalt der SBU erreicht werden soll. Hierzu sollen möglichst analoge Synthesebedingungen zu den ursprünglichen Reaktionsbedingungen gewählt werden, da auch diese einen Einfluss auf die Bildung der SBU zeigen.

Erstmals unter diesem Namen angewandt wurde die isoretikuläre Strategie von Eddaoudi *et al.* im Jahr 2002.¹⁸ In diesen Arbeiten wurden basierend auf MOF-5, welches aus Zinknitrat-Hexahydrat und Terephthalsäure in DMF gewonnen werden kann, 14 neue MOFs synthetisiert, welche als IRMOF-Serie bezeichnet wurden (Abbildung 6). Hierbei konnte gezeigt werden, dass Linker nicht nur hinsichtlich ihrer Länge (z.B. ein, zwei oder drei Phenyleinheiten), sondern auch hinsichtlich ihrer Funktionalisierung (z.B. Amino- oder Bromfunktionalisierung) variiert werden können, solange das lineare Grundgerüst des MOF-5-Linkers erhalten bleibt.¹⁸

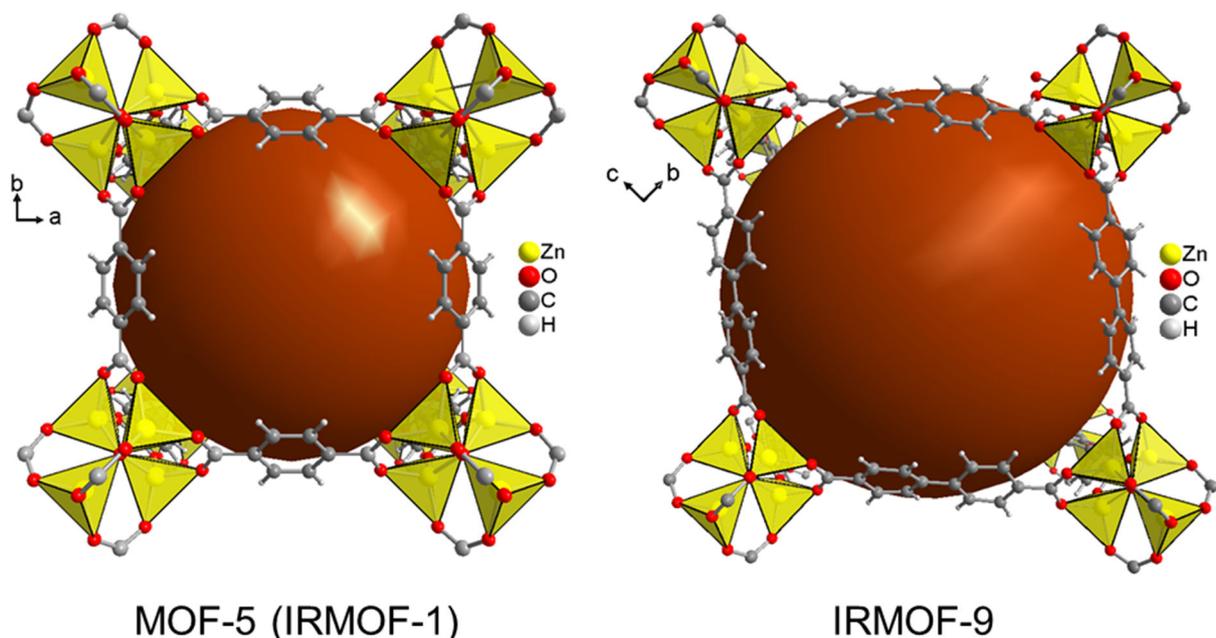


Abbildung 6: Kristallstrukturen von zwei ausgewählten IRMOFs basierend auf Terephthalsäure und Biphenyldicarbonsäure (links: IRMOF-1, auch als MOF-5 bekannt, rechts: IRMOF-8). Die

Kristallstrukturen wurden aus den in der CCDC hinterlegten cif-files 256966 (MOF-5, Ref. 15) und 175580 (IRMOF-9, Ref. 18) mit dem Programm Diamond erstellt.

Aufgrund der Simplizität des isoretikulären Syntheseansatzes wurde dieser auf eine Vielzahl von existierenden MOF-Strukturen angewendet. Zwei Verbindungsklassen, für welche dieser Ansatz ebenfalls verwendet wurde, sind das Zirkonium-basierte UiO-66 und das Aluminium-basierte MIL-53(Al).^{70,71,72} Beide MOFs bieten sich aufgrund ihrer hervorragenden Luft- und Wasserstabilität zur Synthese neuer MOFs mit ähnlicher Stabilität, aber modifizierter Adsorptionseigenschaften an. Sowohl für UiO-66 als auch für MIL-53(Al) wurde hierbei nicht nur eine Verlängerung, sondern auch eine Verkürzung des Linkers zur phenylringfreien Fumarsäure durchgeführt.^{17,73} Weiterhin wurde der isoretikuläre Syntheseansatz an diesen MOFs vom reinen Austausch des Linkers zum „Austausch“ der SBU weiterentwickelt. Da für den Erhalt der Struktur die Konnektivität der SBU entscheidend ist, bedeutet der Austausch in diesem Fall jedoch nicht den willkürlichen Austausch der SBU-Einheit an sich, sondern den Austausch der Metallatome in der SBU durch ein Metall mit ähnlichen chemischen Eigenschaften. Im Falle von UiO-66 konnten erfolgreich Hafnium und Cer-Analoga dargestellt werden,^{74,75} während es für MIL-53 möglich war Strukturen mit Gallium und Indium zu erzielen.⁷⁶

1.2.2 Supramolekularer Baueinheiten und Schichten-Ansatz

Der supramolekulare Baueinheiten-Ansatz (engl. *supramolecular building block*, SBB-Ansatz) und der supramolekulare Schichten-Ansatz (engl. *supramolecular building layer*, SBL-Ansatz) sind weitere Methoden zum Designen von neuen MOFs mit bestimmten Netzstrukturen und Topologien. Zusammengefasst und konzeptualisiert wurden der SBB- und SBL-Ansatz von Guillerm *et al.*⁷⁷

Im SBB-Ansatz werden tertiäre Baueinheiten (engl. *tertiary building units*, TBUs) aus Metallorganischen Polyedern als supramolekulare Bausteine verwendet. Diese TBUs bestehen hierbei aus den SBUs der MOFs, welche ein übergeordnetes Cluster mit den Informationen zum Aufbau des Netzwerks enthalten. Ein Beispiel für eine solche Supramolekulare Baueinheit ist das Supertetraeder, welches in MIL-101(Cr) ausgebildet wird. Dieses besteht aus vier $[(Cr_3O(CO_2)_6)]$ -SBUs, die auf den Ecken des Tetraeders sitzen, und kann als eine 4-c Baueinheit betrachtet werden, welche über Eckenverknüpfung in einem MOF mit einer zeolitischen **mtn**-Topologie resultiert.⁷⁸

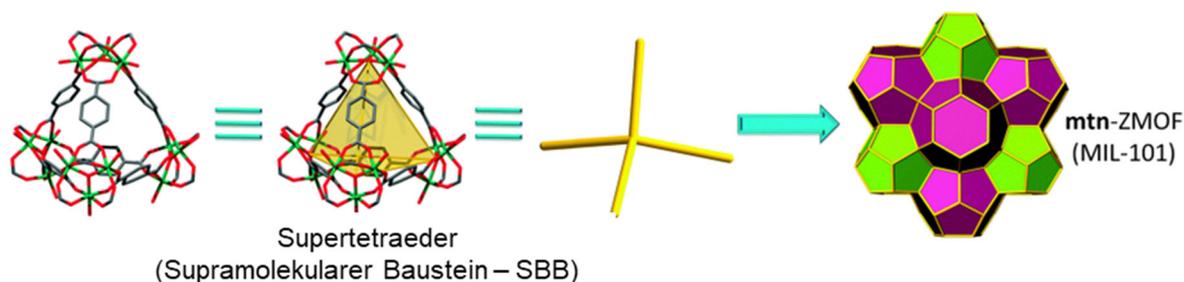


Abbildung 7: Beschreibung von MIL-101(Cr) im Sinne des SBB-Ansatzes als Netzwerk bestehend aus Supertetraedern. Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 78. ©Copyright 2015, The Royal Society of Chemistry.

Im Gegensatz zum SBB-Ansatz basiert der SBL-Ansatz auf Annahme von zweidimensionalen Schichten als supramolekulare Schichten/ Bausteine, welche durch Verbrückung zu einer Vielzahl an dreidimensionalen MOF-Strukturen umgesetzt werden können.⁷⁷ Für die Verknüpfung zur Verfügung stehen nur die fünf zweidimensionalen kantentransitiven periodischen Netze (Abbildung 8) basierend auf den **sql**- (*square lattice*), **kgm**- (*Kagomé*), **hcb**- (*honeycomb*), **kgd**- (*Kagomé dual*) und **hxl**-Topologien (*hexagonal lattice*).

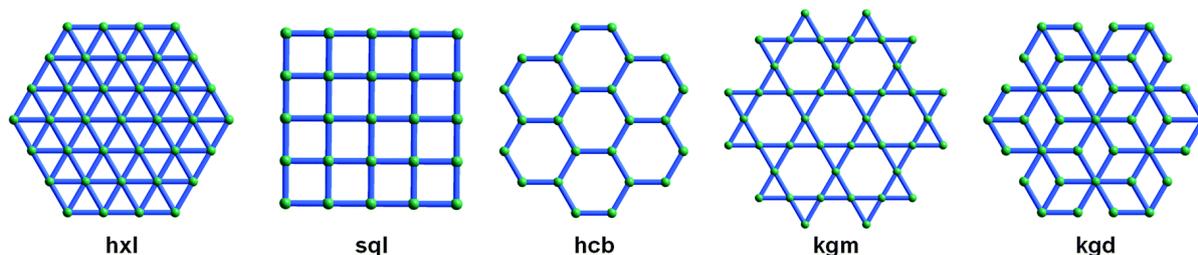


Abbildung 8: Schematische Darstellung der für den SBL-Ansatz in Frage kommenden zweidimensionalen kantentransitiven periodischen Netztopologien. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 77. ©Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry.

Eine der bekanntesten Methoden derartige zweidimensionalen Netze zu verknüpfen, ist die Verwendung von 4,4'-Bipyridin und analoger N-Heterocyclischer Verbindungen als verbrückenden Liganden. Seki *et al.* gehörten mit zu den Ersten, die diese Strategie zur Verknüpfung von **sql**-Schichten basierend auf Kupfer(II)-terephthalat mit Triethylendiamin zur Synthese eines *mixed-ligand* MOFs mit **pcu**-Topologie verwendeten.⁷⁹ Die binukleare Schaufelradstruktur, die dieser **sql**-Schicht zugrunde liegt, ist dabei eine der in MOF-Strukturen am häufigsten anzutreffenden SBUs. Dies liegt daran, dass diese Schaufelradstruktur neben Cu²⁺ von einer Vielzahl an Metallionen (z.B. Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺) ausgebildet werden kann. Weiterhin verfügt die Schaufelradstruktur in der Regel über zwei freie Koordinationsstellen in axialer Position, welche für eine Verbrückung durch einen zweiten Linker zur Verfügung stehen.⁸⁰

Diese von Seki verwendete Strategie wurde von Guillerm aufgrund der axialen Verknüpfung der Schaufelradeinheiten auch als „axial-to-axial-pillaring“ bezeichnet. Eine weitere

Möglichkeit zur Verknüpfung von zweidimensionalen Schichten ist die „ligand-to-ligand“-Verknüpfungsstrategie.⁷⁷ Dabei erfolgt eine Verknüpfung der Schaufelradeinheiten durch Diisophthalatliganden, welche ebenfalls als 4-c Knoten gelten, woraus MOFs mit 4,4-c Topologien wie **lon** (*Lonsdaleit*) oder **PtS** (*Platin(II)-sulfid*) resultieren.

Die „ligand-to-axial“-Strategie kombiniert die Ideen der beiden vorher genannten Strategien durch die Verwendung eines multifunktionellen T-förmigen Linkers.^{77,80} Die Dicarboxylateinheit des Linkers, z.B. eine Isophthaleinheit, spannt dabei ein **sql**- oder **kgm**-Netz auf, welches über die zweite funktionelle Gruppe des Linkers, bei der es sich meist um N-Heterocyclen handelt, mit dem Schaufelrad in axialer Position verknüpft wird. Hieraus wird aus der Schaufelradeinheit ein 6-c Knoten, der in Kombination mit dem T-förmigen Linker, der je drei SBUs verbindet und somit einen 3-c Knoten bildet, ein MOF mit einer 3,6-c Topologie gebildet. Mögliche resultierende Topologien sind **pyr** (Pyrit), **apo** (α -Bleioxid), **rtl** (Rutil), **brk** (Brookit), **ant** (Anatas) und **anh** (hexagonaler Anatas) auf Basis von **sql**-Netzen und **eea** auf Basis von **kgm**-Netzen (Abbildung 9).⁷⁷

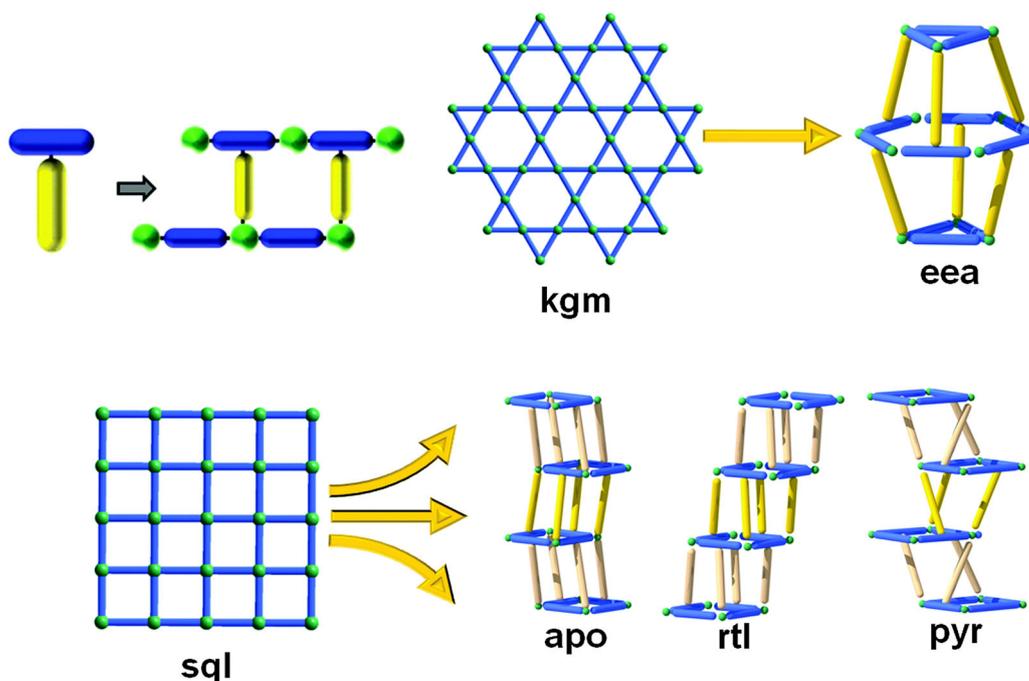


Abbildung 9: Schematische Darstellung für resultierende Topologien bei der Verwendung von T-förmigen Liganden im „ligand-to-axial-pillaring“. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 77. Copyright ©2014, The Royal Society of Chemistry.

In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl an T-förmigen Linkern zur Synthese von MOFs verwendet. So konnten Eubank *et al.* unter Verwendung von Kupfersalzen und Linkern mit Pyridin oder Triazolfunctionalität MOFs mit der **rtl**-Topologie darstellen. In der Arbeit von Millan *et al.* konnte durch die Verwendung des „ligand-to-axial-pillarings“ das MOF **rtl**-[Cu(Hlsa-az-dmpz)] dargestellt werden, welches eine flexible Netzwerkstruktur, interessante Sorptionseigenschaften und eine gute Aufnahme für CO₂ zeigte.²² Weitere erwähnenswerte

MOFs, die aus diesem Syntheseansatz folgten, sind das Isonicotinamid-funktionalisierte **eea**-MOF-4, welches gute Selektivitäten zur Trennung von Ethan/ Propan von Methan zeigte, und das 5-Amino-Tetrazol funktionalisierte **apo**-MOF UTSA-1000, welches gute Trennungseigenschaften für Acetylen/Ethen-Gemische zeigte.^{81,82}

1.3 MOFs mit Metallen der 13. Gruppe

MOFs basierend auf Metallen der 13. Gruppe (Borgruppe), insbesondere auf Aluminium, sind aufgrund diverser vorteilhafter Eigenschaften, wie z.B. Stabilität und günstiger Synthesebedingungen, für eine zukünftige großtechnische Anwendung gut untersucht. Die Stabilität der Metall-Sauerstoff-Bindungen in den MOFs lässt sich mit dem HSAB-Konzept erläutern, bei denen sowohl die dreiwertigen Metallionen M^{3+} als auch die Sauerstoffanionen O^- der verwendeten Carboxylatlinker einen harten Charakter besitzen.⁸³ Weitere interessante Eigenschaften von Aluminium sind der relativ geringe Preis, das hohe natürliche Vorkommen auf der Erde, sowie seine geringe Toxizität. Die Eigenschaft der geringen Toxizität wird ebenfalls von Indium und Gallium aufgewiesen.⁸⁴ Aluminium-basierte MOFs zeichnet eine große strukturelle Vielfalt aus. Es werden nicht nur MOFs mit den typischen multinuklearen SBUs und definierten Poren ausgebildet, wie im Falle von MIL-96, MIL-100 und MIL-110,^{41,42,43} sondern auch kettenartige SBUs von $\{AlO_6\}$ -Oktaedern mit eindimensionalen Kanälen, wie z.B. MIL-53, CAU-10-H und CAU-23.^{14,39,85} Diese Ketten können dabei eine *cis*, *trans* oder *cis* und *trans*-Verknüpfung der $\{AlO_6\}$ -Oktaeder über die verbrückenden μ -OH-Atome aufweisen (Abbildung 10).

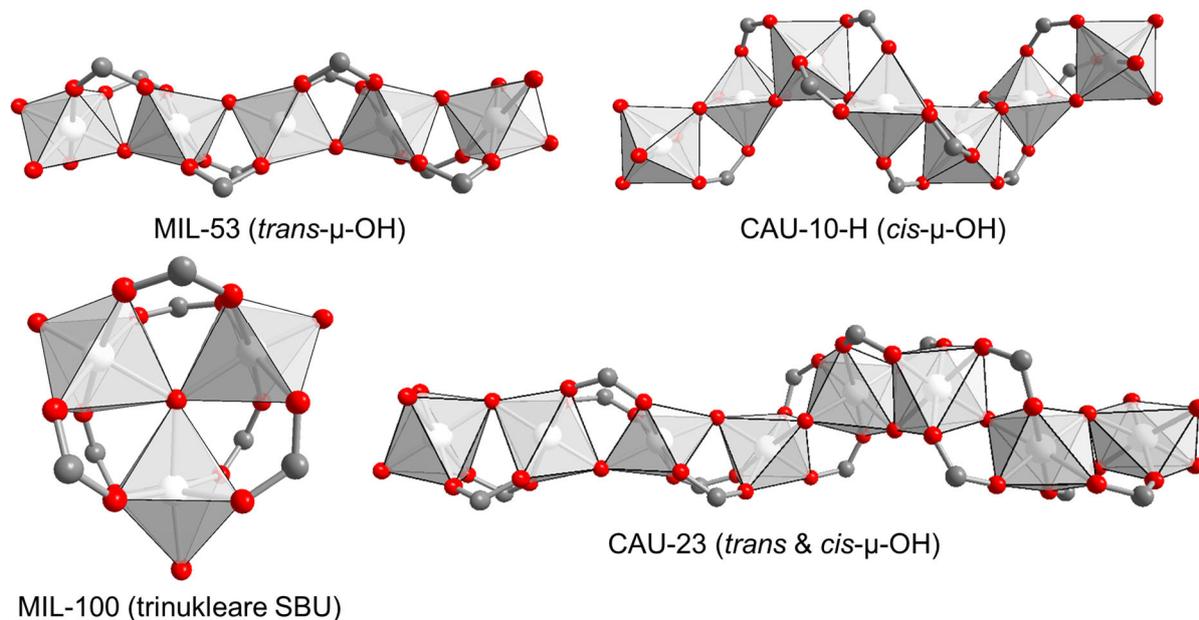


Abbildung 10: Übersicht einiger bekannter Aluminium-MOF-SBUs am Beispiel von MIL-53, CAU-10-H, MIL-100 und CAU-23, mit eingezeichneten Koordinationspolyedern. Die Kristallstrukturen wurden aus den in der CCDC hinterlegten cif-files 220476 (MIL-53(Al), Ref. 14), 1454066 (CAU-10-H, Ref. 85),

648835 (MIL-100(Cr), Ref. 13, isostrukturell mit MIL-100(Al)) und 1878820 (CAU-23, Ref. 39) mit dem Programm Diamond erstellt.¹⁶

Die meisten Aluminium-basierten MOFs bilden die oben erwähnten unendlichen Ketten aus. Bisher wurde angenommen, dass die *cis*-/*trans*-Isomerie der Ketten durch den Öffnungswinkel des Linkers beeinflusst wird, wodurch es möglich sein soll die Struktur von neuen Aluminium-basierten MOFs, aber auch MOFs basierend auf Gallium und Indium, vorherzusagen.⁸⁶ Lineare Linker mit einem Öffnungswinkel nahe 180°, wie z.B. die Fumarsäure oder die Terephthalsäure führen zu MOFs mit *trans*-verknüpften Aluminiumoktaedern, wie z.B. MIL-53(Al) oder M-fum (M = Al, Ga, In).^{14,17,76} Helikale Ketten mit *cis*-Verknüpfung hingegen können nur durch die Verwendung von gewinkelten Linkern wie Isophthalsäure oder 2,5-Furandicarbonsäure mit Winkeln von ~120° dargestellt werden, welche aufgrund ihrer Form auch als „v-shaped“ bezeichnet werden.^{85,86} Festgestellt wurde jedoch, dass eine isoretikuläre Verlängerung der „v-shaped“-Linker um Phenyl-Einheiten wieder zur Ausbildung von *trans*-verknüpften {AlO₆}-Polyedern führt.⁸⁷ Werden Linker mit Öffnungswinkeln von ~150° bei der Synthese verwendet, wie z.B. die 2,5-Thiophendicarbonsäure, ergibt sich der interessante Fall des gleichzeitigen Vorhandenseins von *cis*- und *trans*-Verknüpfung der Aluminiumoktaeder. Dieser Fall konnte in der Literatur bisher nur für das MOF CAU-23 beobachtet werden und scheint ebenfalls von den Synthesebedingungen abhängig zu sein.³⁹ Werden die Synthesebedingungen etwas variiert, so resultiert aus der Synthese ein *trans*- μ -OH-verknüpftes Polymorph, welches isostrukturell zu MIL-53 ist und daher als MIL-53(Al)-tdc bezeichnet wird.⁸⁸ Ein weiteres interessantes MOF mit bisher einmaligem Verknüpfungsmuster ist MIL-120, welches mit dem tetrameren Linker Pyromellitsäure dargestellt wird. Dieses MOF weist eine SBU aus Kantenverknüpften {AlO₆}-Polyedern auf.⁸⁹ Aufgrund der Vielzahl an Strukturen und unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften werden Aluminium-basierte MOFs in vielen Anwendungen untersucht. So wurden die MOFs Al-fum, MIL-53(Al)-tdc und CAU-23 zur Verwendung als Adsorbens in wassergetriebenen Wärme- und Kältemaschinen untersucht.^{17,39,40} Weiterhin wurden diverse MOFs wie z.B. CAU-23 und MIL-160 ausgiebig auf ihre Gassorptionseigenschaften untersucht. Dabei zeigte CAU-23 ein Potenzial zur Trennung von SO₂/CO₂ Mischungen.^{90, 91} Ein besonders interessantes Sorptionsverhalten zeigt MIL-53 auf, welches in Abhängigkeit der Porenbelegung mit Linker-, Gas- oder Lösungsmittelmolekülen unterschiedliche Porenöffnungen aufweist. Diese Netzwerkflexibilität wird auch als „Atmungs-Effekt“ (*breathing effect*) bezeichnet und wurde auch in weiteren MOFs beobachtet.^{14,92,93}

Da sowohl Gallium als auch Indium über ähnliche chemische Eigenschaften wie Aluminium verfügen, wurde auch eine Vielzahl an analogen MOFs mit diesen Metallen synthetisiert. Zhang *et al.* konnten in ihren Arbeiten die Fumarat-basierten MOFs In-fum und Ga-fum synthetisieren, welche isostrukturell zu Al-fum und MIL-53(Al) sind. Bemerkenswert ist, dass

durch die Wahl des Lösungsmittels und des Verhältnisses von Linker zu Metallsalz die hydrophoben Eigenschaften des MOFs beeinflusst werden konnten.⁷⁶ Weiterhin werden Anwendungen für Indium-basierte MOFs in der Sensorik, als lumineszente Materialien und in der Katalyse untersucht.⁹⁴ Da Indium und Gallium zu den selteneren Metallen gehören und Indium z.B. auch in der Elektrotechnik als dünne Indium-Zinn-Oxid-Schichten Verwendung findet,⁹⁵ eignen sich MOFs basierend auf diesen Metallen jedoch im Vergleich zu Aluminium eher weniger für potenzielle großtechnische Anwendungen.

1.4 Die Verwendung von Acetylendicarbonsäure als Linker

In der Chemie der Koordinationspolymere wurden im Laufe der Jahre viele verschiedene Linker untersucht und verwendet. Eine zunehmende Bedeutung hat dabei in letzter Zeit die Acetylendicarbonsäure (H_2adc) erlangt.⁹⁶ H_2adc ist der einfachste, kürzeste lineare Alkin-funktionalisierte Linker, bestehend aus einer Acetyleneinheit und zwei Carbonsäuregruppen, und kann gewerblich bei diversen chemischen Großhändlern, wie z.B. Sigma-Aldrich,⁹⁷ erworben werden. Trotz dieser interessanten strukturellen Eigenschaften und leichten Verfügbarkeit wurde H_2adc erst 2018 das erste Mal zur Synthese eines MOFs mit permanenter nachgewiesener Porosität verwendet.⁹⁸ Die geringe Verwendung des Linkers kann auf die physikochemischen Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure zurückgeführt werden. Die eingeschränkte thermische Stabilität mit einem Zersetzungspunkt bei ~ 180 °C und die leichte Zugänglichkeit für Funktionalisierungen der Dreifachbindung schränken die MOF-Synthese mittels konventioneller solvothermaler und hydrothermaler Bedingungen stark ein.^{99,100}

H_2adc wurde daher lange Zeit überwiegend zur Synthese von unporösen Koordinationspolymeren verwendet. So konnten Best-Thompson *et al.* komplexe Koordinationspolymere wie das $[Mn_2(adc)_2(MeOH)_5]$ darstellen, dessen Kristallstruktur aus drei kristallographisch unterschiedlichen Mn^{2+} -Kationen und zwei Acetylendicarboxylaten, mit einem ein- oder zweizähniem Verbrückungscharacter der Carboxylatfunktion, besteht.¹⁰¹ Weitere interessante Ergebnisse konnte die Arbeitsgruppe von Ruschewitz *et al.* im Rahmen ihrer Untersuchungen zeigen. So konnten zwei dreidimensionale Koordinationspolymere $[Sr(adc)]$ und $[Eu(adc)]$ mit dem Erdalkalimetall Strontium und dem Lanthanoid Europium erhalten werden, welche für den H_2adc Linker überraschend hohe Zersetzungstemperaturen von über 400 °C und eine negative thermale Ausdehnung der Kristallparameter zeigten.^{102,103} Neben der Verwendung von s-, d- und f-Block Metallen, konnten auch p-Block Metalle wie Thallium zur Synthese von adc -basierten Koordinationspolymeren erfolgreich verwendet werden. Eine bemerkenswerte Verbindung ist das wasserfreie $[Tl_2adc]$, welches aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Tl^+ -Ionen besteht, welche von vier einzähniem und einem zweizähniem verbrückenden adc^{2-} -Linker oktaedrisch umgeben sind. Das Besondere an dieser Verbindung ist neben der Größe der Kristalle, die mehrere Millimeter umfassen können, dass

bei der thermischen Zersetzung Elementares Thallium in seinen Hoch- und Raumtemperaturmodifikationen im Überstand erhalten werden kann.^{96,104}

Das erste als MOF bezeichnete 3D-Netzwerk basierend auf Acetyldicarbonsäure konnte bereits 2001 durch die Verwendung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2adc und Triethylamin von Kim *et al.* bei Raumtemperaturbedingungen synthetisiert werden. Das anionische Netzwerk besteht aus interpenetrierten $[\text{Zn}(\text{adc})_2]^{2-}$ -Netzen, dessen Poren durch Triethylammoniumionen blockiert werden.¹⁰⁵ Weitere unporöse Verbindungen, wie das MOF-5 analoge IRMOF-0 sowie die Lanthanoid-basierten Netzwerke $[\text{M}_2(\text{adc})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{M}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ und Y) folgten, zeigten jedoch ebenfalls keine permanente Porosität. Anzumerken ist, dass es im Falle von $[\text{Ce}_2(\text{adc})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ möglich war, das Kristallwasser zu entfernen.^{106,107,108} Wie eingangs schon erwähnt, konnte erst 2018 das erste adc^{2-} -basierte MOF mit permanenter nachgewiesener Porosität in Form von Zr-HHUD-1 (*Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*) von Matemb *et al.* synthetisiert werden.⁹⁸ Bei Zr-HHUD-1 handelt es sich um ein zum UiO-66 isostrukturelles MOF mit einer **fcu** kubisch dichtesten Packung (*face centered cubic*) und einer hexanuklearen $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ SBU bestehend aus sechs $\{\text{ZrO}_8\}$ -Antiprismen (Abbildung 11).

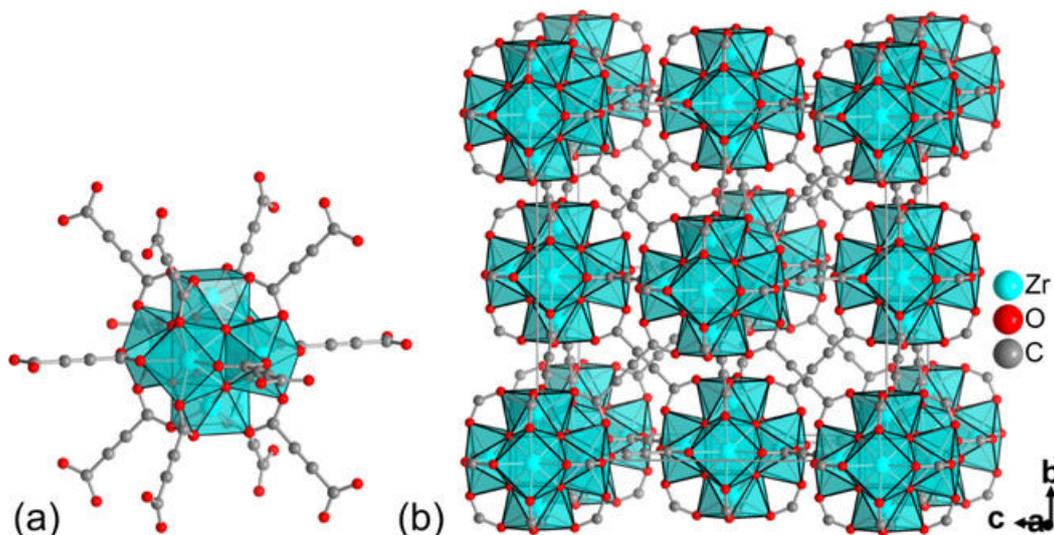


Abbildung 11: Die (a) sekundäre Baueinheit von Zr-HHUD-1 mit den zwölf umgebenden Acetyldicarboxylatlinkern und (b) die Darstellung als flächenzentriert kubisch dichteste Packung. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 98. Copyright ©2018, Wiley-VCH Verlag.

Zr-HHUD-1 zeigt mit ca. $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine relativ hohe spezifische Oberfläche, eine Zunahme des hydrophilen Charakters im Vergleich zu Fumarat- und Terephthalat-basiertem UiO-66 und interessante Gassorptionseigenschaften mit einer außergewöhnlich hohen isosterischen Nullpunkts-Adsorptionswärme für CO_2 . Auf die erfolgreiche Synthese von Zr-HHUD-1 folgte mit dem ultramikroporösen NUS-36 ein weiteres Zirkonium-basiertes adc -MOF mit **bcc**-Topologie (*body centered cubic*) und guten Trennungseigenschaften für Ethan/Ethen-Gasgemische.¹⁰⁹

Weiterhin wurden isostrukturelle Verbindungen zu Zr-HHUD-1 mit Cer und Hafnium dargestellt, welche ebenfalls über interessante Sorptionseigenschaften wie eine erhöhte Adsorptionswärme bei CO₂-Aufnahme, höhere Hydrophilie und relativ hohen spezifischen Oberflächen verfügen.^{110,111,112} Bemerkenswert ist, dass die Synthese von Ce-HHUD-1 unter milden Bedingungen im Rahmen einer Kipp-Schütt-Synthese innerhalb von nur 15 Minuten erzielt werden konnte. Aufgrund der Dreifachbindung wurden Ce-HHUD-1 und Hf-HHUD-1 auch auf die Chemisorption von gesundheitsschädlichen Halogendämpfen wie z.B. Iod oder Brom untersucht. Im Labormaßstab konnte eine vollständige Aufnahme von geringen Mengen dieser Dämpfe beobachtet werden, die diese MOFs für die Anwendung zur Reinigung von kontaminierten Räumen oder in Gasschutzmasken interessant macht.^{110,111} Diese Modifizierbarkeit der Dreifachbindung von Acetylendicarbonsäure wurde ebenfalls genutzt, um neue MOFs mit *in situ* halogenfunktionalisierter Fumarsäure zu erhalten, die über den konventionellen Syntheseweg durch die direkte Verwendung nicht zugänglich wären. Unter Verwendung von halogenhaltigen Metallsalzen konnten das MIL-53 analoge MIL-53(Al)-fum-Cl sowie M-HHUD-2-X (M = Zr⁴⁺ oder Hf⁴⁺, X = Cl, Br oder I) synthetisiert werden, welches isostrukturell zu UiO-66 sind.^{100,111,113}

Unter anderem wegen dieser *in situ* Funktionalisierung war es bisher jedoch nicht möglich ein MOF auf Basis von H₂adc mit MIL-53-Struktur, dessen Struktur sich ebenfalls für eine isoretikuläre Synthese anbietet, darzustellen.

1.5 Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen in MOFs

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Metall-organischen Gerüstverbindungen ist ihre Porosität. Diese Porosität wird für vielerlei Adsorptionsprozesse verwendet, wie z.B. die Aufnahme von umwelt- oder gesundheitsschädlichen Gasen wie CO₂ oder SO₂, die Untersuchung von Trennungseigenschaften von bestimmten Gasmischungen oder zur Aufnahme und Trennung von Dämpfen.^{60,114} Um all diese Prozesse präziser beschreiben und charakterisieren zu können sowie um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen diversen MOFs oder auch anderen porösen Materialien zu schaffen, wurden diverse Modelle von Forschern entwickelt.

Ein wichtiger Aspekt der Charakterisierung von porösen Materialien bildet die Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Diese wird mittels Gassorption an einer entgasten Probe und einer anschließenden Auswertung mittels Langmuir- oder BET-Theorie (Brunauer, Emmett, Teller) bestimmt.^{115,116} Diese Theorien unterscheiden sich hierbei in den unterschiedlich gewählten Annahmen für den Adsorptionsprozess und liefern daher unterschiedliche Oberflächen für dasselbe Material.

Grundlage für beide Theorien ist die Physisorption, welche auf schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv (anzulagernder Stoff) und dem Adsorbens (Oberfläche). Adsorbierte bzw. angelagerte Teilchen werden als Adsorbat bezeichnet.^{117,118,119} Der Physisorption steht

die Chemisorption gegenüber, bei der chemische Bindungen zwischen der Oberfläche und dem Stoff gebildet werden, welche oftmals irreversibel sind.¹²⁰ Im Gegensatz zur Langmuir-Theorie, welche auf der Adsorption einer Monolage eines Adsorptivs beruht, basiert die BET-Theorie auf der Physisorption von Multilagen des Adsorptivs am Adsorbens.¹¹⁶

Für die Bestimmung der Oberfläche nach dem BET-Modell werden in der Regel Stickstoff oder Argon bei ihrer jeweiligen Siedetemperatur (77 K Stickstoff, 87 K Argon) im Rahmen eines Sorptionsexperiments verwendet. Diese Temperaturen sind so gewählt, dass die schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens zur Ausbildung einer Monolage und weiteren Multilagen am größten sind. Die Vorteile von Stickstoff und Argon für Sorptionsexperimente sind ihre chemische Inertheit. Weiterhin besitzt Argon den Vorteil, dass es sich um ein atomares Gas handelt und dieses über kein Quadrupolmoment verfügt. Im Gegensatz dazu hat Stickstoff einen großen Preisvorteil und ist leichter in der Handhabung für Experimente, da dieses in flüssiger Form in Dewar-Gefäßen zur Kühlung verwendet werden kann. Für Argon hingegen sind aufwändige Kühlapparaturen notwendig. Aus diesem Grund hat sich in der Literatur die Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffsorption etabliert.¹¹⁹ Ist aufgrund der geringen Porengröße eine Messung mit beiden Gasen nicht möglich, so lassen sich Oberflächen auch mit CO₂ bestimmen, welches zwar über eine ähnliche Größe verfügt, jedoch bei höheren Temperaturen gemessen wird, wodurch es über mehr kinetische Energie verfügt, um in die Poren einzudringen. Im Falle von CO₂-Sorptionmessungen ist die Angabe der spezifischen Oberfläche mittels der Langmuir-Theorie üblich, da die Multilagen Adsorption, durch CO₂...CO₂-Wechselwirkungen und das hohe Quadrupolmoment beeinflusst wird. Die Angabe einer BET-Oberfläche ist jedoch auch möglich, sofern andere Messungen bei kryogenen Temperaturen keinen Aufschluss über die Oberfläche geben.^{21,121}

Werden die Sorptionsexperimente als Graphen von Gasaufnahme gegen den (relativen) Druck aufgetragen, so resultiert daraus eine Sorptionsisotherme. Diese Sorptionsisothermen wurden von Thommes *et al.* ihrer Form nach in sechs Typen (I-VI) unterschieden (Abbildung 12) und lassen weitere Schlüsse über die Porenstruktur oder -größe der porösen Verbindung zu, wie z.B. die Mikro- (<2 nm), Meso- (2 bis 50 nm) oder Makroporosität (>50 nm).¹¹⁹

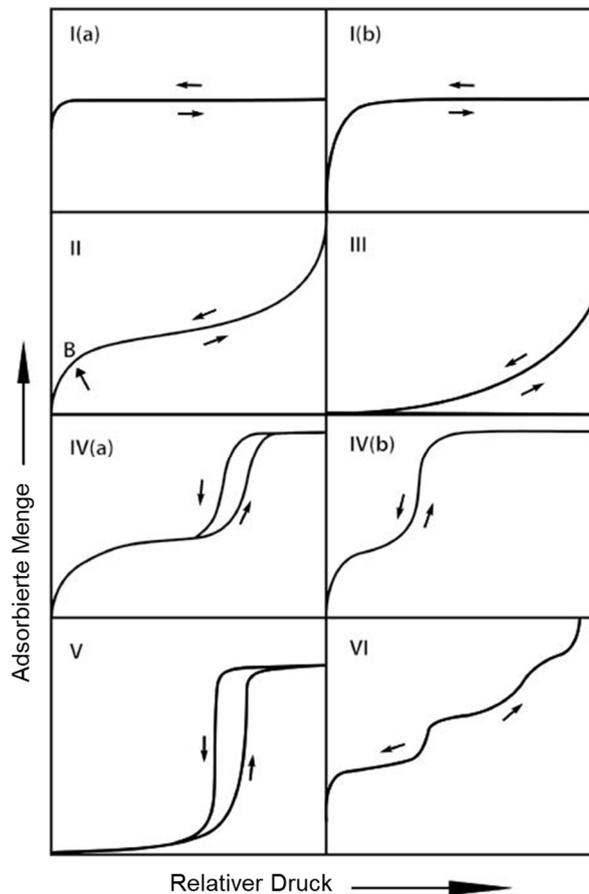


Abbildung 12: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen in 6 Typen mit Subtypen nach der IUPAC. Nachgedruckt und übersetzt mit Genehmigung von Ref. 119. Copyright ©2015, De Gruyter, IUPAC.

Da das Gebiet der MOF-Materialien sehr vielfältig ist, werden die Isothermen-Modelle stetig untersucht und teilweise auch erweitert. So haben Zaworotko *et al.* für flexible Materialien eine ergänzende Isothermenklassifizierung vorgeschlagen, welche auch Wechsel von nicht-porösen in poröse Phasen (sogenannter „Gate opening“-Effekt) oder die Expansion einer porösen Phase (sogenannter „Breathing“-Effekt) mitberücksichtigt.¹²²

Die IUPAC-Einordnung der Adsorptionsisothermen basiert auf der Porengröße des Materials und lässt sich wie folgt klassifizieren: Typ I Isothermen beschreiben mikroporöse Materialien mit ausgeprägten Gasaufnahmen im geringen Druckbereich, wobei zwischen Typ I(a) für rein mikroporöse Materialien (<1 nm) und Typ I(b) für Materialien mit größeren Mikroporen oder kleinen Mesoporen (< 2,5 nm) unterschieden wird. Isothermen vom Typ II beschreiben nicht poröse oder makroporöse Materialien, bei denen am Punkt B die Monolagenadsorption abgeschlossen ist. Im Falle von Typ III hingegen liegt kein Punkt B vor, da die Adsorption überwiegend auf der Oberfläche stattfindet und nur schwache Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen vorliegen. Mesoporöse Materialien zeigen in der Regel Isothermen vom Typ IV auf. Es findet zunächst eine Mono-/Multilagen-Adsorption an den Mesoporenwänden statt, woraufhin eine Kondensation des Adsorptivs folgt. Unterschieden werden die Typen IV(a), die eine ausgeprägte Hysterese zeigen, und Typ IV(b), die ohne Desorptionshysterese

verlaufen. Typ V Isothermen beschreiben häufig Wassersorptionsisothermen auf hydrophoben mikro- oder mesoporösen Materialien mit einem steilen Anstieg bei mittleren relativen Drücken. Diese Form resultiert aus den schwachen Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen bei geringen Drücken und einer vollständigen Füllung der Poren bei hohen Drücken. Die stufenweisen Typ VI Isothermen beschreiben eine Adsorption in mehreren Schritten in Form von diversen Schichten auf hochmonodispersen nicht porösen Materialien.¹¹⁹

Neben den Adsorptionsisothermen lassen sich auch die Desorptionsisothermen klassifizieren. Im idealen Fall zeigen Ad- und Desorptionsisotherme denselben Verlauf. Oftmals wird jedoch eine Verschiebung der Desorptionsisotherme zu geringeren Drücken beobachtet, welche aus zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat, wie z.B. der Porenstruktur des Materials, resultieren kann. Dieser Unterschied zwischen Adsorption und Desorption wird als Hysterese bezeichnet und wird von der IUPAC ebenfalls in fünf Typen unterteilt (Abbildung 13).¹¹⁹

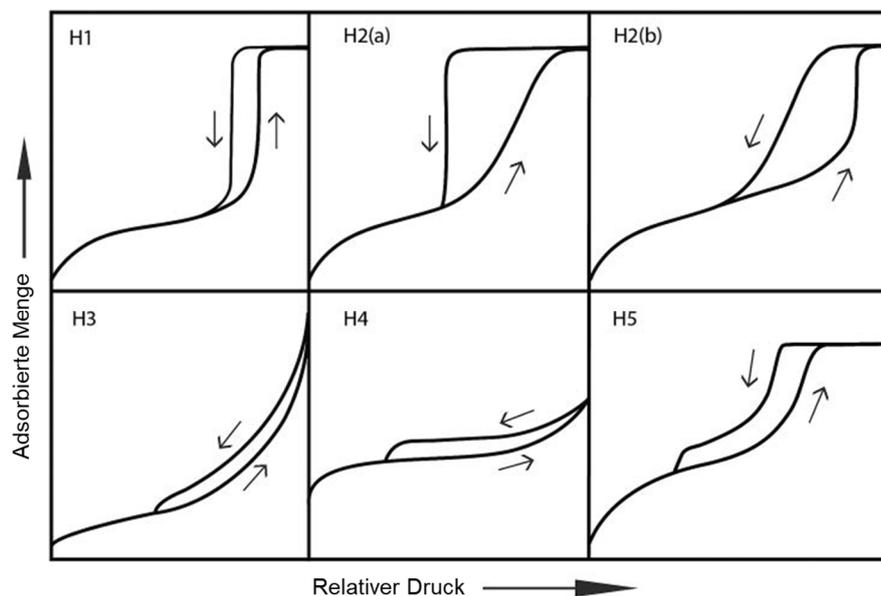


Abbildung 13: Klassifizierung der Hysteresenform in 5 Typen mit Subtypen nach der IUPAC. Nachgedruckt und übersetzt mit Genehmigung von Ref. 119. Copyright ©2015, De Gruyter, IUPAC.

Die Verwendung dieser Werkzeuge ermöglicht die Charakterisierung und Beschreibung einer Vielzahl an Ad- und Desorptionsprozessen in porösen Materialien wie MOFs. Für potenzielle Anwendungen sind jedoch nicht nur die Eigenschaften wie Aufnahmekapazität oder spezifische Oberfläche der Verbindungen von Interesse, sondern auch weitere Parameter wie die Adsorptionswärme und die Selektivität. Bei beiden Parametern handelt es sich um theoretische Werte, die aus einfachen Sorptionsexperimenten errechnet werden können. Für die Adsorptionswärme („*isosteric heat of adsorption*“, kurz HoA) reichen hierfür zwei Adsorptionsisothermen mit demselben Adsorptiv/Adsorbens-Paar bei unterschiedlichen Temperaturen,¹²³ während die IAST-Selektivität („*ideal adsorbed solution theory*“) dieselbe Temperatur aber unterschiedliche Adsorptive voraussetzt.¹²⁴ Auf diese Weise lassen sich

ohne aufwändige Messapparaturen erste Näherungen über die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens sowie über Selektivitäten gegenüber Adsorptiven berechnen.

Für die indirekte Bestimmung der HoA als auch der IAST-Selektivität ist es wichtig, die Messungen am selben Messgerät durchzuführen. Im Falle der HoA sind mindestens zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen mit Temperaturunterschieden von 10 bis 20 K notwendig, wobei zur Minimierung von Fehlern drei Messungen im Abstand von 10 K empfohlen werden.¹²³ Nach abgeschlossener Messung werden die gemessenen Isothermen an ein theoretisches Isothermenmodell angepasst, wie z. B. das Freundlich-Langmuir-Modell oder einen virialen Fit. Hieraus lässt sich im Anschluss mit Formel (1) die HoA über den Messbereich errechnen. Wichtig dabei ist die Verwendung desselben Modells zum Fitten der Adsorptionsisothermen, da die errechneten Werte sonst keine Aussagekraft haben.¹²³

$$Q_{st} = -R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1)$$

Weiterhin anzumerken ist, dass der viriale Fit im Gegensatz zum Freundlich-Langmuir Modell keine physikalische Grundlage hat und auf einer reinen Angleichung der Kurven an eine mathematische Funktion mit einer diversen Anzahl an Koeffizienten basiert.¹²³ In der Literatur konnten HoA-Werte für Gase wie CO₂,^{69,98} CH₄⁶⁹ und SO₂¹²⁵ sowie für Dämpfe wie Wasser oder Benzol ermittelt werden.^{126,127}

Die Berechnung der IAST-Selektivitäten verläuft analog zur Bestimmung der HoA über eine Anpassung der gemessenen Adsorptionsisothermen an Isothermenmodelle. Bei der Wahl der Adsorptive sollte darauf geachtet werden, dass diese keine zu großen Polaritätsunterschiede aufweisen, da diese sich dann nicht mehr wie eine ideale Lösung verhalten und die IAST-Selektivität damit stark an Aussagekraft verliert.¹²⁸ Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann mit den gefitteten Kurven und Formel (2) die IAST-Selektivität berechnet werden, wobei x_i der adsorbierten Gas- oder Dampfmenge und y_i der Molfraktion des Adsorptivs entspricht.¹²⁴

$$S = \frac{x_1/x_2}{y_1/y_2} \quad (2)$$

1.6 Chiralität in Metall-organischen Verbindungen

Die Chiralität ist eine spezielle Form der Asymmetrie und beschreibt Verbindungen, die ein spiegelbildliches Verhältnis zu ihrem Enantiomer zeigen, ohne dass diese durch Symmetrieoperationen ineinander überführt werden können. Bei den hierfür benötigten Symmetrieoperationen handelt es sich um die Inversion i und um die Spiegelebenen σ . Ist eine solche Operation möglich, so wird die Verbindung als achiral bezeichnet.¹²⁹ Es können verschiedene Arten von Chiralität unterschieden werden, wobei die einfachste Form der Chiralität für ein tetraedrisches Molekül mit vier unterschiedlichen Substituenten beobachtet

werden kann. Eine Möglichkeit der Chiralität für quadratisch-planare Komplexe ist die Verwendung von voluminösen Substituenten, bei denen eine Rotation nicht möglich ist, wodurch keine Spiegelsymmetrie vorhanden ist. Weitere Möglichkeiten sind die axiale Chiralität, für Moleküle die Chiralität anhand einer Achse zeigen, planare Chiralität, für Verbindungen die Fragmente besitzen, welche aus einer planaren Ebene herausragen, und die helikale Chiralität, bei denen Komplexe mit Chelatliganden oder Verbindungen eine links- oder rechtsdrehende Schraubdrehachse ausbilden.¹³⁰ Weiterhin kann in der Kristallographie eine Raumgruppe und somit eine Verbindung chiral sein, wenn die Kristallstruktur über eins der vier enantiomorphen Schraubdrehachsenpaare {31, 32}, {41, 43}, {61, 65} oder {62, 64} verfügt.¹³¹ Die Chiralität oder Achiralität ist eine wichtige Eigenschaft von chemischen Verbindungen und spielt eine essenzielle Rolle für biologische oder medizinische Anwendungen, z.B. in Form von Aminosäuren und Enzymen für wichtige Funktionen des Körpers oder Medikamenten wie Contergan, bei denen eine nicht ausreichende Prüfung der Teratogenität des S-Enantiomers zu schwerwiegenden Folgen führte.^{132,133} Des Weiteren können chirale Verbindungen zur enantioselektiven Erkennung, Katalyse oder auch Trennung verwendet werden.^{134,135,136} Für solche Anwendungen bietet sich die Verwendung von MOFs an, da ihre Eigenschaften aufgrund der Vielfalt an synthetischen Optionen für solche Anwendungen maßgeschneidert werden können.^{137,138} Um Chiralität in MOFs zu induzieren, existieren unterschiedliche Strategien. Die einfachsten und geläufigsten Syntheseprotokolle umfassen die Verwendung von chiralen Linkern, jedoch ist auch die Verwendung von sogenannten chiralen „Inducern“ denkbar.^{137,138} Bei diesen handelt es sich um chirale Verbindungen die zusätzlich zur Reaktion gegeben werden, ohne jedoch selbst eingebaut zu werden. Beim Aufbau des Netzwerks zeigen die „Inducer“ eine dirigierende Wirkung und führen so zu einem chiralen MOF anstelle eines Racemats.^{137,139}

Da chirale Linker häufig über geringe Symmetrien verfügen und diese den Synthese- und Kristallisationsprozess des MOFs erschweren kann, können chirale MOFs auch über postsynthetische Modifikation von achiralen MOFs dargestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Arbeit von Kou *et al.*, welcher durch postsynthetische Modifikation diverse chirale MOFs für die chirale Gaschromatographie dargestellt hat.^{138,140} Weiterhin können chirale MOFs auch aus achiralen Bausteinen durch die Wahl der Synthesebedingungen beziehungsweise die Induktion mit achiralen „Inducern“ dargestellt werden. Problematisch ist, dass solche MOFs als Racemate auskristallisieren können,¹³⁹ wobei eine Kristallisation als phasenreines chirales Produkt ebenfalls möglich ist.¹⁴¹

Die vielfältigen Synthesemöglichkeiten und die breite Palette an möglichen Anwendungen, wie z.B. die chirale Trennung, Katalyse und Sensorik sowie optische, medizinische und biologische Anwendungen, machen chirale MOFs zu einem vielversprechenden Gebiet für zukünftige Forschung und Entwicklung.

2 Zielsetzung und Motivation

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF) für eine potenzielle Anwendung hinsichtlich ihrer Gas- und/oder Dampfsorptionseigenschaften. Hierzu sollen neue MOFs mit Hilfe bekannter MOF-Designprinzipien wie dem „*supramolecular building layer*“ Ansatz (SBL-Ansatz) oder dem isoretikulären Syntheseansatz gezielt dargestellt werden.

Ein Linker, der sich für einen isoretikulären Syntheseansatz anbietet, ist die Acetylendicarbonsäure (H_2adc), welche den kürzesten Alkin-funktionalisierten Linker darstellt. H_2adc wurde in den letzten Jahren erfolgreich zur Darstellung von mehreren zu UiO-66 und MOF-5 isostrukturellen Verbindungen verwendet und weist aufgrund der Dreifachbindung diverse interessante Eigenschaften auf, die für potenzielle Sorptionsanwendungen interessant sind. So konnte in der Literatur bereits gezeigt werden, dass die Dreifachbindung sich hervorragend für die Chemisorption von Halogendämpfen eignet. Weiterhin ist bekannt, dass Doppel- und Dreifachbindungen aufgrund von $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen ein großes Potenzial zur Adsorption von schädlichen flüchtigen organischen Verbindungen wie Benzol haben. Ein interessanter Strukturtyp, welcher sich für eine isoretikuläre Synthese anbietet, ist der MIL-53 Strukturtyp, welcher für eine Vielzahl von Linkern in Kombination mit dreiwertigen Metallen gefunden wurde. Darüber hinaus zeigen MOFs des MIL-53 Typs oftmals interessante Sorptionseigenschaften und gute Stabilitäten. Da bisher noch keine MIL-53 analoge Verbindung mit H_2adc existiert, ist eine gezielte Synthese eines solchen MIL-53(adc)-MOFs besonders interessant. Aufgrund der thermischen Stabilität von H_2adc und den typischerweise harschen Synthesebedingungen für viele Aluminium MOFs sollen jedoch neue MOFs basierend auf Indium dargestellt werden, welches ein ähnliches chemisches Verhalten zeigt und bei mildereren Bedingungen MOFs ausbilden kann.

Neben der Acetylendicarbonsäure sollen auch neue MOFs unter der Verwendung des SBL-Ansatzes dargestellt werden. Hierzu soll ein T-förmiger Pyrazol-Dicarboxylat-Ligand im Zusammenspiel mit einem zweiwertigen Zinksalz verwendet werden, um neue MOFs mit **rtl**-Topologie darzustellen. Ein Hauptaugenmerk soll dabei auf der Synthese eines zu $[Zn(HIsa-az-dmpz)]$ analogen MOFs liegen, welches in den Arbeiten von Millan *et al.* keine Porosität zeigte. Das Ziel ist es, ein solches zinkbasiertes MOF mit nachweisbarer permanenter Porosität darzustellen und mögliche Sorptionseigenschaften eines solchen MOFs zu untersuchen.

Die Strukturen aller die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sollen aufgeklärt werden und ihre Topologien beschrieben werden. Weiterhin sollen ihre Eigenschaften mit den für MOFs gängigen Charakterisierungsmethoden analysiert werden und ihre Sorptionseigenschaften hinsichtlich potenzieller Anwendungen untersucht werden.

3 Kumulativer Teil

In den folgenden zwei Kapiteln werden die Ergebnisse der Dissertation dargestellt, welche in Form von Erstautorenschaften in internationalen Journals veröffentlicht wurden. Jede Publikation steht mit einer eigenen Aufzählung für sich. Die Abbildungen, Tabellen, Schemata in den Publikationen folgen nicht dem Haupttext. Ebenso wird die verwendete Literatur in einem separaten Verzeichnis am Ende der Veröffentlichung aufgelistet, weshalb es zu einer doppelten Zitation einiger Literaturquellen kommen kann. Veröffentlichte Ergebnisse mit Eigenanteilen als Koautor, sowie weitere nicht veröffentlichte Ergebnisse werden in den Kapiteln 3.3 und 5 gegeben.

Jede Erstautorenschaft wird durch den Titel, die Liste der Autoren, den Namen des Journals sowie einer graphischen und schriftlichen Kurzzusammenfassung eingeleitet. Weiterhin werden die Anteile der Autoren an den Publikationen vorgestellt.

3.1 Enhanced sorption in an indium-acetylenedicarboxylate metal-organic framework with unexpected chains of *cis*- μ -OH-connected $\{InO_6\}$ octahedra

Diese Arbeit wurde veröffentlicht in:

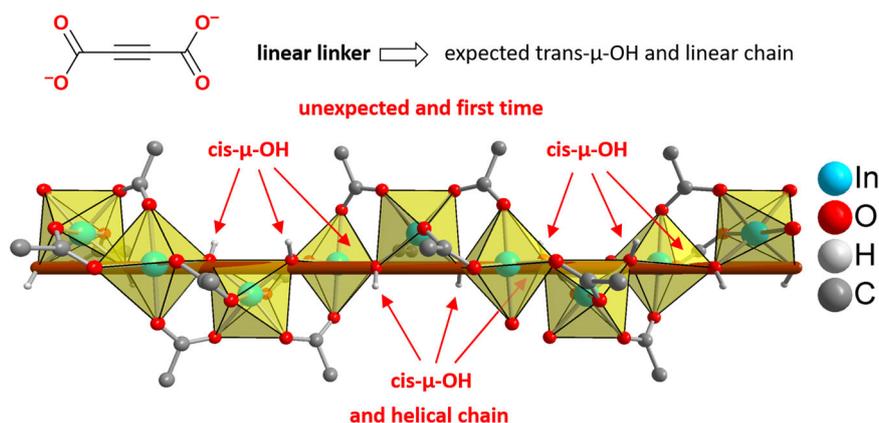
Dennis Woschko, Süheyla Yilmaz, Christian Jansen, Alex Spieß, Robert Oestreich, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Christoph Janiak

Dalton Trans. **2023**, *52*, 977–989.

DOI: 10.1039/D2DT03719J

Der Artikel wurde mit Genehmigung nachgedruckt, Copyright ©2023 The Royal Society of Chemistry.

Grafische Zusammenfassung



Kurzzusammenfassung

Einkristalle der neuen metall-organischen Gerüstverbindung (MOF) In-adc (HHUD-4) wurden durch die Reaktion von linearer Acetylendicarbonsäure (H_2adc) mit $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ als racemisches Konglomerat in den chiralen tetragonalen Raumgruppen $P4_322$ und $P4_122$ erhalten. Im Unterschied zu anderen MOFs mit linearen Linkern und *trans*- μ -OH-verknüpften unendlichen $\{MO_6\}$ -Sekundärbausteinen, wie beim MIL-53-Typ, führt der lineare adc^{2-} Linker zur Bildung von *cis*- μ -OH-verknüpften $\{InO_6\}$ -Polyedern, die sonst nur für V-förmige Liganden wie in CAU-10-H gefunden wurden. Eine weitreichende Implikation dieser Entdeckung ist die Möglichkeit, dass *trans*- μ -OH/gerade MOFs vom Typ MIL-53 Polymorphien der *cis*- μ -OH/helicalen Topologie von CAU-10-H aufweisen können und umgekehrt. HHUD-4 ist ein mikroporöses MOF mit einer BET-Oberfläche von bis zu $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einem Mikroporenvolumen von bis zu $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Außerdem weist HHUD-4 eine gute Sättigungsaufnahme von $3,77 \text{ mmol g}^{-1}$ für CO_2 und $1,25 \text{ mmol g}^{-1}$ für CH_4 bei 273 K bzw. 1 bar sowie eine hohe isosterische Adsorptionswärme von $11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für H_2 mit einer maximalen Aufnahme von $6,36 \text{ mmol g}^{-1}$ bei 77 K und 1 bar auf. Dampfsorptionsexperimente für Wasser und flüchtige organische Verbindungen (VOCs) wie Benzol, Cyclohexan und *n*-Hexan ergaben Aufnahmen von 135, 269, 116 bzw. 205 mg g^{-1} bei 293 K. Während HHUD-4 eher unauffällige Ergebnisse für die Wasseraufnahme und eine geringe Stabilität gegenüber Wasser zeigte, wies es eine gute Stabilität mit steilen VOC-Aufnahmestufen bei niedrigen Relativdrücken und einer hohen Selektivität von 17 für Benzol/Cyclohexan-Gemische auf.

Anteile an der Publikation:

- Dennis Woschko: Idee und Konzeptualisierung, Synthese und Optimierung von HHUD-4, Messung, Lösung und Verfeinerung der Strukturen von HHUD-4, Strukturelle Analyse, Charakterisierung der Materialien, Auswertung der Sorptionsexperimente, Auswertung und Interpretation der analytischen Ergebnisse und theoretischen Berechnungen, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts.
- Süheyla Yilmaz: Synthese und Charakterisierung von HHUD-4 & In-fum.
- Christian Jansen: Messung der Dampfsorptionsisothermen von HHUD-4 und In-fum, Unterstützung bei der theoretischen Auswertung der Sorptionsdaten.
- Alex Spieß: Untersuchung der Verbindungen am REM, Revision des Manuskripts
- Robert Oestreich: Durchführung der H_2 , CO_2 und CH_4 -Gassorptionsexperimente.
- Tobie J. Matemb Ma Ntep: Wichtiger Hinweis bei der strukturellen Analyse hinsichtlich des Verknüpfungsmusters, Bearbeitung und Revision des Manuskripts.
- Christoph Janiak: Idee, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts mit Dennis Woschko, sowie Erstellung der graphischen Zusammenfassung.

Cite this: *Dalton Trans.*, 2023, 52, 977

Enhanced sorption in an indium-acetylenedicarboxylate metal–organic framework with unexpected chains of *cis*- μ -OH-connected {InO₆} octahedra†

Dennis Woschko,  Süheyla Yilmaz, Christian Jansen, Alex Spieß, Robert Oestreich, Tobie J. Matemb Ma Ntep  and Christoph Janiak *

Single crystals of the new metal–organic framework (MOF) In-adc (HHUD-4) were obtained through the reaction of linear acetylenedicarboxylic acid (H₂adc) with In(NO₃)₃·xH₂O as a racemic conglomerate in the chiral tetragonal space groups *P*4₃22 and *P*4₁22. Fundamentally different from other MOFs with linear linkers and *trans*- μ -OH-connected infinite (MO₆) secondary building units as in the MIL-53-type, the linear adc²⁻ linker leads to the formation of *cis*- μ -OH connected {InO₆} polyhedra, which have otherwise only been found before for V-shaped ligands, as in CAU-10-H. A far-reaching implication of this finding is the possibility that *trans*- μ -OH/straight MIL-53-type MOFs will have polymorphs of CAU-10-H *cis*- μ -OH/helical topology and *vice versa*. HHUD-4 is a microporous MOF with a BET surface area of up to 940 m² g⁻¹ and a micropore volume of up to 0.39 cm³ g⁻¹. Additionally, HHUD-4 features good adsorption uptakes of 3.77 mmol g⁻¹ for CO₂ and 1.25 mmol g⁻¹ for CH₄ at 273 K and 1 bar, respectively, and a high isosteric heat of adsorption of 11.4 kJ mol⁻¹ for H₂ with a maximum uptake of 6.36 mmol g⁻¹ at 77 K and 1 bar. Vapor sorption experiments for water and volatile organic compounds (VOCs) such as benzene, cyclohexane and *n*-hexane yielded uptake values of 135, 269, 116 and 205 mg g⁻¹, respectively, at 293 K. While HHUD-4 showed unremarkable results for water uptake and low stability for water, it exhibited good stability with steep VOC uptake steps at low relative pressures and a high selectivity of 17 for benzene/cyclohexane mixtures.

Received 18th November 2022,
Accepted 14th December 2022

DOI: 10.1039/d2dt03719j

rsc.li/dalton

Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs) are coordination compounds consisting of metal centers or metal clusters and bridging multifunctional organic molecules, also known as linkers with a wide structural variety.^{1–3} In recent years the use of acetylenedicarboxylate (adc) as a linker for MOF synthesis has attracted attention due to its high hydrophilicity, high CO₂ adsorption capacity and enthalpy, and the uptake of halogen vapors by the first adc-based microporous MOFs with Ce(IV), Hf(IV) and Zr(IV).^{4–7}

H₂adc is the simplest and shortest straight linear alkyne-functionalized linker, but despite its simplicity it has only recently been used in the synthesis of MOFs with proven porosity. The reason can be attributed to the low thermal stability of the H₂adc linker, which did not allow the synthesis of MOFs *via* hydrothermal or solvothermal methods.⁸ There have been several non-porous 3D coordination networks with the adc linker being synthesized which were termed MOFs. An anionic interpenetrated [Zn(ad₂)₂]²⁻ network filled with charge compensating triethylammonium ions, termed MOF-31, was achieved through a room temperature synthesis with Zn(NO₃)₂·6H₂O, H₂adc and triethylamine by Kim *et al.*⁹ The 3D networks [RE₂(adc)₃(H₂O)₆] (RE³⁺ = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb and Dy) by Michaelides *et al.*,¹⁰ and Gramm *et al.*¹¹ or a MOF-5-analogous [Zn₄(O)(adc)₃], called IRMOF-0, by Tranchemontagne *et al.*¹² were reported as MOFs. However none of these 3D networks exhibited permanent measurable porosity, although it is noteworthy that the removal of the non-coordinating water molecules with the retention of the initial crystal structure for [Ce₂(adc)₃(H₂O)₆] was possible.¹⁰ More successfully, H₂adc has been used in the synthesis of 1D to 3D coordination polymers and networks (CPS) in the work

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

† Electronic supplementary information (ESI) available: Characterization of HHUD-4 and In-fum; gas sorption results and literature comparison; isosteric heat of adsorption and IAST calculations; vapor sorption with IAST calculations; porosity calculation, TOPOS analysis and crystal data of HHUD. The adsorption data are also supplied as separate files in AIF format. CCDC 2220400 and 2220401. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d2dt03719j>

pioneered by the group of Ruschewitz.⁴ Despite the less thermally stable H₂adc molecule the 3D networks [Sr(adc)] and [Eu(adc)] show remarkably high thermal stabilities of above 400 °C and negative thermal volume expansion.^{13,14}

In 2018, the first H₂adc-based MOF with permanent and experimentally assessed porosity was found with Zr-HHUD-1, which is structurally analogous to UiO-66,^{5,15} followed by NUS-36, another Zr-based MOF,¹⁶ and the Hf- and Ce-based MOFs Hf-HHUD-1 and Ce-HHUD-1.^{6,7,17} The M-HHUD-1 MOFs showed very interesting gas sorption properties for CO₂ and H₂ with high values for the isosteric heat of adsorption, an increase in hydrophilicity compared to fumarate based MOFs and exhibited potential for the chemisorption of hazardous halogen vapors, like bromine and iodine.⁵⁻⁷

While the isorecticular synthesis approach has been successfully used for the synthesis of IRMOF and UiO-66 analogous adc-based MOFs, no synthesis based on the MIL-53 structure, which also lends itself for the isorecticular MOF synthesis approach, has been reported yet.^{5,12,16} The MIL-53 secondary building unit (SBU) consists of M³⁺-chains (M = Al, In, Ga, Cr, Fe) with *trans* bridging μ-OH groups (Fig. 1a) which are interconnected through bifunctional linkers to a 3-dimensional network.¹⁹⁻²² MIL-160, CAU-10-H and CAU-23 are MOFs closely related to MIL-53 with SBUs consisting of *cis* connected or a mixture of *cis* and *trans* connected μ-OH groups, respectively (Fig. 1b and c).²³⁻²⁵

cis-Only and mixed *cis/trans* connected μ-OH groups have so far usually been achieved through the use of V-shaped linker

molecules, like furandicarboxylate, isophthalate and thiophenedicarboxylate, respectively. Linear ligands like terephthalate or fumarate yielded only *trans*-connected μ-OH groups with MIL-53 type structures (Scheme 1).^{19,20,24,25}

The MOFs Al-MIL-53, MIL-160, CAU-10-H and CAU-23 are frequently investigated for their properties such as structural flexibility,²⁶ sensing and selective separation of volatile organic compounds like xylene,²⁷⁻²⁹ high thermal and water stability with high water uptake and promising gas sorption properties with high uptakes for H₂, CO₂ and SO₂ and potential for the separation of gases.^{25,30,31}

Herein we present the successful synthesis and characterization of a new In-adc MOF, named HHUD-4 which shows *cis*-μ-OH connected {InO₆} octahedra, unexpected for linear ligands.

Experimental

Materials and methods

All chemicals were obtained from commercial sources and used without further purification. The starting material In(NO₃)₃·xH₂O has no stoichiometrically defined water content and is sold as an 'x hydrate'. At the same time this compound is hygroscopic. Attempts to quantify the water amount with Karl-Fischer titration yielded 3.5–5 water molecules per formula unit. Coulometric Karl-Fischer titration was performed with an ECH/Analytik Jena AQUA 40.00 Karl Fischer titrator

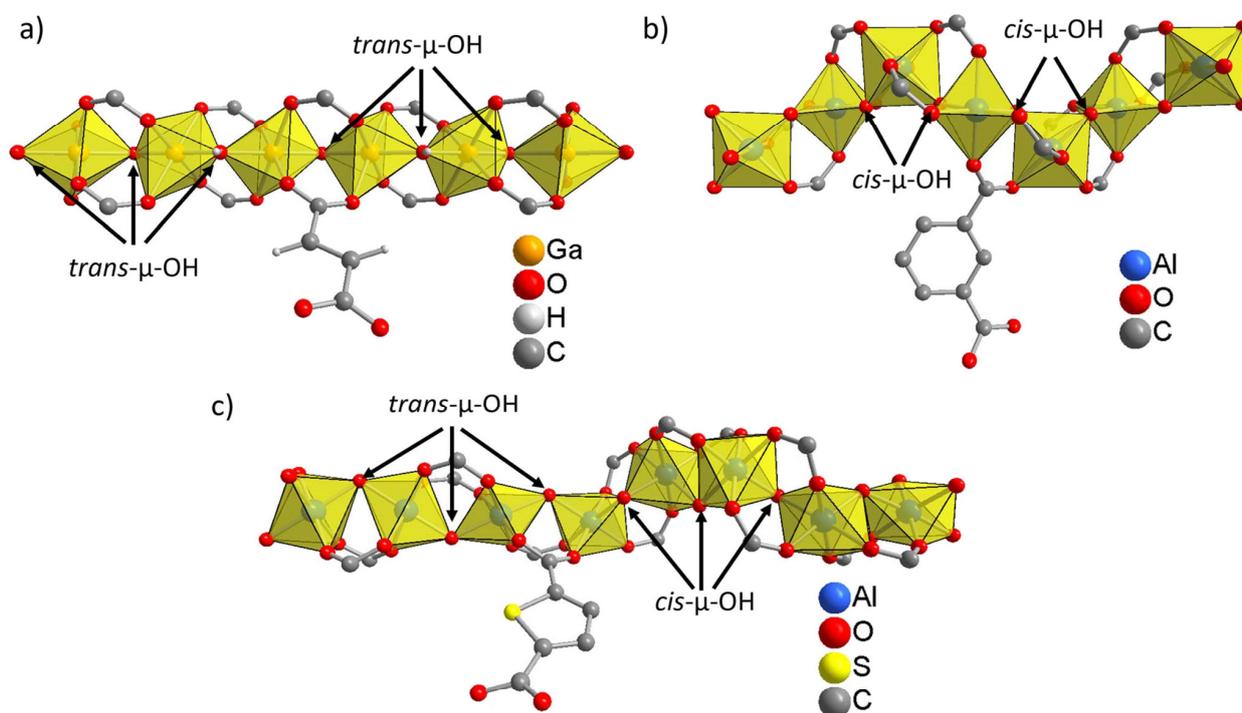
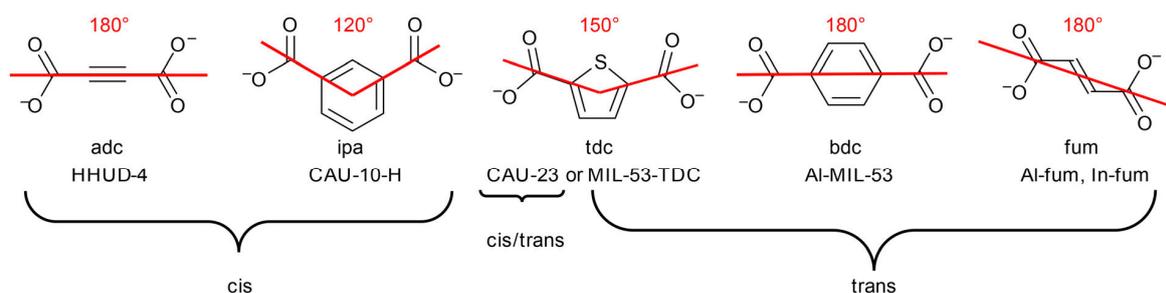


Fig. 1 Illustration of {MO₆} chains with different μ-OH connectivity: (a) Ga-fum (Ga-MIL-53(fum)) (straight chains; *trans*-μ-OH), (b) CAU-10-H (helical chains; *cis*-μ-OH) and (c) CAU-23 (straight and helical chains; *trans*-*cis*-μ-OH). The structures were redrawn from the cif files 1838533 (Ga-fum), 1454066 (CAU-10-H) and 1878820 (CAU-23) deposited at the CCDC.^{18,20,25}



Scheme 1 Illustration of linker molecules relevant in this work, their opening angles and the resulting MOFs with their *cis*- and/or *trans*- μ -OH connectivity of the $\{MO_6\}$ octahedra.^{19,20,24,25} (ipa = isophthalate, tdc = thiophenedicarboxylate, bdc = benzenedicarboxylate, fum = fumarate).

equipped with a headspace module. Thermogravimetric analysis was carried out on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus in the temperature range from 30 °C to 600 °C with a heating rate of 5 K min⁻¹ under a nitrogen atmosphere. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded on a Bruker D2 Phaser powder diffractometer with a flat silicon, low background sample holder, at 30 kV, 10 mA with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). The most intense reflection in each diffractogram was normalized to 1. The simulated PXRD pattern was calculated with the MERCURY software.³² Supercritical drying was carried out on a Leica EMPCD 300 over 18 exchange cycles with CO₂. Raman spectra were acquired using a Bruker MultiRAM-FT Raman spectrometer equipped with a Nd:YAG-laser ($\lambda_{\text{exc}} = 1064$ nm). The spectra were obtained for 2500 scans with a laser intensity of 50 mW. Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired on a JEOL JSM-6510 Advanced electron microscope with a LaB₆ cathode at 5–20 keV. The microscope was equipped with an Xflash 410 silicon drift detector for energy-dispersive X-ray spectroscopy. Adsorption data for N₂ at 77 K (liquid nitrogen bath) were collected on a Quantachrome NOVA 4000 gas adsorption analyzer. Volumetric gas sorption experiments for H₂, CO₂ and CH₄ were carried out on a Quantachrome Autosorb iQ MP at 77, 87 and 100 K for H₂ and 273 and 293 K for CO₂ and CH₄, respectively. Vapor sorption isotherms for H₂O, benzene, cyclohexane and hexane were measured on a Quantachrome VSTAR vapor sorption analyzer at 293 K. For activation the supercritically dried HHUD-4 was outgassed at room temperature for a minimum of 6 h while the In-fum sample was outgassed at 100 °C for at least 6 h before the sorption experiments.

Single crystal X-ray diffraction

Suitable crystals were carefully selected under a polarized-light microscope, covered with protective oil and mounted on a cryo-loop. The data were collected on a Bruker Kappa APEX 2 CCD X-ray diffractometer with a microfocus sealed tube, Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å), and a multi-layer mirror monochromator; data collection was done at 140 ± 2 K using ω -scans, cell refinement was performed with APEX2,³³ data reduction was performed with SAINT³⁴ and experimental adsorption correction was done with SADABS.³⁵ Structure analysis and refinement: the structures were solved by direct methods (SHELXT-2015)^{36,37} and full-matrix least-squares

refinements on F^2 were carried out using the SHELXL-2017/1 program package. The hydrogen atoms for μ -OH were positioned geometrically (with O–H = 0.95 Å) and refined using a riding model (AFIX 43 with $U_{\text{iso(H)}} = 1.2U_{\text{eq}}$).

Highly disordered solvent molecules have been masked with the SQUEEZE option in PLATON.^{38,39} For crystal 1 the resulting solvent accessible volume of 738 Å³ per unit cell contained 243 electrons, which may correspond to about 9 ethanol (26 electrons each) or up to 24 water molecules (10 electrons each) as the solvent of crystallization per unit cell or about 2.3 ethanol or 6 water molecules per asymmetric unit ($Z = 4$). For crystal 2 the resulting solvent accessible volume of 735 Å³ per unit cell contained 158 electrons, which may correspond to about 6 ethanol or 16 water molecules per unit cell or about 1.5 ethanol or 4 water molecules per asymmetric unit.

Crystal data and details on the structure refinement are given in Table 1. Details about selected bond distances and angles are given in Section S8, ESI.† Graphics were drawn with the program DIAMOND.⁴⁰

The crystallographic data for the structure have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC numbers 2220400 and 2220401†).

Synthesis of HHUD-4 (In-adc)

186 mg (0.5 mmol for $x = 4$) of In(NO₃)₃· x H₂O and 57 mg (0.5 mmol) of acetylenedicarboxylic acid were sequentially dissolved in 700 μ L de-ionized water in a 20 mL glass vial. Afterwards 10 mL of ethanol were added leading to a white dispersion, which was placed in a programmable oven at 70 °C for 48 h with a heating and cooling step of 3 h each to obtain colorless crystals in the form of an elongated square bipyramid (also named elongated octahedron, pencil cube or 12-faced pencil cube)⁴¹ (see Fig. S3 and S4, ESI†). For the purification of the bulk material the mother liquor was then exchanged against fresh ethanol (10 mL) twice a day for three days to remove unreacted educts. Afterwards the solvent was removed *via* supercritical drying with CO₂ yielding 92 mg (75%) of a white precipitate.

Synthesis of In-fum

The synthesis of In-fum was carried out following a modified literature reported procedure by Zhang *et al.*²⁰ 186 mg

Table 1 Crystal data and structure refinement details of HHUD-4

	Crystal 1	Crystal 2
CCDC no.	2220400	2220401
Chemical formula	C ₄ HO ₃ In	C ₄ HO ₃ In
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	243.87	243.87
Crystal system, space group	Tetragonal, <i>P</i> ₄ 122	Tetragonal, <i>P</i> ₄ 322
Temperature (K)	140	140
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	9.8021 (7)	9.8015 (9)
<i>c</i> (Å)	12.812 (1)	12.7970 (14)
<i>V</i> (Å ³)	1231.0 (2)	1229.4 (3)
<i>Z</i>	4	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.90	1.90
<i>d</i> _{calc.} (g cm ⁻³)	1.316	1.318
<i>F</i> (000)	456	456
Crystal size (mm)	0.31 × 0.18 × 0.17	0.24 × 0.22 × 0.20
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.882, 1.000	0.578, 0.685
Measured, independent, observed reflections	8314, 1284, 1266	7274, 1889, 1843
Parameters, restraints	47, 0	47, 0
<i>R</i> _{int}	0.023	0.018
(<i>sin θ</i> / <i>λ</i>) _{max} (Å ⁻¹)	0.628	0.716
<i>R</i> , <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] ^a	0.0094, 0.0245, 1.127	0.0127, 0.0335, 1.084
<i>R</i> , <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i> [all data] ^a	0.0095, 0.0246, 1.127	0.0131, 0.0336, 1.084
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} ^b (e Å ⁻³)	0.21, -0.30	0.90, -0.24
Absolute structure parameter ^c	-0.017 (17)	-0.009 (15)

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

(0.5 mmol for *x* = 4) of In(NO₃)₃·*x*H₂O, 58 mg (0.5 mmol) of fumaric acid and 10 mL ethanol were mixed in a 20 mL glass vial. The vial was placed in a programmable oven at 70 °C with a heating and cooling step of 3 h each to obtain a white precipitate. The precipitate was washed with fresh ethanol (10 mL) twice a day for three days and afterwards dried under vacuum at 60 °C to obtain 85 mg (69%) of a white powder.

Results and discussion

Synthesis and the crystal structure of HHUD-4

HHUD-4 (In-*adc*) was obtained through the reaction of In(NO₃)₃·*x*H₂O with acetylenedicarboxylic acid (H₂*adc*) in a mixture of ethanol and de-ionized water at 70 °C. This synthesis yielded colorless elongated square-bipyramidal crystals of the formula [In(OH)(*adc*)]-solvent. The experimental morphology of the crystals (Fig. S3 and S4, ESI†) matched the calculated morphology from the crystal structure data using the Bravais, Friedel, Donnay and Harker (BFDH) algorithm embedded in MERCURY (Fig. S3b†).³²

The phase purity and the retention of the structure through the washing and activation procedures of the bulk HHUD-4 material were confirmed through a positive match between the simulated powder X-ray diffraction (PXRD) pattern and the experimental pattern of the as-synthesized material (Fig. 2). For activation, the solvent has been exchanged with fresh ethanol three times before the sample was dried with supercritical CO₂. Afterwards the sample was outgassed at room temperature under dynamic vacuum for at least 6 h. No phase change or loss of crystallinity of the bulk material could

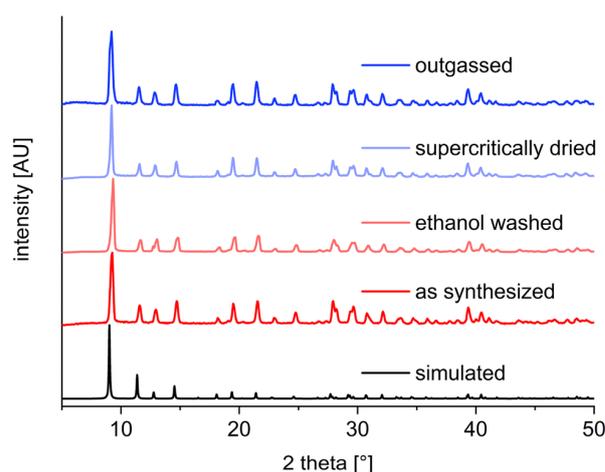


Fig. 2 Comparison of the simulated and experimental PXRDs of HHUD-4 after sequential activation steps.

be observed after any of the sequential activation steps by PXRD (Fig. 2).

HHUD-4 crystallizes in enantiopure crystals in the chiral, enantiomorphic tetragonal space groups *P*₄122 or *P*₄322, most likely as a racemic conglomerate.^{46,47} The asymmetric unit consists of one In(III) ion, one μ-OH-group and a half of an *adc*²⁻ linker molecule in addition to strongly disordered solvent molecules belonging to ethanol and/or water, which have been removed with the SQUEEZE command in PLATON.^{38,39} Each In(III) ion has a slightly distorted octahedral coordination with In–OH bond lengths of 2.074(1) Å and In–O

bond lengths between 2.165(1) and 2.174(1) Å to the carboxylate O-atoms (Fig. 3). The acetylene (C2–C2^{iv}) bond distance with a length of 1.183(4) Å corresponds to the expected triple bond character.⁴⁸ The preservation of the C–C triple bond has been further confirmed by Raman spectroscopy (Fig. S1†) through a strong band at 2238 cm⁻¹.

Each In(III) ion is connected to two neighboring In(III) ions along the infinite {InO₆} secondary building units through two *cis*-bridging μ-OH groups and four bridging carboxylate ad^c units which also link the adjacent infinite {InO₆} strands, leading to a 3-dimensional network with square channels (Fig. 4a). The *cis*-μ-OH connection of the In atoms leads to fourfold helical chains with either a right-handed 4₁ or a left-handed 4₃ helix around the crystallographic 4₁ or 4₃ axis, respectively. The 4₁ or 4₃ axis runs parallel to the *c*-axis and passes through the oxygen atoms of the μ-OH groups (Fig. 4b). From six investigated single crystals three crystallized in the

space group *P*4₁22 and the other three in *P*4₃22 (Table 1). The Flack parameters are close to zero, which supports the correct absolute structure assignment and in combination with normal atom temperature factors and no molecular disorder, excludes the fact that chains of opposite helicity are present within the investigated crystals in a significant amount.^{42–45}

Fourfold helices were also seen in the structurally closely related MOFs [Al(OH)(isophthalate)] (CAU-10-H) and [Al(OH)(furanedicarboxylate)] (MIL-160).^{23,24} Both MOFs have V-shaped ligands with opening angles of ~120° (Scheme 1), correlated to the *cis*-μ-OH connectivity. In dry CAU-10-H the structure is centrosymmetric in the space group *I*4₁/*amd* with both 4₁ and 4₃ helices in the crystal. Upon water uptake, CAU-10-H experiences a reversible phase change to a non-centrosymmetric structure in the space group *I*4₁, proven by second harmonic generation.¹⁸ In contrast HHUD-4 is the first literature-reported MOF to utilize a linear ligand to obtain helical chains

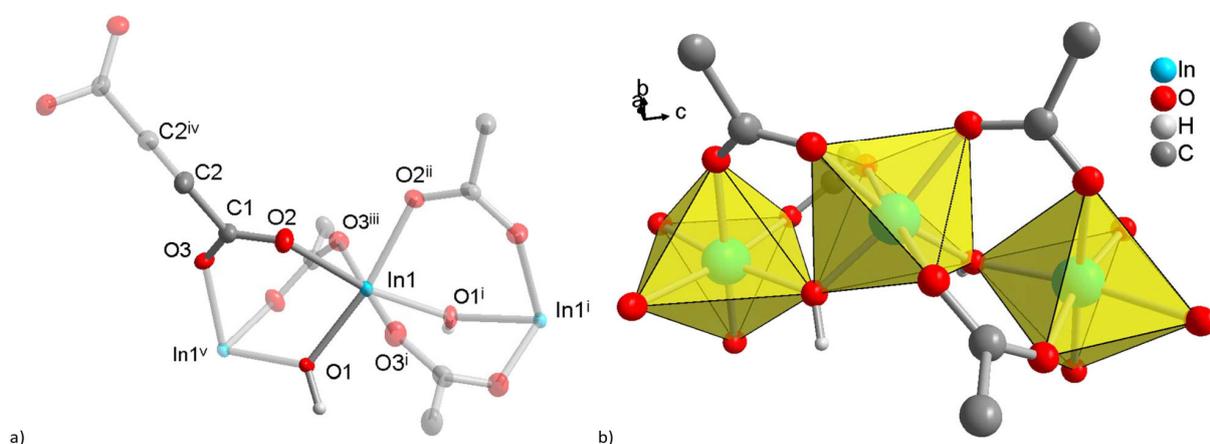


Fig. 3 (a) Extended asymmetric unit of HHUD-4 (50% thermal ellipsoids, H atoms with arbitrary radii). Symmetry transformations: (i) $-y + 1, x, z + 1/4$; (ii) $-x + 1, y, -z + 1$; (iii) $y, x, -z + 3/4$; (iv) $x, -y + 2, -z + 1/2$; (v) $y, -x + 1, z - 1/4$. (b) Section of the infinite {InO₆} SBU with the octahedral coordination of the In(III) ions emphasized by polyhedra.

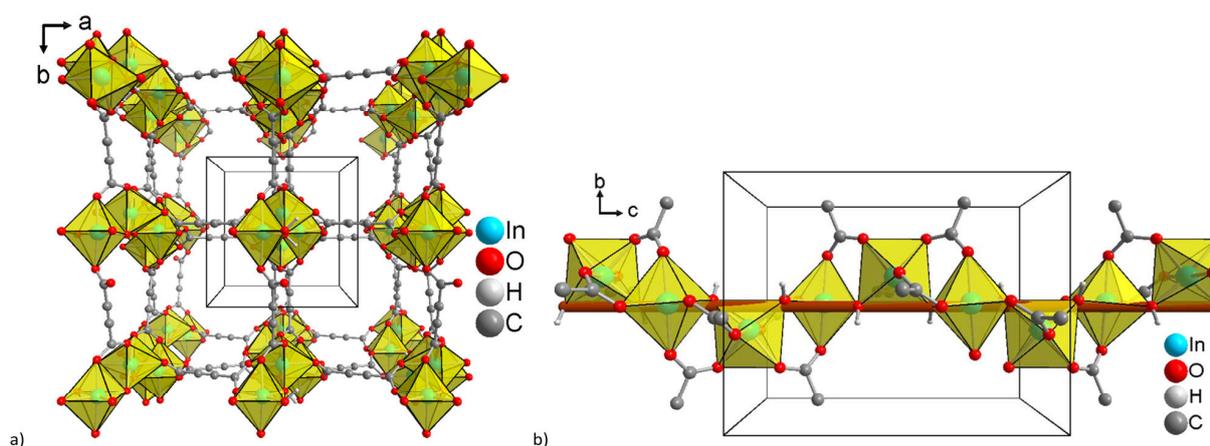


Fig. 4 (a) 3D-network structure and (b) the right-handed 4₁ helix alongside the crystallographic 4₁ axis (brown) which is colinear to the *c*-axis in HHUD-4. The coordination environment of the In(III) ion is highlighted as yellow octahedra.

through *cis*-bridging- μ -OH groups. Thereby, HHUD-4 contradicts the general assumptions accepted, so far, for *cis*- and *trans*- μ -OH connectivity in infinite $\{\text{MO}_6\}$ SBUs. From the MOFs known in the literature it was assumed that linear ligands would lead to *trans*-bridging- μ -OH groups and MIL-53-type structures.^{30,49–51} On the other hand V-shaped ligands with an opening angle of $\sim 120^\circ$ between both carboxylate groups would result in *cis*- μ -OH bridging as seen in MIL-160 and CAU-10-H,^{23,24} whereas V-shaped ligands with an opening angle of $\sim 150^\circ$ can either give a mixture of *trans* and *cis* as in CAU-23 or *trans*- μ -OH bridging only as in MIL-53-TDC (for longer ligands).^{25,52}

Due to the linearity of the adc linker, the structure of HHUD-4 differs slightly from the CAU-10-H structure in the orientation of the helical chains to each other. While there are both 4_1 and 4_3 chains with an image/mirror image relationship with each other in both CAU-10-H(dry) and CAU-10-H(H_2O), in HHUD-4 the helical $\{\text{MO}_6\}$ -chains have the same sense of rotation and run exactly parallel to each other (Fig. 5).

The MOF HHUD-4 consists of **square** layers in the direction of the *c*-axis (Fig. 4a and Fig. 6a). The topological analysis of the structure with ToposPro^{53,54} and the Topcryst database^{55,56} yielded the **sql**-topology in the cluster representation, which is a commonly found topology for MOFs with over 9000 structures in the Topcryst database.

The solvent depleted 3D network has potential porosity from the square channels running along the *c* axis with diagonals of about 9.2 Å and widths of about $6.6 \times 6.6 \text{ \AA}^2$ (between the van der Waals surfaces). Smaller channels run along the

crystallographic *a* and *b* axes with cross sections of about $5.0 \times 4.2 \text{ \AA}^2$ (Fig. 6b).

Gas sorption studies in HHUD-4 and In-fum

For the gas sorption studies, HHUD-4 has been activated by solvent exchange with fresh ethanol three times before drying with supercritical CO_2 and outgassing at room temperature under dynamic vacuum (<30 mbar) for at least 6 h.

Interestingly, without any changes to the synthesis and activation procedures, volumetric nitrogen sorption experiments for multiple samples of HHUD-4 at 77 K yielded BET surface areas in the range from about 660 up to 940 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Table S1†), with surface areas of about 700 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ showing the highest reproducibility. The nitrogen sorption isotherms (Fig. 7) are of type I with a very minor H4 hysteresis which may stem from inter-particle voids of the aggregated crystals. As a point of reference for HHUD-4 the related MOF indium fumarate, In-fum, was synthesized. In-fum has a linear, albeit kinked linker with four carbon atoms and also a C–C multiple (double) bond (Scheme 1). As a further difference, the $\{\text{InO}_6\}$ octahedra are connected by *trans*- μ -OH bridges. Still their similarity should allow the assessment of the role of the triple *vs.* double bond. Based on the isostructural Ga-fum framework the In-fum framework (for which no crystal structure was deposited)²⁰ also has square channels running along the *a* axis. From the Ga-fum structure and with a covalent radius of In 0.2 Å larger than for Ga, the channel diagonals in In-fum were estimated to be about 8.0 Å and widths to be about $6.2 \times 6.2 \text{ \AA}^2$ (between the van der Waals surfaces). Smaller channels in In-

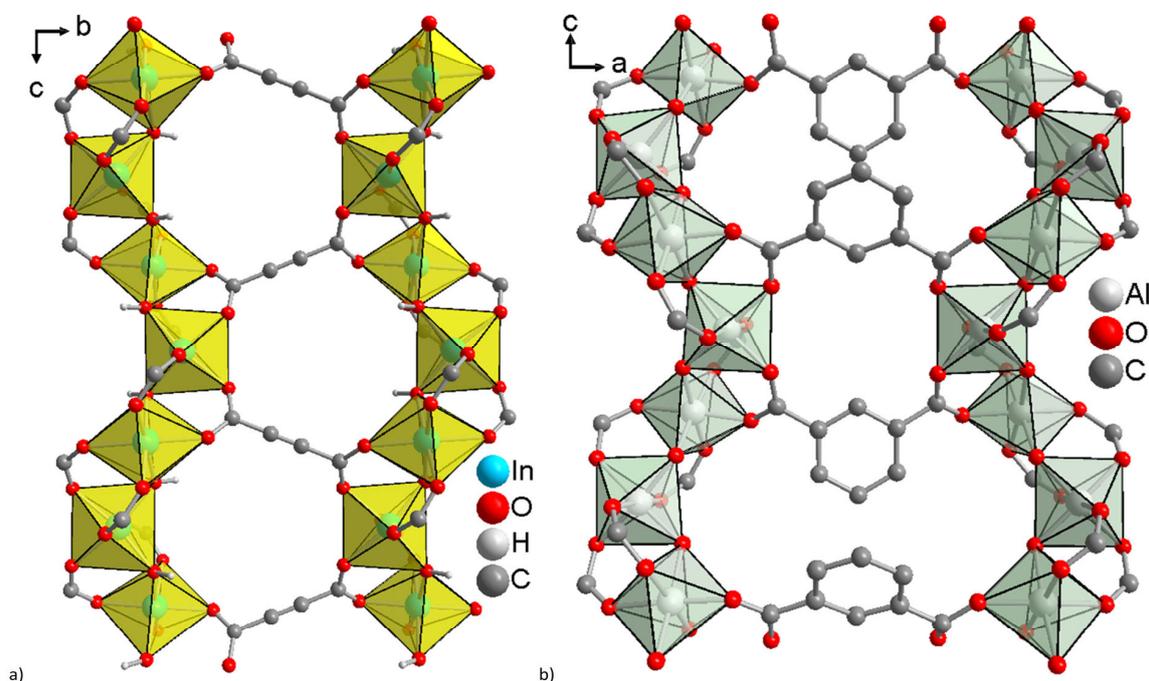


Fig. 5 (a) The parallel $\{\text{InO}_6\}$ -helices in HHUD-4 and (b) the mirrored $\{\text{AlO}_6\}$ -helices in CAU-10-H(H_2O) (H_2O molecules not shown for clarity) similar to those in CAU-10-H(dry). The structure of CAU-10-H(H_2O) is redrawn from the cif file 1454066 deposited at the CCDC.²⁴

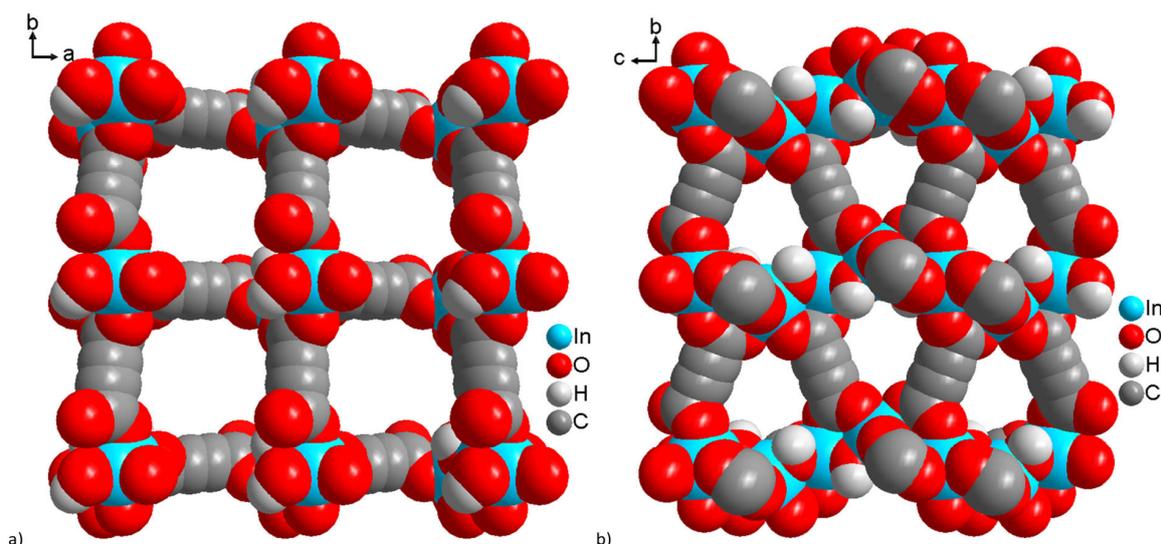


Fig. 6 Channels along the *c*-axis (a) and along the *a*- or *b*-axis (b) in HHUD-4.

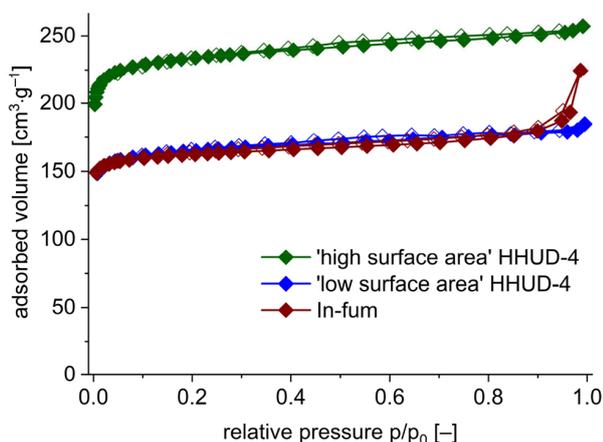


Fig. 7 Volumetric N_2 sorption experiments of high and low surface area HHUD-4 and In-fum at 77 K (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

fum run perpendicular to the *a* axis with estimated cross sections of about $4.2 \times 1.5 \text{ \AA}^2$ (Fig. S7;† compared to Fig. 6 for HHUD-4). Due to the superior thermal stability of the fumarate linker, the bulk In-fum material was not supercritically dried and instead outgassed at 100 °C under high vacuum (<30 mbar) (PXRD, Fig. S2†).

With a BET surface area of about $660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, In-fum shows a similar surface area to the ‘low surface area’ samples of HHUD-4, while the ‘high surface area’ sample of HHUD-4 is comparable to MIL-53-fum ($1020 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).³⁰

Due to the better reproducibility, the ‘low surface area’ HHUD-4 with about $660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was further studied alongside In-fum for their comparative gas sorption capabilities of CO_2 , CH_4 and H_2 at varying temperatures (Fig. 8 and Table S2,

ESI†). With a total CO_2 uptake of 2.74 mmol g^{-1} at 293 K and 1 bar, HHUD-4 not only adsorbs about 56% more CO_2 than In-fum (1.76 mmol g^{-1}) but also surpasses the other known adc-based MOFs M-HHUD-1 ($M = Zr, Ce$ and Hf)^{5–7} and NUS-36,¹⁶ making HHUD-4 the adc-based MOF with the highest capacity for CO_2 . HHUD-4 and M-HHUD-1 have similar surface areas. The CO_2 uptake of HHUD-4 is also comparable to that of the structurally related Al-MOFs MIL-53 (2.11 mmol g^{-1}), CAU-10-H (2.76 mmol g^{-1}) and Al-fum (2.52 mmol g^{-1}) but lower than that of MIL-160 (4.22 mmol g^{-1}) and CAU-23 (3.97 mmol g^{-1}).^{31,57} The high CO_2 uptake of HHUD-4 in comparison with In-fum illustrates the advantageous role of the C–C triple bond for CO_2 adsorption. The isosteric heat of adsorption for HHUD-4 and In-fum was calculated from the isotherms obtained at 273 and 293 K (Fig. 9). The zero-coverage heat of adsorption Q_{st}^0 of about 29 kJ mol^{-1} for HHUD-4 is lower than that of other literature reported adc-MOFs ($39\text{--}60 \text{ kJ mol}^{-1}$)^{5–7} but comparable to that of MIL-160, CAU-10-H and MIL-53(Al) ($25\text{--}33 \text{ kJ mol}^{-1}$).^{58–60}

The CH_4 adsorption capacity of HHUD-4 at 293 K is 0.72 mmol g^{-1} , which is an increase of about 29% compared to that of In-fum (0.56 mmol g^{-1}), thus bringing HHUD-4 into the range of the above-mentioned Al-MOFs ($0.57\text{--}1.14 \text{ mmol g}^{-1}$).^{31,61,62} In contrast to the maximum uptake both HHUD-4 and In-fum show a significantly higher Q_{st}^0 for CH_4 of about 26 and 30 kJ mol^{-1} than MIL-53, Al-fum, MIL-160, CAU-23 and CAU-10-H ($8\text{--}16 \text{ kJ mol}^{-1}$),^{31,62} indicating attractive interactions between the In-based MOFs and CH_4 . The kinetic diameter of CH_4 is 3.8 \AA . A plausible explanation is that the suitably-shaped C≡C-triple and C=C-double-bond-lined windows of the small channels along the *a* and *b* axes in HHUD-4 of $\sim 5.0 \times 4.2 \text{ \AA}^2$ and in In-fum of $\sim 4.2 \times 1.5 \text{ \AA}^2$, respectively, (Fig. 6b and Fig. S7b†) offer several $(CH_4)CH \cdots \pi$ contacts with a significant cumulative strength.

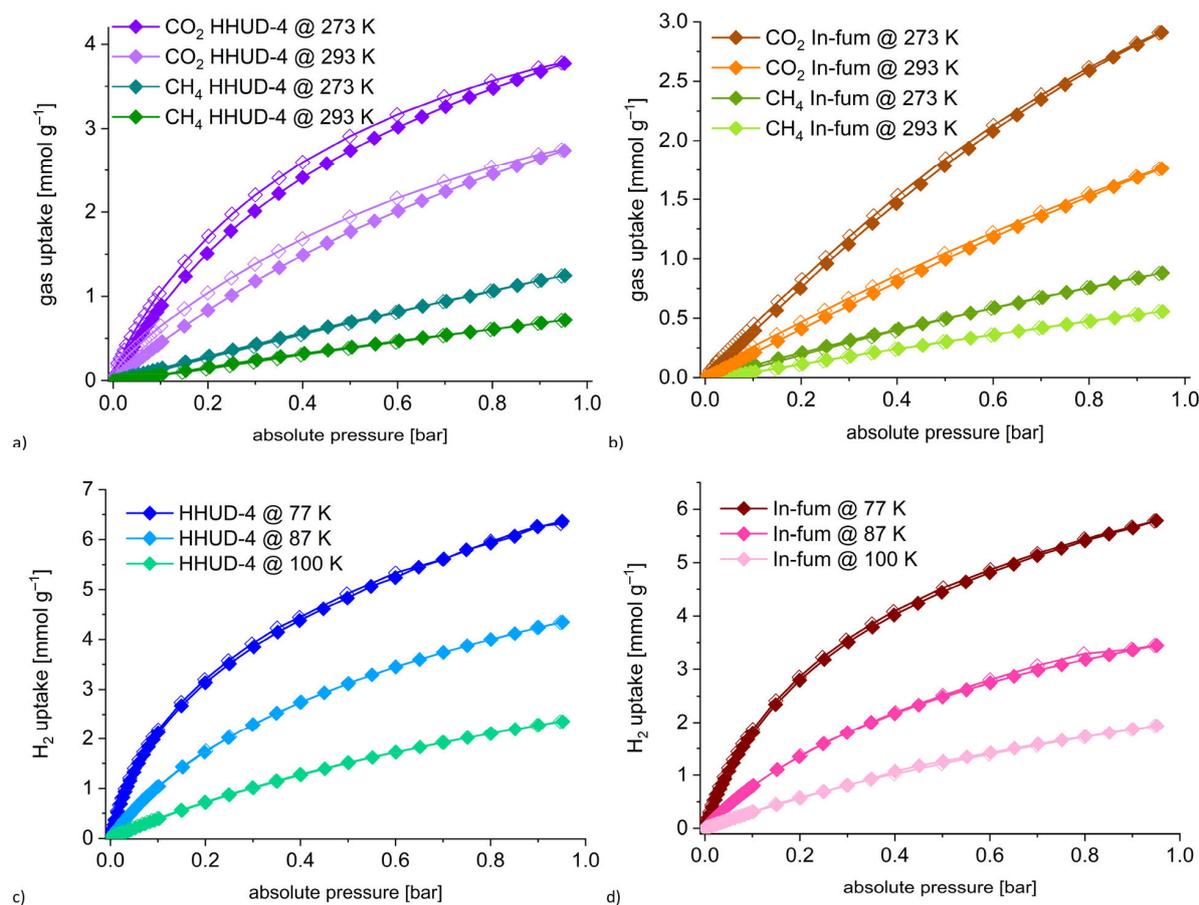


Fig. 8 CH₄ and CO₂ sorption isotherms at 273 and 293 K and H₂ sorption isotherms at 77, 87 and 100 K for HHUD-4 (a and c) and In-fum (b and d), respectively (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

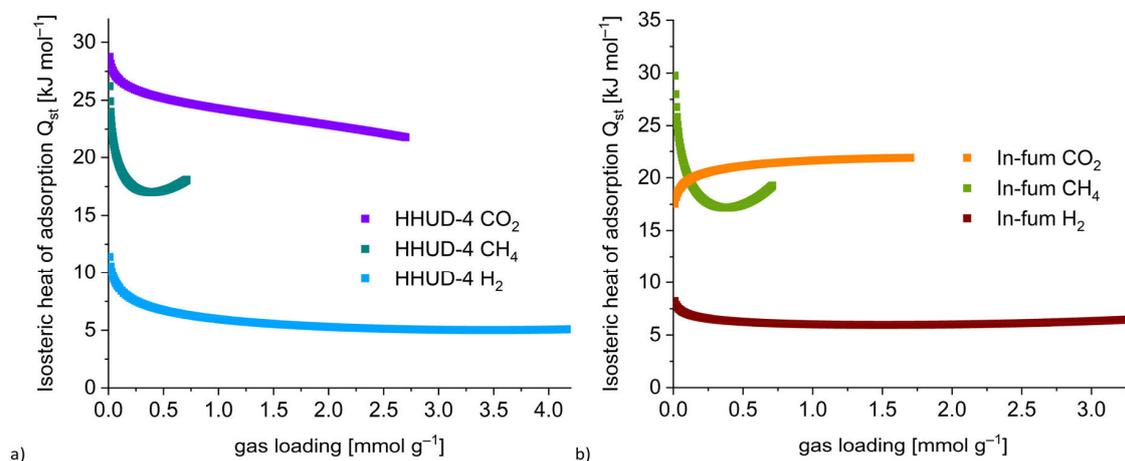


Fig. 9 Isothermic heat of adsorption of HHUD-4 (a) and In-fum (b) for CO₂, CH₄ (from adsorption data at 273 and 293 K) and H₂ (from adsorption data at 77 and 87 K).

The selectivities for CO₂ versus CH₄ were calculated with variable molar fractions at 273 K or 293 K and 1 bar with the 3PSim software (see Section S4† for further details).⁶³ IAST

(ideal adsorbed solution theory) calculations with Toth-fitted isotherms yielded selectivities of 6.0 (273 K) or 6.9 (293 K) for HHUD-4 and 4.4 (273 K) or 3.5 (293 K) for In-fum at a molar

fraction of 0.5, respectively. An IAST selectivity of 6.9 with HHUD-4 for CO₂/CH₄ separation is also better than that of Al-fum (4.5, 273 K),⁶⁴ CAU-23 (5.3, 293 K),³¹ MIL-160 (6, 295 K)⁶⁵ and MIL-53 (6.3, 298 K).⁶⁶

The H₂ adsorption capacity at 77 K and 1 bar is 10% higher for HHUD-4 with 6.36 mmol g⁻¹ than for In-fum (5.78 mmol g⁻¹). For both In-MOFs the H₂ adsorption isotherms show no saturation at 1 bar (Fig. 8). More interestingly HHUD-4 exhibits a high near zero coverage Q_{st}⁰ of 11.4 kJ mol⁻¹, which is an increase of about 40% compared to In-fum (8.2 kJ mol⁻¹). This value puts HHUD-4 near the MOFs with the highest literature

reported isosteric heat of adsorption for H₂ such as SNU-15' (15.1 kJ mol⁻¹),⁶⁷ Ni(dhtp) (12.9 kJ mol⁻¹, dhtp = 2,5-dihydroxy-terephthalate)⁶⁸ and Zn₃(bdc)₃[Cu(pyen)]·(DMF)₅(H₂O)₅ (12.3 kJ mol⁻¹, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate and pyenH₂ = 5-methyl-4-oxo-1,4-dihydro-pyridine-3-carbaldehyde).⁶⁹ Thus, HHUD-4 presents the advantageous properties of C≡C triple bonds for hydrogen storage, similar to the results previously reported by Farha *et al.* for triple-bond containing large ligands.⁷⁰

Vapor sorption studies in HHUD-4 and In-fum

Toxic gases and vapors of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere are a major concern and their removal, degradation and the separation of mixtures with MOFs is of scientific interest.^{71–73} Benzene, cyclohexane and *n*-hexane are among the VOCs that can be found indoors and as they pose health risks their removal is of importance. Benzene is commonly regarded as the most toxic indoor VOC, as it cannot be biodegraded and thus is potentially carcinogenic,^{74,75} but also *n*-hexane, which metabolizes to the nerve-damaging and toxic 2,5-hexanedione,^{76,77} is of significance for removal. Additionally, the separation and purification of benzene and cyclohexane with MOFs is of particular interest, since the current industrial processes such as distillation and extraction are energy intensive.^{78–80} Besides open metal sites, properties such as double or triple bonds proved to be advantageous for the adsorption of benzene due to their capability to interact *via* π···π interactions with benzene.⁷⁸ Thus, HHUD-4 and In-fum are interesting candidates for such a comparative separation process to elucidate the role of the triple bond in the framework surface.

In vapor sorption experiments for benzene, cyclohexane and *n*-hexane at 293 K, HHUD-4 and In-fum show an overlap of type I(a) or I(b) isotherms at lower pressures and type II isotherms at higher pressures (Fig. 11). Additionally, a very wide hysteresis can be observed for the uptake of benzene in both

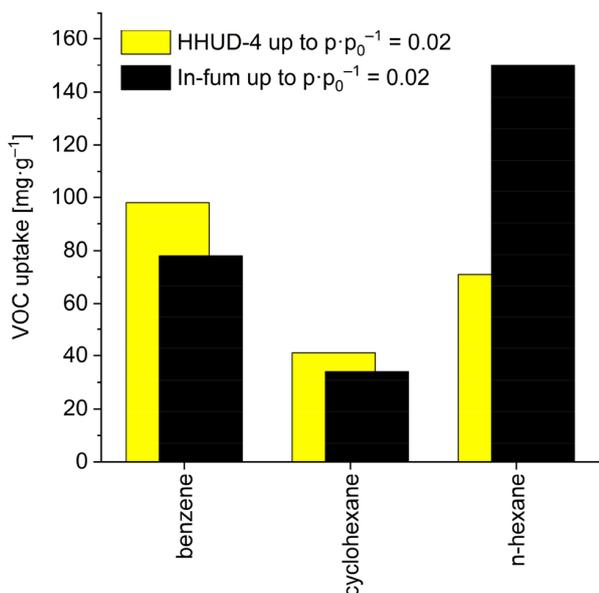


Fig. 10 Benzene, cyclohexane and *n*-hexane uptake capacity of HHUD-4 and In-fum at a relative pressure of up to $p/p_0 = 0.02$ at 293 K (specific values in Table S9†).

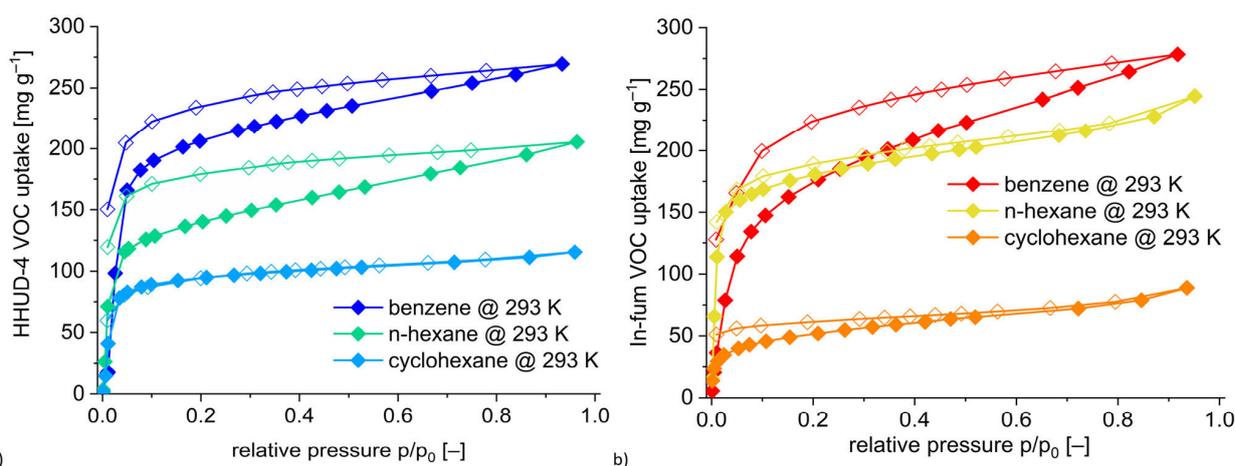


Fig. 11 Benzene, cyclohexane and *n*-hexane vapor sorption isotherms at 293 K for (a) HHUD-4 and (b) In-fum (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

MOFs and cyclohexane in HHUD-4. Wide hystereses in benzene adsorption experiments with MOFs are interpreted as host-guest $\pi\cdots\pi$ or C-H $\cdots\pi$ interactions in the literature.⁸¹ The desorption of cyclohexane and *n*-hexane in In-fum features a small hysteresis, while no hysteresis can be seen for cyclohexane in HHUD-4, indicating few host-guest interactions and few restrictions regarding the movements of the molecules out of the pores. The three molecules have a kinetic diameter of 5.85 Å for benzene, 6 Å for cyclohexane, and 4.3 Å for linear *n*-hexane.⁸² The critical molecular dimension for diffusion through cylindrical pore cross sections is the width of 6.628 Å for benzene, 6.580 Å for cyclohexane and 4.536 Å for *n*-hexane⁸³ which are all smaller than the pore diagonals in both In-MOFs (*vide supra*). Remarkably, cyclohexane has significantly smaller uptakes in both MOFs, in particular in In-fum. The high uptake of benzene can be rationalized through its $\pi\cdots\pi$ or C-H $\cdots\pi$ interactions with the C \equiv C-triple and C=C-double bonds of the frameworks. Also, benzene has a higher density (0.876 g cm⁻³) in a liquid-like adsorbate state for a given pore volume than cyclohexane (0.779 g cm⁻³) or *n*-hexane (0.655 g cm⁻³) at 293 K. There is no special adsorbate-adsorbent interaction for *n*-hexane. Hence its relatively high uptake (even higher than benzene in In-fum at low pressure) can only be traced to having the smallest critical dimension among the three VOCs (*vide supra*). Thereby, *n*-hexane can enter narrow pores and pore window regions which are not accessible for the larger cyclohexane and benzene molecules.

HHUD-4 and In-fum show steep VOC vapor uptake steps in the low pressure region with HHUD-4 reaching relative uptakes of its maximum capacity of about 71, 77 and 63% for benzene, cyclohexane and *n*-hexane at a relative pressure p/p_0 of 0.1, respectively (Fig. 10 and Table S9†, $p_0 = 95$ mbar for benzene, 101 mbar for cyclohexane and 160 mbar for *n*-hexane). Even at the very low relative pressure p/p_0 of 0.02, HHUD-4 still shows a moderately high adsorption capacity of about 35 to 36% for each VOC vapor, which is better than In-fum (Fig. 10 and Table S9†). On the other hand, for the particularly toxic *n*-hexane, In-fum shows a remarkable uptake of 150 mg g⁻¹ (61%) at the low relative pressure p/p_0 of 0.02. Since high adsorption capacities at low relative pressures are important for the removal of VOC traces, both HHUD-4 and In-fum are interesting materials for the indoor capture and removal of VOCs.

Selectivities for benzene/cyclohexane, benzene/*n*-hexane and *n*-hexane/cyclohexane were calculated for a 50:50 (v/v) mixture at 293 K and variable vapor pressure with the 3PSim software (see Section S6† for further details). IAST (ideal adsorbed solution theory) calculations yielded selectivities below 5 in the low-pressure area for both MOFs (Fig. 12). While no increase in selectivity can be observed for either MOF for benzene/*n*-hexane mixtures, for benzene/cyclohexane mixtures the selectivity increases with pressure to 17 for HHUD-4 and 22 for In-fum at 90 mbar (Fig. 12). The preference for benzene is probably due to $\pi\cdots\pi$ interactions between the aromatic benzene ring and the double or triple bonds of

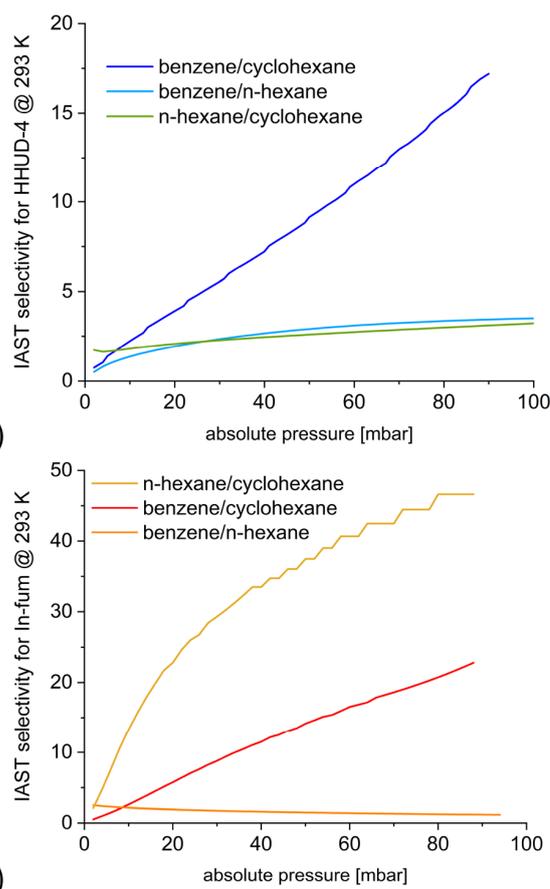


Fig. 12 IAST selectivities for benzene/cyclohexane, benzene/*n*-hexane and *n*-hexane/cyclohexane mixtures for (a) HHUD-4 and (b) In-fum.

the fumarate or acetylenedicarboxylate linker.⁸¹ Remarkably, for *n*-hexane/cyclohexane mixtures in In-fum a rapidly increasing IAST selectivity with pressure to about 47 at 90 mbar was calculated (Fig. 12b). In the absence of special adsorbate-adsorbent interactions for both C₆-alkane molecules, when the smaller *n*-hexane enters the narrow pores and their vicinities, the larger cyclohexane is even more effectively excluded.

The stability of HHUD-4 and In-fum against benzene, cyclohexane and *n*-hexane was confirmed with PXRD and N₂ sorption experiments, showing no changes in the PXRD patterns and only slight increases or decreases in the adsorbed volume and the surface area for both MOFs (Fig. S18–S21 and Table S10, ESI†). With good stabilities and selectivities of above 15, both HHUD-4 and In-fum are promising candidates for the separation of benzene/cyclohexane mixtures and In-fum for the separation of *n*-hexane/cyclohexane mixtures in the industry, where selectivities higher than 3 would already be sufficient for application in such processes.^{76,84}

In addition to vapor sorption experiments for VOCs, water sorption studies were also carried out. The sorption capabilities of water are interesting for the possible application of MOFs as adsorbents in water driven adsorption chillers or

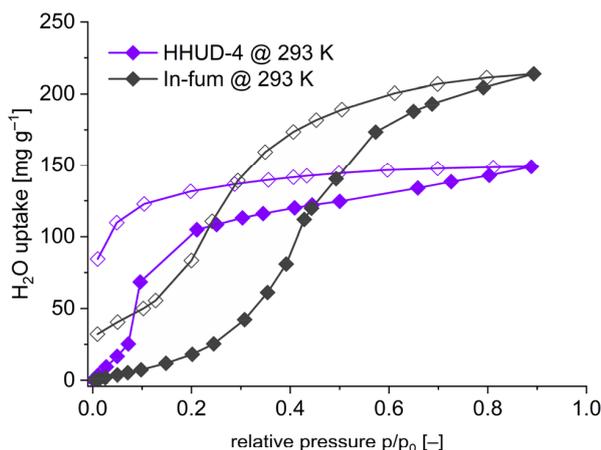


Fig. 13 Water vapor sorption isotherms for HHUD-4 and In-fum at 293 K (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

adsorption heat pumps.^{18,25,30} For a good performance the uptake step should be in a p/p_0 range of 0.1 to 0.2 with a steep step and small hysteresis.¹⁸

Neither HHUD-4 nor In-fum fulfill these requirements as both MOFs show a very wide hysteresis in a water vapor sorption experiment at 293 K (Fig. 13). Similar to other reports in the literature the exchange of the fumarate linker through the acetylenedicarboxylate linker leads to an increased hydrophilicity of the MOF with a noticeable earlier and more sudden step in uptake at a relative pressure p/p_0 of about 0.3–0.6 for In-fum and a p/p_0 of about 0.05–0.1 for HHUD-4.⁵ Yet, N_2 sorption experiments and PXRD measurements after the vapor sorption experiment (Fig. S18 and S22, ESI†) show the concomitant decomposition of HHUD-4.

Conclusions

The synthesis of the new indium acetylenedicarboxylate MOF HHUD-4 could be achieved through the reaction of indium nitrate with acetylenedicarboxylic acid. Instead of the expected *trans*- μ -OH connection of the $\{MO_6\}$ octahedra with linear linkers (MIL-53 type), HHUD-4 shows for the first time *cis*- μ -OH connected polyhedra that have so far only been observed for V-shaped dicarboxylate linkers with opening angles of $\sim 120^\circ$. With the $C\equiv C$ -triple bond in the linker HHUD-4 shows high uptake capacities for CO_2 and H_2 surpassing also other adc-based MOFs and the MIL-53 analogous In-fum. Additionally, a high isosteric heat of adsorption at zero coverage for H_2 and CH_4 has been calculated for HHUD-4. For volatile organic compounds such as benzene, cyclohexane and *n*-hexane both HHUD-4 and In-fum show steep uptake steps at low relative pressures and high IAST selectivities for benzene/cyclohexane mixtures underscoring the positive role of C–C multiple bonds for benzene selectivity. There appears to be an intricate balance between *cis*- μ -OH and *trans*- μ -OH connectivity and the concomitant helical and straight $\{MO_6\}$ chains in [M

(μ -OH)(linker)] MOFs for M = Al, Ga, In. One may envision that the difference between the *cis*- μ -OH/helical and *trans*- μ -OH/straight structures does not only depend on V-shaped vs. linear linkers but also on the synthesis conditions. That is, for HHUD-4 with the linear linker and its CAU-10-H topology there may also be a polymorph of the *trans*- μ -OH/straight MIL-53 topology. On the other hand, for Al-fum and MIL-53 there could also be polymorphs with the CAU-10-H *cis*- μ -OH/helical topology.

Author contributions

Conceptualization, C. J. (Christoph Janiak) and D. W.; methodology, D. W.; validation, D. W.; formal analysis, D. W., C. J. (Christian Jansen), T. J. M. M. N.; investigation, D. W., S. Y., A. S., C. J. (Christian Jansen), and R. O.; resources, C. J. (Christoph Janiak); data curation, D. W.; writing – original draft, D. W.; writing – review & editing, C. J. (Christoph Janiak); visualization, D. W. and C. J. (Christoph Janiak); supervision, C. J. (Christoph Janiak); project administration, C. J. (Christoph Janiak); funding acquisition, C. J. (Christoph Janiak). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The research was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under grant INST 208/589-1 (diffractometer) and within the priority program SPP 1928 “COORNET” (grant Ja466-43/1).

Notes and references

- M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid and M. Khatami, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2019, **118**, 401.
- C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366.
- N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- T. J. Matemb Ma Ntep, V. K. Gramm, U. Ruschewitz and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 8900.
- T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpınar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 14048.
- T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 10965.
- T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, J. Liang and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15849.

- 8 E. Bandrowski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1879, **12**, 2212.
- 9 J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8239.
- 10 A. Michaelides and S. Skoulika, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 529.
- 11 V. K. Gramm, A. Schuy, M. Suta, C. Wickleder, C. Sternemann and U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2018, **644**, 127.
- 12 D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt and O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8553.
- 13 F. Hohn, I. Pantenburg and U. Ruschewitz, *Chem. – Eur. J.*, 2002, **8**, 4536.
- 14 V. K. Gramm, D. Smets, I. Grzesiak, T. Block, R. Pöttgen, M. Suta, C. Wickleder, T. Lorenz and U. Ruschewitz, *Chem. – Eur. J.*, 2020, **26**, 2726.
- 15 HHUD stands for Heinrich-Heine-University Düsseldorf. HHUD-1 and -2 were reported without the “D” as HHU-1 and HHU-2 in ref. 5–7.
- 16 Y. Wang, S. Yuan, Z. Hu, T. Kundu, J. Zhang, S. B. Peh, Y. Cheng, J. Dong, D. Yuan, H.-C. Zhou and D. Zhao, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 7118.
- 17 A. Airi, C. Atzori, F. Bonino, A. Damin, S. Øien-Ødegaard, E. Aunan and S. Bordiga, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 12.
- 18 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 and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11859.
- 19 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- 20 Y. Zhang, B. E. G. Lucier, S. M. McKenzie, M. Arhangelskis, A. J. Morris, T. Frišćić, J. W. Reid, V. V. Terskikh, M. Chen and Y. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 28582.
- 21 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.
- 22 F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2008, **39**, 4732.
- 23 M. Wahiduzzaman, D. Lenzen, G. Maurin, N. Stock and M. T. Wharmby, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 3626.
- 24 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 17.
- 25 D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou and N. Stock, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3025.
- 26 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- 27 M. Ghanbarian, S. Zeinali and A. Mostafavi, *Sens. Actuators, B*, 2018, **267**, 381.
- 28 V. Finsy, C. E. A. Kirschhock, G. Vedts, M. Maes, L. Alaerts, D. E. de Vos, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 7724.
- 29 M. Yousefzadeh Borzehandani, E. Abdulmalek, M. B. Abdul Rahman and M. A. Mohammad Latif, *J. Porous Mater.*, 2021, **28**, 579.
- 30 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 24073.
- 31 C. Jansen, N. Tannert, D. Lenzen, M. Bengsch, S. Millan, A. Goldman, D. N. Jordan, L. Sondermann, N. Stock and C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2022, **648**, e202200170.
- 32 C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2020, **53**, 226.
- 33 APEX2, data collection program for the CCD area-detector system, Version 2.1-0, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI), USA, 1997–2014.
- 34 SAINT, data reduction and frame integration program for the CCD area-detector system, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI), USA, 1997–2014.
- 35 G. M. Sheldrick, *SADABS: Area-Detector Absorption Correction*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- 36 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3.
- 37 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 38 A. L. Spek, *PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008; L. J. Farrugia, *Windows implementation, Version 270519*, University of Glasgow, Scotland, 2019.
- 39 A. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148.
- 40 K. Brandenburg, *Diamond (Version 4.5), Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz Gbr, Bonn, Germany, 2009–2022.
- 41 https://en.wikipedia.org/wiki/Elongated_square_bipyramid, accessed November 17, 2022.
- 42 H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1983, **39**, 876.
- 43 H. D. Flack and G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1999, **55**, 908.
- 44 H. D. Flack and G. Bernardinelli, *Chirality*, 2008, **20**, 681.
- 45 H. D. Flack, M. Sadki, A. L. Thompson and D. J. Watkin, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2011, **67**, 21.
- 46 H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta*, 2003, **86**, 905.
- 47 A chiral space group needs to have an element from one of the following four pairs of enantiomorphous screw rotations: {31, 32}, {41, 43}, {61, 65}, {62, 64}. Only 22 out of the 230 space groups are chiral. A crystal structure in *P*21 is chiral but the space group itself is achiral since it does not form one member of an enantiomorphous pair.
- 48 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1.
- 49 S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9518.

- 50 F. Niekietl, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8699.
- 51 C. Schlüsener, D. N. Jordan, M. Xhinovci, T. J. Matemb Ma Ntep, A. Schmitz, B. Giesen and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 7373.
- 52 N. Reimer, H. Reinsch, A. K. Inge and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 492.
- 53 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576.
- 54 E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3947.
- 55 E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko and V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 2604.
- 56 V. A. Blatov and D. M. Proserpio, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2009, **A65**, 202.
- 57 P. Brandt, S.-H. Xing, J. Liang, G. Kurt, A. Nuhnen, O. Weingart and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 29137.
- 58 D. Damasceno Borges, P. Normand, A. Permiakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvao, C. Serre, G. de Weireld and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26822.
- 59 J. Pei, H.-M. Wen, X.-W. Gu, Q.-L. Qian, Y. Yang, Y. Cui, B. Li, B. Chen and G. Qian, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 25068.
- 60 B. C. Camacho, R. P. Ribeiro, I. A. Esteves and J. P. Mota, *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **141**, 150.
- 61 D. Shade, B. Marszalek and K. S. Walton, *Adsorption*, 2021, **27**, 227.
- 62 Z. Huang, P. Hu, J. Liu, F. Shen, Y. Zhang, K. Chai, Y. Ying, C. Kang, Z. Zhang and H. Ji, *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **286**, 120446.
- 63 3P INSTRUMENTS, *3P sim, Version 1.1.0.7, Simulation and Evaluation Tool for mixSorb*, 3P INSTRUMENTS, 2018.
- 64 T. J. Matemb Ma Ntep, W. Wu, H. Breitzke, C. Schlüsener, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Aust. J. Chem.*, 2019, **72**, 835.
- 65 W. Fan, Y. Ying, S. B. Peh, H. Yuan, Z. Yang, Y. Di Yuan, D. Shi, X. Yu, C. Kang and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 17716.
- 66 S. Kavak, H. M. Polat, H. Kulak, S. Keskin and A. Uzun, *Chem. – Asian J.*, 2019, **14**, 3655.
- 67 Y. E. Cheon and M. P. Suh, *Chem. Commun.*, 2009, 2296.
- 68 W. Zhou, H. Wu and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15268.
- 69 B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher and K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6411.
- 70 O. K. Farha, C. E. Wilmer, I. Eryazici, B. G. Hauser, P. A. Parilla, K. O'Neill, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9860.
- 71 E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419.
- 72 S. Mukherjee, A. V. Desai and S. K. Ghosh, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **367**, 82.
- 73 C. Jansen, N. Assahub, A. Spieß, J. Liang, A. Schmitz, S. Xing, S. Gökpinar and C. Janiak, *Nanomaterials*, 2022, **12**, 3614.
- 74 T. He, X.-J. Kong, Z.-X. Bian, Y.-Z. Zhang, G.-R. Si, L.-H. Xie, X.-Q. Wu, H. Huang, Z. Chang, X.-H. Bu, M. J. Zaworotko, Z.-R. Nie and J.-R. Li, *Nat. Mater.*, 2022, **21**, 689.
- 75 L.-H. Xie, X.-M. Liu, T. He and J.-R. Li, *Chem*, 2018, **4**, 1911.
- 76 V. K. Saini and J. Pires, *J. Environ. Sci.*, 2017, **55**, 321.
- 77 W. J. Krasavage, J. L. O'Donoghue, G. D. DiVincenzo and C. J. Terhaar, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1980, **52**, 433.
- 78 L. K. Macreadie, E. J. Mensforth, R. Babarao, K. Konstas, S. G. Telfer, C. M. Doherty, J. Tsanaktsidis, S. R. Batten and M. R. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 3828.
- 79 Y. Xiao, A. N. Hong, Y. Chen, H. Yang, Y. Wang, X. Bu and P. Feng, *Small*, 2022, e2205119, DOI: [10.1002/smll.202205119](https://doi.org/10.1002/smll.202205119), early view.
- 80 S. Mukherjee, D. Sensharma, O. T. Qazvini, S. Dutta, L. K. Macreadie, S. K. Ghosh and R. Babarao, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **437**, 213852.
- 81 X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10745.
- 82 V. K. Saini and J. Pires, *J. Environ. Sci.*, 2017, **55**, 321.
- 83 C. E. Webster, R. S. Drago and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5509.
- 84 R. T. Yang, *Adsorbents Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

Electronic Supplementary Information (ESI)

Enhanced sorption in an indium-acetylenedicarboxylate metal-organic framework with unexpected chains of *cis*- μ -OH-connected {InO₆} octahedra

Dennis Woschko, Süheyla Yilmaz, Christian Jansen, Alex Spieß, Robert Oestreich, Tobie Matemb Ma Ntep, Christoph Janiak*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany.

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

Emails: dennis.woschko@hhu.de, sueheylaylmz@gmail.com, christian.jansen@hhu.de, alex.spieess@hhu.de, robert.oestreich@hhu.de, tobie.matemb.ma.ntep@hhu.de, janiak@uni-duesseldorf.de

Keywords: Metal-organic frameworks, indium, linear linker, *cis*- μ -OH-connected polyhedra, chiral space group, gas adsorption, hydrogen, heat of adsorption, vapor adsorption, volatile organic compounds (VOCs), IAST selectivity.

The adsorption data is also supplied as separate files in AIF format as part of the ESI.

Content

Section S1: Characterization of HHUD-4 and In-fum.....	S2
Section S2: CO ₂ , CH ₄ and H ₂ gas sorption results and literature comparison.....	S6
Section S3: Calculations and fitting for the isosteric heat of adsorption of CO ₂ , CH ₄ and H ₂	S7
Section S4: Fitting and IAST calculations for CO ₂ /CH ₄ mixtures	S10
Section S5: Vapor sorption experiments	S13
Section S6: Fitting and IAST calculations for the vapor sorption experiments	S17
Section S7: Theoretical calculations with the HHUD-4 crystal structure data	S20
Section S8: HHUD-4 crystal data	S22
Section S9: References	S27

Section S1: Characterization of HHUD-4 and In-fum

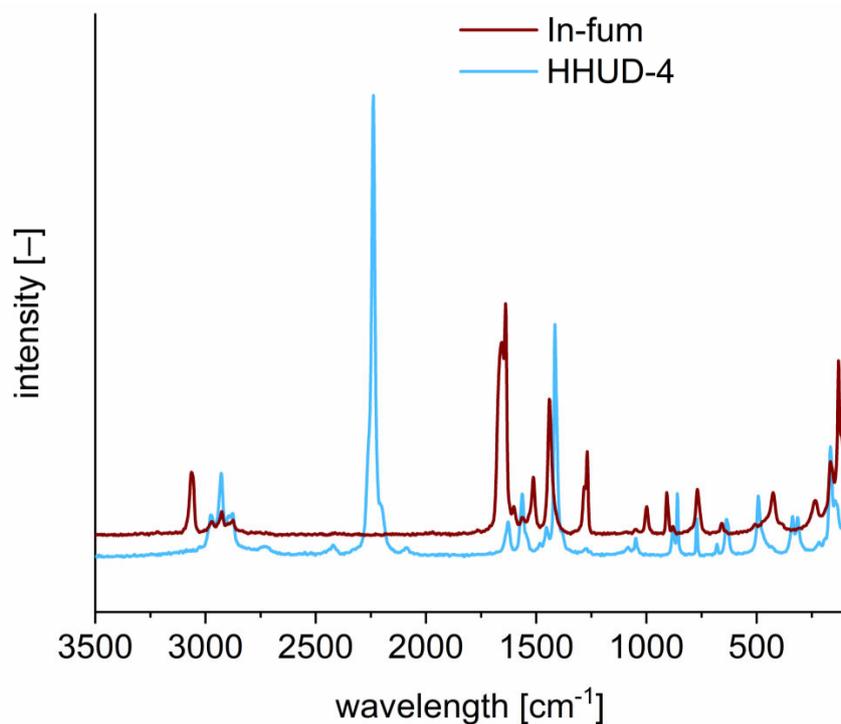


Figure S1. Raman spectra of HHUD-4 and In-fum in the range from 3500 to 100 cm⁻¹.

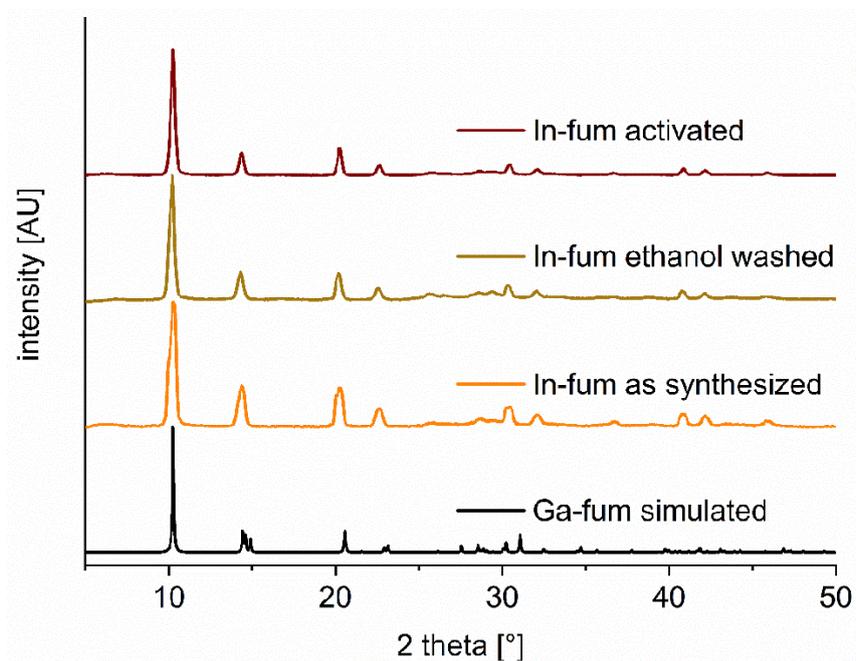
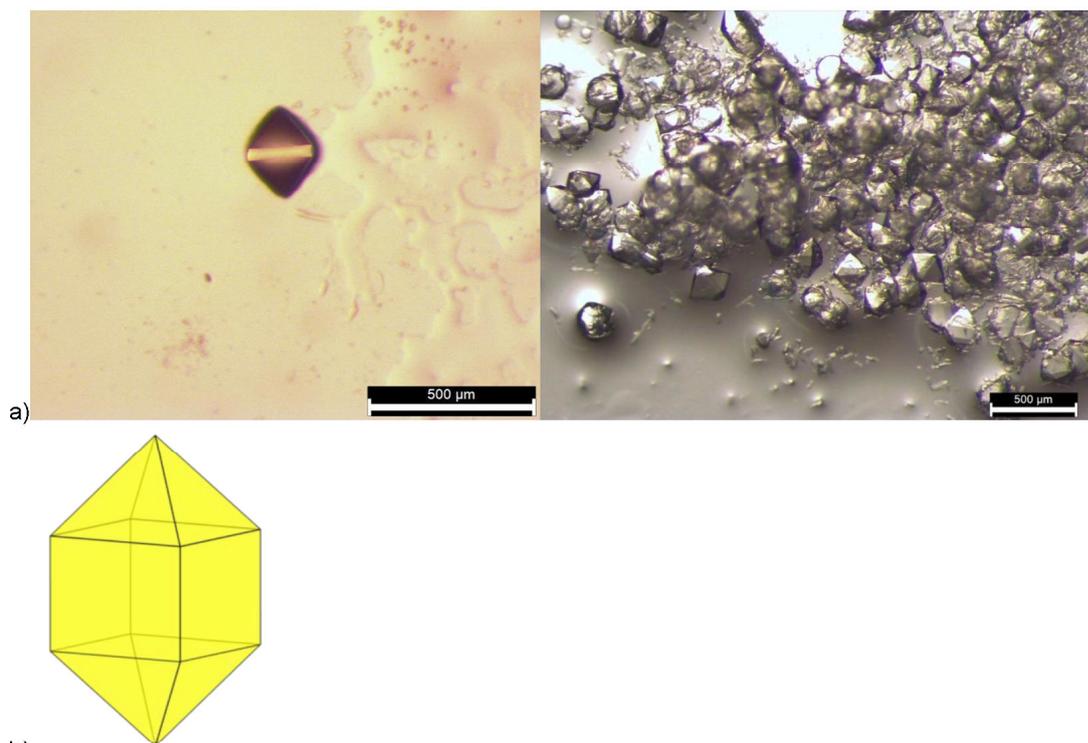
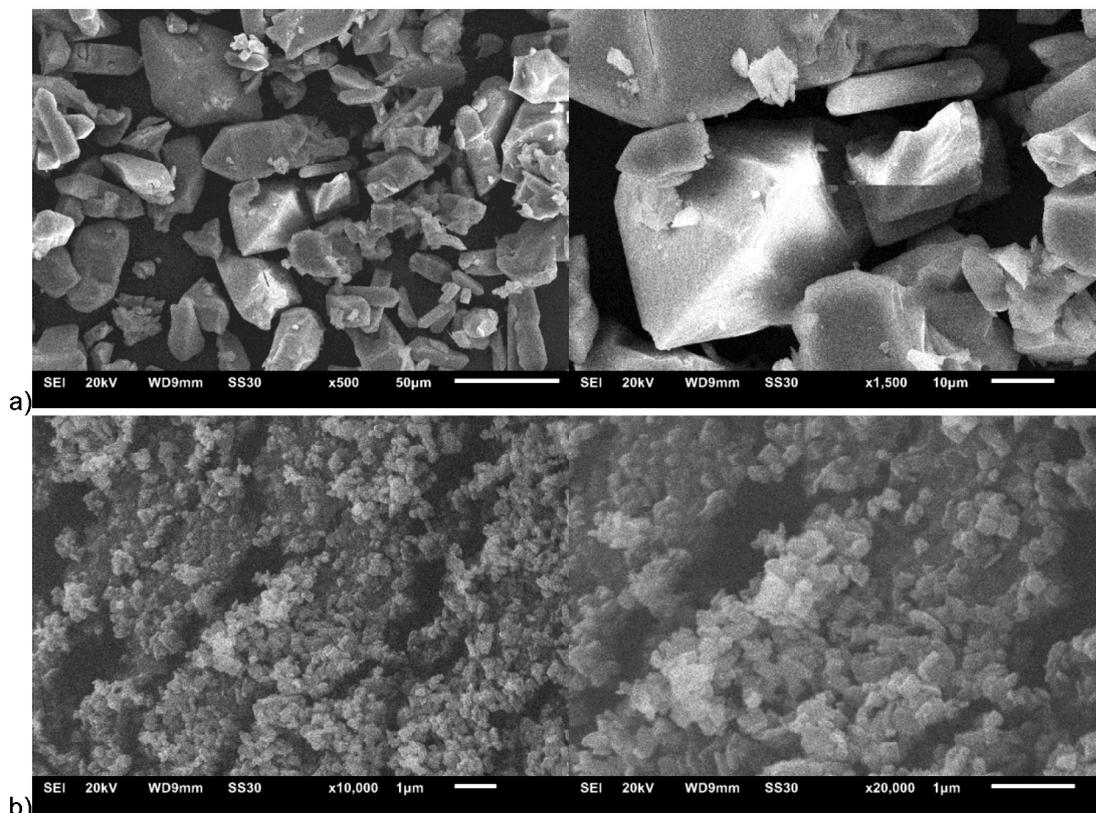


Figure S2. Comparison of the experimental powder X-ray diffractograms, PXRDs of In-fum (no X-ray structure available) after sequential activation steps with the simulated pattern of Ga-fum from the deposited cif file with CCDC no. 1838533.¹



b)
Figure S3. a) Optical microscopy images of single crystals of HHUD-4 directly obtained from synthesis.
 b) The predicted crystal habit of a bicapped square prism from the Bravais, Friedel, Donnay and Harker (BFDH) algorithm embedded in MERCURY.²



b)
Figure S4. SEM images of a) HHUD-4 and b) In-fum.

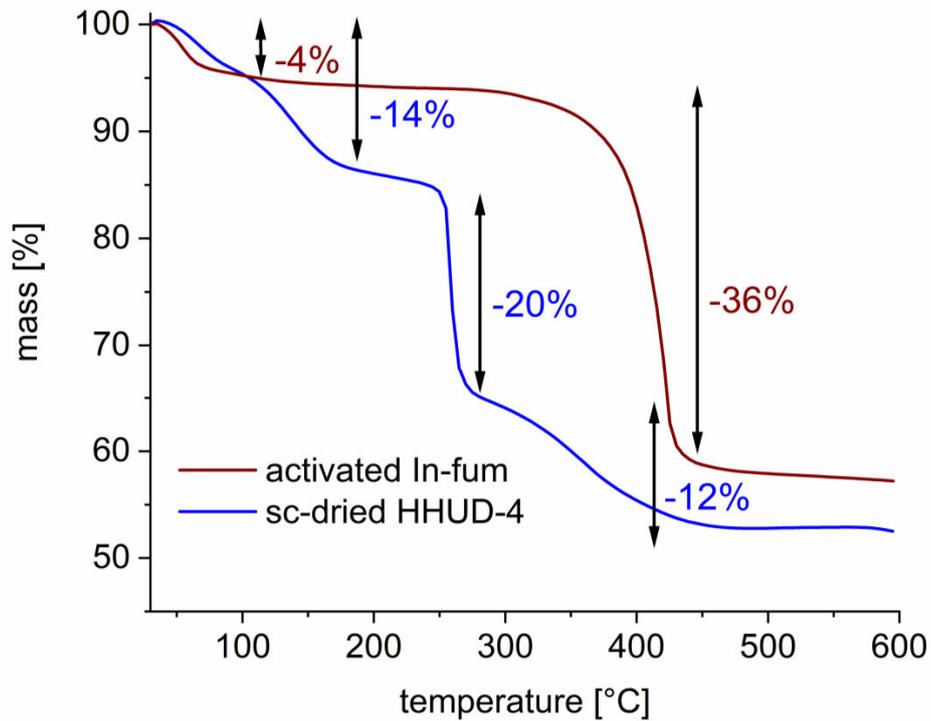


Figure S5. Thermogravimetric analysis of HHUD-4 and In-fum after supercritical (sc) drying or activation under vacuum at 100 °C for 3 h. TGA was carried out under nitrogen with a heating rate of 5 K min⁻¹.

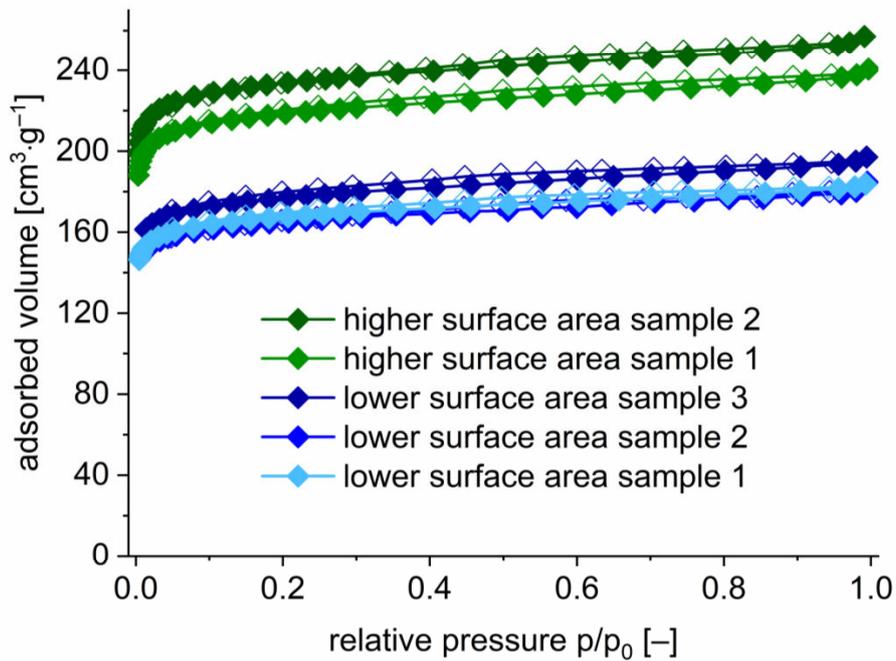


Figure S6. Volumetric nitrogen sorption isotherms of different samples of HHUD-4 (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

Table S1. BET surface areas and pore volumes of different HHUD-4 samples synthesized and washed under the same conditions.

sample	BET surface area [m ² g ⁻¹]	pore volume at p/p ₀ = 0.95 [cm ³ g ⁻¹]
high surface sample 2	938	0.391
high surface sample 1	878	0.366
low surface sample 3	703	0.299
low surface sample 2	672	0.280
low surface sample 1	661	0.277

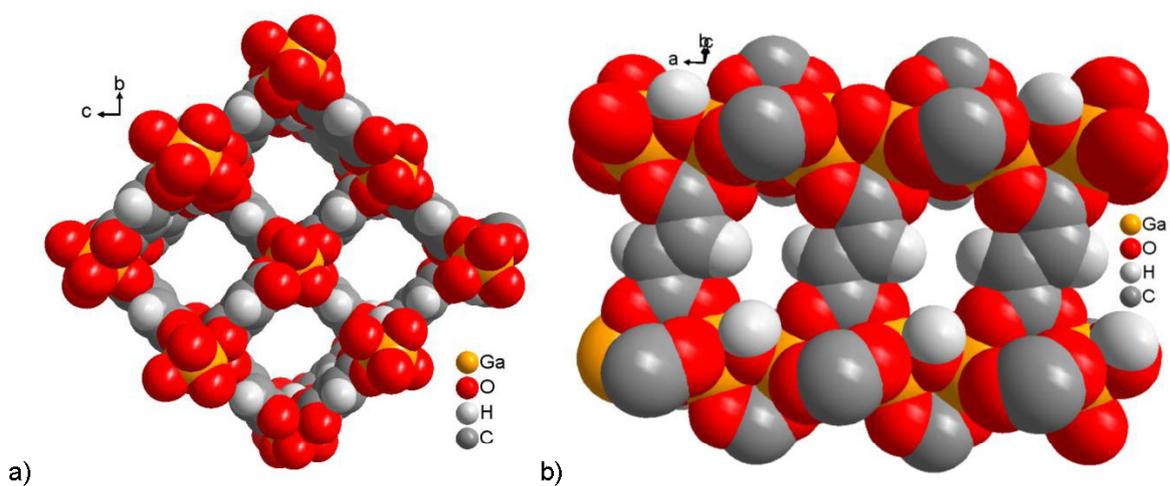


Figure S7: a) Square channels along the a-axis and b) smaller channels perpendicular to a in Ga-fum. Redrawn from the deposited cif file with CCDC no. 1838533.¹

Section S2: CO₂, CH₄ and H₂ gas sorption results and literature comparison

Table S2. Summary of the CO₂, CH₄ and H₂ gas uptakes at 1 bar and calculated zero coverage isosteric heat of adsorption values for HHUD-4 and In-fum.

	HHUD-4	In-fum
CO₂		
maximum uptake at 293 K [mmol g ⁻¹]	2.74	1.76
maximum uptake at 273 K [mmol g ⁻¹]	3.77	2.91
Q _{st} ⁰ [kJ mol ⁻¹]	28.7	17.5
CH₄		
maximum uptake at 293 K [mmol g ⁻¹]	0.72	0.56
maximum uptake at 273 K [mmol g ⁻¹]	1.25	0.88
Q _{st} ⁰ [kJ mol ⁻¹]	26.2	29.8
H₂		
maximum uptake at 100 K [mmol g ⁻¹]	2.35	1.93
maximum uptake at 87 K [mmol g ⁻¹]	4.34	3.45
maximum uptake at 77 K [mmol g ⁻¹]	6.36	5.78
Q _{st} ⁰ [kJ mol ⁻¹]	11.4	8.2

Table S3. Summary of the literature reported CO₂, CH₄ and H₂ uptakes at 1 bar and heat of adsorption values for various MOFs.

MOF	CO ₂ uptake	CO ₂ Q _{st} ⁰	CH ₄ uptake	CH ₄ Q _{st} ⁰	H ₂ uptake	H ₂ Q _{st} ⁰
	at 293 K [mmol g ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	at 293 K [mmol g ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	at 77 K [mmol g ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]
Zr-HHU-1	0.9 ^[3]	60 ^[3]	–	–	4.10 ^[3]	10.3 ^[3]
Ce-HHU-1	2.5 ^[4]	47 ^[4]	–	–	–	–
Hf-HHU-1	1.6 ^[5]	39 ^[5]	–	–	–	–
NUS-36	2.1 ^[6,a]	–	–	–	–	–
MIL-53	2.11 ^[7]	25 ^[8]	0.57 ^[9]	15 ^[9,b]	1.47 ^[13]	–
CAU-10-H	2.76 ^[7]	25 ^[10,b]	1.04 ^[11]	8 ^[9,b]	6.42 ^[13]	–
Al-fum	2.52 ^[7]	–	1.14 ^[9]	15.9 ^[9]	9.01 ^[13]	–
MIL-160	4.22 ^[7]	33 ^[12]	0.84 ^[11]	18.7 ^[12]	11.91 ^[13]	–
CAU-23	3.97 ^[13]	22 ^[13]	0.89 ^[13]	14.8 ^[13]	10.25 ^[13]	4 ^[13]
SNU-15'	–	–	–	–	3.66 ^[14,c]	15.1 ^[14]
Ni(dhtp)	–	–	–	–	–	12.9 ^[15]
Zn ₃ (bdc) ₃ [Cu(pyen)] (DMF) ₅ (H ₂ O) ₅	–	–	–	–	–	12.3 ^[16]

a: measured at 273 K, visually read from graph and calculated to mmol g⁻¹ with the ideal gas equation $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$

b: visually read from graph

c: calculated with ideal gas equation from uptake in cm³ g⁻¹

Section S3: Calculations and fitting for the isosteric heat of adsorption of CO₂, CH₄ and H₂

Adsorption isotherms for CO₂, CH₄ (273 and 293 K) and H₂ (77, 87 and 100 K) of HHUD-4 and In-fum were fitted with the Freundlich-Langmuir model. Freundlich-Langmuir fits are given in Figure S8 to Figure S11 and the fitting parameters are summarized in Table S4 and Table S5.

Freundlich-Langmuir:

$$n = \frac{a \cdot b \cdot p^c}{1 + b \cdot p^c}$$

n = amount absorbed [mmol g⁻¹]

a = maximal loading [mmol g⁻¹]

b = affinity constant [bar⁻¹]

c = heterogeneity exponent

p = pressure [bar]

The isosteric heat of adsorption was then calculated with the Clausius-Clapeyron equation:

$$Q_{st} = -R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{p_2}{p_1}$$

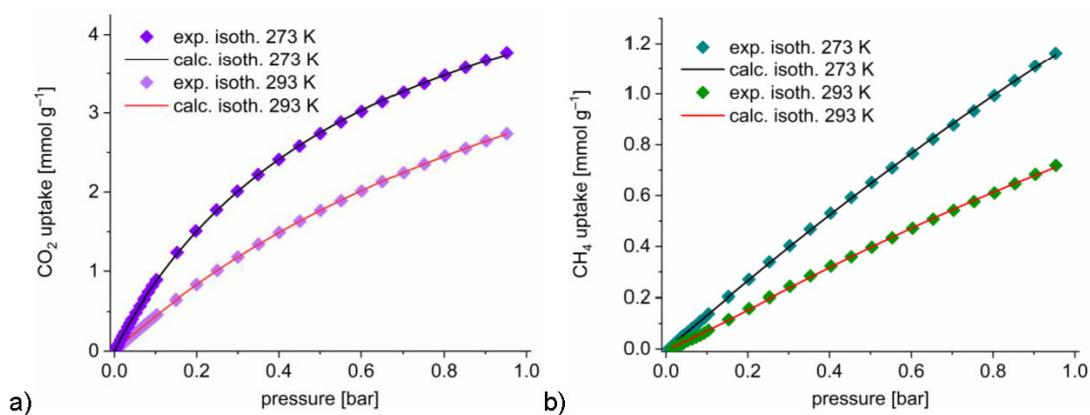


Figure S8. Experimental a) CO₂ and b) CH₄ adsorption isotherms of HHUD-4 with their corresponding Freundlich-Langmuir model fits at 273 and 293 K.

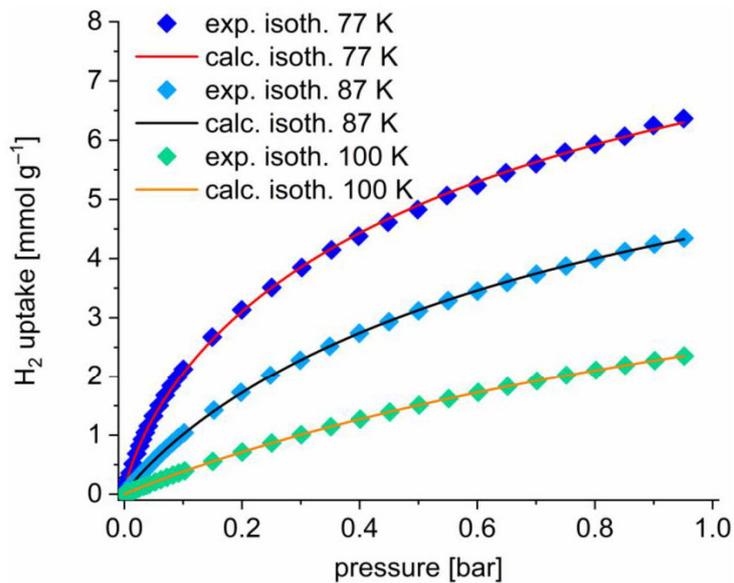


Figure S9. Experimental H₂ adsorption isotherms of HHUD-4 with their corresponding Freundlich-Langmuir model fits at 77, 87 and 100 K.

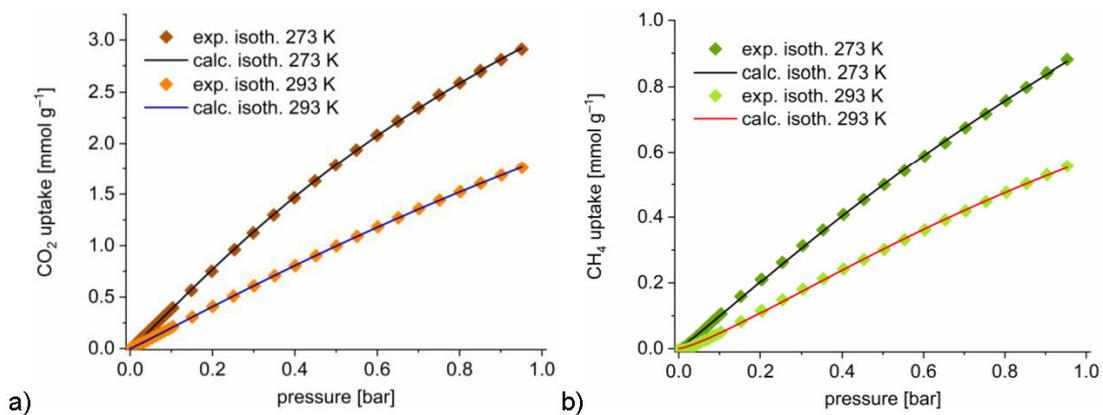


Figure S10. Experimental a) CO₂ and b) CH₄ adsorption isotherms of In-fum with their corresponding Freundlich-Langmuir model fits at 273 and 293 K.

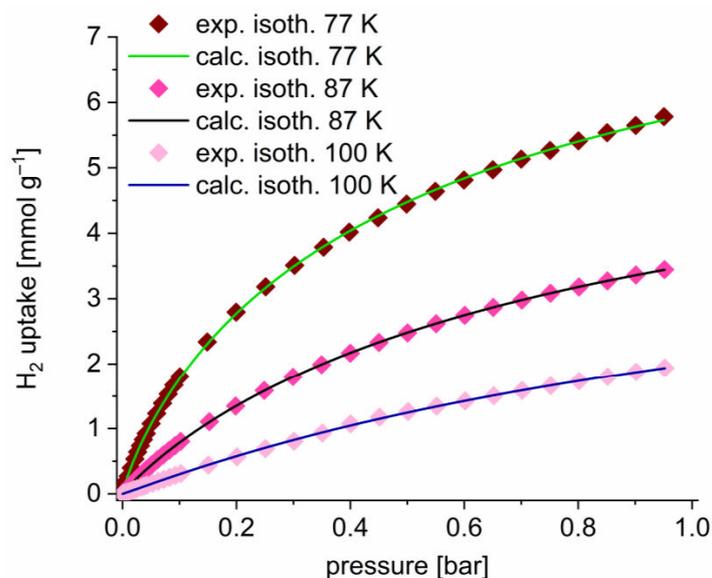


Figure S11. Experimental H₂ adsorption isotherms of In-fum with their corresponding Freundlich-Langmuir model fits at 77, 87 and 100 K.

Table S4. Freundlich-Langmuir fitting parameters for CO₂, CH₄ and H₂ adsorption isotherms for HHUD-4.

Gas	CO ₂		CH ₄		H ₂		
Temperature [K]	273	293	273	293	77	87	100
maximal loading, <i>a</i> [mmol g ⁻¹]*	6.3637	6.8862	6.5495	2.4905	11.4427	8.2774	6.5725
affinity constant, <i>b</i> [bar ⁻¹]	1.4995	0.6913	0.2254	0.4223	1.2724	1.1462	0.5855
heterogeneity exponent, <i>c</i>	0.9803	1.0051	1.0418	1.1616	0.7639	0.9154	0.9766
Correlation coefficient R ²	0.99994	0.99998	0.99988	0.99973	0.99959	0.99994	0.99999
Heat of adsorption [kJ mol ⁻¹]	28.7		26.2		11.4		

*amount adsorbed at saturation, that is maximal loading for the asymptotic curvature of the adsorption isotherm

Table S5. Freundlich-Langmuir fitting parameters for CO₂, CH₄ and H₂ adsorption isotherms for In-fum.

Gas	CO ₂		CH ₄		H ₂		
Temperature [K]	273	293	273	293	77	87	100
maximal loading, <i>a</i> [mmol g ⁻¹]*	7.7913	8.5030	3.4056	1.5839	9.2512	6.4966	4.6511
affinity constant, <i>b</i> [bar ⁻¹]	0.6337	0.2760	0.3642	0.5684	1.6997	1.1804	0.7492
heterogeneity exponent, <i>c</i>	1.0906	1.0579	1.0873	1.2708	0.8568	0.9337	1.0345
Correlation coefficient R ²	0.99997	0.99998	0.99968	0.99919	0.99989	0.99999	0.99984
Heat of adsorption [kJ mol ⁻¹]	17.5		29.8		8.2		

*amount adsorbed at saturation, that is maximal loading for the asymptotic curvature of the adsorption isotherm

Section S4: Fitting and IAST calculations for CO₂/CH₄ mixtures

The adsorption isotherms for CO₂ and CH₄ were fitted with the 3PSim software.¹⁷ 3PSim is a tool to interpret and evaluate experimental adsorption data with several adsorption isotherm models, including Henry, Toth, Freundlich, LAI, SIPS, Dual-site Langmuir and DS Langmuir SIPS. The best fitting model for the CO₂ and CH₄ adsorption isotherms was the Toth model (a calculation of IAST with a Freundlich-Langmuir fit is not possible with the 3PSim software).

Toth:

$$q = q_{max} \frac{k \cdot p}{[1 + (k \cdot p)^t]^{\frac{1}{t}}}$$

q = amount absorbed [mmol g⁻¹]

q_{max} = maximal loading [mmol g⁻¹]

k = Toth constant/ affinity constant [bar⁻¹]

t = heterogeneity exponent

p = pressure [bar]

The IAST (ideal adsorbed solution theory) selectivity calculation was done with the "IAST with Toth" isotherm model with two components. The parameters (of both gases at a single temperature) obtained from the Toth fit (Table S6 and Table S7) were used as input, the molar fraction was set to 0.5 and the total pressure was set to 1 bar. From the resulting adsorbed fractions of CO₂ (x_1) and CH₄ (x_2) the selectivity was calculated with the following formula:

$$S = \frac{x_1/x_2}{y_1/y_2}$$

y_1 and y_2 are the mole fractions of CO₂ and CH₄, respectively.

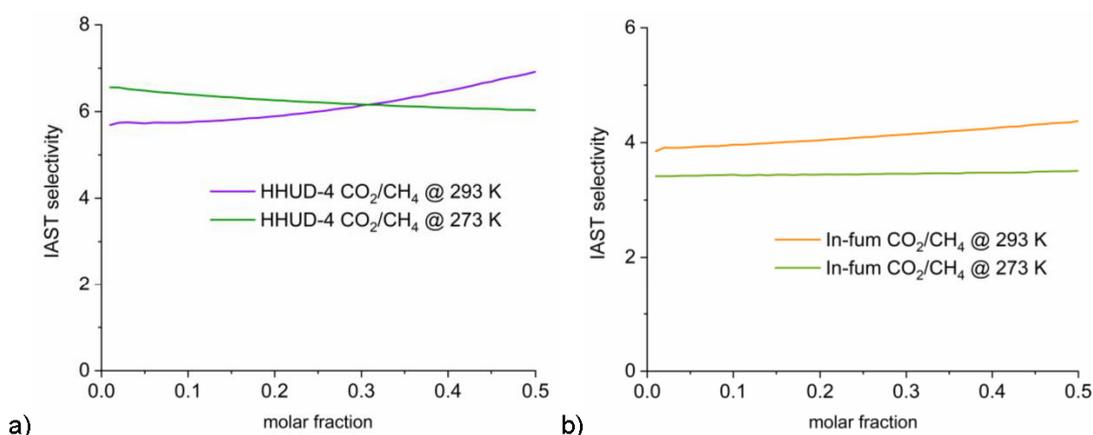


Figure S12. Plots of IAST selectivity of a) HHUD-4 and b) In-fum for CO₂/CH₄ mixtures at 273 and 293 K.

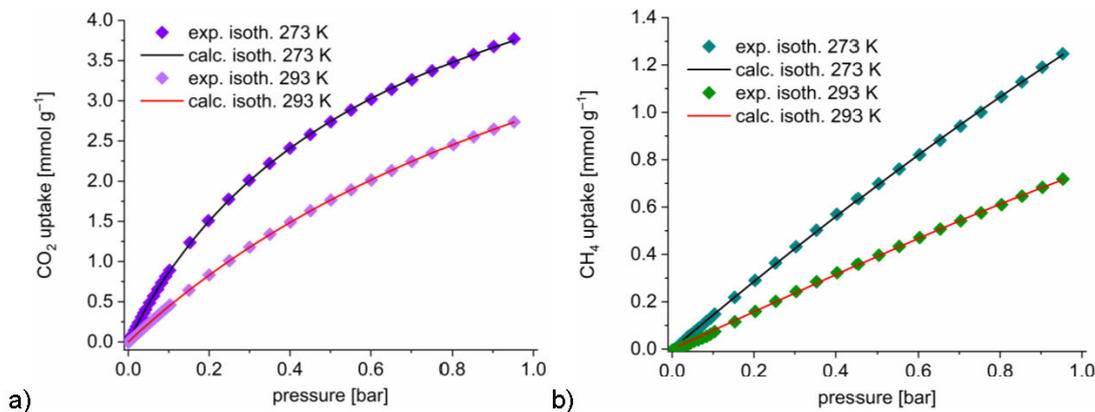


Figure S13. Experimental a) CO₂ and b) CH₄ adsorption isotherms of HHUD-4 with their corresponding Toth model fits at 273 and 293 K.

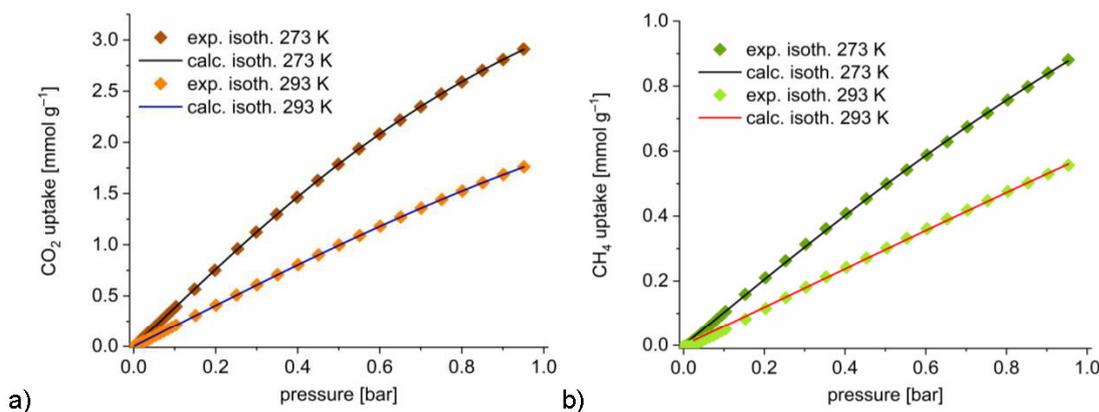


Figure S14. Experimental a) CO₂ and b) CH₄ adsorption isotherms of In-fum with their corresponding Toth model fits at 273 and 293 K.

Table S6. Toth fitting parameters for CO₂ and CH₄ adsorption isotherms for HHUD-4.

Gas	CO ₂		CH ₄	
	273	293	273	293
Temperature [K]	273	293	273	293
maximal loading, q_{max} [mmol g ⁻¹]*	6.731296	6.977597	5.499398	1.309495
affinity constant, k [bar ⁻¹]	1.551246	0.675349	0.263016	0.602038
heterogeneity exponent, t	0.9086	1.0021	1.3643	3.1753
Correlation coefficient R ²	0.999954	0.999983	0.999834	0.999092

*amount adsorbed at saturation, that is maximal loading for the asymptotic curvature of the adsorption isotherm

Table S7. Toth fitting parameters for CO₂ and CH₄ adsorption isotherms for In-fum.

Gas	CO ₂		CH ₄	
	273	293	273	293
Temperature [K]	273	293	273	293
maximal loading, q_{\max} [mmol g ⁻¹]*	4.722194	3.519293	2.388246	1.633522
affinity constant, k [bar ⁻¹]	0.815456	0.578060	0.432077	0.363842
heterogeneity exponent, t	2.0282	2.3315	1.7211	3.1443
Correlation coefficient R ²	0.999987	0.999975	0.999630	0.997794

*amount adsorbed at saturation, that is maximal loading for the asymptotic curvature of the adsorption isotherm

Table S8. Calculated IAST-selectivities for CO₂ and CH₄ mixtures at 273 and 293 K for HHUD-4 and In-fum at selected molar fractions.

MOF	Gases (X_1 and X_2) at T	IAST selectivity at molar fraction (rounded to the next integer value)	
		0.01	0.5
HHUD-4	CO ₂ and CH ₄ at 273 K	7	6
	CO ₂ and CH ₄ at 293 K	6	7
In-Fum	CO ₂ and CH ₄ at 273 K	3	4
	CO ₂ and CH ₄ at 293 K	4	4

Section S5: Vapor sorption experiments

Table S9. Benzene, cyclohexane and n-hexane uptake for HHUD-4 and In-fum at specific p/p_0 values.

p/p_0	HHUD-4	In-fum
benzene uptake [mg g^{-1}] (% of maximum uptake)		
0.02	98 (36 %)	78 (28 %)
0.05	165 (61 %)	114 (41 %)
0.08	182 (68 %)	134 (48 %)
0.1	190 (71 %)	147 (53 %)
0.3	219 (81 %)	194 (70 %)
0.9	269	278
cyclohexane uptake [mg g^{-1}] (% of maximum uptake)		
0.02	41 (35 %)	34 (38 %)
0.05	82 (71 %)	40 (45 %)
0.08	87 (75 %)	43 (48 %)
0.1	89 (77 %)	46 (52 %)
0.3	98 (84 %)	57 (64 %)
0.9	116	89
n-hexane uptake [mg g^{-1}] (% of maximum uptake)		
0.02	71 (35 %)	150 (61 %)
0.05	118 (58 %)	160 (65 %)
0.08	126 (61 %)	165 (67 %)
0.1	129 (63 %)	169 (69 %)
0.3	149 (73 %)	189 (77 %)
0.9	205	245

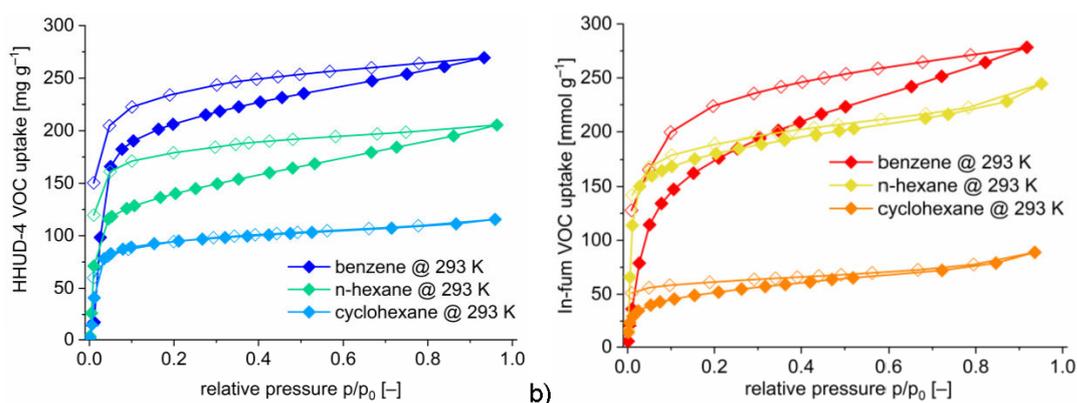


Figure S15. Benzene, cyclohexane and n-hexane vapor sorption isotherms at 293 K for a) HHUD-4 and b) In-fum [filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption].

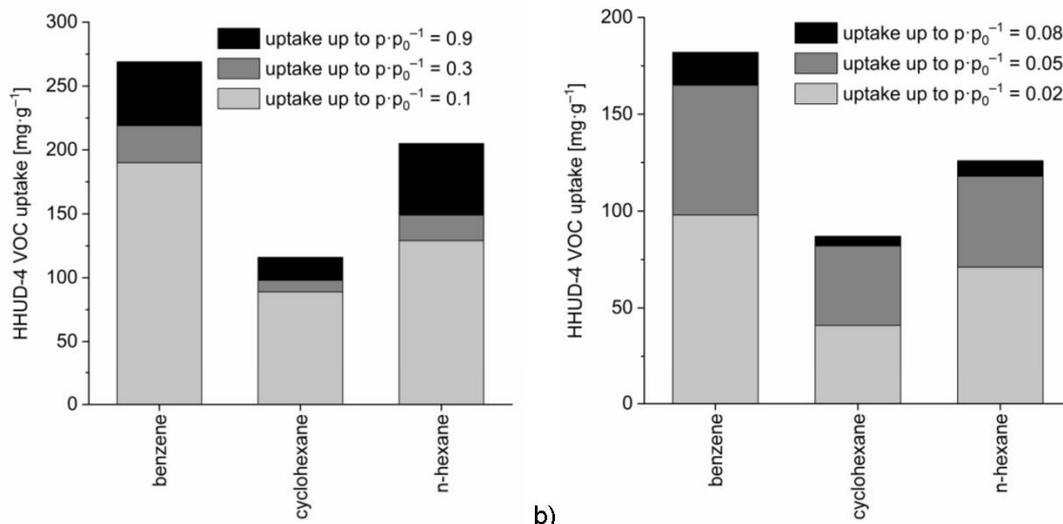


Figure S16. Benzene, cyclohexane and n-hexane uptake capacity at 293 K of HHUD-4 at different relative pressures a) $p/p_0 = 0.1, 0.3$ and 0.9 and b) $p/p_0 = 0.02, 0.05$ and 0.08 (specific values in Table S9).

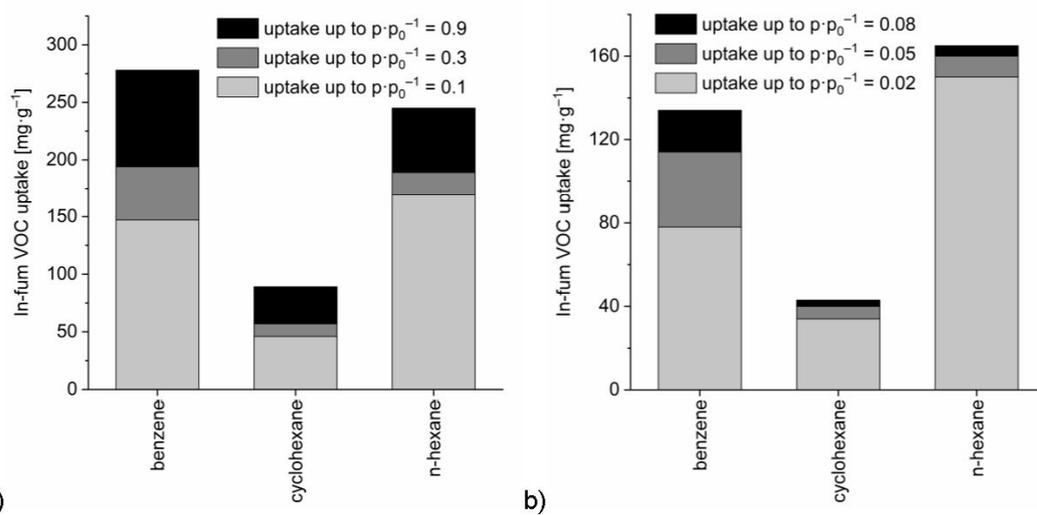


Figure S17. Benzene, cyclohexane and n-hexane uptake capacity at 293 K of In-fum at different relative pressures a) $p/p_0 = 0.1, 0.3$ and 0.9 and b) $p/p_0 = 0.02, 0.05$ and 0.08 (specific values in Table S9).

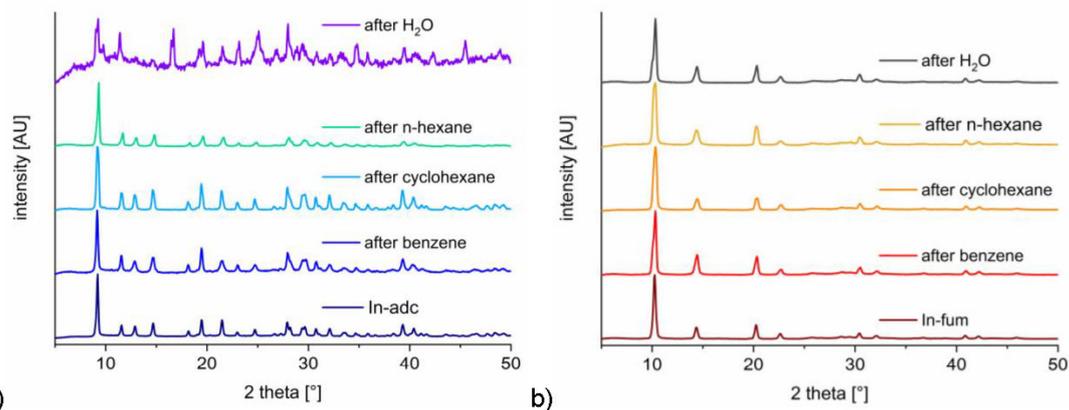


Figure S18. PXRD diffraction patterns of a) HHUD-4 and b) In-fum before and after vapor sorption experiments with benzene, cyclohexane, n-hexane and water.

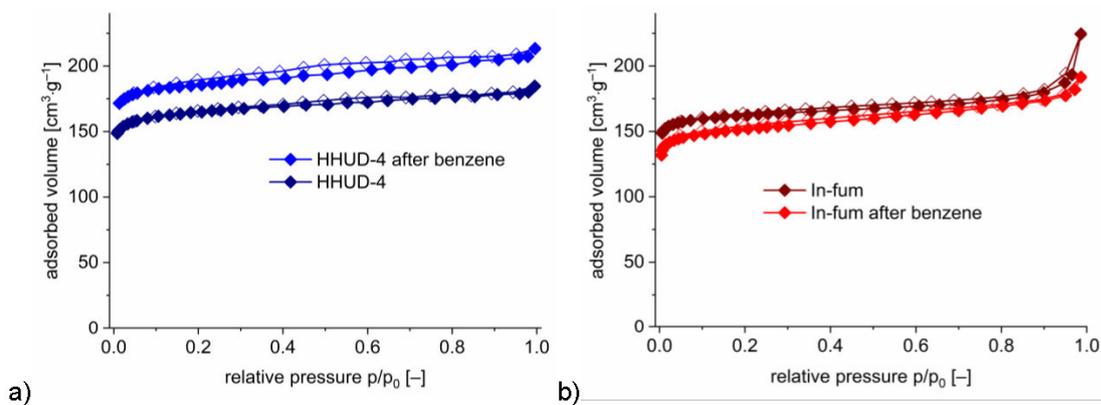


Figure S19. Volumetric nitrogen sorption measurements at 77 K of a) HHUD-4 and b) In-fum before and after benzene vapor sorption experiment (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

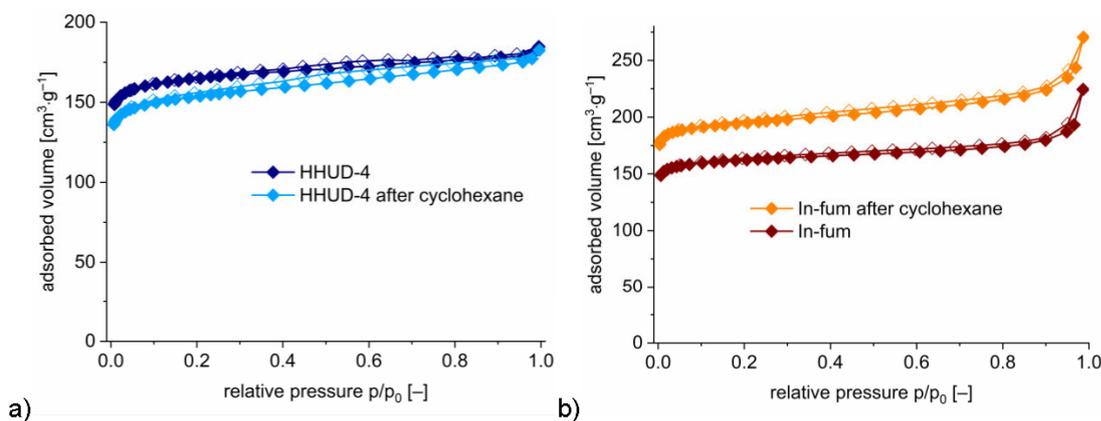


Figure S20. Volumetric nitrogen sorption measurements at 77 K of a) HHUD-4 and b) In-fum before and after cyclohexane vapor sorption experiment (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

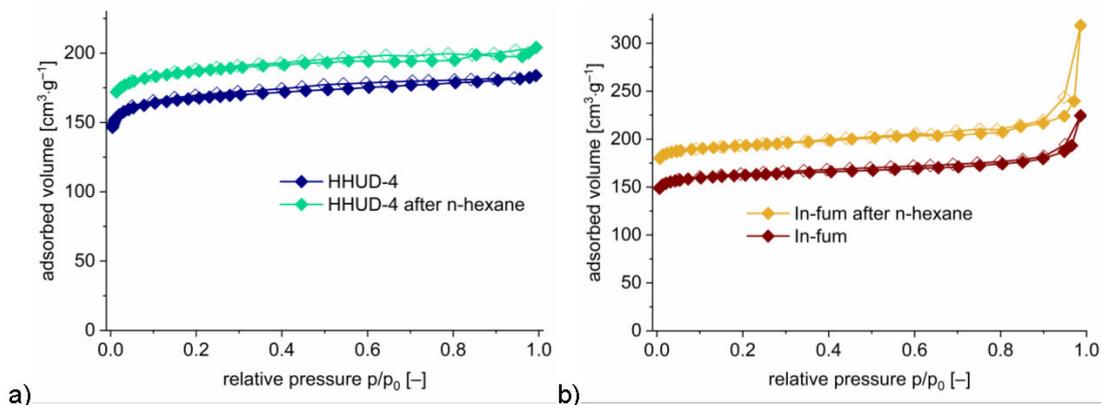


Figure S21. Volumetric nitrogen sorption measurements at 77 K of a) HHUD-4 and b) In-fum before and after n-hexane vapor sorption experiment (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

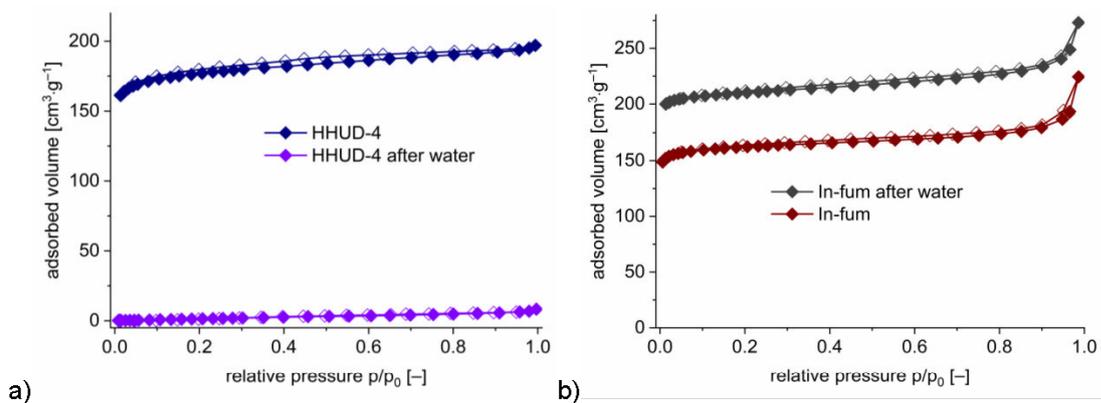


Figure S22. Volumetric nitrogen sorption measurements at 77 K of a) HHUD-4 and b) In-fum before and after water vapor sorption experiment (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

Table S10. BET surface areas and pore volume of HHUD-4 and In-fum samples after vapor sorption experiments.

sample	BET surface area [m ² g ⁻¹]	pore volume at p/p ₀ = 0.95 [cm ³ g ⁻¹]
HHUD-4 before VOC sorption	661	0.277
HHUD-4 after benzene	746	0.319
HHUD-4 after cyclohexane	613	0.271
HHUD-4 after n-hexane	745	0.305
HHUD-4 after water	~ 0	~ 0
In-fum before VOC sorption	661	0.289
In-fum after benzene	609	0.274
In-fum after cyclohexane	792	0.346
In-fum after n-hexane	791	0.346*
In-fum after water	867	0.371

*p/p₀ = 0.90, due to an increase in uptake (overlap with a type II isotherm at higher pressures)

Section S6: Fitting and IAST calculations for the vapor sorption experiments

Similar to the procedure in Section S4: Fitting and IAST calculations for CO₂/CH₄ mixtures, the adsorption isotherms for benzene, cyclohexane and n-hexane at 293 K were fitted with the 3PSim software.¹⁷ For a better comparability all isotherms were fitted with the dual-site Langmuir Sips (DSLAI Sips) model. The pressure range above 0.09 bar for the cyclohexane adsorption isotherms of both HHUD-4 and In-fum were excluded from fitting to reduce the fitting error and obtain more accurate selectivities.

DSLAI Sips:

$$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{K_1 \cdot p}{1 + K_1 \cdot p} + \frac{(K_2 \cdot p)^t}{(1 + K_2 \cdot p)^t} \right)$$

q_{eq} = amount adsorbed [mmol g⁻¹]

q_{max} = maximal loading [mmol g⁻¹]

K_1 and K_2 = affinity constant for adsorption [bar⁻¹]

p = pressure [bar]

t = heterogeneity exponent

The IAST (ideal adsorbed solution theory) selectivity calculation were done with the "IAST with DSLAI Sips" isotherm model with two components. The selectivities were calculated over a pressure range of the fitted isotherms from 0 to 0.09 bar with a constant vapor composition of 50:50 of both VOCs with the following formula:

$$S = \frac{x_1/x_2}{y_1/y_2}$$

where y_1 and y_2 are the molar fractions of the VOC and x_1 and x_2 are represents the adsorbed vapor amount.

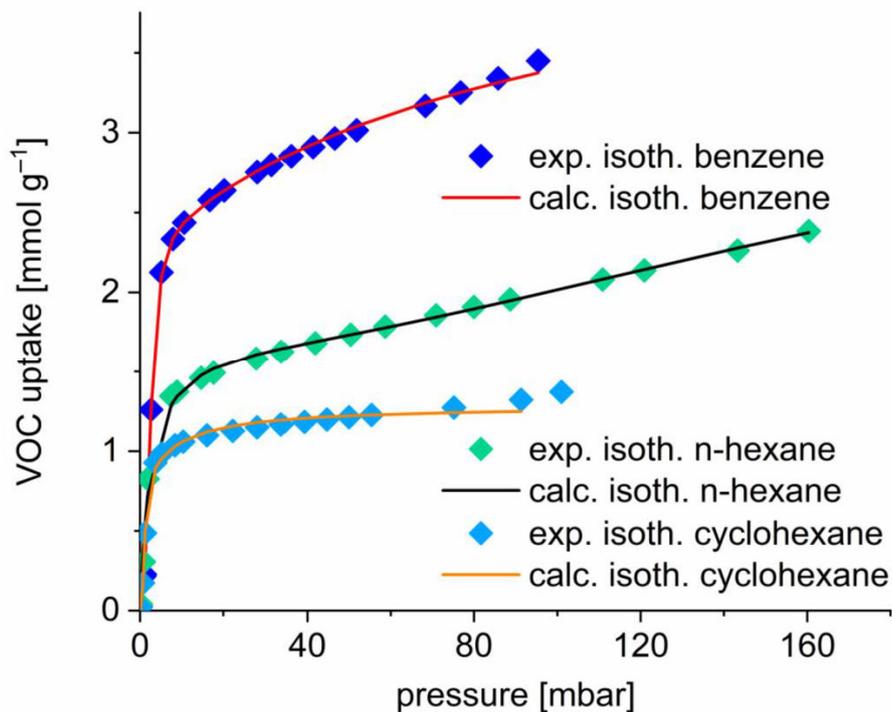


Figure S23. Experimental benzene, cyclohexane and n-hexane adsorption isotherms of HHUD-4 at 293 K with their corresponding DSLAISips model fits.

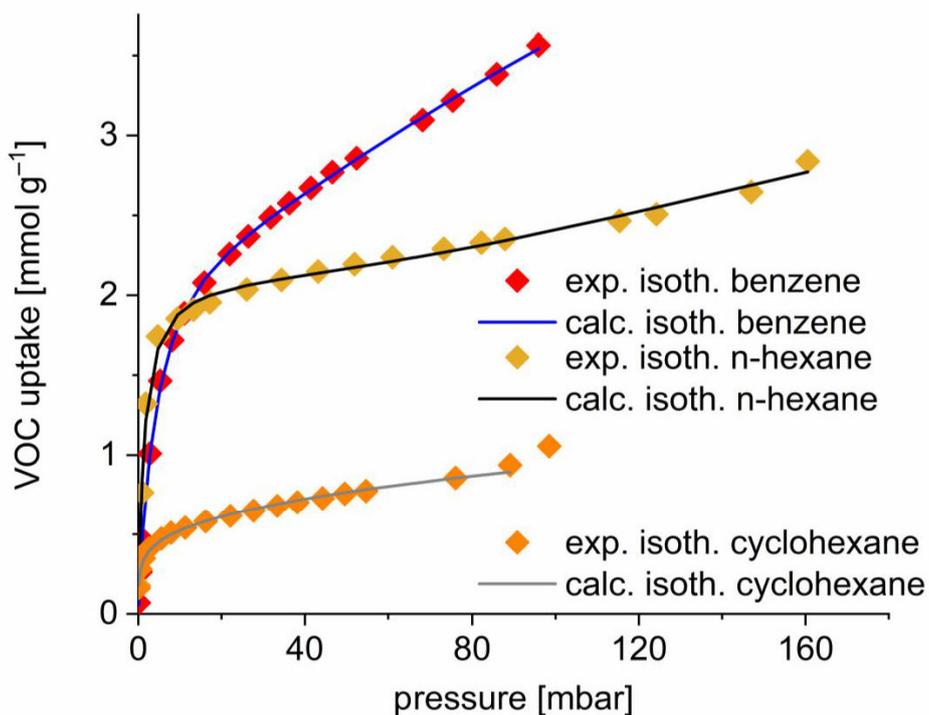


Figure S24. Experimental benzene, cyclohexane and n-hexane adsorption isotherms of In-fum at 293 K with their corresponding DSLAISips model fits.

Table S11. DSLAISips fitting parameters for benzene, cyclohexane and n-hexane adsorption isotherms for HHUD-4.

Vapor	benzene	cyclohexane	n-hexane
maximal loading, q_{max} [mmol g ⁻¹]	2.255265	0.642721	1.724326
affinity constant, K_1 [bar ⁻¹]	10.317593	180.740683	394.354743
affinity constant, K_2 [bar ⁻¹]	396.315605	910.177530	5.066080
heterogeneity exponent, t	2.831478	3.891550	2.094568
Correlation coefficient R ²	0.999432	0.994705	0.992522

Table S12. DSLAISips fitting parameters for benzene, cyclohexane and n-hexane adsorption isotherms for In-fum.

Vapor	benzene	cyclohexane	n-hexane
maximal loading, q_{max} [mmol g ⁻¹]	2.649726	0.829770	2.151630
affinity constant, K_1 [bar ⁻¹]	217.494087	5.493819	722.691922
affinity constant, K_2 [bar ⁻¹]	8.201325	252.500453	4.165343
heterogeneity exponent, t	1.995158	0.348853	2.142852
Correlation coefficient R ²	0.999661	0.994578	0.993071

Table S13. Calculated IAST-selectivities for different VOC-mixtures for HHUD-4 and In-fum at selected pressures.

MOF	VOC (X ₁ and X ₂)	IAST Selectivity for X ₁ /X ₂ (rounded to the next integer value)		
		10 mbar	50 mbar	90 mbar
HHUD-4	benzene and cyclohexane	2	9	17
	benzene and n-hexane	1	3	3
	n-hexane and cyclohexane	2	3	3
In-Fum	benzene and cyclohexane	3	14	23
	benzene and n-hexane	2	2	1
	n-hexane and cyclohexane	13	37	46

Section S7: Theoretical calculations with the HHUD-4 crystal structure data

Table S14. Theoretical surface area and pore volume of HHUD-4.

Mercury 'void' calculation²	
Probe radius 1.2 Å, grid spacing 0.7 Å Void volume [Å ³] (% of unit cell) specific [cm ³ g ⁻¹]	773 (63) 0.48
Probe radius 0.7 Å, grid spacing 0.7 Å Void volume [Å ³] (% of unit cell) specific [cm ³ g ⁻¹]	790 (64) 0.49
Platon 'Calc Void'^{18,19}	
Total potential solvent area [Å ³] (% of unit cell) specific [cm ³ g ⁻¹]	738 (60) 0.46
CrystalExplorer 'Crystal voids' calculation^{20,21}	
Surface area S _{unit cell} (isovalue 0.002) [Å ²] specific [m ² g ⁻¹]	362 2235
Surface area S _{unit cell} (isovalue 0.003) [Å ²] specific [m ² g ⁻¹]	364 2247
Pore volume (isovalue 0.002) [Å ³] specific [cm ³ g ⁻¹]	716 0.44
Pore volume (isovalue 0.003) [Å ³] specific [cm ³ g ⁻¹]	761 0.47

Theoretical specific surface areas are calculated according to $(S_{\text{Unit Cell}} \cdot N_A)/(Z \cdot M)$ and theoretical specific pore volumes are calculated according to $(\text{Void Volume} \cdot N_A)/(Z \cdot M)$ or $(\text{Solvent Accessible Volume} \cdot N_A)/(Z \cdot M)$;

$Z = 4$ (number of asymmetric formula units), $N_A = \text{Avogadro's constant: } 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $M = 243.87 \text{ g mol}^{-1}$ (molecular weight of the asymmetric formula unit).

Topology analysis for HHUD-4 with ToposPro and the Topcryst database^{22,23,24,25}

#####

1:C4 H In O5 + solvent/intercluster bonds for rings>6

#####

Topology for Bk1

Atom Bk1 links by bridge ligands and has

Common vertex with	R(A-A)					
Bk 1	1.5000	0.5000	0.3750	(1 0 0)	9.802A	1
Bk 1	0.5000	-0.5000	0.3750	(0-1 0)	9.802A	1

S20

Bk 1 -0.5000 0.5000 0.3750 (-1 0 0) 9.802A 1
Bk 1 0.5000 1.5000 0.3750 (0 1 0) 9.802A 1

Structural group analysis

Structural group No 1

Structure consists of plane layers (0 0 1) with Bk
Num. groups=4; Thickness=4.00; Distances to Neighbors=3.203; 3.203

Coordination sequences

Bk1: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Num 4 8 12 16 20 24 28 32 36 40
Cum 5 13 25 41 61 85 113 145 181 221

TD10=221

Vertex symbols for selected sublattice

Bk1 Point symbol:{4⁴.6²}
Extended point symbol:[4.4.4.4.6(2).6(2)]

Point symbol for net: {4⁴.6²}

4-c net; uninodal net

You have to increase Max.Ring value to compute plane net VS correctly!

Topological type: sqI (topos&RCSR.ttd) {4⁴.6²} - VS [4.4.4.4.*.*] (17828 types in 4 databases)

Elapsed time: 3.80 sec.

Section S8: HHUD-4 crystal data

Refinement

The hydrogen atoms for OH were positioned geometrically (O—H = 0.98 Å) and refined using a riding model (AFIX 148) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2012); program(s) used to solve structure: *SHELXT-2015* (Sheldrick 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL2017/1* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *DIAMOND* 4.3.1 (Brandenburg, 1999); software used to prepare material for publication: *SHELXL2017/1* (Sheldrick, 2015b).

References

Bruker AXS. (2012). *APEX2, SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS*. University of Göttingen, Germany. Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* 64, 112–122. Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst. A* 71, 3–8. Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst. C* 71, 3–8.

S8.1 Crystal 1 (*In-adc_P4122*)

Crystal data

$\text{C}_4\text{HInO}_5 \cdot \text{solvent}$	$D_x = 1.316 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 243.87$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Tetragonal, $P4_122$	Cell parameters from 6739 reflections
$a = 9.8021 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}26.4^\circ$
$c = 12.812 (1) \text{ \AA}$	$\mu = 1.90 \text{ mm}^{-1}$
$V = 1231.0 (2) \text{ \AA}^3$	$T = 140 \text{ K}$
$Z = 4$	Octahedral, clear colourless
$F(000) = 456$	$0.31 \times 0.18 \times 0.17 \text{ mm}$

Data collection

Bruker Kappa APEX-II CCD area detector diffractometer	1284 independent reflections
Radiation source: microfocus sealed tube	1266 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Multilayer mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.023$
ω scans, ϕ scans	$\theta_{\text{max}} = 26.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan (<i>SADABS</i> ; Sheldrick, 1996)	$h = -12 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.882$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -12 \rightarrow 12$
8314 measured reflections	$l = -16 \rightarrow 12$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.009$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.025$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0096P)^2 + 0.2009P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.13$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
1284 reflections	$\Delta_{\max} = 0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
47 parameters	$\Delta_{\min} = -0.30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Absolute structure: Flack x determined using 476 quotients $[(+)-(-)]/[(+)+(-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure parameter: -0.017 (17)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for crystal 1 (In-adc_P4,22)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
In1	0.500000	0.61899 (2)	0.500000	0.01067 (6)
O1	0.48535 (15)	0.48535 (15)	0.375000	0.0160 (4)
H1	0.416816	0.416815	0.375001	0.019*
C1	0.5564 (2)	0.8056 (2)	0.31063 (15)	0.0187 (4)
O2	0.48882 (19)	0.78840 (13)	0.39190 (10)	0.0226 (3)
C2	0.5553 (2)	0.9440 (2)	0.26710 (16)	0.0241 (4)
O3	0.62843 (14)	0.72099 (12)	0.26194 (10)	0.0202 (3)

Atomic displacement parameters (\AA^2) for crystal 1 (In-adc_P4,22)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
In1	0.01167 (9)	0.01214 (9)	0.00819 (8)	0.000	0.00052 (7)	0.000
O1	0.0184 (6)	0.0184 (6)	0.0114 (7)	-0.0076 (10)	0.0037 (5)	-0.0037 (5)
C1	0.0247 (10)	0.0153 (9)	0.0162 (9)	-0.0003 (8)	-0.0028 (8)	0.0025 (8)
O2	0.0327 (8)	0.0173 (6)	0.0180 (6)	0.0045 (7)	0.0035 (7)	0.0043 (5)
C2	0.0363 (11)	0.0173 (8)	0.0186 (10)	0.0004 (8)	0.0040 (9)	0.0010 (8)
O3	0.0275 (7)	0.0122 (6)	0.0208 (6)	-0.0030 (5)	0.0026 (7)	0.0002 (6)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for crystal 1 (In-adc_P4,22)

In1—O1	2.0740 (10)	O1—H1	0.9500
In1—O1 ⁱ	2.0740 (10)	C1—O2	1.245 (2)
In1—O2	2.1651 (12)	C1—O3	1.256 (2)
In1—O2 ⁱⁱ	2.1651 (12)	C1—C2	1.466 (3)
In1—O3 ⁱⁱⁱ	2.1735 (12)	C2—C2 ^{iv}	1.183 (4)

In1—O3 ⁱ	2.1735 (12)		
O1—In1—O1 ⁱ	101.66 (6)	O2—In1—O3 ⁱ	87.82 (6)
O1—In1—O2	89.25 (5)	O2 ⁱⁱ —In1—O3 ⁱ	88.44 (6)
O1 ⁱ —In1—O2	169.08 (4)	O3 ⁱⁱⁱ —In1—O3 ⁱ	175.12 (7)
O1—In1—O2 ⁱⁱ	169.08 (4)	In1 ^v —O1—In1	120.58 (10)
O1 ⁱ —In1—O2 ⁱⁱ	89.25 (5)	In1 ^v —O1—H1	119.7
O2—In1—O2 ⁱⁱ	79.84 (7)	In1—O1—H1	119.7
O1—In1—O3 ⁱⁱⁱ	92.38 (5)	O2—C1—O3	128.67 (18)
O1 ⁱ —In1—O3 ⁱⁱⁱ	90.70 (5)	O2—C1—C2	116.09 (18)
O2—In1—O3 ⁱⁱⁱ	88.44 (6)	O3—C1—C2	115.21 (17)
O2 ⁱⁱ —In1—O3 ⁱⁱⁱ	87.82 (6)	C1—O2—In1	127.73 (13)
O1—In1—O3 ⁱ	90.70 (5)	C2 ^{iv} —C2—C1	179.3 (3)
O1 ⁱ —In1—O3 ⁱ	92.38 (5)	C1—O3—In1 ^v	132.03 (13)

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

S8.2 Crystal 2 (*In-adc_P4₃22*)

Crystal data

C ₄ HInO ₅	$D_x = 1.318 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 243.87$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Tetragonal, $P4_322$	Cell parameters from 6150 reflections
$a = 9.8015 (9) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}30.6^\circ$
$c = 12.7970 (14) \text{ \AA}$	$\mu = 1.90 \text{ mm}^{-1}$
$V = 1229.4 (3) \text{ \AA}^3$	$T = 140 \text{ K}$
$Z = 4$	Octahedral, clear colourless
$F(000) = 456$	$0.24 \times 0.22 \times 0.20 \text{ mm}$

Data collection

Bruker Kappa APEX-II CCD area detector diffractometer	1889 independent reflections
Radiation source: microfocus sealed tube	1843 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Multilayer mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.018$
ω scans, ϕ scans	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)	$h = -1111$
$T_{\text{min}} = 0.578$, $T_{\text{max}} = 0.685$	$k = -1114$
7274 measured reflections	$l = -1718$

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.013$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0169P)^2 + 0.2125P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.034$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$S = 1.08$	$\Delta_{\max} = 0.90 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1889 reflections	$\Delta_{\min} = -0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
47 parameters	Absolute structure: Flack x determined using 718 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
0 restraints	Absolute structure parameter: -0.009 (15)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for crystal 2 (In-adc_P4₃22)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
In1	0.500000	0.38083 (2)	0.500000	0.01173 (5)
O1	0.48519 (14)	0.51481 (14)	0.375000	0.0171 (4)
H1	0.416656	0.583345	0.375000	0.020*
C1	0.5569 (2)	0.1942 (2)	0.31003 (14)	0.0197 (4)
O3	0.62898 (14)	0.27889 (13)	0.26160 (10)	0.0211 (3)
O2	0.48841 (19)	0.21166 (13)	0.39147 (10)	0.0238 (3)
C2	0.5559 (2)	0.0557 (2)	0.26727 (14)	0.0247 (4)

Atomic displacement parameters (\AA^2) for crystal 2 (In-adc_P4₃22)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
In1	0.01293 (8)	0.01347 (8)	0.00880 (7)	0.000	0.00052 (6)	0.000
O1	0.0196 (6)	0.0196 (6)	0.0121 (6)	0.0071 (8)	0.0034 (5)	0.0034 (5)
C1	0.0259 (10)	0.0160 (9)	0.0173 (8)	0.0009 (7)	-0.0042 (7)	-0.0017 (6)
O3	0.0277 (7)	0.0138 (6)	0.0217 (6)	0.0026 (5)	0.0023 (6)	-0.0003 (5)
O2	0.0330 (8)	0.0182 (6)	0.0202 (6)	-0.0050 (6)	0.0045 (6)	-0.0053 (5)
C2	0.0381 (12)	0.0173 (9)	0.0187 (9)	-0.0005 (7)	0.0023 (7)	-0.0016 (7)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for crystal 2 (In-adc_P4₃22)

In1—O1 ⁱ	2.0747 (10)	O1—H1	0.9500
In1—O1	2.0747 (10)	C1—O2	1.252 (2)
In1—O2	2.1659 (13)	C1—O3	1.254 (2)
In1—O2 ⁱⁱ	2.1660 (13)	C1—C2	1.464 (3)
In1—O3 ⁱ	2.1745 (13)	C2—C2 ^{iv}	1.178 (4)
In1—O3 ⁱⁱⁱ	2.1745 (13)		

O1 ⁱ —In1—O1	101.46 (6)	O2—In1—O3 ⁱⁱⁱ	88.55 (6)
O1 ⁱ —In1—O2	169.31 (4)	O2 ⁱⁱ —In1—O3 ⁱⁱⁱ	87.57 (6)
O1—In1—O2	89.23 (5)	O3 ⁱ —In1—O3 ⁱⁱⁱ	174.93 (7)
O1 ⁱ —In1—O2 ⁱⁱ	89.23 (5)	In1 ^v —O1—In1	120.39 (10)
O1—In1—O2 ⁱⁱ	169.31 (4)	In1 ^v —O1—H1	119.8
O2—In1—O2 ⁱⁱ	80.09 (7)	In1—O1—H1	119.8
O1 ⁱ —In1—O3 ⁱ	92.58 (5)	O2—C1—O3	128.58 (18)
O1—In1—O3 ⁱ	90.62 (5)	O2—C1—C2	115.73 (18)
O2—In1—O3 ⁱ	87.57 (6)	O3—C1—C2	115.67 (17)
O2 ⁱⁱ —In1—O3 ⁱ	88.55 (6)	C1—O3—In1 ^v	131.96 (13)
O1 ⁱ —In1—O3 ⁱⁱⁱ	90.62 (5)	C1—O2—In1	127.61 (13)
O1—In1—O3 ⁱⁱⁱ	92.58 (5)	C2 ^{iv} —C2—C1	179.58 (15)

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

Section S9: References

- 1 Y. Zhang, B. E. G. Lucier, S. M. McKenzie, M. Arhangelskis, A. J. Morris, T. Frišćić, J. W. Reid, V. V. Terskikh, M. Chen and Y. Huang, *ACS Appl Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 28582.
- 2 C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2020, **53**, 226.
- 3 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpınar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Chemistry*, 2018, **24**, 14048.
- 4 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, J. Liang and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15849.
- 5 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 10965.
- 6 Y. Wang, S. Yuan, Z. Hu, T. Kundu, J. Zhang, S. B. Peh, Y. Cheng, J. Dong, D. Yuan, H.-C. Zhou and D. Zhao, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 7118.
- 7 P. Brandt, S.-H. Xing, J. Liang, G. Kurt, A. Nuhnen, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl Mater Interfaces* 2021, **13**, 29137–29149.
- 8 B. C. Camacho, R. P. Ribeiro, I. A. Esteves and J. P. Mota, *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **141**, 150.
- 9 Z. Huang, P. Hu, J. Liu, F. Shen, Y. Zhang, K. Chai, Y. Ying, C. Kang, Z. Zhang and H. Ji, *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **286**, 120446.
- 10 J. Pei, H.-M. Wen, X.-W. Gu, Q.-L. Qian, Y. Yang, Y. Cui, B. Li, B. Chen and G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 25068.
- 11 D. Shade, B. Marszalek and K. S. Walton, *Adsorption*, 2021, **27**, 227.
- 12 D. Damasceno Borges, P. Normand, A. Permiakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvao, C. Serre, G. de Weireld and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26822.
- 13 C. Jansen, N. Tannert, D. Lenzen, M. Bengsch, S. Millan, A. Goldman, D. N. Jordan, L. Sondermann, N. Stock and C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2022, **648**, e202200170.
- 14 Y. E. Cheon and M. P. Suh, *Chem. Commun.*, 2009, 2296.
- 15 W. Zhou, H. Wu and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15268.
- 16 B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher and K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6411.
- 17 3P INSTRUMENTS, 3P sim, Version 1.1.0.7, Simulation and Evaluation Tool for mixSorb, 3P INSTRUMENTS 2018.
- 18 Spek, A.L. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool (Utrecht University, Utrecht, The Netherlands) 2008; Farrugia, L.J. Windows implementation, Version 270519 (University of Glasgow, Scotland) 2019.
- 19 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148.
- 20 M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 1804.
- 21 J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr. B*, 2004, **60**, 627.
- 22 E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko and V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 2604.
- 23 V. A. Blatov and D. M. Proserpio, *Acta Crystallogr. A Found Crystallogr.*, 2009, **65**, 202.
- 24 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576.
- 25 E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3947.

3.2 Synthesis of a Chiral 3,6T22-Zn-MOF with a T-Shaped Bifunctional Pyrazole-Isophthalate Ligand Following the Principles of the Supramolecular Building Layer Approach

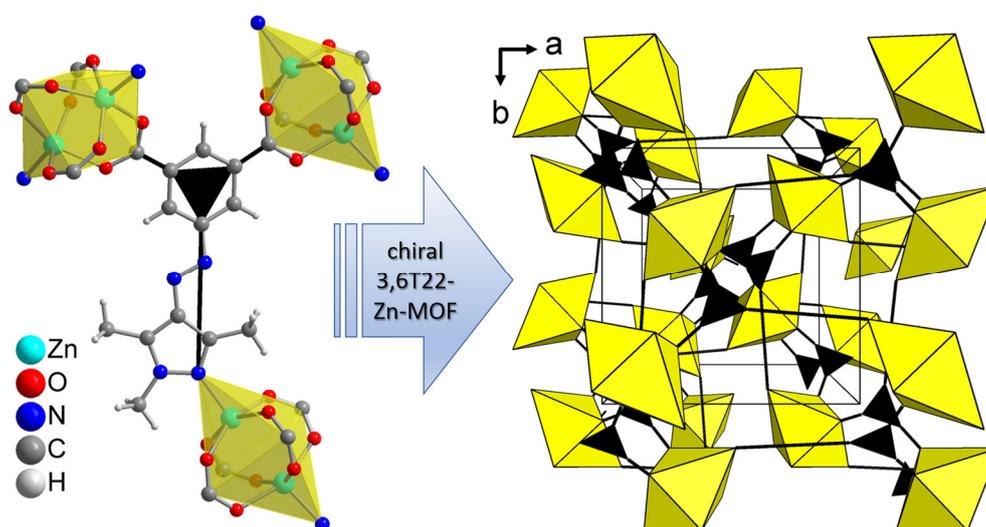
Diese Arbeit wurde veröffentlicht in:

Dennis Woschko, Simon Millan, Muhammed-Ali Ceyran, Robert Oestreich, Christoph Janiak
Molecules **2022**, *27*, 5374.

DOI: 10.3390/molecules27175374

Der Artikel wurde nachgedruckt mit Genehmigung, Copyright ©2022 MDPI.

Grafische Zusammenfassung



Kurzzusammenfassung

Die metall-organische Gerüstverbindung (MOF) $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})] \cdot \sim 1,5 \text{ DMF}$ mit dem neuartigen T-förmigen bifunktionellen Linker 5-(2-(1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalat (Isa-az-tmpz) wurde als ein Konglomerat von Kristallen mit unterschiedlichem Enantiomerenüberschuss in den chiralen tetragonalen Raumgruppen $P4_32_12$ oder $P4_12_12$ erhalten. Eine topologische Analyse der Verbindung ergab die seltene **3,6T22**-Topologie, welche von der erwarteten *rtI*-Topologie abweicht, die zuvor in Pyrazolat-Isophthalat-funktionalisierten MOFs unter Verwendung des SBL-Ansatzes (*supramolecular building layer*) gefunden worden war. **3,6T22**- $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})] \cdot \sim 1,5 \text{ DMF}$ ist eine potentiell poröse, dreidimensionale Verbindung mit DMF-Molekülen in den gewellten Kanälen entlang der *a*- und *b*-Achse des synthetisierten Materials. Der kleine trigonale Querschnitt von etwa $6 \times 4 \text{ \AA}$ (unter Berücksichtigung der van der Waals-Radien) verhindert den Zugang von N_2 und Ar unter kryogenen Bedingungen. Nach der Aktivierung sind die Poren nur für das kleinere H_2

(bei 87 K) und CO₂ (bei 195 K) mit einer Gasaufnahme von 2 mmol g⁻¹ bzw. 5,4 mmol g⁻¹ in dem ultramikroporösen Material zugänglich, für das eine BET-Oberfläche von 496 m² g⁻¹ aus der CO₂-Adsorption berechnet wurde. Die thermogravimetrische Analyse der Verbindung zeigt eine thermische Stabilität von bis zu 400 °C.

Anteile an der Publikation:

- Dennis Woschko: Syntheseoptimierung von [Zn(Isa-az-tmpz)], Messung, Lösung und Verfeinerung der Struktur von [Zn(Isa-az-tmpz)], Strukturelle Analyse, Auswertung der Sorptionsexperimente, Auswertung und Interpretation der analytischen Ergebnisse, Thermogravimetrische Untersuchungen, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts.
- Simon Millan: Idee zur Verwendung des SBL-Ansatzes und erstmalige Synthese von [Zn(Isa-az-tmpz)], Topologie-Analyse.
- Muhammed-Ali Ceyran: Messung der Stickstoffsorptionsisotherme und Bearbeitung des Manuskripts.
- Robert Oestreich: Durchführung der H₂, CO₂ und Ar Gassorptionsexperimente, Revision des Manuskripts.
- Christoph Janiak: Idee, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts mit Dennis Woschko, sowie Erstellung der graphischen Zusammenfassung

Article

Synthesis of a Chiral 3,6T22-Zn-MOF with a T-Shaped Bifunctional Pyrazole-Isophthalate Ligand Following the Principles of the Supramolecular Building Layer Approach

 Dennis Woschko, Simon Millan, Muhammed-Ali Ceyran, Robert Oestreich and Christoph Janiak * 

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany

* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de; Tel.: +49-211-81-12286

Abstract: The metal–organic framework (MOF) [Zn(Isa-az-tmpz)]_n·1–1.5 DMF with the novel T-shaped bifunctional linker 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalate (Isa-az-tmpz) was obtained as a conglomerate of crystals with varying degrees of enantiomeric excess in the chiral tetragonal space groups P₄₃₂₁₂ or P₄₁₂₁₂. A topological analysis of the compound resulted in the rare 3,6T22-topology, deviating from the expected rtl-topology, which has been found before in pyrazolate-isophthalate-functionalized MOFs using the supramolecular building layer (SBL) approach. 3,6T22-[Zn(Isa-az-tmpz)]_n·1–1.5 DMF is a potentially porous, three-dimensional structure with DMF molecules included in the corrugated channels along the *a* and *b*-axis of the as synthesized material. The small trigonal cross-section of about 6 × 4 Å (considering the van der Waals surface) prevents the access of N₂ and Ar under cryogenic conditions. After activation, only smaller H₂ (at 87 K) and CO₂ (at 195 K) are allowed for gas uptakes of 2 mmol g^{−1} and 5.4 mmol g^{−1}, respectively, in the ultramicroporous material, for which a BET surface area of 496 m²·g^{−1} was calculated from CO₂ adsorption. Thermogravimetric analysis of the compound shows a thermal stability of up to 400 °C.

Keywords: metal-organic frameworks (MOF); zinc; topologies; T-shaped linker; bifunctional pyrazole-carboxylate linker; conglomerate; enantiomeric excess; chiral space group



Citation: Woschko, D.; Millan, S.; Ceyran, M.-A.; Oestreich, R.; Janiak, C. Synthesis of a Chiral 3,6T22-Zn-MOF with a T-Shaped Bifunctional Pyrazole-Isophthalate Ligand Following the Principles of the Supramolecular Building Layer Approach. *Molecules* **2022**, *27*, 5374. <https://doi.org/10.3390/molecules27175374>

Academic Editors: Marina Fonari and Rodica Olar

Received: 22 July 2022

Accepted: 17 August 2022

Published: 23 August 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

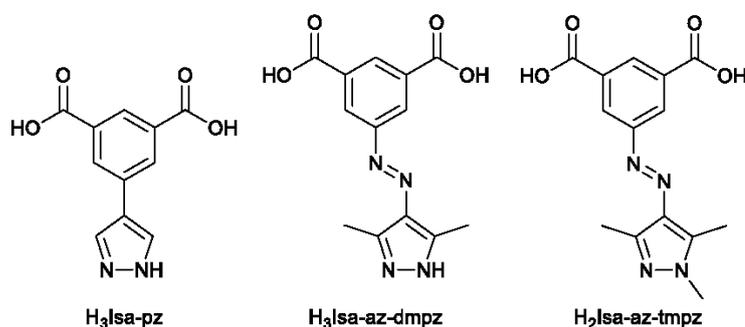


Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs) are a much-studied topic with a wide variety of potential applications, interesting properties and topologies [1–3]. There are many factors that can influence the synthesis, growth and the structure of MOFs. One approach to designing MOFs with a certain structure and underlying net is the ‘supramolecular building layer approach’, formulated by Guillerme et al. [4]. Within this approach, multiple ways were rationalized to obtain MOFs with certain topologies through the inter-connection of two-dimensional nets with accessible perpendicular bridging sites. One of the best-known strategies is the use of 4,4′-bipyridine derivatives to connect carboxylate-based paddlewheel clusters along the axial open metal sites, thereby effectively turning the tetragonal 4-c (four-connected) nodes into octahedral 6-c-nodes [5–8]. Seki et al. were among the first to utilize this strategy using copper (II) terephthalate and triethylenediamine as a pillaring ligand to synthesize a mixed-ligand MOF with a pcu topology [9]. The success of this strategy led to the synthesis and use of new bifunctional ligands, wherein the dicarboxylate group constructs a two-dimensional net while a N-heterocycle functions as an axial pillaring unit, unifying the mixed-ligand approach. This strategy has been termed ‘ligand-to-axial pillaring’ by Eubank et al. based on the utilization of T-shaped bifunctional ligands that function as a 3-c node [4,10]. Using this strategy, a plethora of 3,6-c connected MOFs, with topologies such as apo (α-PO2), [10] eea (based on the Kagomé-lattice (kgm)) [10–12], pyr (pyrite) [12] and rtl (rutile) [10,12–14], have been synthesized.

Among the utilized bifunctional T-shaped ligands to synthesize these 3,6-c connected MOFs the pyrazole-carboxylate ligands have some especially interesting properties compared to the more commonly used pyridine-carboxylate ligands, since they have an additional NH-function, which can act as an additional interaction site [13,15]. 5-(Pyrazole-4-yl)isophthalic acid ($H_3Isa-pz$) (Scheme 1), as the simplest T-shaped pyrazole-carboxylate ligand, has been used by Ma et al. to synthesize **rht**-MOF-pyr. This MOF consists of a copper paddlewheel unit connected through the isophthalate oxygen atoms and a trinuclear copper cluster connected through both pyrazole nitrogen atoms [16]. The azo-functionalized T-shaped ligand 5-(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazolyl)azo)isophthalic acid ($H_3Isa-az-dmpz$) (Scheme 1) has been utilized by Millan et al. to obtain two **rtl**-MOFs with copper and zinc [13]. The copper MOF **rtl**-[Cu($HIsa-az-dmpz$)] showed a good CO_2 uptake while the zinc MOF **rtl**-[Zn($HIsa-az-dmpz$)] went through an irreversible transformation into a non-porous compound [13]. The azo group in the linkers $H_3Isa-az-dmpz$ and $H_2Isa-az-tmpz$ could be used for trans-cis photoisomerization effects in future studies [17–19].



Scheme 1. The literature reported T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalic acid ligands 5-(pyrazole-4-yl)isophthalic acid ($H_3Isa-pz$) [16], 5-(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazolyl)azo)isophthalic acid ($H_3Isa-az-dmpz$) [13] and 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalic acid ($H_2Isa-az-tmpz$) used in this work.

Herein, we present the successful synthesis of a new 3,6-c connected MOF [Zn($Isa-az-tmpz$)] \cdot ~1–1.5 DMF, following the ligand-to-axial pillaring approach. Instead of the expected **rtl**-topology, which had been found for the MOFs **rtl**-[Cu($HIsa-az-dmpz$)] and **rtl**-[Zn($HIsa-az-dmpz$)] with the related $HIsa-az-dmpz^{2-}$ linker [13], here, the rare chiral **3,6T22**-topology was obtained in [Zn($Isa-az-tmpz$)] \cdot ~1–1.5 DMF through the reaction of $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ with the newly synthesized T-shaped pyrazole-carboxylate ligand $Isa-az-tmpz^{2-}$ (5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalate). Chiral MOFs are of interest for chiral separation and catalysis [20–22].

2. Results and Discussion

The compound [Zn($Isa-az-tmpz$)] \cdot ~1–1.5 DMF was obtained through the reaction of $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ with 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalic acid ($H_2Isa-az-tmpz$) in DMF at 80 °C. This synthesis yielded yellow octahedral-shaped crystals of formula [Zn($Isa-az-tmpz$)] \cdot ~1–1.5 DMF. The comparison between the morphology of the single crystal used for the measurement and the theoretical morphology calculated with MERCURY from the crystal structure showed a decent match (Figure 1) [23].

The asymmetric unit consisted of one Zn(II) ion and one fully deprotonated $Isa-az-tmpz^{2-}$ ligand, as well as a strongly disordered DMF molecule which was removed with the SQUEEZE function in PLATON [24,25]. Each Zn(II) ion had a square-pyramidal coordination with Zn–O bond lengths between 2.024(2) and 2.046(2) Å in equatorial positions and a similarly long Zn–N bond of 2.039(2) Å in axial position. Two of these Zn(II) ions form a paddlewheel cluster connected through four isophthalate and two pyrazole units of six different linker molecules to a 3D network (Figure 2a). The isophthalate and pyrazole-ring plane are tilted by about 20° with respect to each other.

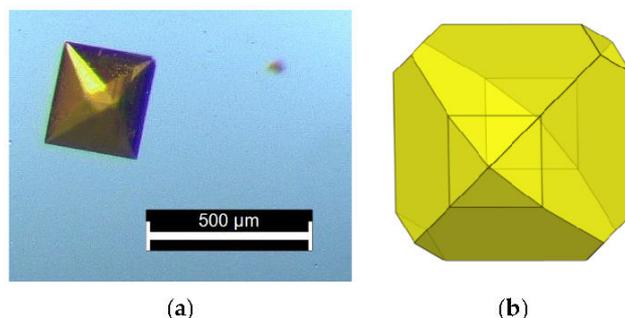


Figure 1. (a) Crystal morphology of $[\text{Zn}(\text{isa-az-tmpz})] \cdot \sim 1-1.5 \text{ DMF}$ and (b) the predicted crystal habit of a truncated octahedron with two square pyramids on top of two opposite trunks from the Bravais, Friedel, Donnay and Harker (BFDH) algorithm embedded in MERCURY [23].

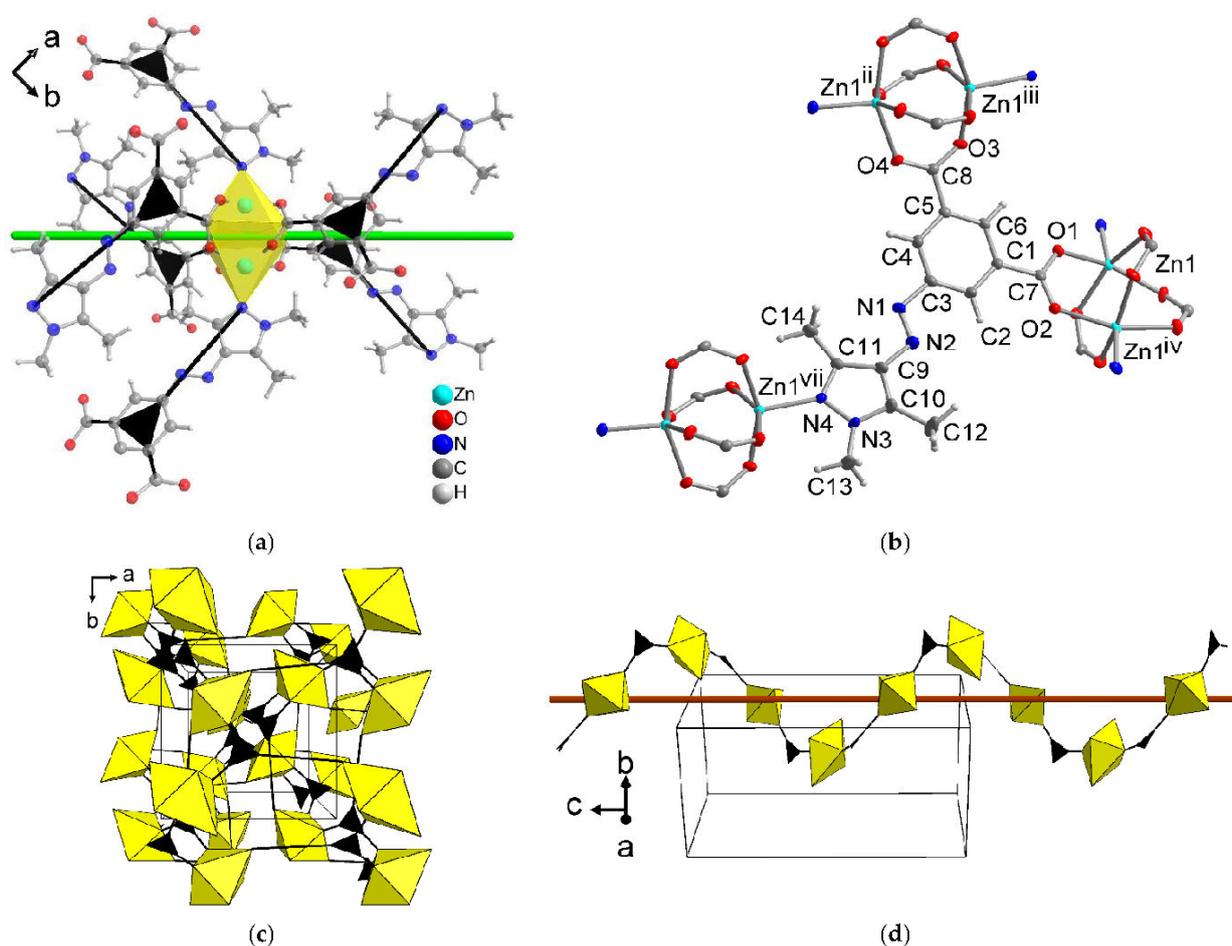


Figure 2. (a) Extended asymmetric unit of $[\text{Zn}(\text{isa-az-tmpz})] \cdot \sim 1-1.5 \text{ DMF}$ (50% thermal ellipsoids, H atoms with arbitrary radii). Symmetry transformations: (ii) $-y + 3/2, x + 1/2, z - 1/4$; (iii) $x + 1/2, -y + 3/2, -z + 5/4$; (iv) $y, x, -z + 1$; (vii) $y - 1/2, -x + 1/2, z + 1/4$. (b) Position of the Zn_2 paddlewheel cluster around the C2-axis (green). The paddlewheel unit was drawn as a yellow 6-c node and the isa-az-tmpz^{2-} ligand is depicted as a black 3-c node. (c) 3D-network structure and (d) the 4_3 -helix in $[\text{Zn}(\text{isa-az-tmpz})]$ in nodal presentation.

Paddlewheel clusters are commonly found in Zn-MOFs, with Zn-HKUST-1 and SDU-1 being two examples [26,27]. These paddlewheel clusters can exhibit symmetries up to D_{4h} depending on the symmetries of the ligand and the molecules or ligands in axial positions. Due to the low symmetry of Isa-az-tmpz^{2-} , the clusters in the network $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})]$ have a reduced C_2 symmetry without an inversion center or mirror faces (Figure 2b).

Each paddlewheel cluster was connected to six ligand molecules (Figure 2b), which in turn were linked to two further paddlewheel clusters to form a 3D-network (Figure 2c). This 3D-network can be separated into 2D-chains, consisting of the paddlewheel units interconnected through the isophthalate functionality of the ligand. As a result, these form a left-handed 4_3 or a right-handed 4_1 helix along the crystallographic 4_3 or 4_1 axis, respectively, which was colinear with the c -axis (Figure 2d).

The compound crystallizes in the chiral, enantiomorphic tetragonal space groups $P4_32_12$ or $P4_12_12$ as a conglomerate of crystals, with varying degrees of enantiomeric excess. The four investigated crystals (Table 1) were refined as inversion twins with ratios of about 7:3 and 6:4 or 4:6 and 2:8 of both enantiomorphic forms [28,29]. Thus, the individual investigated crystals were not enantiopure (homochiral) but only of enantiomeric excess. The formation of fourfold helices in isophthalate-MOFs was also seen in $[\text{Al}(\text{OH})(\text{isophthalate})]$ (CAU-10-H, including benzene-functionalized derivatives) [30–32].

Table 1. Crystal data and structure refinement details of $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})] \cdot \sim 1\text{--}1.5 \text{ DMF}$.

	Crystal 1a	Crystal 1b	Crystal 2a	Crystal 2b
CCDC no.	2192050	2192051	2192052	2192053
Device	Bruker Apex	Rigaku Synergy	Bruker Apex	Rigaku Synergy
Radiation	Mo K α	Cu K α	Mo K α	Cu K α
Wavelength (Å)	0.71073	1.54184	0.71073	1.54184
Chemical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$
M_r (g mol $^{-1}$)	365.65	365.65	365.65	365.65
Crystal system, space group	Tetragonal, $P4_32_12$	Tetragonal, $P4_32_12$	Tetragonal, $P4_12_12$	Tetragonal, $P4_12_12$
Temperature (K)	100	100	140	100
$a = b$ (Å)	12.8882 (9)	12.89036 (2)	12.9058 (6)	12.89103 (4)
c (Å)	25.421 (2)	25.44987 (7)	25.5686 (18)	25.47177 (13)
V (Å 3)	4222.6 (7)	4228.79 (2)	4258.7 (5)	4232.86 (3)
Z	8	8	8	8
μ (mm $^{-1}$)	1.18	1.79	1.17	1.79
d_{calc} (g cm $^{-3}$)	1.150	1.149	1.141	1.148
$F(000)$	1488	1488	1488	1488
Crystal size (mm)	$0.27 \times 0.25 \times 0.22$	$0.49 \times 0.43 \times 0.34$	$0.02 \times 0.02 \times 0.02$	$0.35 \times 0.29 \times 0.18$
Exp. abs. correct. (min/max)	0.8683/1.0000	0.95677/0.95677	0.8874/1.0000	0.97219/0.97219
meas., indep., obs. reflect. parameters, restraints	17351, 4337, 4014 212, 0	256848, 3776, 3774 212, 0	54539, 4362, 4094 212, 0	39328, 3781, 3730 212, 0
R_{int}	0.030	0.050	0.055	0.037
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å $^{-1}$)	0.604	0.597	0.626	0.597
R , $wR(F^2)$	0.0215, 0.0516	0.0185, 0.0526	0.0252, 0.0586	0.0208, 0.0592
S [$F^2 > 2\sigma(F^2)$] ^a	1.051	1.098	1.063	1.056
R , $wR(F^2)$	0.0244, 0.0524	0.0185, 0.0526	0.0283, 0.0598	0.0211, 0.0595
S [all data] ^a	1.051	1.098	1.063	1.056
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$. (e Å $^{-3}$) ^b	0.24, -0.17	0.17; -0.24	0.69; -0.29	0.19; -0.29
Flack parameter ^c	0.298(11)	0.43 (2)	0.443 (13)	0.20 (3)
Squeeze solvent access. vol. (Å 3) ^d	1686	1744	1699	1756
Squeeze void count electrons ^d	438	496	478	480
approx. no. DMF molec. per formula unit ^e	1.4	1.5	1.5	1.5

^a $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|]$; $wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Goodness-of-fit $S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$.
^b Largest difference peak and hole. ^c Flack parameter [33–36]. ^d Per unit cell. ^e 40 electrons in a DMF molecule. Void count electrons/40/8(Z) = number of DMF per asymmetric unit (here equal formula unit). The squeezed DMF content was not included in d_{calc} and $F(000)$.

A packing analysis of the network $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})]$ shows the absence of π - π and C-H $\cdots\pi$ interactions within the structure [37]. The steric constraints of the three methyl groups on the pyrazolyl ring prevent such π - π interactions between the aromatic rings of the ligand. The network $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})]$ follows the basic principles of the ‘ligand-to-axial pillaring’ strategy of the SBL approach consisting of a paddlewheel cluster, which can be described as an octahedral 6-c node and a T-shaped ligand, which works as a trigonal 3-c node. Deviating from the SBL approach, the topological analysis of the structure with the program ToposPro [38,39] and the Topocryst database [40,41] yielded the rare chiral $3,6\text{T}22$ -topology as the underlying net, instead of the expected rtl -topology (Figure 3).

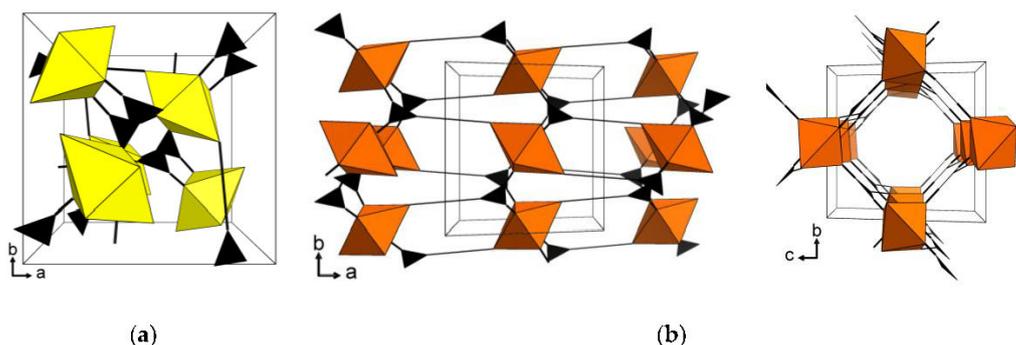


Figure 3. (a) 3-c and 6-c connectivity of the ligand and the paddlewheel unit in the unit cell of $3,6\text{T}22$ - $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})] \sim 1-1.5 \text{ DMF}$ presented in this work compared to (b) the literature reported structure of rtl - $[\text{Zn}(\text{HIsa-az-dmpz})]$ in two viewing directions. The structure for rtl - $[\text{Zn}(\text{HIsa-az-dmpz})]$ was re-drawn from the cif file with CSD-number 1908794 deposited in the CCDC [13].

To date, the $3,6\text{T}22$ -topology has been reported in multiple $G\text{C}\text{Cd}(\text{L})_2$ (G = guest molecule; L = 4-amino-3,5-bis(4-pyridyl-3-phenyl)-1,2,4-triazole) host@guest complexes, reported by Liu et al. [42,43]. More recently, the $3,6\text{T}22$ -topology has been observed in the Cd- and Fe-based MOFs $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{Cd}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Tatab})_2]$ ($\text{Tatab} = 4,4',4''\text{-s-triazin-1,3,5-triyltri-p-amino-benzoate}$) and $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Bptc})]$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn}$; $\text{Bptc} = \text{biphenyl-3,4',5-tricarboxylate}$), synthesized by Liu et al. [44] and Wang et al. [45], respectively. The other $3,6\text{T}22$ MOFs all had a 3c-linker node connected to an octahedrally distorted 6c-metal (SBU) node. In $G\text{C}\text{Cd}(\text{L})_2$ the SBU distortion originates from four pyridyl and two triazole donors around the six-coordinated Cd atom (see Supplementary Materials Figure S13a). In $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{Cd}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Tatab})_2]$ and $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Bptc})]$ the trinuclear $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{C})_6\}$ SBU was a trigonal prism, which also represents a distortion from an octahedron (Figure S13b,c). In $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})] \sim 1-1.5 \text{ DMF}$ the dinuclear paddlewheel SBU gave rise to a tetragonally distorted, elongated octahedron (Figure S13d). In $G\text{C}\text{Cd}(\text{L})_2$, $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Bptc})]$ and $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})]$ the 3c-linker node also was asymmetric, as it had short and long bonds to the SBU (Figure S13a,c,d). Only the Tatab^{3-} linker was trigonal symmetric (Figure S13b). The Bptc^{3-} linker was also a T-shaped linker like Isa-az-tmpz^{2-} , albeit with a tricarboxylate donor set. To the best of our knowledge, this was the first work that shows that this topology can be achieved using a T-shaped bifunctional pyrazole-dicarboxylate ligand following the ‘ligand-to-axial pillaring’ approach.

The solvent-depleted 3D network $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tmpz})]$ has potential porosity from the identical perpendicular corrugated channel systems along the a- and b-axes with trigonal cross-sections of about $6 \times 4 \text{ \AA}$, which could only accommodate a sphere of about 3 \AA diameter (considering the van der Waals surface) (Figure 4). A solvent accessible volume (SAV) of 1661 \AA^3 or 39 vol% out of the unit cell volume of 4223 \AA^3 was calculated with PLATON [24] for the solvent-depleted structure. The SAV of 1661 \AA^3 calculates into a specific pore volume of $0.34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ according to $(\text{SAV} \times N_A) / (Z \times M_{\text{asym unit}})$; ($N_A = \text{Avogadro's constant: } 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $Z = \text{number of asymmetric formula units}$, $M_{\text{asym unit}} = \text{molecular weight of asymmetric formula unit in } \text{g mol}^{-1}$; see Table S1).

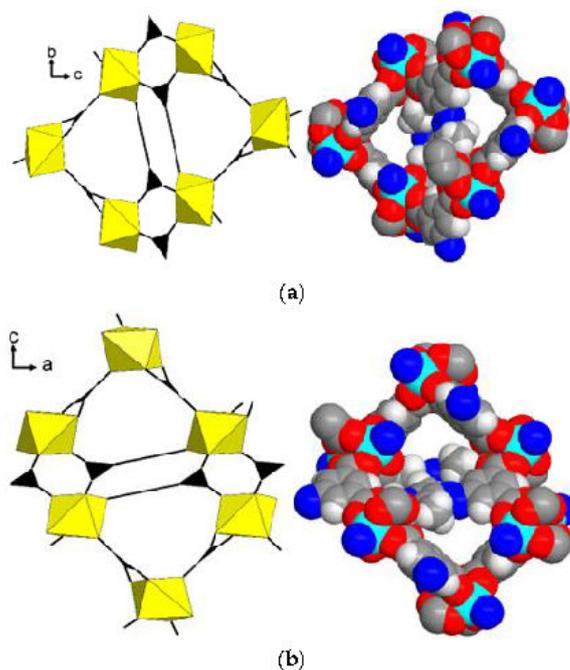


Figure 4. Channels in solvent-depleted $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tpmz})]$ along the (a) a- and (b) b-axis in schematic and space-filling representation showing the corrugated trigonal channels.

The representative nature of the selected crystal from $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tpmz})] \cdot \sim 1.5 \text{ DMF}$ and the phase-purity of the bulk material was confirmed by a positive match between the simulated powder X-ray diffraction (PXRD) pattern and experimental pattern of the as-synthesized material (Figure 5a,b). For the prospective gas sorption studies, DMF was exchanged with acetone, and afterwards the material has been dried with supercritical CO_2 . At this stage, no phase change or loss of crystallinity in the bulk material could be observed with PXRD (Figure 5c,d). The solvent exchange does not influence the general structure of the MOF, as the peak positions remained unchanged. However, the difference in electron density in the pores from the solvent exchange can affect the peak intensities [46].

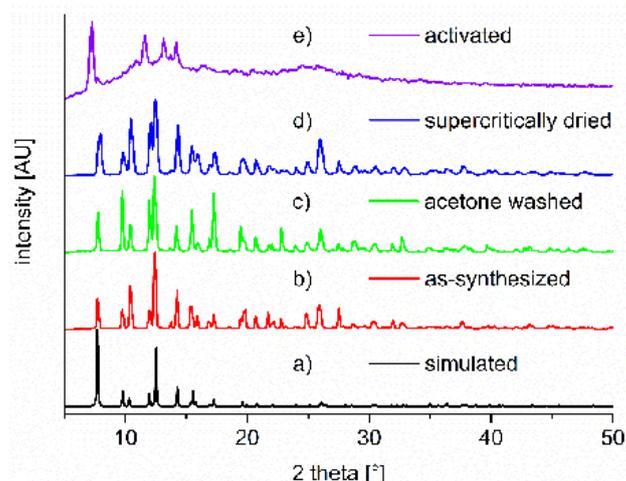


Figure 5. Comparison of the simulated (a) and experimental PXRDs of $[\text{Zn}(\text{Isa-az-tpmz})]$ after sequential activation steps (b–e). The “activated” material (e) was derived from the supercritically dried sample (d) through additional heating of the material for 3 h at 120°C under high vacuum.

Thermal analysis of the supercritically dried (sc-dried) sample with TGA showed only a slightly decreased mass loss compared to the acetone-washed sample. While in one sample, the solvent could nearly be completely removed according to TGA (Figure S8), in another sample about 15 mass% of DMF up to 250 °C remained in both the acetone-washed and the subsequently sc-dried sample (Figure S9). Hence, the sc-dried material was additionally heated for 3 h at 120 °C under high vacuum to further activate the sample before measurement, which yielded a material with low crystallinity (Figure 5e). This indicates a partial collapse of the 3D network structure during solvent removal under too harsh conditions. Following a volumetric nitrogen sorption experiment at 77 K, no gas uptake could be seen. A sorption measurement with the sc-dried sample, activated under high vacuum at room temperature, had a similarly low N₂ uptake (Figure S10).

Due to the low nitrogen uptake and small channel size of solvent-depleted [Zn(Isa-az-tmpz)], sorption experiments at 87 K for argon (Ar) and hydrogen (H₂) and at 195 K for carbon dioxide were collected for the sc-dried and additionally heated material (3 h, 120 °C). While the Ar sorption measurement showed low gas uptake (Figure S11), the H₂ sorption yielded an isotherm similar to type I(b) isotherms for microporous materials, with a total uptake of 2 mmol·g⁻¹ (Figure 6) [47]. The CO₂ sorption experiment showed the microporous nature of the material by also providing a type I(b) isotherm and a significant CO₂ uptake, from which a Langmuir surface area of 588 m²·g⁻¹ and a BET surface area of 496 m²·g⁻¹ was calculated. Assuming the validity of the Gurvich rule, the division of (specific CO₂ amount adsorbed in g g⁻¹ with the CO₂ saturation pressure at 195 K of 1.00 bar)/(density of liquid CO₂ adsorbate with $\rho_{\text{CO}_2}(195\text{ K}) = 1.08\text{ g cm}^{-3}$) gave a pore volume of 0.22 cm³ g⁻¹ (the uptake of 120 cm³ g⁻¹ at STP at 1 bar is 5.4 mmol g⁻¹ or 2.4 g g⁻¹) [48]. The difference in gas uptake between N₂, Ar, H₂ and CO₂ correlates with the kinetic diameters (3.64, 3.40, 2.89 and 3.30 Å, respectively), with the cryogenic temperatures for N₂ (77 K) and Ar (87 K) and the ultramicroporous (<7 Å pore size) nature of the framework. The diffusion of N₂ molecules and Ar atoms into small pores was then very slow, while kinetic inhibition was less severe for smaller H₂ molecules and for CO₂ at 195 K.

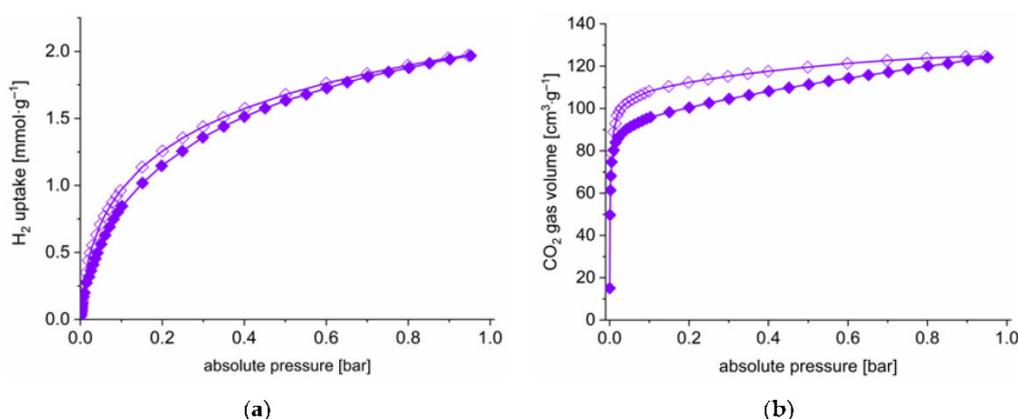


Figure 6. (a) Volumetric H₂ (at 87 K), and (b) CO₂ (at 195 K) sorption isotherms of activated [Zn(Isa-az-tmpz)] (sc-dried and additionally heated for 3 h at 120 °C) (filled symbols for adsorption, empty symbols for desorption).

3. Materials and Methods

3.1. Materials and Characterization

All reagents were obtained from commercial sources and used without further purification. C, H, N analyses were executed on a vario MICRO cube from Elementar Analysentechnik. ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra were measured on a Bruker Avance III-300. IR-spectra were recorded on a Bruker Tensor 37 IR spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) unit (Platinum ATR-QL, Diamond). Electrospray ionization-mass

spectra (ESI-MS) were measured on a Finnigan LCQ Deca Thermoquest in acetone, electron ionization-mass spectra (EI-MS) on a TSQ 7000 Finnigan MAT. Thermogravimetric analysis was executed on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus in the range from 30 °C to 600 °C with a heating rate of 5 K min⁻¹ under a nitrogen atmosphere. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured on a Bruker D2 Phaser powder diffractometer with a flat silicon, low background sample holder, at 30 kV, 10 mA with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The most intense reflection in each diffractogram was normalized to 1. The simulated PXRD pattern has been calculated with MERCURY software [23]. Supercritical drying was carried out on a Leica EMPCD 300 over 99 exchange cycles with CO₂. Adsorption data for N₂ at 77 K (liquid nitrogen bath) was collected on a Quantachrome NOVA 4000 gas adsorption analyzer. Additional sorption experiments for Ar and H₂ at 87 K (Quantachrome CRYOCOOLER) and CO₂ at 195 K (Quantachrome CRYOCOOLER), respectively, were conducted on a Quantachrome Autosorb iQ MP. The supercritically dried sample was used and outgassed before the gas sorption measurements were taken, either at room temperature or at 120 °C for a minimum of 3 h.

3.2. Single Crystal X-ray Diffraction

Suitable crystals were carefully selected under a polarized-light microscope, covered in protective oil and mounted on a cryo-loop.

For crystals 1a and 2a, the data were collected on a Bruker Kappa APEX 2 CCD X-ray diffractometer with a microfocus sealed tube, Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), and a multi-layer mirror monochromator; data collection took place at $100 \pm 2 \text{ K}$ (crystal 1a) or 140 ± 2 (crystal 2a) using ω -scans, cell refinement with APEX2 [49], data reduction with SAINT [50] and experimental adsorption correction with SADABS [51].

For crystals 1b and 2b, the single crystal diffraction data were collected using a Rigaku XtaLAB Synergy S four circle diffractometer with a Hybrid Pixel Array Detector and a PhotonJet X-ray source for Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), with a multilayer mirror monochromator. Data collection took place at $100.0 \pm 0.1 \text{ K}$ using ω -scans. Data reduction and absorption correction were performed with CrysAlisPro 1.171.41.105a [52].

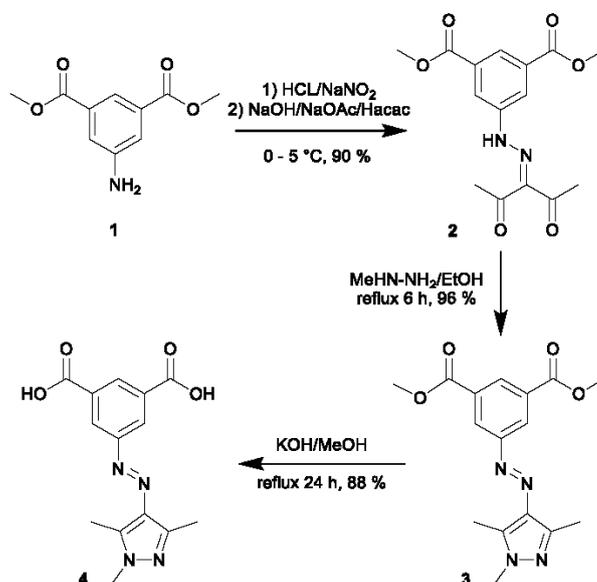
Structure analysis and refinement: The structures were solved by direct methods (SHELXT-2015), full-matrix least-squares refinements on F^2 were executed using the SHELXL-2017/1 program package [53,54]. All hydrogen atoms were positioned geometrically (with C–H = 0.95 Å for aromatic CH and C–H = 0.98 Å for CH₃) and refined using riding models (AFIX 43 and 137 with $U_{\text{iso(H)}} = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{CH})$ and $1.5 U_{\text{eq}}(\text{CH}_3)$).

Highly disordered solvent molecules were either masked with the SQUEEZE option in PLATON [24,25] (crystals 1a and 2a) or by using the solvent mask feature as implemented in OLEX 2.1.3 [55] (crystals 1b and 2b). Crystal data and details on the structure refinement are provided in Table 1. Details about selected bond distances and angles are provided in Table S2 in the supporting information. Graphics were drawn with the program DIAMOND [56].

The crystallographic data (excluding structure factors) for the structures were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC-numbers 2192050-2192053) and can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

3.3. Synthesis of H₂Isa-az-tmpz

The ligand was synthesized following a modified previously reported procedure [13]. Dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)isophthalate (2) was obtained via a Japp-Klingemann reaction of dimethyl 5-aminoisophthalate (1) with acetylacetone. Compound 2 was converted with methyl hydrazine into dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalate (3), which was later deprotected under basic conditions to obtain 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalic acid (H₂Isa-az-tmpz) (4) as a new ligand in 76% yield over three steps (Scheme 2). The detailed synthetic procedure and analysis can be found in the SI.



Scheme 2. Reaction scheme for the synthesis of $H_2Isa-az-tmpz$.

3.4. Synthesis of $[Zn(Isa-az-tmpz)] \cdot \sim 1-1.5 DMF$

In a Pyrex tube, 9.7 mg (0.032 mmol) of $H_2Isa-az-tmpz$ and 16.8 mg (0.064 mmol) of $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ were dissolved in 2 mL of DMF. The tube with the yellow solution was placed into a preheated oven at 80 °C for 72 h to obtain yellow block-shaped crystals. The mother liquor was then exchanged against fresh DMF (2 mL) to prevent further growth and stored at RT until single crystal analysis.

On a larger scale, 100 mg (0.33 mmol) of $H_2Isa-az-tmpz$ dissolved in 10 mL of DMF was added to a solution of 170 mg (0.65 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ in 10 mL of DMF. The same temperature program used for the single crystal synthesis was applied. The obtained as-synthesized polycrystalline yellow material was washed with DMF (10 mL). The solvent was replaced once a day for three days followed by acetone (10 mL), which also had the solvent replaced once a day for three days. Subsequently, the sample was activated via supercritical drying with CO_2 yielding 81.4 mg (67 %) of a yellow precipitate as the activated material.

Calculated for as-synthesized $[Zn(Isa-az-tmpz)] \cdot 1 DMF$ ($ZnC_{17}H_{19}N_5O_5$), C 46.54%, H 4.37%, N 15.96%; found C 46.36%, H 4.37%, N 15.66%;

Calculated for activated $[Zn(Isa-az-tmpz)]$ (no DMF) ($ZnC_{14}H_{14}N_4O_4$), C 45.99%, H 3.31%, N 15.32%; found for sample 1: C 45.95%, H 4.37%, N 14.97%; sample 2: C 46.60%, H 3.72%, N 14.56%.

IR for activated $[Zn(Isa-az-tmpz)]$ [cm^{-1}]: 1677 (w), 1648 (s, COO^-), 1560 (w), 1521 (w), 1438 (m, CH_3), 1372 (s, C-N), 1254 (w), 1233 (w), 1091 (w), 1061 (w), 1040 (w), 1008 (w), 974 (w), 921 (w), 865 (w), 805 (w), 778 (m, Ar-H), 717 (m, Ar-H), 682 (m, Ar-H), 635 (w), 606 (w), 588 (w).

4. Conclusions

We presented the synthesis of the MOF $[Zn(Isa-az-tmpz)] \cdot \sim 1-1.5 DMF$ with the rare chiral 3,6T22-topology through the reaction of zinc nitrate with the newly synthesized T-shaped linker 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalic acid ($H_2Isa-az-tmpz$) in DMF at elevated temperatures. Even though the deprotonated form $Isa-az-tmpz^{2-}$ fulfills the general principles of the ‘ligand-to-axial pillaring’ strategy of the supramolecular building layer (SBL) approach, leading to a 3,6-c connected MOF, the resulting topology does not follow the SBL approach and cannot be described through this. Contrary to the related coordination polymer $rtl-[Zn(HIsa-az-dmpz)]$, which could not be activated to its

porous material, the porosity for the ultramicroporous MOF (pore diameters less than 7 Å) **3,6T22**-[Zn(Isa-az-tmpz)]·~1–1.5 DMF could be assessed with H₂ at 87 K and with CO₂ at 195 K but not with N₂ and Ar under the cryogenic conditions of 77 and 87 K, respectively. Overall, this work can be considered a starting point to obtain chiral and potentially porous MOFs using bifunctional and T-shaped pyrazole-carboxylate ligands. Chiral MOFs are promising materials for enantioselective adsorption, separation and catalysis [20–22].

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules27175374/s1>. Synthesis of H₂Isa-az-tmpz, results of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, EA and EI/ESI-MS. Figure S1. ¹H-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)-isophthalate in CDCl₃. Figure S2. ¹³C-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)-isophthalate in CDCl₃. Figure S3. ¹H-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate in CDCl₃. Figure S4. ¹³C-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate in CDCl₃. Figure S5. ¹H-NMR spectrum of H₂Isa-az-tmpz in DMSO-d₆. Figure S6. ¹³C-NMR spectrum of H₂Isa-az-tmpz in DMSO-d₆. Figure S7. Complete IR-spectra (left) of [Zn(Isa-az-tmpz)]·~1–1.5 DMF and H₂Isa-az-tmpz and a cutout (right) focusing on the range from 1800 to 500 cm⁻¹. Figure S8. Crystals of [Zn(Isa-az-tmpz)]·~1–1.5 DMF obtained from a single crystal synthesis. Figure S9. TGA of [Zn(isa-az-tmpz)] after sequential activation steps. The “activated” material was derived from the supercritically dried sample through additional heating for 3 h at 120 °C under high vacuum. Figure S10. Volumetric nitrogen sorption measurements of [Zn(isa-az-tmpz)] activated at room temperature (RT) and 120 °C. Figure S11. Volumetric argon sorption measurement of [Zn(isa-az-tmpz)] activated at 120 °C. Table S1. Theoretical surface area and pore volume of [Zn(isa-az-tmpz)] [Mercury ‘void’ calculation [23], Platon ‘Calc Void’ [24,25], CrystalExplorer ‘Crystal voids’ calculation [57,58]]. Topology analysis for [Zn(isa-az-tmpz)] with ToposPro [38–41]. Figure S12. Hydrogen bonds in [Zn(Isa-az-tmpz)]. Symmetry transformations: (vii) y-1/2, -x + 1/2, z + 1/4; (viii) x, y-1, z; (ix) -y + 1, -x, -z + 3/2; (x) x-1/2, -y + 1/2, -z + 5/4. Figure S13. Representations of the metal-linker connectivities in the **3,6T22** MOFs (a) GcCd(L)₂ [42,43], (b) [(Me₂NH₂)Cd₃(OH)(H₂O)₃(Tatab)₂] [44], (c) [Fe₂M(Bptc)] [45] and (d) [Zn(Isa-az-tmpz)] (this work) The metal SBUs are drawn as yellow 6-c nodes and the linkers are depicted as black 3-c nodes. (L = 4-amino-3,5-bis(4-pyridyl-3-phenyl)-1,2,4-triazole, Tatab = 4,4',4''-s-triazin-1,3,5-triyltri-p-amino-benzoate, Bptc = biphenyl-3,4',5-tricarboxylate). Table S2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for [Zn(isa-az-tmpz)] in Crystal 1a. Table S3. Hydrogen bond lengths [Å] and angles [°] for [Zn(isa-az-tmpz)] in Crystal 1a.

Author Contributions: Conceptualization, C.J., D.W. and S.M.; methodology, D.W.; validation, D.W.; formal analysis, D.W.; investigation, D.W., S.M., M.-A.C., R.O.; resources, C.J.; Data Curation, D.W.; writing—original draft, D.W.; writing—review and editing, C.J.; visualization, D.W. and C.J.; supervision, C.J.; project administration, C.J.; funding acquisition, C.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimipoor, N.; Jahani, S.; Omid, A.; Khatami, M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *118*, 401–425. [[CrossRef](#)]
2. Jiao, L.; Seow, J.Y.R.; Skinner, W.S.; Wang, Z.U.; Jiang, H.-L. Metal-organic frameworks: Structures and functional applications. *Mater. Today* **2019**, *27*, 43–68. [[CrossRef](#)]
3. Kirchon, A.; Feng, L.; Drake, H.F.; Joseph, E.A.; Zhou, H.-C. From fundamentals to applications: A toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8611–8638. [[CrossRef](#)]

4. Guillerme, V.; Kim, D.; Eubank, J.F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M.S.; Eddaoudi, M. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141–6172. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. 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. [[CrossRef](#)]
6. He, H.; Dou, J.; Li, D.; Ma, H.; Sun, D. Synthesis, crystal structures and properties of four topological structures based on 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzenedicarboxylate acid and bipyridine ligands. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1509–1517. [[CrossRef](#)]
7. Zhang, L.-P.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Pang, Y.-Y.; Ma, J.-C. Series of 2D and 3D coordination polymers based on 1,2,3,4-benzenetetracarboxylate and N-donor ligands: Synthesis, topological structures, and photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1535–1550. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Ma, B.-Q.; Mulfort, K.L.; Hupp, J.T. Microporous pillared paddle-wheel frameworks based on mixed-ligand coordination of zinc ions. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912–4914. [[CrossRef](#)]
9. Seki, K.; Takamizawa, S.; Mori, W. Design and Gas Adsorption Property of a Three-Dimensional Coordination Polymer with a Stable and Highly Porous Framework. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 332–333. [[CrossRef](#)]
10. Eubank, J.F.; Wojtas, L.; Hight, M.R.; Bousquet, T.; Kravtsov, V.C.; Eddaoudi, M. The next chapter in MOF pillaring strategies: Trigonal heterofunctional ligands to access targeted high-connected three dimensional nets, isorecticular platforms. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17532–17535. [[CrossRef](#)]
11. Liu, X.; Oh, M.; Lah, M.S. Size- and shape-selective isostructural microporous metal-organic frameworks with different effective aperture sizes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5044–5053. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Wei, Y.-S.; Lin, R.-B.; Wang, P.; Liao, P.-Q.; He, C.-T.; Xue, W.; Hou, L.; Zhang, W.-X.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. New porous coordination polymers based on expanded pyridyl-dicarboxylate ligands and a paddle-wheel cluster. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6325–6330. [[CrossRef](#)]
13. Millan, S.; Gil-Hernández, B.; Milles, E.; Gökpınar, S.; Makhloufi, G.; Schmitz, A.; Schlüsener, C.; Janiak, C. rti-M-MOFs (M = Cu, Zn) with a T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalate ligand showing flexibility and S-shaped Type F-IV sorption iso-therms with high saturation uptakes for M = Cu. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8057–8067. [[CrossRef](#)]
14. Wang, S.; Wei, Z.-W.; Zhang, J.; Jiang, L.; Liu, D.; Jiang, J.-J.; Si, R.; Su, C.-Y. Framework disorder and its effect on selective hysteretic sorption of a T-shaped azole-based metal-organic framework. *IUCr* **2019**, *6*, 85–95. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Bryant, M.R.; Burrows, A.D.; Fitchett, C.M.; Hawes, C.S.; Hunter, S.O.; Keenan, L.L.; Kelly, D.J.; Kruger, P.E.; Mahon, M.F.; Richardson, C. The synthesis and characterisation of coordination and hydrogen-bonded networks based on 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoic acid. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9269–9280. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Gao, W.-Y.; Cai, R.; Pham, T.; Forrest, K.A.; Hogan, A.; Nugent, P.; Williams, K.; Wojtas, L.; Luebke, R.; Weseliński, Ł.J.; et al. Remote Stabilization of Copper Paddlewheel Based Molecular Building Blocks in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2144–2151. [[CrossRef](#)]
17. Sussardi, A.; Marshall, R.J.; Moggach, S.A.; Jones, A.C.; Forgan, R.S. Photophysics of Azobenzene Constrained in a UiO Metal-Organic Framework: Effects of Pressure, Solvation and Dynamic Disorder. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 14871–14875. [[CrossRef](#)]
18. Geng, J.; Liu, K.; Liang, Y.-Y.; Yu, J.; Hu, K.-Q.; Yuan, L.-H.; Feng, W.; Chai, Z.-F.; Mei, L.; Shi, W.-Q. An Azobenzene-Modified Photosensitive Thorium-Organic Framework: Monitoring and Quantitative Analysis of Reversible trans-cis Photoisomerization. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8519–8529. [[CrossRef](#)]
19. Khayyami, A.; Philip, A.; Multia, J.; Karpinen, M. Composition-tuned metal-organic thin-film structures based on photoswitchable azobenzene by ALD/MLD. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 11310–11316. [[CrossRef](#)]
20. Gong, W.; Chen, Z.; Dong, J.; Liu, Y.; Cui, Y. Chiral Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 9078–9144. [[CrossRef](#)]
21. Verma, G.; Mehta, R.; Kumar, S.; Ma, S. Metal-Organic Frameworks as a New Platform for Enantioselective Separations. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 708–726. [[CrossRef](#)]
22. Dhurjad, P.; Dharalam, C.S.; Ali, N.; Kumari, N.; Sonti, R. Metal-organic frameworks in chiral separation of pharmaceuticals. *Chirality* **2022**. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Macrae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Spek, A.L. *PLATON—A Multipurpose Crystallographic Tool*, Windows Implementation, Version 270519. Farrugia, L.J., Ed.; University of Glasgow, Scotland, UK, 2019.
25. Spek, A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155. [[CrossRef](#)]
26. Feldblyum, J.I.; Liu, M.; Gidley, D.W.; Matzger, A.J. Reconciling the discrepancies between crystallographic porosity and guest access as exemplified by Zn-HKUST-1. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18257–18263. [[CrossRef](#)]
27. Zhao, X.; Wang, X.; Wang, S.; Dou, J.; Cui, P.; Chen, Z.; Sun, D.; Wang, X.; Sun, D. Novel Metal-Organic Framework Based on Cubic and Trispherical Supermolecular Building Blocks: Topological Analysis and Photoluminescent Property. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2736–2739. [[CrossRef](#)]
28. Flack, H.D. Chiral and Achiral Crystal Structures. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 905–921. [[CrossRef](#)]
29. A chiral space group needs to have an element from one of the following four pairs of enantiomorphous screw rotations: {31, 32}, {41, 43}, {61, 65}, {62, 64}. Only 22 out of the 230 space groups are chiral. A crystal structure in P21 is chiral but the space group itself is achiral since it does not form one member of an enantiomorphous pair.

30. Reinsch, H.; van der Veen, M.A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; de Vos, D.; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26. [[CrossRef](#)]
31. Reinsch, H.; Waitschat, S.; Stock, N. Mixed-linker MOFs with CAU-10 structure: Synthesis and gas sorption characteristics. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4840–4847. [[CrossRef](#)]
32. Fröhlich, D.; Pantatosaki, E.; Kolokathis, P.D.; Markey, K.; Reinsch, H.; Baumgartner, M.; van der Veen, M.A.; de Vos, D.E.; Stock, N.; Papadopoulos, G.K.; et al. Water adsorption behaviour of CAU-10-H: A thorough investigation of its structure–property relationships. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11859–11869. [[CrossRef](#)]
33. Flack, H.D. On enantiomorph-polarity estimation. *Acta. Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1983**, *39*, 876–881. [[CrossRef](#)]
34. Flack, H.D.; Bernardinelli, G. Absolute structure and absolute configuration. *Acta. Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1999**, *A55*, 908–915. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Flack, H.D.; Bernardinelli, G. The use of X-ray crystallography to determine absolute configuration. *Chirality* **2007**, *20*, 681–690. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Flack, H.D.; Sadki, M.; Thompson, A.L.; Watkin, D.J. Practical applications of averages and differences of Friedel opposites. *Acta. Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2011**, *67*, 21–34. [[CrossRef](#)]
37. Janiak, C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896. [[CrossRef](#)]
38. Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586. [[CrossRef](#)]
39. Alexandrov, E.V.; Blatov, V.A.; Kochetkov, A.V.; Proserpio, D.M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: Topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3947. [[CrossRef](#)]
40. Alexandrov, E.V.; Shevchenko, A.P.; Blatov, V.A. Topological Databases: Why Do We Need Them for Design of Coordination Polymers? *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2604–2614. [[CrossRef](#)]
41. Blatov, V.A.; Proserpio, D.M. Topological relations between three-periodic nets. II. Binodal nets. *Acta. Crystallogr. A Found. Crystallogr.* **2009**, *65*, 202–212. [[CrossRef](#)]
42. Liu, Q.-K.; Ma, J.-P.; Dong, Y.-B. Reversible adsorption and complete separation of volatile chlorocarbons based on a Cd(II)-triazole MOF in a single-crystal-to-single-crystal fashion. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12343–12345. [[CrossRef](#)]
43. Liu, Q.-K.; Ma, J.-P.; Dong, Y.-B. Adsorption and separation of reactive aromatic isomers and generation and stabilization of their radicals within cadmium(II)-triazole metal-organic confined space in a single-crystal-to-single-crystal fashion. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7005–7017. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Liu, B.-H.; Liu, D.-X.; Yang, K.-Q.; Dong, S.-J.; Li, W.; Wang, Y.-J. A new cluster-based metal-organic framework with triazine backbones for selective luminescent detection of mercury(II) ion. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *90*, 61–64. [[CrossRef](#)]
45. Wang, X.-L.; Dong, L.-Z.; Qiao, M.; Tang, Y.-J.; Liu, J.; Li, Y.; Li, S.-L.; Su, J.-X.; Lan, Y.-Q. Exploring the Performance Improvement of the Oxygen Evolution Reaction in a Stable Bimetal-Organic Framework System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9660–9664. [[CrossRef](#)]
46. Glomb, S.; Woschko, D.; Makhloufi, G.; Janiak, C. Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37419–37434. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. 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 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]
48. Gurvich, L.G. Physico-chemical force of attraction. *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **1915**, *47*, 805–827.
49. APEX2. *Data Collection Program for the CCD Area-Detector System*, Version 2.1.0; Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI), USA, 1997–2014.
50. SAINT. *Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System*; Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI) USA, 1997–2014.
51. Sheldrick, G.M. *SADABS: Area-Detector Absorption Correction*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.
52. CrysAlisPro. *Rigaku Oxford Diffraction*; release 1.171.40.103a; Agilent Technologies UK Ltd.: Yarnton, UK, 2021.
53. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta. Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *C71*, 3–8. [[CrossRef](#)]
54. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta. Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122. [[CrossRef](#)]
55. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. [[CrossRef](#)]
56. Brandenburg, K.; Putz, H. *Diamond, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact—Gbr*, Version 4.5; Bonn, Germany, 2009–2018.
57. Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804–1813. [[CrossRef](#)]
58. McKinnon, J.J.; Spackman, M.A.; Mitchell, A.S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60*, 627–668. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Supporting Information

Synthesis of a Chiral 3,6T22-Zn-MOF with a T-Shaped Bifunctional Pyrazole-Isophthalate Ligand Following the Principles of the Supramolecular Building Layer Approach

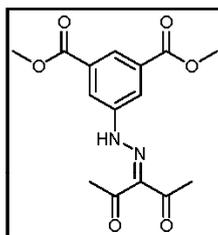
Dennis Woschko, Simon Millan, Muhammed-Ali Ceyran, Robert Oestreich and Christoph Janiak *

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany

* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de; Tel.: +49-211-81-12286

Synthesis of H₂lsa-az-tmpz

Dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)isophthalate



The synthesis of dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)isophthalate was carried out following a previously published procedure by Millan et al. Dimethyl 5-aminoisophthalate (2.09 g; 10.0 mmol) was suspended in 20 mL of 3 mol L⁻¹ HCL at 0°C. NaNO₂ (0.69 g; 10.0 mmol) dissolved in 10 mL of de-ionized (DI) water was slowly added dropwise via a dropping funnel. The diazonium salt solution was then added to a cooled solution of NaOH (0.54 g; 13.5 mmol), NaOAc (4.09 g; 49.9 mmol) and acetylacetone (1.05 mL; 10.0 mmol) in 80 mL of MeOH and 80 mL of DI water, yielding a yellow precipitate. The suspension was stirred for 30 min at 0 °C at first and afterwards for 1 h at room temperature. The yellow precipitate was collected by suction and dried on air and after which the product was recrystallized from ethanole (200 mL). The resulting fibrous yellow product was collected by suction and dried at 60°C under vacuum (2.89 g; 9.0 mmol, 90 %).

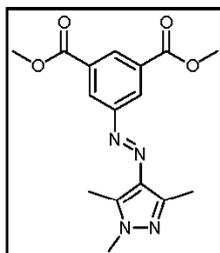
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 14.66 (s, 1H, NH), 8.45 (t, J = 1.50 Hz, 1H, Ar H), 8.20 (d, J = 1.50 Hz, 2H, Ar H), 3.96 (s, 6H, -CH₃), 2.61 (s, 3H, -CH₃), 2.52 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 198.55, 197.10, 165.63, 142.43, 134.23, 132.32, 127.20, 120.94, 52.81, 31.87, 26.82.

EA [%] calc. for C₁₅H₁₆N₂O₆, C 56.25, H 5.04, N 8.57; found C 56.49, H 4.92, N 8.69.

ESI-MS (%): [M+H]⁺ 321.3 (100).

Dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate



Methylhydrazine (105 μ L; 2.0 mmol) was added to a solution of Dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)isophthalate (640.6 mg; 2.0 mmol) in 70 mL EtOH and the mixture was refluxed for 6 h. Afterwards the solution was concentrated under reduced pressure and quenched with DI water. The yellow powder was then filtrated and dried in a vacuum oven over night at 60 °C yielding 638.0 mg (1.93 mmol; 96 %) of Dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate. The product was used without further purification.

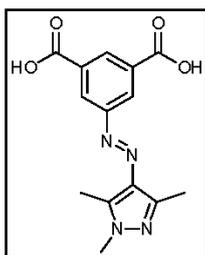
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 8.67 (t, J = 1.61 Hz, 1H, Ar H), 8.57 (d, J = 1.71 Hz, 2H, Ar H), 3.98 (s, 6H, -CH₃), 3.80 (s, 3H, -NCH₃), 2.61 (s, 3H, -CH₃), 2.51 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 166.23, 153.93, 142.77, 140.18, 135.39, 131.60, 130.81, 126.98, 52.66, 36.19, 14.12, 10.21.

EA [%] calc. for C₁₆H₁₈N₄O₄, C 58.17, H 5.49, N 16.96; found C 58.43, H 5.49, N 16.76.

ESI-MS (%): [M+H]⁺ 331.3 (100).

5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalic acid (H₂lsa-az-tmpz)



Dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate (600 mg; 1.82 mmol) was dissolved in 35 mL MeOH, 10 mL of DI-water and 4.08 g (72.8 mmol) of KOH and refluxed for 24 h. MeOH was removed under reduced pressure and the pH of the remaining yellow solution was adjusted to pH 3 with HCL (3 mol L⁻¹). The yellow precipitate was filtrated, washed with DI water and dried at 60 °C in a vacuum oven to yield 485.0 mg (1.60 mmol; 88 %) of H₂lsa-az-tmpz.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ [ppm]): 8.45 (t, J = 1.61 Hz, 1H, Ar H), 8.36 (d, J = 1.62 Hz, 2H, Ar H), 3.74 (s, 3H, -NCH₃), 2.55 (s, 3H, -CH₃), 2.36 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ [ppm]): 166.26, 153.10, 140.85, 140.51, 134.55, 132.37, 130.03, 125.58, 36.00, 13.84, 9.58.

EA [%] calc. for C₁₄H₁₄N₄O₄, C 55.63, H 4.67, N 18.53; found C 55.66, H 4.71, N 18.16.

EI-MS (%): [M]⁺ 302 (36), [Az-tmpz]⁺ 137 (100), [Tmpz]⁺ 109 (55).

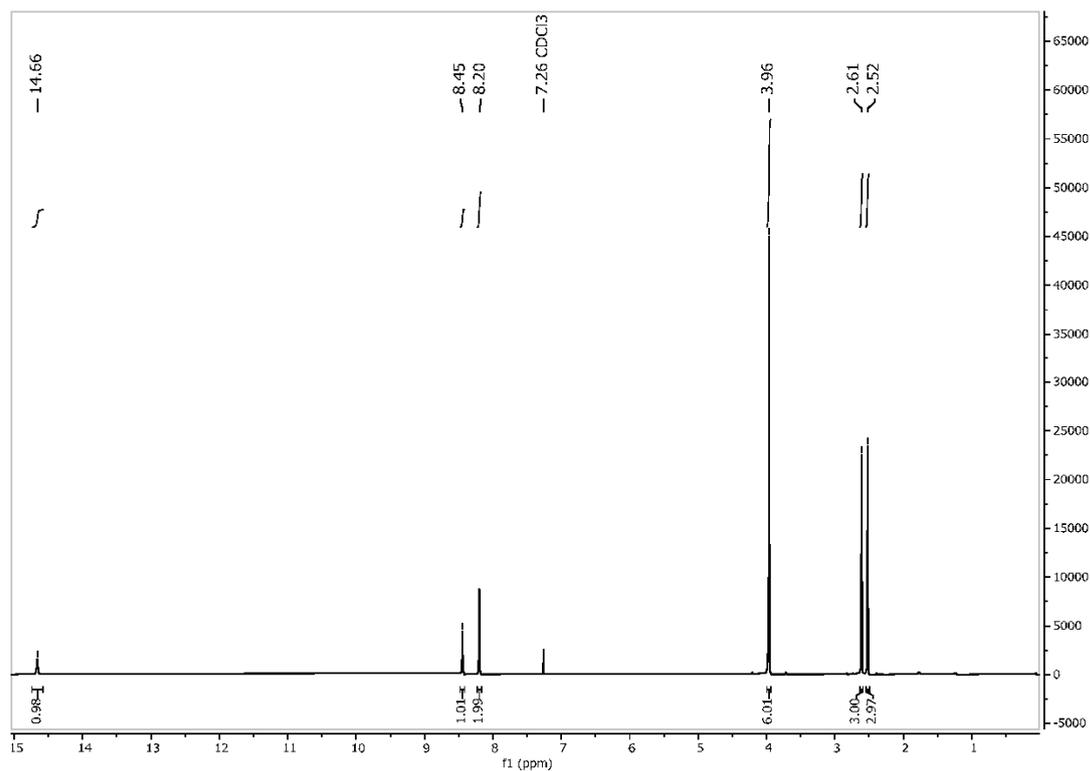


Figure S1. ¹H-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)-isophthalate in CDCl₃.

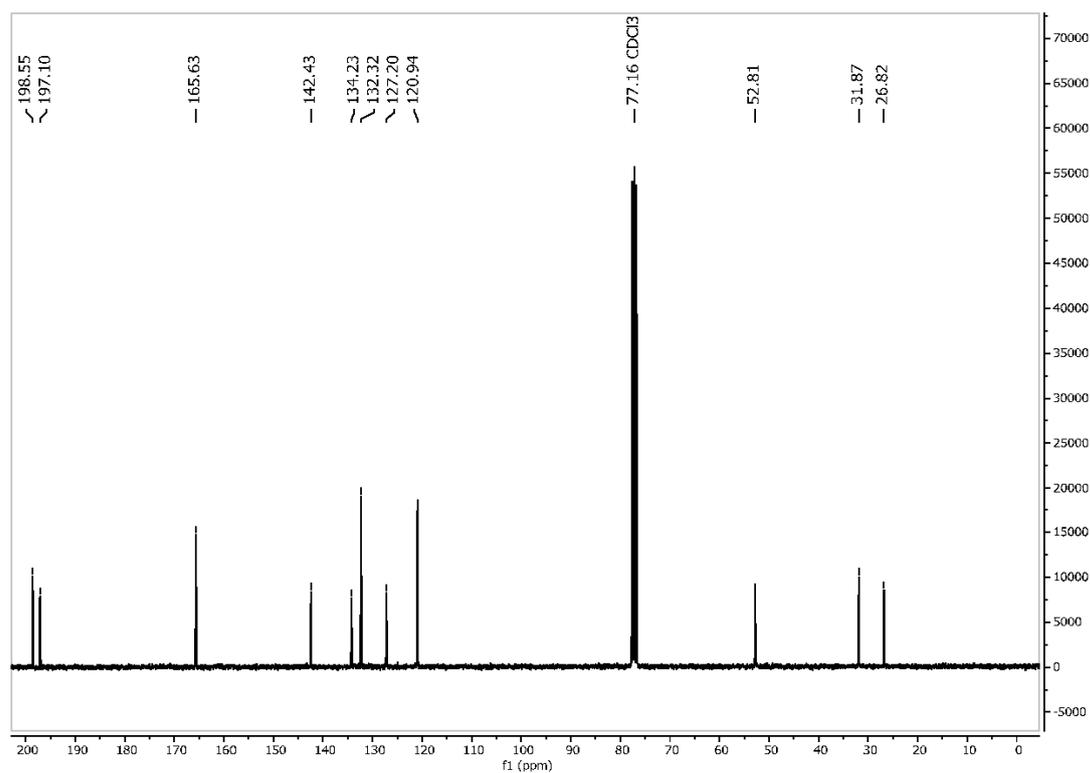


Figure S2. ¹³C-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(2,4-dioxopentan-3-ylidene)hydrazineyl)-isophthalate in CDCl₃.

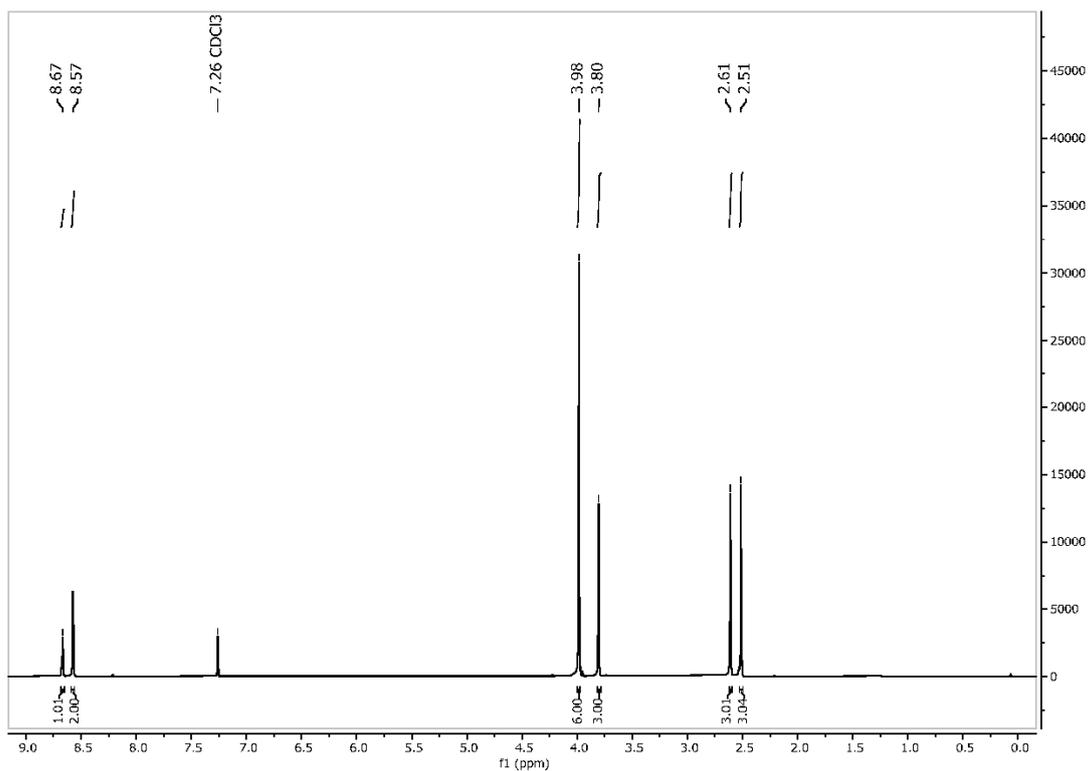


Figure S3. ¹H-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate in CDCl₃.

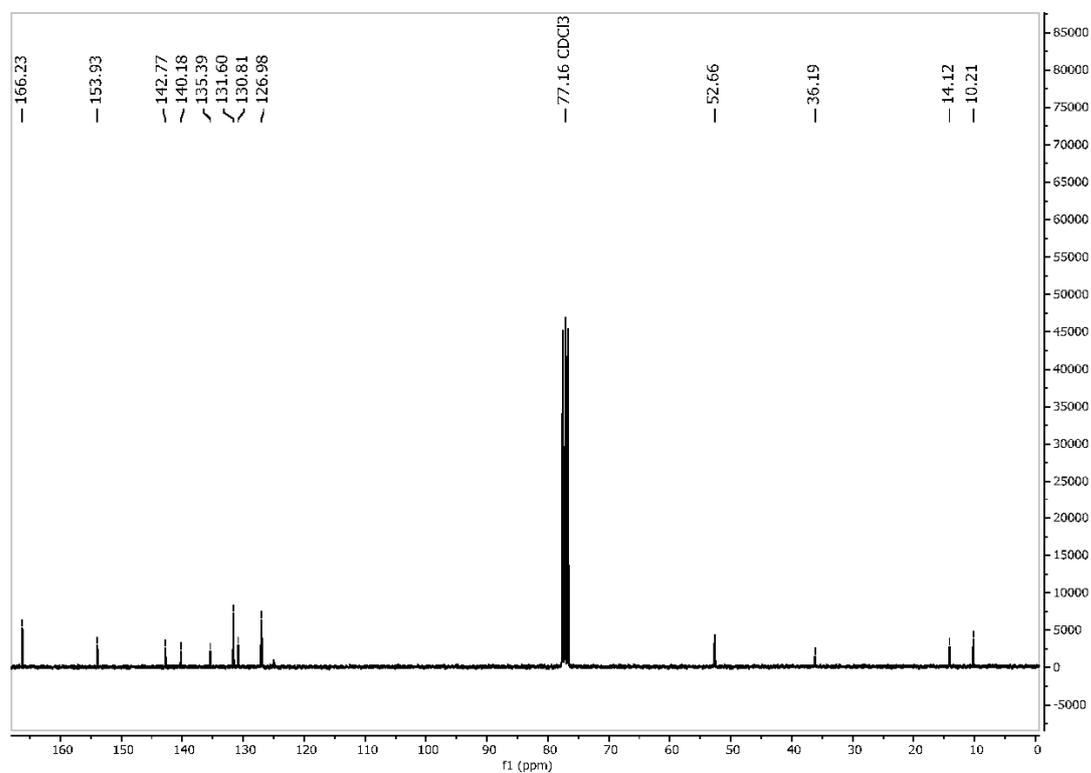


Figure S4. ¹³C-NMR spectrum of dimethyl 5-(2-(1,3,5-trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-isophthalate in CDCl₃.

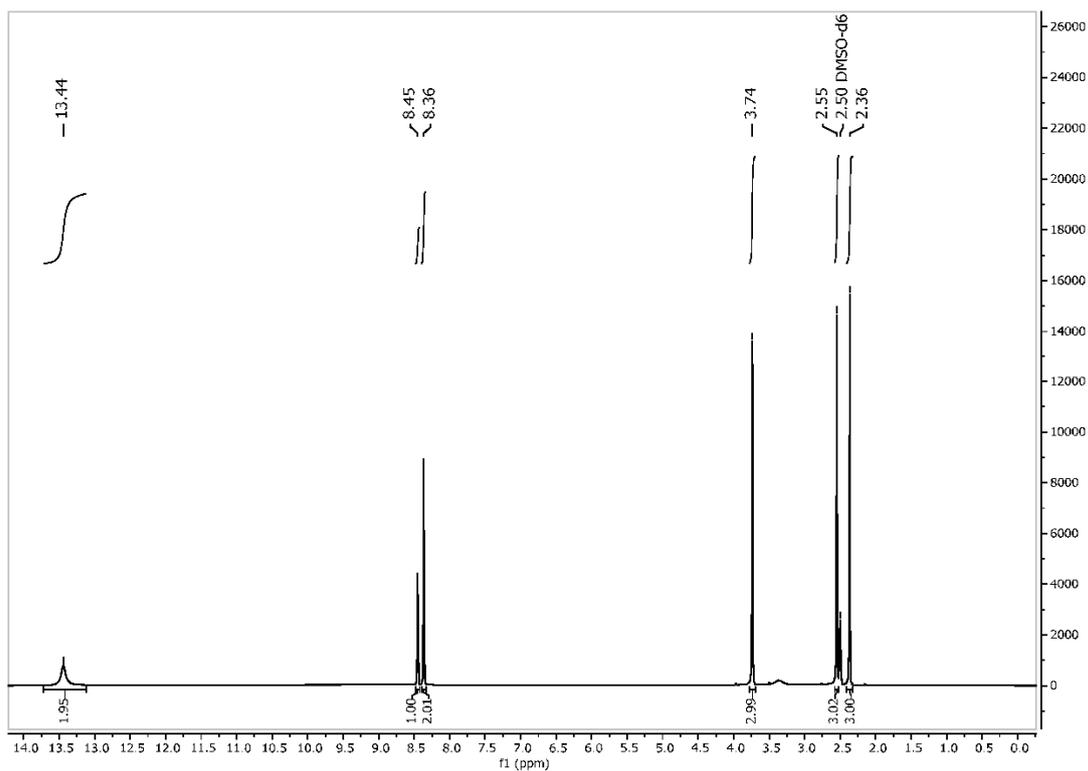


Figure S5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{H}_2\text{lsa-az-tmpz}$ in DMSO-d_6 .

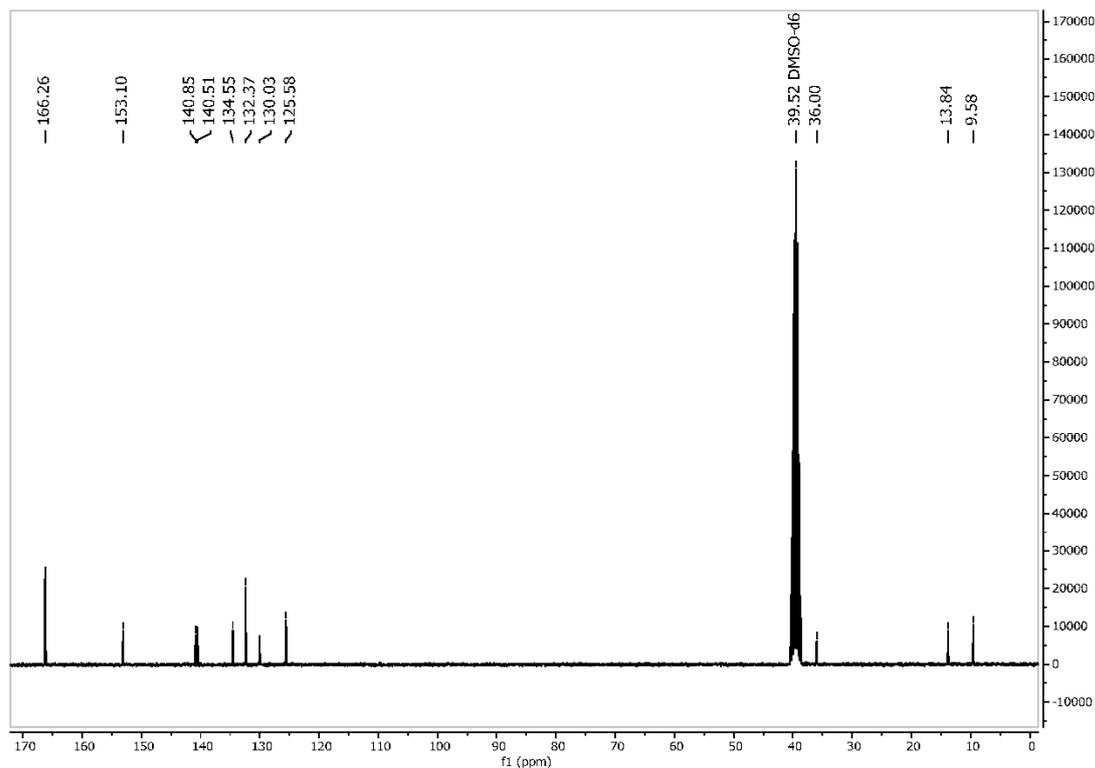


Figure S6. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of $\text{H}_2\text{lsa-az-tmpz}$ in DMSO-d_6 .

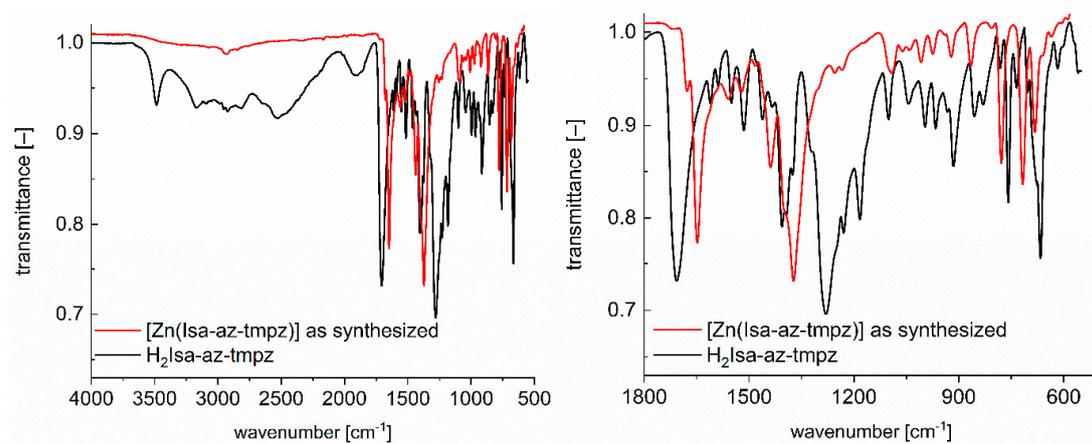


Figure S7. IR-spectra of $[\text{Zn}(\text{lsa-az-tmpz})] \cdot \sim 1-1.5 \text{ DMF}$ and $\text{H}_2\text{lsa-az-tmpz}$ with full range (left) and enlarged section from 1800 to 500 cm^{-1} (right).



Figure S8. Crystals of $[\text{Zn}(\text{lsa-az-tmpz})] \cdot \sim 1-1.5 \text{ DMF}$ obtained from a single crystal synthesis.

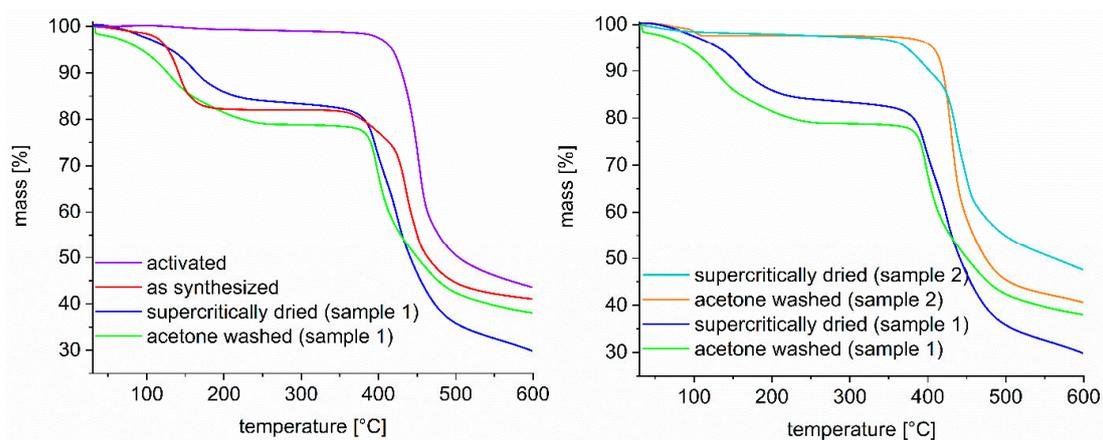


Figure S9. Thermogravimetric analysis (TGA) of [Zn(isa-az-tmpz)] after sequential activation steps. The “activated” material was derived from the supercritically dried sample through additional heating for 3 h at 120 °C under high vacuum.

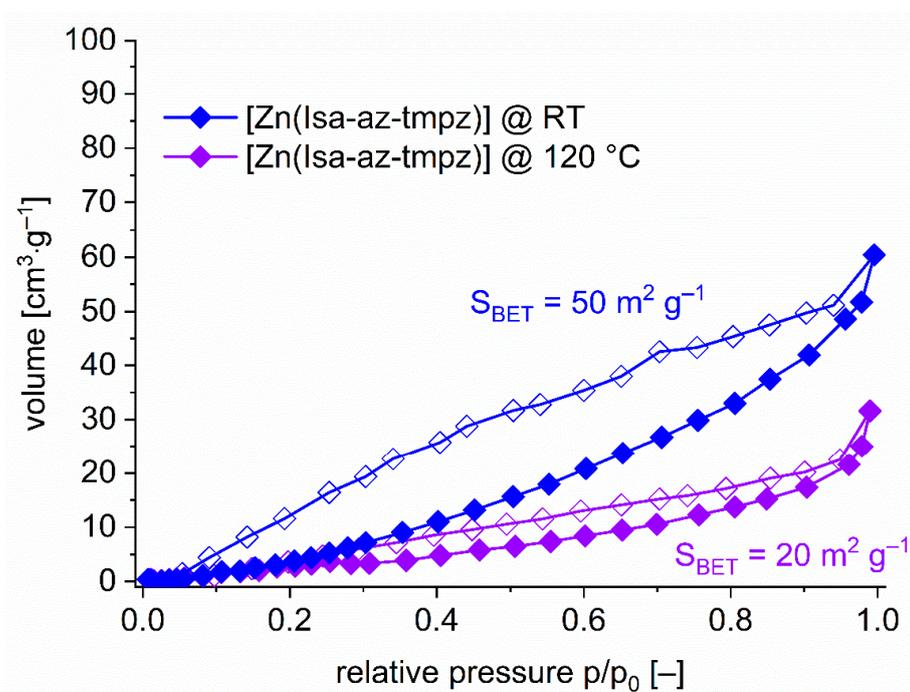


Figure S10. Volumetric nitrogen sorption measurements of [Zn(isa-az-tmpz)] activated at room temperature (RT) and 120 °C.

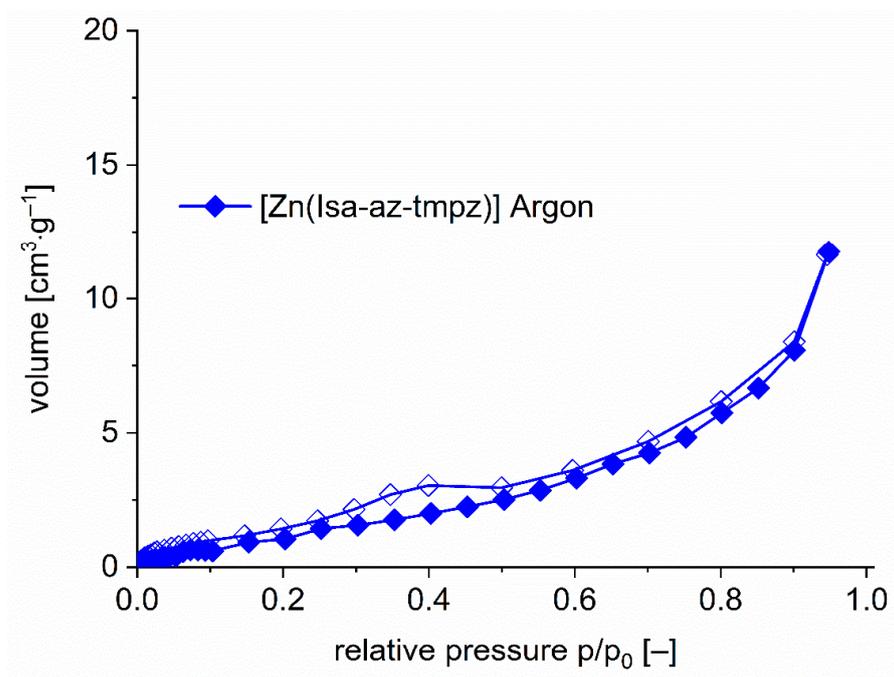


Figure S11. Volumetric argon sorption measurement of [Zn(isa-az-tmpz)] activated at 120 °C.

Table S1. Theoretical surface area and pore volume of [Zn(isa-az-tmpz)]. Calculations are based on structural data obtained from Crystal 1a.

Mercury 'void' calculation¹	
Probe radius 1.2 Å, grid spacing 0.7 Å Void volume [Å ³] (% of unit cell) specific [cm ³ g ⁻¹]	1406 (33) 0.29
Probe radius 0.7 Å, grid spacing 0.7 Å Void volume [Å ³] (% of unit cell) specific [cm ³ g ⁻¹]	1693 (40) 0.35
Platon 'Calc Void'^{2,3}	
Total potential solvent area [Å ³] (% of unit cell) specific [cm ³ g ⁻¹]	1661 (39) 0.34
CrystalExplorer 'Crystal voids' calculation^{4,5}	
Surface area S _{unit cell} (isovalue 0.002) [Å ²] specific [m ² g ⁻¹]	1672 3442
Surface area S _{unit cell} (isovalue 0.003) [Å ²] specific [m ² g ⁻¹]	1747 3596
Pore volume (isovalue 0.002) [Å ³] specific [cm ³ g ⁻¹]	1753 0.36
Pore volume (isovalue 0.003) [Å ³] specific [cm ³ g ⁻¹]	1983 0.41

Theoretical specific surface areas are calculated according to $(S_{\text{Unit Cell}} \cdot N_A)/(Z \cdot M)$ and theoretical specific pore volumes are calculated according to $(\text{Void Volume} \cdot N_A)/(Z \cdot M)$ or $(\text{Solvent Accessible Volume} \cdot N_A)/(Z \cdot M)$;

Z = 8 (number of asymmetric formula units), N_A = Avogadro's constant: $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, M = $365.65 \text{ g mol}^{-1}$ (molecular weight of the asymmetric formula unit).

Topology analysis for [Zn(isa-az-tmpz)] with ToposPro.^{6,7} The analysis is based on the structural data obtained from Crystal 1a.

```
#####  
4:C14 H12 N4 O4 Zn/intercluster bonds for rings>6  
#####
```

Topology for ZA1

Atom ZA1 links by bridge ligands and has

Common vertex with	R(A-A)					
ZB 1	0.1726	-0.1726	0.7500	(-1 0 1)	6.740A	1
ZB 1	0.6726	0.6726	0.5000	(0 0 0)	7.556A	1
ZB 1	0.1726	0.8274	0.7500	(-1 1 1)	8.118A	1

Topology for ZB1

Atom ZB1 links by bridge ligands and has

Common vertex with	R(A-A)					
ZA 1	0.9026	0.2342	0.5854	(0 0 1)	6.740A	1
ZA 1	0.2342	0.9026	0.4146	(0 0 -1)	6.740A	1
ZA 1	0.4026	0.2658	0.6646	(0 0 0)	7.556A	1
ZA 1	0.2658	0.4026	0.3354	(0 0 1)	7.556A	1
ZA 1	0.9026	1.2342	0.5854	(0 1 1)	8.118A	1
ZA 1	1.2342	0.9026	0.4146	(1 0 -1)	8.118A	1

Structural group analysis

Structural group No 1

Structure consists of 3D framework with ZBZA2

Coordination sequences

ZA1: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Num 3 15 22 71 61 167 120 303 199 481
Cum 4 19 41 112 173 340 460 763 962 1443

ZB1: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Num 6 12 44 42 122 92 240 162 398 252
Cum 7 19 63 105 227 319 559 721 1119 1371

TD10=1419

Vertex symbols for selected sublattice

ZA1 Point symbol: {6³}
Extended point symbol: [6(3).6(3).6(3)]
Rings coincide with circuits

ZB1 Point symbol: {6¹¹.8⁴}
Extended point symbol: [6.6.6.6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).8(5).8(5).8(3).8(3)]
Vertex symbol: [6.6.6.6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).8.8.*.*]
ATTENTION! Some rings * are bigger than 10, so likely no rings are contained in that angle

Point symbol for net: {6¹¹.8⁴}{6³}₂
3,6-c net with stoichiometry (3-c)₂(6-c); 2-nodal net

New topology, please, contact the authors (17828 types in 4 databases)
Elapsed time: 5.99 sec.

Result of further analysis in the Topcryst^{8,9} database

Topological type: **3,6T22**

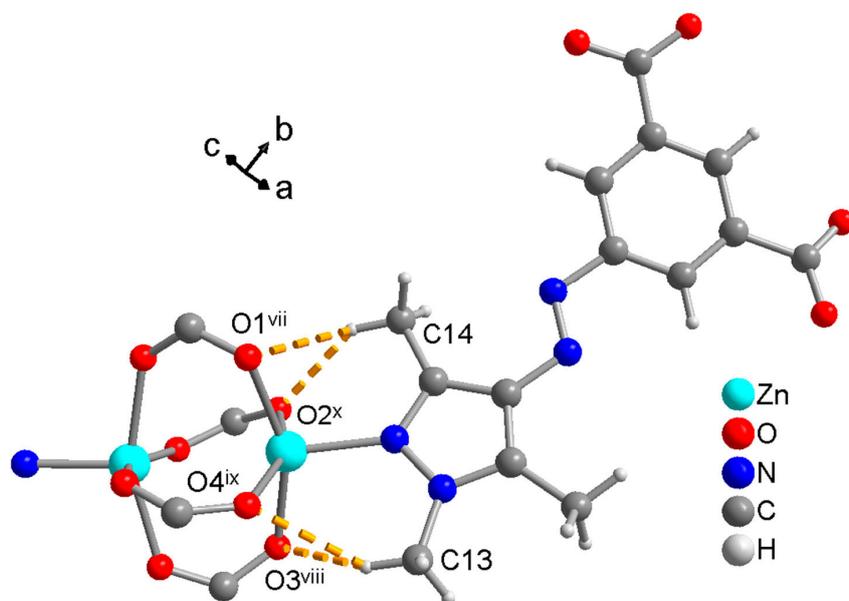


Figure S12. Hydrogen bonds in [Zn(lsa-az-tmpz)]. Symmetry transformations: (vii) $y-1/2, -x+1/2, z+1/4$; (viii) $x, y-1, z$; (ix) $-y+1, -x, -z+3/2$; (x) $x-1/2, -y+1/2, -z+5/4$. Image created from the structural data of crystal 1a.

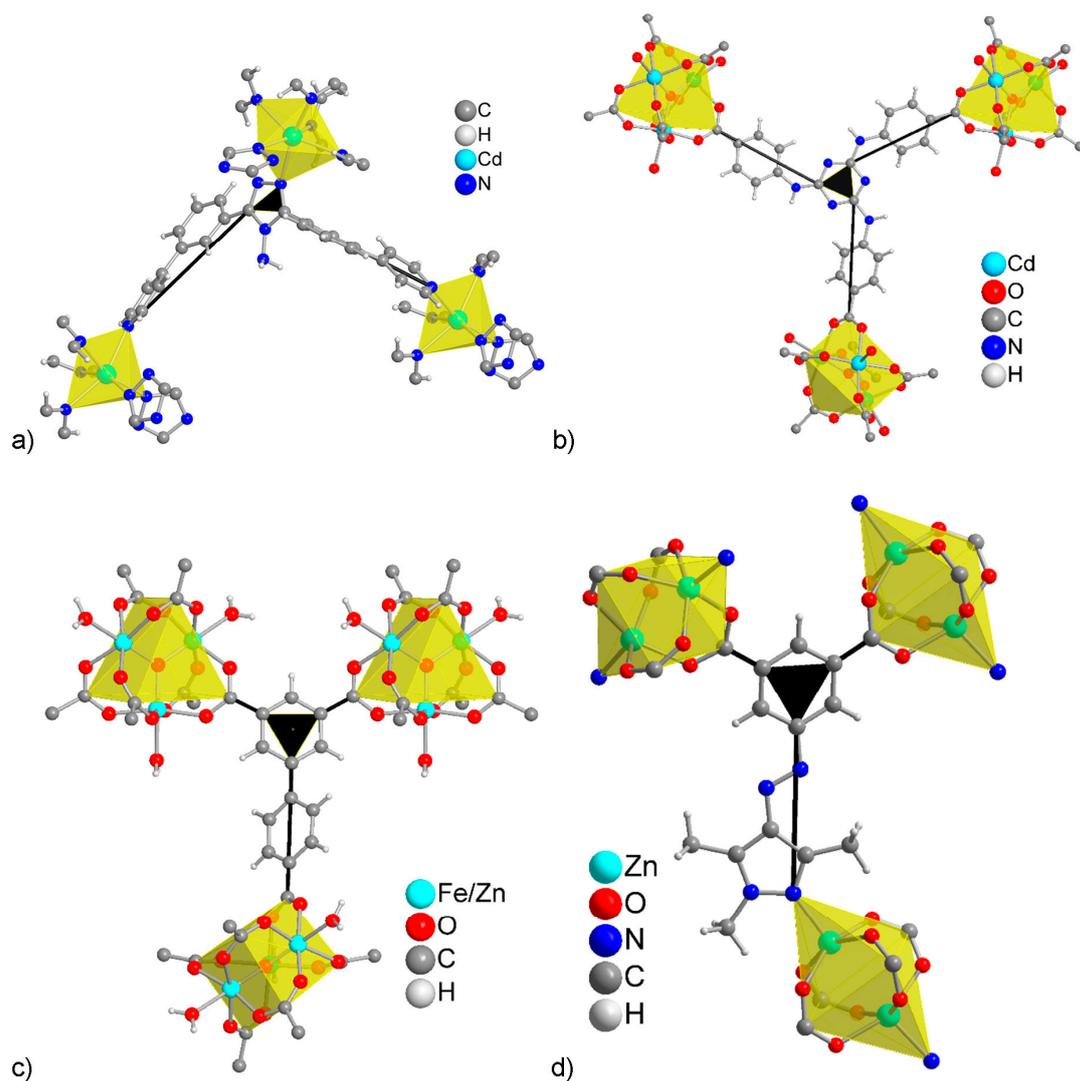


Figure S13. Representations of the metal-linker connectivities in the **3,6T22** MOFs (a) $GcCd(L)_2$ [10,11], (b) $[(Me_2NH_2)Cd_3(OH)(H_2O)_3(Tatab)_2]$ [12], (c) $[Fe_2M(Bptc)]$ [13] and (d) $[Zn(Isa-az-tmpz)]$ (this work) The metal SBUs are drawn as yellow 6-c nodes and the linkers are depicted as black 3-c nodes. (L = 4-amino-3,5-bis(4-pyridyl-3-phenyl)-1,2,4-triazole, Tatab = 4,4',4''-s-triazin-1,3,5-triyltri-p-amino-benzoate, Bptc = biphenyl-3,4',5-tricarboxylate).

Table S2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for [Zn(isa-az-tmpz)] in *Crystal 1a*.

Zn1—O1	2.0242 (16)	N3—C10	1.338 (3)
Zn1—N4 ⁱ	2.0387 (18)	N3—N4	1.365 (3)
Zn1—O3 ⁱⁱ	2.0459 (15)	N3—C13	1.464 (3)
Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	2.0575 (15)	O3—C8	1.265 (2)
Zn1—O2 ^{iv}	2.0586 (15)	C3—C4	1.381 (3)
Zn1—Zn1 ^{iv}	3.0417 (5)	O4—C8	1.251 (3)
O1—C7	1.268 (3)	N4—C11	1.342 (3)
N1—N2	1.259 (3)	C4—C5	1.400 (3)
N1—C3	1.432 (3)	C5—C6	1.378 (3)
C1—C2	1.394 (3)	C5—C8	1.496 (3)
C1—C6	1.395 (3)	C9—C10	1.382 (3)
C1—C7	1.494 (3)	C9—C11	1.410 (3)
O2—C7	1.254 (3)	C10—C12	1.494 (4)
N2—C9	1.397 (3)	C11—C14	1.479 (3)
C2—C3	1.391 (3)		
O1—Zn1—N4 ⁱ	100.87 (7)	C4—C3—C2	121.1 (2)
O1—Zn1—O3 ⁱⁱ	154.84 (6)	C4—C3—N1	114.3 (2)
N4 ⁱ —Zn1—O3 ⁱⁱ	104.27 (7)	C2—C3—N1	124.6 (2)
O1—Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	88.19 (7)	C8—O4—Zn1 ^{vi}	124.02 (14)
N4 ⁱ —Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	105.33 (7)	C11—N4—N3	106.07 (18)
O3 ⁱⁱ —Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	84.19 (7)	C11—N4—Zn1 ^{vii}	127.34 (16)
O1—Zn1—O2 ^{iv}	89.04 (6)	N3—N4—Zn1 ^{vii}	126.56 (14)
N4 ⁱ —Zn1—O2 ^{iv}	99.61 (7)	C3—C4—C5	120.1 (2)
O3 ⁱⁱ —Zn1—O2 ^{iv}	87.86 (7)	C6—C5—C4	118.9 (2)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn1—O2 ^{iv}	154.98 (6)	C6—C5—C8	120.8 (2)
O1—Zn1—Zn1 ^{iv}	79.35 (4)	C4—C5—C8	120.2 (2)
N4 ⁱ —Zn1—Zn1 ^{iv}	175.22 (6)	C5—C6—C1	121.2 (2)
O3 ⁱⁱ —Zn1—Zn1 ^{iv}	75.69 (5)	O2—C7—O1	126.2 (2)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn1—Zn1 ^{iv}	79.44 (4)	O2—C7—C1	117.7 (2)
O2 ^{iv} —Zn1—Zn1 ^{iv}	75.61 (4)	O1—C7—C1	116.04 (19)
C7—O1—Zn1	123.78 (15)	O4—C8—O3	125.9 (2)
N2—N1—C3	114.2 (2)	O4—C8—C5	117.55 (19)

C2—C1—C6	119.7 (2)	O3—C8—C5	116.5 (2)
C2—C1—C7	120.4 (2)	C10—C9—N2	121.7 (2)
C2—C1—C6	119.7 (2)	C10—C9—C11	106.5 (2)
C2—C1—C7	120.4 (2)	N2—C9—C11	131.8 (2)
C6—C1—C7	119.86 (19)	N3—C10—C9	106.5 (2)
C7—O2—Zn1iv	127.28 (14)	N3—C10—C12	122.5 (2)
N1—N2—C9	113.6 (2)	C9—C10—C12	131.0 (3)
C3—C2—C1	118.9 (2)	N4—C11—C9	109.0 (2)
C10—N3—N4	111.92 (19)	N4—C11—C14	121.7 (2)
C10—N3—C13	126.7 (2)	C9—C11—C14	129.3 (2)
N4—N3—C13	121.31 (19)	C6—C5—C4	118.9 (2)
C8—O3—Zn1v	125.77 (15)		

Symmetry codes: (i) $-y+1/2, x+1/2, z-1/4$; (ii) $-y+3/2, x+1/2, z-1/4$; (iii) $x+1/2, -y+3/2, -z+5/4$; (iv) $y, x, -z+1$; (v) $y-1/2, -x+3/2, z+1/4$; (vi) $x-1/2, -y+3/2, -z+5/4$; (vii) $y-1/2, -x+1/2, z+1/4$.

Table S3. Hydrogen bond lengths [Å] and angles [°] for [Zn(isa-az-tmpz)] in *Crystal 1a*.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C13—H13B···O3 ^{viii}	0.98	2.51	3.370 (3)	146
C13—H13B···O4 ^x	0.98	2.52	3.244 (3)	130
C14—H14A···O1 ^{vi}	0.98	2.60	3.283 (3)	127
C14—H14A···O2 ^x	0.98	2.31	3.151 (3)	144

Symmetry codes: (vii) $y-1/2, -x+1/2, z+1/4$; (viii) $x, y-1, z$; (ix) $-y+1, -x, -z+3/2$; (x) $x-1/2, -y+1/2, -z+5/4$.

References

- 1 Macrae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; Wood, P.A. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235, doi:10.1107/S1600576719014092
- 2 Spek, A.L. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool (Utrecht University, Utrecht, The Netherlands) **2008**; Farrugia, L.J. Windows implementation, Version 270519 (University of Glasgow, Scotland) **2019**.
- 3 Spek, A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155, doi:10.1107/S090744490804362X.
- 4 Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804–1813, doi:10.1039/C0CE00683A.
- 5 McKinnon, J.J.; Spackman, M.A.; Mitchell, A.S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60*, 627–668, doi:10.1107/S0108768104020300.
- 6 Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586, doi:10.1021/cg500498k.
- 7 Alexandrov, E.V.; Blatov, V.A.; Kochetkov, A.V.; Proserpio, D.M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3947, doi:10.1039/c0ce00636j.
- 8 Alexandrov, E.V.; Shevchenko, A.P.; Blatov, V.A. Topological Databases: Why Do We Need Them for Design of Coordination Polymers? *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2604–2614, doi:10.1021/acs.cgd.8b01721.
- 9 Blatov, V.A.; Proserpio, D.M. Topological relations between three-periodic nets. II. Binodal nets. *Acta Crystallogr. A Found. Crystallogr.* **2009**, *65*, 202–212, doi:10.1107/S0108767309006096.
- 10 Liu, Q.-K.; Ma, J.-P.; Dong, Y.-B. Reversible adsorption and complete separation of volatile chlorocarbons based on a Cd(II)-triazole MOF in a single-crystal-to-single-crystal fashion. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12343–12345, doi:10.1039/c1cc14477d.
- 11 Liu, Q.-K.; Ma, J.-P.; Dong, Y.-B. Adsorption and separation of reactive aromatic isomers and generation and stabilization of their radicals within cadmium(II)-triazole metal-organic confined space in a single-crystal-to-single-crystal fashion. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7005–7017, doi:10.1021/ja101807c.
- 12 Liu, B.-H.; Liu, D.-X.; Yang, K.-Q.; Dong, S.-J.; Li, W.; Wang, Y.-J. A new cluster-based metal-organic framework with triazine backbones for selective luminescent detection of mercury(II) ion. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *90*, 61–64, doi:10.1016/j.inoche.2018.02.008.
- 13 Wang, X.-L.; Dong, L.-Z.; Qiao, M.; Tang, Y.-J.; Liu, J.; Li, Y.; Li, S.-L.; Su, J.-X.; Lan, Y.-Q. Exploring the Performance Improvement of the Oxygen Evolution Reaction in a Stable Bimetal-Organic Framework System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9660–9664, doi:10.1002/anie.201803587.

3.3 Beiträge an weiteren Veröffentlichungen als Koautor

Dieses Kapitel thematisiert die Veröffentlichungen als Koautor. Die Koautorenschaften wurden für diverse Beiträge wie Messungen und Bearbeitungen der Manuskripte vergeben. Ein Großteil der Beiträge ist hierbei auf die Auswahl und Messung von Kristallen am Einkristalldiffraktometer (SCXRD) sowie die anschließende Lösung und Verfeinerung der Strukturen zurückzuführen. Weiterhin wurden Koautorenschaften für die Durchführung von Messungen am Pulverröntgendiffraktometer (PXRD), die Messung von Elementaranalysen (EA), die Aufnahme und Auswertung von diversen Massenspektren (EI/ESI/HR-MS) und thermogravimetrischen Analysen (TGA), die Messung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie für die Messung von Raman-Spektren vergeben.

Hervorzuheben sind die Publikationen die im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Professor Dr. Enamullah von der Jahangirnagar Universität in Dhaka (Bangladesch) entstanden sind. Während dieser Kooperation konnten diverse Strukturen und Eigenschaften von chiralen Schiff-Basen-Metall-Komplexen aufgeklärt werden, woraus zum Zeitpunkt des Drucks dieser Dissertation sechs Manuskripte resultierten. Einige Ausschnitte dieser Publikationen hinsichtlich der Strukturen und der Strukturbeschreibungen werden in diesem Kapitel ebenfalls abgebildet.

Die Veröffentlichungen werden in chronologischer Reihenfolge von der Neuesten zur Ältesten wie in der Publikationsliste angegeben vorgestellt. Hierzu werden die übersetzten Kurzzusammenfassungen der Publikationen wiedergegeben und die eigenen Anteile an den jeweiligen Publikationen noch einmal herausgestellt.

"Schiff Base in Ketoamine Form and Rh(4-cod)-Schiff Base Complex with Z' = 2 Structure from Pairwise C-H...Metallochelat- π Contacts"

Mohammed Enamullah, Imdadul Haque, Amina Khan Resma, [Dennis Woschko](#), Christoph Janiak, *Molecules* **2023**, *28*, 172.

Die Kondensation von 2-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) oder 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd mit 2-Ethylanilin ergibt die Schiff'schen Basenverbindungen (E)-2-(((2-Ethylphenyl)imino)methyl)phenol (HL¹) oder (E)-1-(((2-Ethylphenyl)imino)methyl)naphthalin-2-ol (HL²), die mit dem zweikernigen Komplex von $[\text{Rh}(\eta^4\text{-cod})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2]$ (cod = Cycloocta-1,5-Dien) reagieren, um das einkernige $(\eta^4\text{-cod})\{(\text{E})\text{-2-}(((2\text{-Ethylphenyl)imino)methyl)phenolato-\kappa^2\text{N,O}}\}\text{Rhodium(I)}$ zu bilden, $[\text{Rh}(\eta^4\text{-cod})(\text{L}^1)]$ (**1**) oder $(\eta^4\text{-cod})\{(\text{E})\text{-1-}(((2\text{-Ethylphenyl)imino)methyl)naphthalen-2-olato-\kappa^2\text{N,O}}\}\text{Rhodium(I)}$, $[\text{Rh}(\eta^4\text{-cod})(\text{L}^2)]$ (**2**) (L^1 oder

L² = deprotonierter Schiff'scher Ligand). Die Röntgenstrukturbestimmung ergab, dass HL² im festen Zustand nicht in der üblichen (Imin)N...H-O(Phenol)-Form (Enolaminform), sondern in der zwitterionischen (Imin)N-H⁺...O⁻(Phenol)-Form (Ketoaminform) vorliegt. ¹H-NMR-Spektren für HL² in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten die Existenz einer Keto-Enol-Tautomerie (d. h. Keto ⇌ Enol-Gleichgewicht) in Lösung. Die Struktur von **1** und **2** zeigte, dass der deprotonierte Schiff'sche Basen-Ligand an das Rh(η⁴-cod)-Fragment als sechsgliedriges N⁺O⁻-Chelatligand um das Rhodiumatom mit einer nahezu quadratisch-planaren Geometrie koordiniert. Zwei symmetrieunabhängige Moleküle (mit Rh1 und Rh2) wurden in der asymmetrischen Einheit in **1** in einer Struktur mit Z' = 2 gefunden. Die supramolekulare Packung in HL² war durch π-π- und C-H...π-Kontakte organisiert, während in **1** und **2** nur zwei C-H...π-Kontakte beobachtet wurden. Bemerkenswerterweise gab es reziproke oder paarweise C-H...π-Kontakte zwischen jeweils einem Paar der symmetrieunabhängigen Moleküle in **1**. Dieser paarweise C-H-Kontakt zum Rh-N⁺O⁻-Chelatring (Metalloaromat) könnte ein Grund für die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle in **1** sein. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Analysen zeigten eine irreversible Phasenumwandlung von der kristallinen festen Phase in die isotrop-flüssige Phase und bestätigten die thermische Stabilität der Verbindungen. Die Absorptionsspektren in Lösung wurden durch die Eigenschaften angeregter Zustände aus DFT/TD-DFT-Berechnungen erklärt.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung, Lösung und Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten von HL², **1** und **2**.
- Erstellen von Abbildungen für die ¹H-NMR-Spektren.
- Ergänzung des Einkristall-Teils des Manuskripts, sowie Revision des Manuskripts.

Der nachfolgende Ausschnitt wurde mit Genehmigung nachgedruckt. Copyright ©2023 MDPI.

(Figures 4 and S8). In fact, a very small amount of the electron clouds was observed in the LUMO, which reflected minor back donation again due to identical symmetry. As a result, excited state properties possibly deliver a very small d–d (MM) contribution in addition to the metal–ligand and/or ligand–ligand (ML/LL) π -transitions (Figures 4 and S8 and Table 2) [19,23,25,26]. The frontier HOMO-1, HOMO and LUMO are presented in Figures 4 and S8. The HOMO comprised mostly metal- d_{z^2} electron moieties, while the HOMO-1 comprised metal- d_{z^2} , sal/naphthal- π and (η^4 -cod)- π electron moieties. The LUMO comprised sal/naphthal- σ and - π with a small number of metal- d_{xy} electrons moieties. The energy gap for HOMO to LUMO transitions is considerably low ($\Delta E = 2.43$ (1) or 2.26 (2) eV) and results in the highest MO contributions (e.g., 98 or 97%) to the excitation protocol.

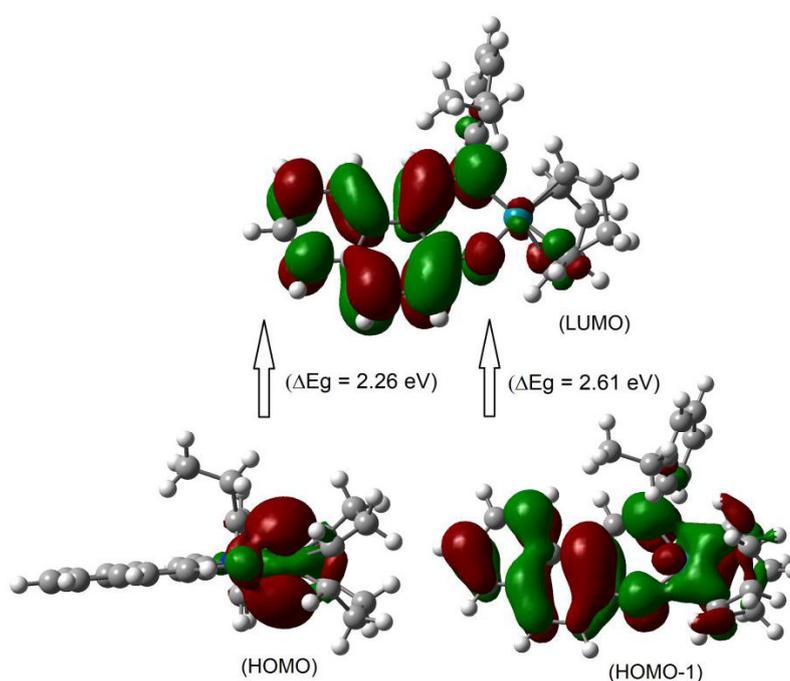
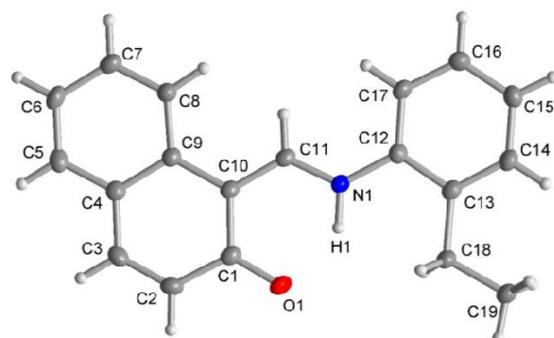


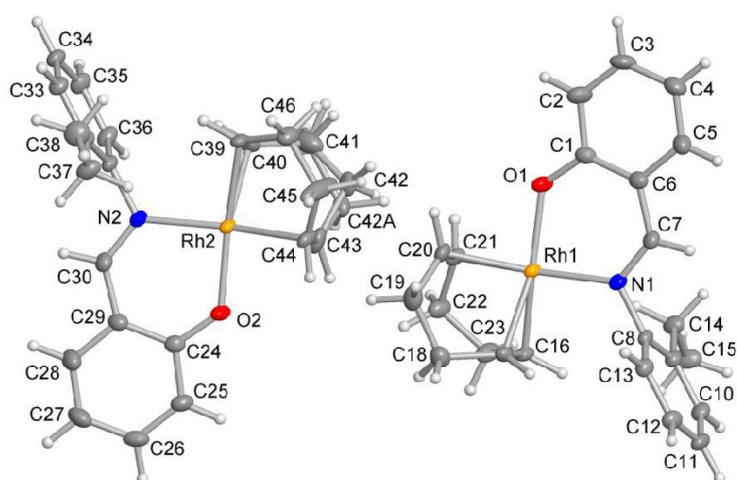
Figure 4. The frontier HOMO-1, HOMO and LUMO orbitals for compound 2 calculated at B3LYP/SDD with PCM in chloroform.

2.2. X-ray Analyses

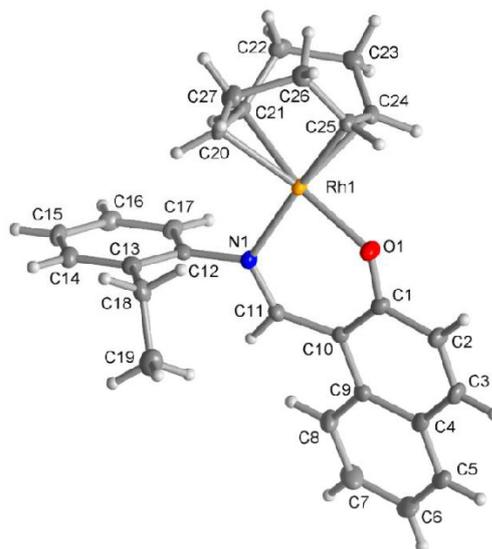
The X-ray molecular structure revealed that the ligand HL^2 exists as the zwitterionic (imine) $N-H^+ \cdots O^-(phenol)$ (ketoamine form) in the solid-state (Figure 5a), which is occasionally seen in Schiff base compounds [27]. The N–H proton could be found and refined. The molecular packing in HL^2 is organized by a π - π and a $C-H \cdots \pi$ contact (Figure S4). The molecular structures for the rhodium complex 1 or 2 demonstrated that the deprotonated Schiff base ligand (L^1 or L^2) coordinated to the $Rh(\eta^4-cod)$ -fragment as a six-membered N,O-chelate ligand to the rhodium atom with a close-to-square-planar geometry if one considers the midpoints of the cod double bonds and the N,O donor atoms (Figure 5b,c).



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Molecular structures for compounds HL² (a), 1 (b) and 2 (c) (50% thermal ellipsoids). There is a disorder in the cod ring in the Rh2 molecule in 1.

There are two symmetry-independent molecules in the asymmetric unit in compound **1**. This included a molecule with Rh1 and a molecule with Rh2 (Figure 5b), as reported in the analogous Rh(η^4 -cod)-Schiff base complexes [17,19]. Two symmetry-independent molecules or two identical chemical formula units in the asymmetric unit [28] define a structure with $Z' = 2$, where Z' is the number of formula units in the unit cell (which is eight in **1**) divided by the number of independent general positions (four in **1**) [29]. Structures with $Z' > 1$ [30] can signal a metastable structure [28–33], two co-existing conformations of very similar energy in a molecule [34–36] or originate from special supramolecular interactions among or between the symmetry-independent units [37–42].

The molecular packing in **1** and **2** was largely controlled by van der Waals interactions between the C-H groups. There were no π - π interactions and only two recognized C-H $\cdots\pi$ contacts each between the molecules in **1** and **2** (Figures S5 and S6). Remarkably, in **1**, there were reciprocal or pairwise C-H $\cdots\pi$ contacts between a pair of each of the symmetry-independent molecules (Figure 6). Both C-H $\cdots\pi$ contacts originated from the ortho-C-H atom of the ethylphenyl ring and pointed onto the six-membered Rh-N \hat{O} chelate ring. This metallacycle can be regarded as metalloaromatic according to Masui, who had proposed an electron delocalization within a metal-heterocyclic chelate ring so that it exhibited metalloaromaticity [43–48]. This pairwise C-H contact to the Rh-N \hat{O} chelate ring could be a reason for the two symmetry-independent molecules in **1**. In **2**, the C-H $\cdots\pi$ contacts were a normal interaction between two naphthyl C-H atoms onto either the naphthyl or the ethylphenyl ring (Figure S6).

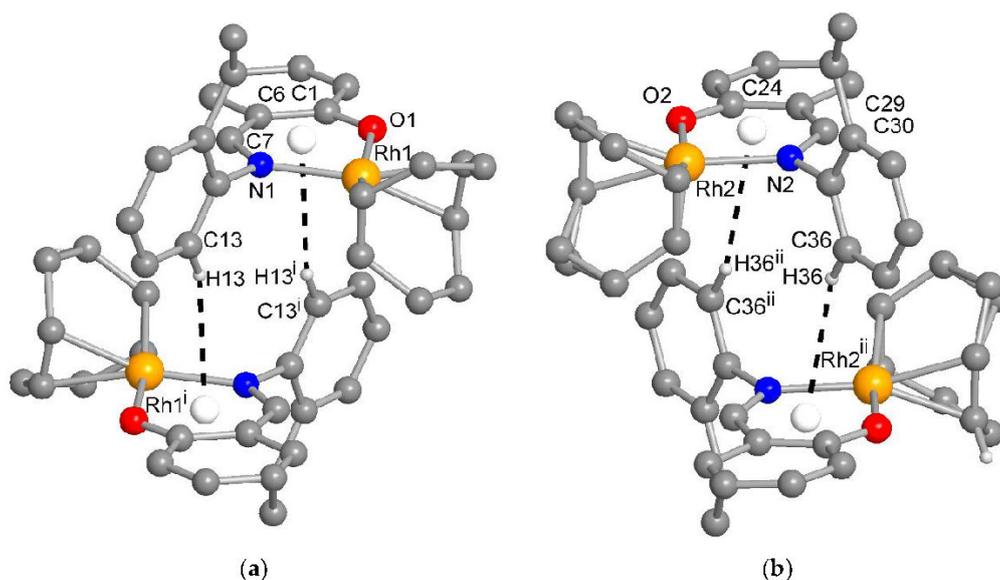


Figure 6. The reciprocal or pairwise C-H \cdots metallocholate- π contacts between a pair of each of the symmetry-independent molecules in **1** with Rh1 (a) and Rh2 (b) (distance and angle details are given in Table S1). For clarity, the H atoms were omitted except for those of the C-H $\cdots\pi$ contact. Symmetry transformation i = $-x, 1-y, 1-z$; ii = $2-x, 1-y, 2-z$.

The coordination around Rh in the molecular structure of **1** or **2** was also seen in the closely related structures of Rh(η^4 -cod)-complexes with the chiral/achiral-Schiff base ligands [5–10,17–20]. Selected bond lengths and angles for HL², **1** and **2** are listed in Table 3. They were comparable to the analogous Rh(η^4 -cod)-Schiff bases complexes [5–10,17–20]. The Rh–C (cod-ligand) bond lengths in **1** or **2** were slightly different, which reflected the fact that the Rh atom was bound asymmetrically to the C=C olefinic carbon atoms *trans* to the nitrogen or oxygen donor atoms. The structures for **1** and **2** were optimized at

B3LYP/SDD (Figure S7) and provided similar results as the X-ray molecular structures (Table 3).

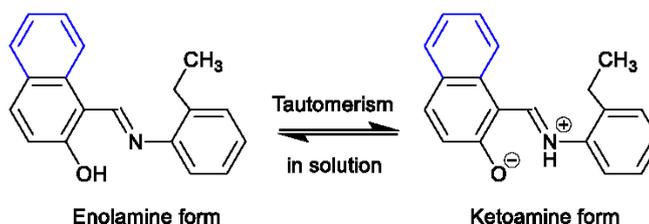
Table 3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] in the X-ray and optimized structures for HL², 1 and 2.

Compound HL ²		Compound 1				Compound 2			
X-ray		X-ray (with Rh1)		Opt. Str.	X-ray (with Rh2)		X-ray		Opt. Str.
		Rh1–O1	2.037 (2)	2.044	Rh2–O2	2.026 (2)	Rh1–O1	2.025 (2)	2.048
		Rh1–N1	2.080 (2)	2.099	Rh2–N2	2.084 (2)	Rh1–N1	2.076 (3)	2.087
		Rh1–C16	2.113 (2)	2.155	Rh2–C39	2.124 (2)	Rh1–C20	2.112 (3)	2.160
		Rh1–C17	2.118 (2)	2.175	Rh2–C40	2.119 (2)	Rh1–C21	2.133 (4)	2.181
C1–O1	1.270 (2)	Rh1–C20	2.130 (2)	2.174	Rh2–C43	2.137 (2)	Rh1–C24	2.126 (3)	2.181
C11–N1	1.324 (2)	Rh1–C21	2.139 (2)	2.195	Rh2–C44	2.129 (2)	Rh1–C25	2.148 (4)	2.205
C12–N1	1.413 (1)	C1–O1	1.300 (3)	1.328	C24–O2	1.301 (3)	C1–O1	1.294 (4)	1.329
N1–H1	0.95 (2)	C7–N1	1.298 (3)	1.327	C30–N2	1.295 (3)	C11–N1	1.307 (5)	1.332
C11–H11	0.950 (0)	C8–N1	1.450 (3)	1.456	C31–N2	1.450 (3)	C12–N1	1.456 (5)	1.461
C1–C10	1.450 (2)	C16–C17	1.404 (3)	1.425	C39–C40	1.402 (3)	C20–C21	1.401 (5)	1.423
C10–C11	1.387 (2)	C20–C21	1.391 (3)	1.416	C43–C44	1.386 (4)	C24–C25	1.388 (5)	1.415
O1–C1–C10	122.3 (1)	O1–Rh–N1	90.35 (7)	89.75	O2–Rh–N2	90.44 (7)	O1–Rh–N1	88.70 (1)	88.35
C11–N1–C12	126.3 (1)	O1–Rh–C16	159.16 (8)	157.71	O2–Rh–C39	162.34 (8)	O1–Rh–C20	153.10 (1)	157.72
C10–C11–N1	124.0 (1)	O1–Rh–C17	160.29 (8)	161.19	O2–Rh–C40	156.99 (8)	O1–Rh–C21	166.40 (1)	162.05
C11–N1–H1	113.0 (1)	O1–Rh–C20	84.98 (8)	84.71	O2–Rh–C43	85.59 (8)	O1–Rh–C24	87.40 (1)	86.19
C12–N1–H1	121.0 (1)	O1–Rh–C21	87.92 (8)	87.37	O2–Rh–C44	86.34 (8)	O1–Rh–C25	86.50 (1)	88.65
		N1–Rh–C16	94.21 (8)	95.98	N2–Rh–C39	95.04 (8)	N1–Rh–C20	97.60 (1)	96.48
		N1–Rh–C17	96.48 (8)	98.23	N2–Rh–C40	96.61 (8)	N1–Rh–C21	96.70 (1)	98.25
		N1–Rh–C20	157.90 (8)	157.07	N2–Rh–C43	163.79 (8)	N1–Rh–C24	152.00 (1)	156.56
		N1–Rh–C21	163.56 (8)	164.21	N2–Rh–C44	157.51 (8)	N1–Rh–C25	168.70 (1)	164.91

Opt. Str. = Optimized structure at B3LYP/SDD.

2.3. Keto-Enol Tautomerism

To check the existence of keto-enol tautomerism (i.e., keto \rightleftharpoons enol equilibrium) in the solution (Scheme 3) [24,48], we ran ¹H NMR spectra for HL¹ and HL² in CD₃OD and DMSO-d₆ in addition to CDCl₃ (Figure S3 and Table 1). A significant chemical shift downfield by ca. 0.12 ppm (CDCl₃) and 0.30 ppm (DMSO-d₆) for CH=N and ca. 0.44 ppm (DMSO-d₆) for OH was observed with increasing solvent polarity from CDCl₃ to CD₃OD to DMSO-d₆ for HL². Similarly, the CH=N peak shifted downfield by 0.28 ppm (DMSO-d₆) for HL¹. The CH=N peak appeared in duplicate with a separation of 18.0 Hz in CD₃OD, which corresponded to the presence of both the keto- and enol forms with an equilibrium of almost equimolar amounts in solution. However, the peak for OH (enol form) and/or NH (keto form) was not seen in CD₃OD due to rapid proton-exchange with the alcoholic group (OD). In DMSO-d₆, the spectrum also showed two peaks (separated by ca. 5.0 Hz) for CH=N or OH/NH. The exchange of the phenolic proton (OH) between the oxygen and nitrogen atoms is considerably slow on the ¹H NMR time scale, which results in the detection of both signals for keto- and enol-forms in CD₃OD and DMSO-d₆, which stabilize the ionic ketoamine form.



Scheme 3. Keto-enol tautomerism of HL² in solution.

"Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal–organic framework (MOF) loading"

Alex Spieß, Janis Wiebe, Egor Iwaschko, Dennis Woschko, Christoph Janiak, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, 7, 1682–1696.

Für potenzielle Anwendungen ist es notwendig, metallorganische Gerüste (MOFs) zu Kompositmaterialien zu formen. Aufgrund seiner natürlich porösen und hoch geordneten Struktur ist Holz ein Kandidat für die Synthese von MOF-Kompositmaterialien. In diesem Artikel werden zwei einfache Methoden zur Funktionalisierung von Holz mit Maleinsäureanhydrid (MA) und (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) berichtet, um MOF@Holz-Kompositmaterialien mit erhöhter, *in situ* gebildeter MOF-Beladung im Vergleich zu nicht funktionalisiertem Holz herzustellen. Mit dem Carboxylat-donierenden Maleat aus dem MA und dem Carboxylat-MOF MIL-53(Al) und mit dem Amino-donierenden APTES und dem Imidazol-MOF ZIF-8 konnten jeweils MOF-Beladungen bis zu 13 Gew.-% erreicht werden, die Komposite mit mikro-meso-makrohierarchischer Porosität bilden. Die resultierenden Kompositmaterialien wurden für die Wasserreinigung, dargestellt durch die Adsorption von Methylenblau, und die heterogene Katalyse, dargestellt durch die Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Malononitril, getestet. Beide potenziellen Anwendungen wurden unter statischen und kontinuierlichen Bedingungen getestet und zeigten vielversprechende Ergebnisse für die Anwendung von MOF@Holz-Kompositmaterialien in der Durchflussfiltration und Katalyse.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- TGA-Messungen sowie Unterstützung bei der Auswertung
- Revision des Manuskripts

"Solid-State Emission and Aggregate Emission of Aroyl-S,N-Ketene Acetals Are Controlled and Tuned by Their Substitution Pattern"

Lukas Biesen, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Thomas J. J. Müller, *Chemistry* **2022**, 28, e202202579.

Aroyl-S,N-Ketenacetale sind eine neue, vielfältige Klasse von Fluorogenen mit aggregationsinduzierter Emission (AIEgens) und einer Fülle an interessanten Eigenschaften. Eine erweiterte Substanzbibliothek mit mehr als 110 Farbstoffen ermöglicht erstmals eine qualitative Kontrolle und Abstimmbarkeit aller Aspekte ihrer photophysikalischen Eigenschaften. Das Zusammenspiel der Substituenten ermöglicht nicht nur die Abstimmung

und Vorhersage der Emissionsfarbe, sondern auch der Intensität und der Quantenausbeute sowohl im festen als auch im aggregierten Zustand. Diese können durch die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen im kristallinen Festkörperzustand rationalisiert werden.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung, Lösung und Verfeinerung von 11 Kristallstrukturen
- Durchführung einer Hirshfeld-Oberflächenanalyse für die vermessenen Verbindungen
- Ergänzung und Revision des Manuskripts

"A diamantane-4,9-dicarboxylate based UiO-66 analogue: challenging larger hydrocarbon cage platforms"

Vasily Gvilava, Maximilian Vieten, Robert Oestreich, Dennis Woschko, Moritz Steinert, Ishtvan Boldog, Roman Bulánek, Natalie A. Fokina, Peter R. Schreiner, Christoph Janiak, *CrystEngComm* **2022**, *24*, 7530–7534.

Die erste Verwendung eines sperrigen, zylinderförmigen Liganden wird in HHUD-3 demonstriert, wobei eine zugängliche Porosität nur bei einer Defektstruktur möglich ist. Mit 35%+ fehlenden Linkerdefekten und einer $S_{\text{BET}} = 890 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N_2) weist HHUD-3 eine höhere CH_4 -, aber geringere CO_2 - und H_2 -Adsorption auf als UiO-66.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Durchführung von TGA-Messungen
- Unterstützung bei den Syntheseversuchen, insbesondere bei Einkristallsyntheseversuchen
- Revision des Manuskripts

"Selective recognition and extraction of arsenate by a urea-functionalized tripodal receptor from competitive aqueous media"

Sandeep Kumar Dey, Beatriz Gil-Hernández, Vivekanand V. Gobre, Dennis Woschko, Sarvesh S. Harmalkar, Firdaus Rahaman Gayen, Biswajit Saha, Rajib Lochan Goswamee, Christoph Janiak, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 15239-15245.

Ein Wasserstoffbrückenbindungs-Donor (HBD)-Anionenrezeptor der zweiten Generation mit einem inneren Amidhohlraum und einem äußeren Harnstoffhohlraum kann selektiv und

effizient Arsenat (AsO_4^{3-}) aus Wasser in Gegenwart von konkurrierenden Oxoanionen und Halogeniden extrahieren. Die Röntgenstruktur zeigte die Einkapselung von AsO_4^{3-} in einer π -gestapelten dimeren Kapselanordnung des Rezeptors, dem ersten kristallographisch basierten Beispiel für die Erkennung eines fünfwertigen AsO_4^{3-} Trianions durch einen HBD-Rezeptor.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung von SCXRD-Rohdaten
 - Messung von hochauflösenden Massenspektren (HR-MS)
 - Revision des Manuskripts
-

"Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation"

Dennis Woitassek, José G. Moya-Cancino, Yangyang Sun, Yefan Song, Dennis Woschko, Stefan Roitsch, Christoph Janiak, *Chemistry* **2022**, *4*, 1147–1160.

Metallnanopartikel gewinnen im Bereich der heterogenen Katalyse zunehmend an Interesse. Hier stellen wir eine neuartige Strategie zur Synthese von zuckerumhüllten Platin-Nanostrukturen (SC-Pt-NS) aus Saccharose und D(-)-Fructose vor. Bei der Synthese aus einer Mischung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lieferte das Kohlenhydrat in einer ionischen Flüssigkeit (IL) Primärpartikel mit einer homogenen Durchschnittsgröße von ~10 nm, die zu hierarchischen Pt-Nanostrukturen von ~40-65 nm aggregierten und von dem Zucker umgeben oder getragen wurden. Diese mit Zucker überzogenen Platin-Nanostrukturen stellen eine einfache Möglichkeit dar, Nanopartikel zu unterstützen und zu heterogenisieren, ein Auslaugen zu vermeiden und eine einfachere Trennung und Handhabung zu ermöglichen. Die katalytische Aktivität der SC-Pt-NS wurde in der Hydrosilylierungsreaktion von Phenylacetylen mit Triethylsilan gezeigt, bei der sehr hohe Umschlagshäufigkeiten (TOF) von bis zu 87.200 h^{-1} erreicht werden konnten, während die Auslaugung des Platinmetalls in das Produkt sehr gering war.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Durchführung von TGA-Messungen
 - Revision des Manuskripts
-

"Scalable synthesis of SWCNT via CH₄/N₂ gas: The effects of purification on photocatalytic properties of CNT/TiO₂ nanocomposite"

Sakineh Ghasemzadeh, Hassan Hosseini-Monfared, Massomeh Ghorbanloo, Thi Hai Yen Beglau, Lars Rademacher, Alex Spieß, Dennis Woschko, Christoph Janiak, *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108440.

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) wurden durch ein katalytisches CVD-Verfahren über Mo-Fe-MgO- und Mo-Fe-Al₂O₃-Katalysatoren synthetisiert. Es wurde eine systematische Untersuchung zur Reinigung von SWCNTs mit Hilfe von 20 Methoden durchgeführt, darunter verschiedene Säuren, Säurekonzentrationen, Temperaturen und Behandlungszeiten. Die Methode der konsekutiven HCl-Behandlung, Lufoxidation und zweiten HCl-Behandlung war für die Reinigung von SWCNTs erfolgreich. Durch die Reinigung konnten der Katalysatorträger, die eingebetteten Metallkatalysatoren und die Nicht-Nanoröhren-Kohlenstoffmaterialien aus den synthetisierten SWCNTs entfernt werden. Anschließend wurden die Auswirkungen der Reinigung von SWCNTs auf die photokatalytische Aktivität von Nanokompositen auf CNT-Basis untersucht. Das Komposit SWCNT/TiO₂ mit 15 Gew.-% gereinigten SWCNT wurde synthetisiert, das unter optimierten Bedingungen die höchste photokatalytische Aktivität beim Abbau des Farbstoffs Rhodamin B zeigte. Die photokatalytische Aktivität des Kompositmaterials aus reinem SWCNT/TiO₂ war deutlich höher als die des nicht gereinigten SWCNT/TiO₂ und des reinen TiO₂. Insgesamt konnte diese Arbeit die skalierbare Synthese von SWCNTs, eine effektive Reinigungsmethode für SWCNTs, die durch CCVD hergestellt wurden, und die Auswirkungen der Reinheit auf die photokatalytische Aktivität von CNT-basierten Nanokompositen für die Abwasserbehandlung klären.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Durchführung und Auswertung von TGA-Messungen
- Durchführung und Auswertung von Raman-Messungen
- Revision des Manuskripts

"Characterization of Diastereomeric Equilibria of Pseudotetrahedral Bis[(R or S)-N-1-(Ar)Ethylsalicylaldiminato-κ²N,O]zinc(II) with Λ/Δ-Chirality-At-Metal Induction"

Mohammed Enamullah, Mohammad Mostafizur Rahman, Mohammad Khairul Islam, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Gennaro Pescitelli, *ChemistryOpen* **2022**, *11*, e202200116.

Eine Familie von Bis[(R oder S)-N-1-(Ar)ethylsalicylaldiminato-κ²N,O]-Δ/Λ-Zink(II)-Verbindungen {Ar=C₆H₅ (ZnRL¹ oder ZnSL¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (ZnRL² oder ZnSL²) und *p*-ClC₆H₄ (ZnRL³ oder ZnSL³)} wurde synthetisiert und mit mehreren Methoden untersucht. Sie weisen

eine Λ/Δ -Chiralität am Metall entlang der Pseudo- C_2 -Achse der Moleküle auf. Die Chiralitätsinduktion ist im festen Zustand quantitativ und wird durch Röntgenkristallographie und Pulverröntgendiffraktion (PXRD) untersucht, wobei R- oder S-ligierte Komplexe diastereoselektiv Λ - oder Δ -Konfiguration am Metall ergeben. Andererseits existieren Λ - und Δ -Diastereomere in Lösung nebeneinander. Das $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Gleichgewicht ist lösungsmittel- und temperaturabhängig. Elektronische Zirkulardichroismus-Spektren (ECD) bestätigen die Existenz eines diastereomeren Überschusses von Λ -ZnRL¹⁻³ oder Δ -ZnSL¹⁻³ in Lösung. Die DSC-Analyse zeigt eine thermisch induzierte irreversible Phasenumwandlung von einem kristallinen Feststoff in eine isotrope flüssige Phase. Die ECD-Spektren wurden durch DFT-Geometrieoptimierungen und zeitabhängige DFT-Berechnungen (TD-DFT) reproduziert und liefern den endgültigen Beweis für die dominante Chiralität des Metalls in Lösung.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung, Lösung und Verfeinerung von Einkristallstrukturen
- Messung von zeitabhängigen ¹H-NMR-Spektren
- Ergänzung und Revision des Manuskripts

Der nachfolgende Ausschnitt wurde mit Genehmigung im Rahmen der *Creative Commons* Vereinbarung nachgedruckt. Copyright ©2022 Wiley-VCH-Verlag.

the Λ/Δ -chirality-at-metal induction is typically controlled by the chirality of the *R* or *S*-ligand, in general providing the Λ -*MR* or Δ -*MS* diastereomer in the solid state and a diastereomeric excess of Λ -*MR* or Δ -*MS* in solution.^[17,18,20–22,25,26] ^1H NMR spectra for diamagnetic Zn complexes^[17,21] clearly display both Δ - and Λ -diastereomers with an uneven ratio for each enantiopure complex, and also show an equilibrium shift ($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$) depending on both time and temperature in solution. Different substitution patterns at the salicylic phenyl ring, such as the introduction of two halogen substituents, did not alter the preference for Λ -Zn*R* or Δ -Zn*S* diastereomers both in solution and in the solid state.^[26] This is opposite to what has been observed for homoleptic Cu complexes, where the presence of di-halogen substituents resulted in a chirality-at-metal inversion from Λ -Cu*R* or Δ -Cu*S* (in solid state) to Δ -Cu*R* or Λ -Cu*S* (in solution).^[23] Surprisingly, ^1H NMR studies indicate the formation of only one diastereomer (Λ -Zn*R* or Δ -Zn*S*) in the bulk samples of the former homoleptic Zn complexes with di-halogen substituents^[26] (also supported by the simulated spectra), contrary to analogous Zn complexes without substituents.^[17,21] The phenomenon is further influenced by solvent polarity, pH of the solution, metal ion selection, redox state and crystallization protocol.^[29–30]

We herein report the synthesis, spectroscopy, thermal analyses, powder X-ray diffraction (PXRD) and X-ray structure of a family of bis[(*R* or *S*)-*N*-(Ar)ethylsalicylaldiminato- $\kappa^2\text{N}_2\text{O}$]- Λ/Δ -zinc(II) complexes with Ar = C_6H_5 (ZnL¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (ZnL²) and *p*-ClC₆H₄ (ZnL³). The X-ray structure for compound ZnL¹ was reported before.^[5c–d] The difference with our X-ray structure for ZnL¹ is noticed in the Supporting Information. Also, the ECD spectrum of ZnL¹ has been measured previously,^[5c,31] but density functional theory (DFT) calculations of geometries and ECD spectra had not been reported. Compounds ZnL² and ZnL³ have also previously been reported on and had been examined by X-ray and VCD analyses.^[17] Preliminary ECD spectra were also reported,^[17] which will be recalled later. The present study mainly focuses on ^1H NMR/ECD spectra at variable temperature/time and in different solvents to analyze, in detail, the impact of various variables on the phenomena of diastereoselection and chirality-at-metal induction. A thorough computational study was employed to get insight into chiroptical properties and to interpret the preferred formation of diastereomer (Λ vs. Δ) through comparisons of experimental and calculated ECD spectra. In this way, we complete our survey on the homoleptic series of ligands L¹-L³ in several metal complexes,^[17,19,20a,22] and provide new comparison to the behavior of the analogous Zn^{II}-(Ar)naphthalaldiminato series.^[21]

Results and Discussion

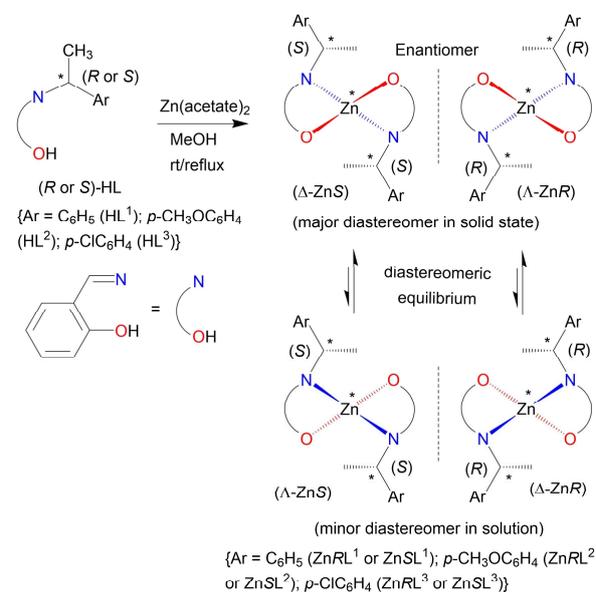
Synthesis

The enantiopure Schiff base ligands (*R* or *S*)-*N*-1-(Ar)ethylsalicylaldimine (HL^{1–3})^[15] react with zinc(II) acetate, under reflux, to give the enantiopure bis[(*R* or *S*)-*N*-1-(Ar)ethylsalicylaldiminato- $\kappa^2\text{N}_2\text{O}$]zinc(II) {Ar = C_6H_5 (ZnRL¹ or ZnSL¹),

p-CH₃OC₆H₄ (ZnRL² or ZnSL²) and *p*-ClC₆H₄ (ZnRL³ or ZnSL³)} compounds, respectively, with Λ/Δ -chirality-at-metal induction (Scheme 1). IR spectra show strong bands at 1600–1625 cm^{−1} ($\nu_{\text{C=N}}$) for the imine group in the complexes. EI-mass spectra show the parent ion peaks at $m/z = 512$ (ZnRL¹ or ZnSL¹), 572 (ZnRL² or ZnSL²) and 582 (ZnRL³ or ZnSL³) in addition to several ions peaks for the fragmented species including $[\text{M} - \text{L}]^+$, $[\text{HL}]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})(\text{CHNH})\text{Zn}]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CHNH})]^+$ and $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{CHNH})]^+$ (see Supporting Information for spectral data).

Solid-State Structure

Single-crystal X-ray structure analyses for bis[(*R* or *S*)-*N*-1-(Ar)ethylsalicylaldiminato- $\kappa^2\text{N}_2\text{O}$]zinc(II) {Ar = C_6H_5 (ZnRL¹ or ZnSL¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (ZnRL² or ZnSL²) and *p*-ClC₆H₄ (ZnRL³ or ZnSL³)} show that the two NO-chelate Schiff bases form a pseudotetrahedral N₂O₂-coordination sphere around the zinc atom with Λ/Δ -chirality induction along the pseudo-C₂ axis of the molecules (Figure 1). The *R* or *S*-ligand chirality diastereoselectively gives Λ -ZnRL^{1–3}- or Δ -ZnSL^{1–3}-configured complexes in an enantiopure single crystal.^[5,17,21] The structures for Λ -ZnRL¹^[5c] or Δ -ZnSL¹^[5d] (Ar = C_6H_5) show two symmetry-independent molecules (Zn1/Zn2, Figure S1, Supporting Information) with identical configuration at metal in the asymmetric unit to give Z' = 2 structures, which we confirmed through a structure re-determination for ZnRL¹ (see Supporting Information for details). On the other hand, the analogous ZnRL^{2–3} or ZnSL^{2–3} species with *p*-methoxy/-chloro-substituents on the phenyl group (Ar = *p*-CH₃OC₆H₄ and *p*-ClC₆H₄) only provide a single molecule in the asymmetric unit.^[17] For Λ -ZnRL^{1–3} or Δ -ZnSL^{1–3},



Scheme 1. Synthetic route to bis[(*R*- or *S*)-*N*-1-(Ar)ethylsalicylaldiminato- $\kappa^2\text{N}_2\text{O}$]- Λ/Δ -zinc(II) compounds.

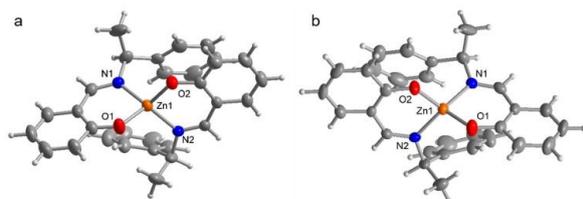


Figure 1. Molecular structures of (a) Δ -ZnSL¹ and (b) Λ -ZnRL¹ (depicting only one of the two symmetry-independent molecules in each case) to present the pseudotetrahedral geometries with approximate C_2 -symmetry in the structures of ZnRL¹⁻³ or ZnSL¹⁻³ (50% thermal ellipsoids). The structure shown in (b) is a re-determination (see Supporting Information for details); in (a), the structure was re-drawn from the deposited CIF file of CCDC 856921.^[5d]

the two coordinated ligands are crystallographically independent; the zinc atoms sit on a general position. Still, the complexes exhibit an approximately C_2 -symmetric arrangement (cf. Scheme 1) with the assumed C_2 -axis dissecting the O–Zn–O and the N–Zn–N angles. Selected bond lengths and angles for Δ -ZnRL¹ or Δ -ZnSL¹ are listed in Table S1 (Supporting Information), comparable to the analogous Zn^{II}-(S)-(phenyl)ethylsalicylaldiminates.^[5d]

The structures of the analogous M^{II}-(R or S)-(Ar)naphthaldiminates (M=Zn^[17] and Ni^[20]) also contained two symmetry-independent molecules in the asymmetric unit with the same metal configuration (i.e., Δ -MRL or Δ -MSL diastereomer), while the Cu^{II}-(R)-(Ar)naphthaldiminates (Ar = *m*-CH₃OC₆H₄)^[18] show two symmetry-independent molecules in the asymmetric unit with opposite configuration at metal (i.e., Δ/Δ -CuRL, diastereomeric pair). However, a consistent stereochemical chirality-at-metal induction is reported for the analogous M^{II}-(R or S)-(Ar)salicylaldiminates/naphthaldiminates (M=Co,^[22,25] Ni,^[20] Cu,^[18,23] and Zn^[5c-d,17,21,26]) to provide Δ -MRL or Δ -MSL diastereomers for R or S-HL ligands. Only in a single case, opposite chirality-at-metal induction has been reported to give Δ -CuRL or Δ -CuSL in the case of Cu^{II}-(R or S)-(Ar)salicylaldiminates.^[19]

Powder XRD Analyses

PXRD patterns for the enantiopure complexes (ZnRL¹⁻³/ZnSL¹⁻³) were measured at $2\theta = 5$ – 50° and ambient temperature, and they feature consistent similarities along the series (Figures 2 and S2). The experimental PXRD patterns fit well with the simulated patterns from the single-crystal structures,^[5d,17] confirming the phase purity of the bulk samples of the complexes.^[23,26]

Thermal Analyses

Thermally induced structural phase transformation from distorted tetrahedral/square-planar in solid-state (at low temperature) to regular tetrahedral/square-planar geometry in the

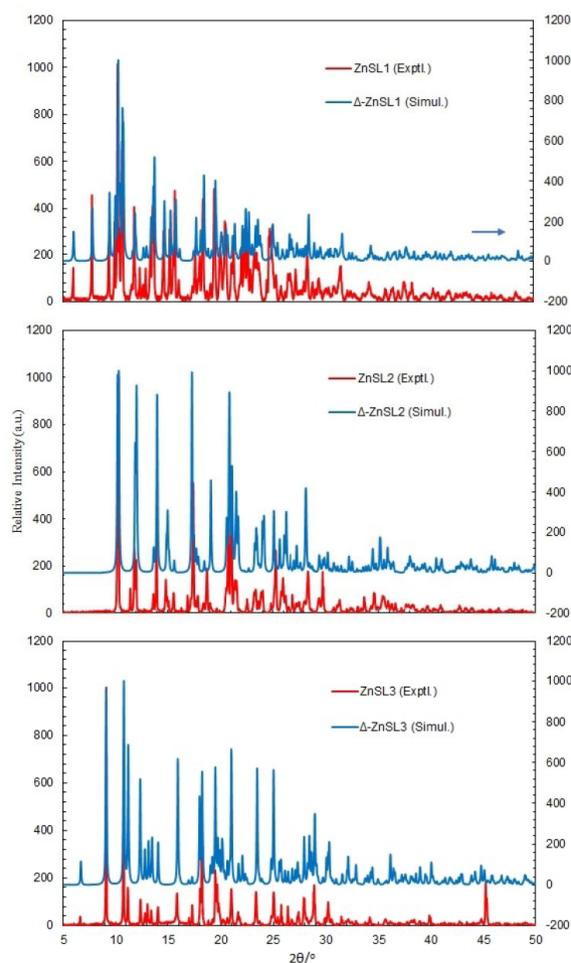


Figure 2. Experimental and simulated PXRD patterns for ZnSL¹⁻³ at ambient temperature. The simulated patterns are based on the deposited CIF files with CCDC numbers 856921, 841950 and 841952 for Δ -ZnSL¹⁻³, respectively.

isotropic liquid phase (at high temperature) is well known for transition metal-Schiff base complexes,^[18,20-23,25] furthermore offering an indication of the thermal stability of the complexes. The differential scanning calorimetry (DSC) heating curves display a strong endothermic peak with large heat absorption or transformation at 175–176 °C for ZnRL¹/ZnSL¹, 186–187 °C for ZnRL²/ZnSL² and 165–169 °C for ZnRL³/ZnSL³ (Figure 3 and Table 1), while cooling curves show no peak on the reverse direction. DSC results thus suggest a thermally induced irreversible phase transformation from the crystalline solid to the isotropic liquid phase.^[18,20-23,25] The presence of a single endothermic peak corresponds to a single diastereomer Δ -ZnRL¹⁻³ or Δ -ZnSL¹⁻³ in the bulk sample in the solid state, in parallel to the X-ray structures for the complexes. Similar results with only a single DSC peak were found for each enantiopure complex of analogous M^{II}-(Ar)salicylaldiminates/naphthaldiminates (M=Co,^[22,25] Cu,^[18,23] Ni^[20]), while two separate peaks corresponding to both Λ - and Δ -diastereomers with an uneven

"Metal–organic framework structures of fused hexagonal motifs with cuprophilic interactions of a triangular Cu(I)₃(pyrazolate-benzoate) metallo-linker"

Saskia Menzel, Tobias Heinen, Ishtvan Boldog, Thi Hai Yen Beglau, Shanghua Xing, Alex Spieß, Dennis Woschko, Christoph Janiak, *CrystEngComm* **2022**, *24*, 3675–3691.

Die Reaktion des N,O-heteroditopischen bifunktionellen Liganden 4-(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl)benzoesäure (H₂mpba) mit Cu(NO₃)₂·2.5H₂O und Zn(NO₃)₂·4H₂O oder Zn(CH₃COO)₂·2H₂O in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) führt zur gleichzeitigen Bildung von drei bimetallischen metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) mit offenen Strukturen, [Me₂NH₂][Zn₄{Cu^I₃(mpba)₃}₃(Me₂NH)-(DMF)₂] (**1**), [Zn₆{Cu^I₃(mpba)₃}₄(DMF)₅] (**2**) und [Zn₃{Cu^I₃(mpba)₃}₂(DMF)₃(H₂O)][Zn₄(μ₄-O){Cu^I₃(mpba)₃}₂(H₂O)₄] (**3**). Die Verbindungen **1** und **3** sind unter bestimmten Bedingungen in phasenreiner Form isolierbar. Die HSAB-Hart-/Weichmetall-Liganden-Selektivität (Cu^I-N und Zn-O) ermöglicht die saubere Realisierung des Strukturaufbaus auf der Basis der trigonal-planaren 3-c-Struktureinheit {Cu^I₃(pz)₃} (pz = Pyrazolat) und verschiedener 4-6-c {Zn_x(O)_y(COO)_z} (x = 2-4, y = 0-1, z = 4-6) sekundärer Baueinheiten. Die *in situ* gebildeten weicheren Cu^I-Atome koordinieren mit den weicheren Pyrazolat-Stickstoffdonoratomen des Pyrazolat-Carboxylat-Liganden, wobei die Carboxylatgruppen zur Verknüpfung mit den Zn-Atomen übrigbleiben. Der trigonale und dreikernige {Cu^I₃(mpba)₃}-Metallzyklus fungiert als Tricarboxylat-Linker zwischen den Zn_x-Knoten und kann als eine erweiterte Version des Benzol-1,3,5-tricarboxylat-Linkers betrachtet werden. In allen Strukturen ist der {Cu^I₃(pz)₃}-Anteil durch cuprophile Wechselwirkungen in unendlichen Säulen gestapelt, was auf die anfängliche Bildung des Cu₃(mpba)-Metalloliganden schließen lässt. Die Zn-Cluster mit variabler Geometrie, die schaufelradförmig, pyramidenförmig und trigonal-prismatisch sind, passen sich an die gestapelte Ausrichtung der Carboxylatgruppen der {Cu₃(mpba)₃}-Metallzyklen an. Infolgedessen könnten die gebildeten Strukturen als von gestapelten hexagonalen wabenförmigen **hcb**-Netzen abgeleitet betrachtet werden, und zwar durch "Verschmelzung" von abwechselnd gestapelten Knotenpunkten. Die resultierenden Netze behalten die geometrische Ähnlichkeit mit dem **hcb**-Netz, wenn man sie entlang der Normalenrichtung zum Stapel betrachtet, und die einzelnen Topologien stellen offene Strukturen dar. Die Nebenphase **2** besteht aus 2D-Schichten mit einem "doppelsträngigen" **hcb**-Netz, {4₃}₂{4₃·6₁₂}. **1** besteht aus einer parallelen Polyverkettung, 2D + 2D → 3D, von Dreifachschichten mit einem Punktsymbol von {4·6₂}₂{4₂·6₆·8₂}{6₃}{6₅·8}, während **3** ein Paar interpenetrierter 3D + 3D {4·6·8}{4₂·6₅·8₅·10₃} Netze als seltenen Fall von Hetero-Interpenetration aufweist. Das binodale Netz in **3** ist ein seltenes **sqc**-3,6-Fdd2-2-Typ **sqc**-Subnetz und das erste Beispiel in einem MOF. Trotz der Interpenetration behält **3** eine

beträchtliche Porosität und konnte aktiviert werden, um eine permanente Porosität zu demonstrieren, wodurch es als MOF mit einer Ar-basierten BET-Oberfläche von $762 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (87 K) und einer CO_2 -Adsorptionskapazität bei 1 bar von $78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (273 K) und $46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (293 K) klassifiziert werden kann. Die Ähnlichkeiten in der Strukturorganisation von **1-3**, die durch cuprophile Wechselwirkungen bedingt sind, könnten eine allgemeine Bedeutung für lineare heteroditopische Liganden analog zu H_2mpba haben, die einen "fused-hcb"-Designansatz für offene Strukturen bieten.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Unterstützung bei der Auswertung der SCXRD-Daten
- Durchführung von TGA-Messungen
- Revision des Manuskripts

"Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction"

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Özgür Karakas, Alex Spieß, Dennis Woschko, Tobias Heinen, Juri Barthel, Christoph Janiak, *Electrochem. Comm.* **2022**, *136*, 107243.

Zinn-Nanopartikel (Sn-NPs), die in Ketjen Black Carbon (KB) eingebettet sind, wurden aus wasserfreiem Zinn(II)-chlorid durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart verschiedener ionischer Flüssigkeiten (ILs) auf Imidazoliumbasis oder Wasser synthetisiert und für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) bei der elektrokatalytischen Wasserspaltung getestet. Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie zeigen die Bildung von gut verteilten Sn-NPs auf KB mit durchschnittlichen Größen von 49 ± 25 bis 96 ± 49 nm je nach IL oder Wasser. Die Porosität wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen untersucht, die auf die Erhaltung der mesoporösen Struktur von KB mit BET-Oberflächen im Bereich von 276 bis $568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Gesamtporenvolumina von $0,38$ bis $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ hinweisen. Der Metallgehalt der Sn/KB-Kompositmaterialien wurde durch thermogravimetrische Analyse bestimmt und lag zwischen 31 und 46 Gew.-%. Sn/KB, das in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert wurde, zeigte eine bessere Leistung gegenüber HER mit einem Überpotential von 136 mV im Vergleich zum Überpotential der anderen Proben, die in IL synthetisiert wurden und zwischen 205 und 319 mV lagen. Die Tafel-Analyse ergab eine Steigung von 120 mV dec^{-1} und einen niedrigen Ladungstransferwiderstand, was die gute Leistung von Sn/KB, das in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert wurde, bestätigt. Nach dem Stabilitätstest zeigte die in IL $[\text{HO-EMIm}][\text{BF}_4]$ synthetisierte Probe eine bessere Leistung mit einer Überspannung von 166 mV.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Durchführung von TGA-Messungen
- Revision des Manuskripts

"Pseudotetrahedral Zn(II)-(R or S)-dihalogen-salicylaldiminato complexes with Λ - or Δ -chirality induction at-metal"

Hadi Amiri Rudbari, Arezoo Saadati, Mahnaz Aryaeifar, Olivier Blacque, Isabel Correia, Mohammad Khairul Islam, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Mohammed Enamullah, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 2385–2399.

Reaktionen von enantiomerenreinem (S oder R)-N-1-(Phenyl)ethyl-2,4- X^1, X^2 -salicylaldimin (S-H oder R-H; X^1, X^2 = Dihalogen) mit Zn(II)-Nitrat ergeben Bis[(S oder R)-N-1-(Phenyl)ethyl-2,4- X^1, X^2 -salicylaldiminato- κ^2 N,O]-Zink(II), (Δ -ZnS oder Λ -ZnR) mit Δ/Λ -Chiralitätsinduktion am Metall in den C_2 -symmetrischen Molekülen. Die EI-Massenspektren zeigen Eltern-Ionen-Peaks. Röntgenstrukturen deuten darauf hin, dass zwei Phenolat-Sauerstoff- und zwei Imin-Stickstoff-Atome aus zwei Molekülen der Schiff-Basen das Zn(II)-Ion in einer pseudotetraedrischen Geometrie koordinieren. Strukturanalysen zeigen, dass die Chiralität des S- oder R-Liganden nur ein Diastereomer Δ -ZnS oder Λ -ZnR in einem enantiomerenreinen Kristall ergibt. Optimierte Strukturen in der Gasphase deuten darauf hin, dass die Δ -ZnS- oder Λ -ZnR-Diastereomere um 1-2 kcal mol⁻¹ stabiler sind als Λ -ZnS oder Δ -ZnR. Die intramolekularen Wechselwirkungen wurden mit dem Independent Gradient Model (IGM) unter Verwendung des Programms Multiwfn an den optimierten Strukturen analysiert und deuten ebenfalls auf die diastereomere Bevorzugung von Δ -ZnS1 gegenüber Λ -ZnS1 (oder Λ -ZnR1 gegenüber Δ -ZnR1) hin. Die zeit- und temperaturvariablen ¹H-NMR-Spektren belegen das Vorhandensein nur eines Diastereomers Λ -ZnR oder Δ -ZnS in den Bulk-Proben, unterstützt durch die simulierten Spektren, die keine Diastereomerisierung in Lösung zeigen. Im Gegensatz dazu zeigen die gemeldeten Zn(II)-(R- oder S)-Salicylaldiminato-/Naphthaldiminato-Komplexe ein diastereomeres Gemisch aus Δ - und Λ -Formen und ein $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ -Gleichgewicht in Lösung. Die Spektren des elektronischen Zirkulardichroismus (ECD) in Lösung zeigen die erwarteten spiegelbildlichen Beziehungen für die (S- oder R)-Schiff-Basen-Liganden und die (S- oder R)-ligierten Komplexe. Kombinierte Analysen von experimentellen und simulierten ECD-Spektren unterstützen die Annahme eines diastereomeren Überschusses von Δ -ZnS oder Λ -ZnR in Lösung. Die Gesamtergebnisse deuten somit auf die Erhaltung der Chiralität von Zink durch S- oder R-Liganden in einem Festkörper oder in Lösung hin. Supramolekulare Packungsanalysen untersuchen verschiedene Arten von intermolekularen Wechselwirkungen, wobei die stärkste für $X \cdots O$ gilt. Nur das Halogenatom in

para-Position ist an diesen Wechselwirkungen mit $\text{Br}\cdots\text{O}>\text{Cl}\cdots\text{O}$ beteiligt. Auch Hirshfeld-Oberflächenanalysen unterstützen diese Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen in einem Abstand, der kürzer ist als die Summe der vdW-Radien. Der Vergleich der experimentellen und simulierten PXRD-Muster aus den einkristallinen Röntgenstrukturen zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt die Phasenreinheit der Massenproben.

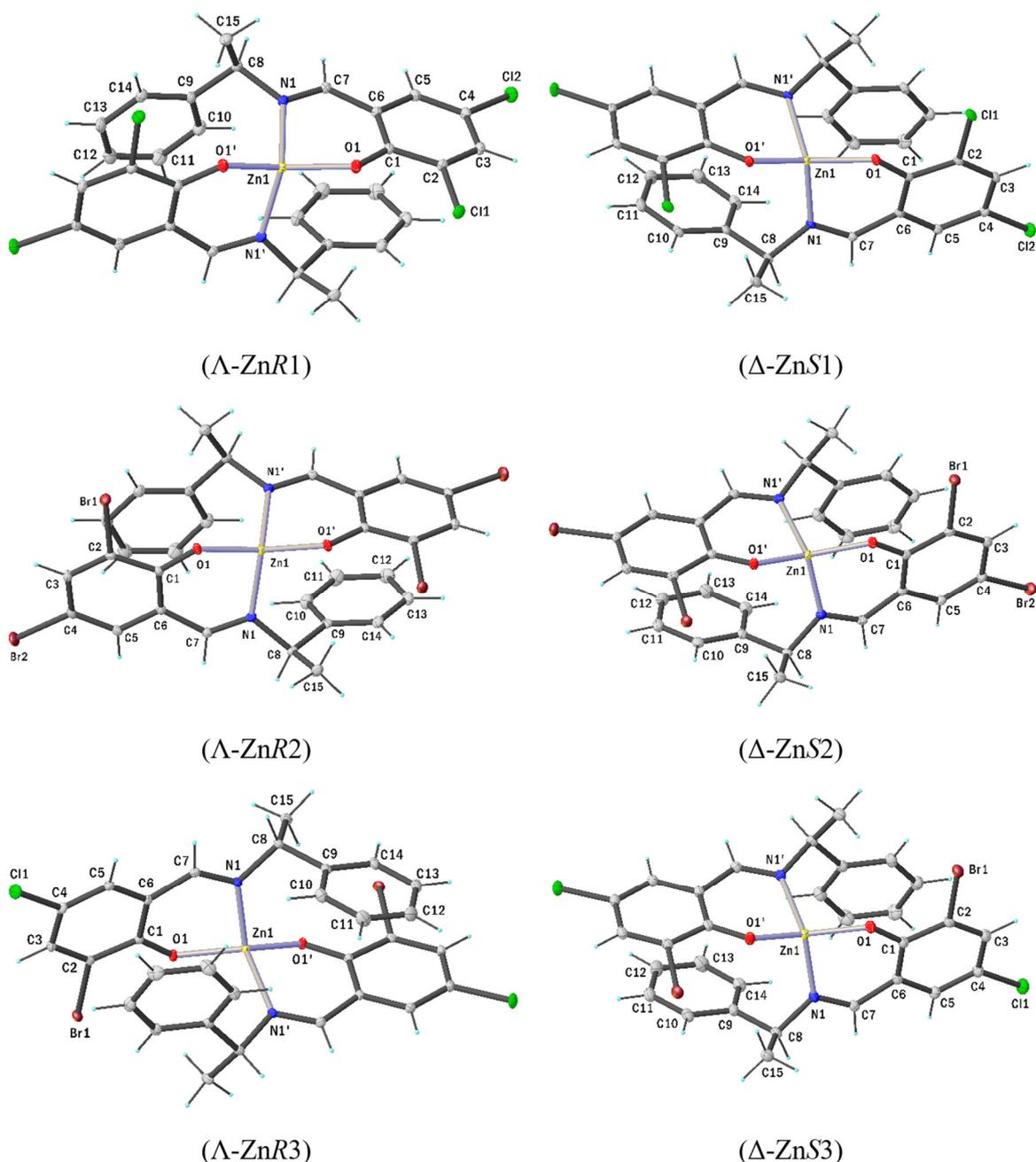


Abbildung 14: Molekülstrukturen für die enantiomerenreinen Zn(II)-chiralen Schiff-Basen-Komplexe mit Λ -ZnR- und Δ -ZnS-Konfigurationen in einer pseudotetraedrischen Geometrie. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30 % gezeichnet, während die Wasserstoffgröße willkürlich ist. Nachgedruckt mit Genehmigung. ©Copyright 2022, The Royal Society of Chemistry.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung von temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren
 - Durchführung EI-MS-Messungen
 - Messung von PXRDs und Plotten des Graphen
 - Revision des Manuskripts
-

"Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)"

Linda Sondermann, Wulv Jiang, Meital Shviro, Alex Spieß, Dennis Woschko, Lars Rademacher, Christoph Janiak, *Molecules* **2022**, *27*, 1241.

Die Erforschung von im Erdreich reichlich vorhandenen Elektrokatalysatoren mit hoher Leistung für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist äußerst wünschenswert und bleibt eine große Herausforderung. Das Komposit aus dem metallorganischen Gerüst (MOF) Ni₁₀Co-BTC (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) und dem hochleitfähigen Kohlenstoffmaterial Ketjenblack (KB) konnte leicht aus der MOF-Synthese in Gegenwart von KB in einer einstufigen solvothermalen Reaktion gewonnen werden. Das Komposit und das ursprüngliche MOF schneiden unter den gleichen Bedingungen für die OER besser ab als kommerziell erhältliche Ni/NiO-Nanopartikel. Die Aktivierung der Nickel-Kobalt-Cluster aus der MOF ist unter dem angelegten anodischen Potenzial zu erkennen, was die OER-Leistung stetig steigert. Ni₁₀Co-BTC und Ni₁₀Co-BTC/KB werden als Opfermittel verwendet und erfahren während der elektrochemischen Messungen strukturelle Veränderungen. Die stabilisierten Materialien zeigen gute OER-Leistungen.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Durchführung von TGA-Messungen
 - Revision des Manuskripts
-

"Synthesis and Characterization of Bis(R or S)-N-1-(X-C₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato-κ₂N,O-Λ/Δ-cobalt(II) (X = H, p-CH₃O, p-Br) with Symmetry- and Distance-Dependent Vibrational Circular Dichroism Enhancement and Sign Inversion"

Marcin Górecki, Mohammed Enamullah, Mohammad Ariful Islam, Mohammad Khairul Islam, Simon-Patrick Höfert, Dennis Woschko, Christoph Janiak, Gennaro Pescitelli, *Inorg Chem* **2021**, *60*, 14116–14131.

Die enantiomerenreinen Schiffbasen (R oder S)-N-1-(X-C₆H₄)-Ethyl-2-hydroxy-1-naphthaldiminin {X = H [(R oder S)-HL1], *p*-CH₃O[(R oder S)-HL2] und *p*-Br [(R oder S)-HL3]} reagieren mit Kobalt(II)-Acetat zu Bis[(R oder S)-N-1-(X-C₆H₄)-Ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato-κ²N, O]-Λ/Δ-Cobalt(II) {X = H [Λ/Δ-Co-(R oder S)-L1], *p*-CH₃O[Λ/Δ-Co-(R oder S)-L2] bzw. *p*-Br [Λ/Δ-Co-(R oder S)-L3]} (**1-3**). Die induzierte Λ- und Δ-Chiralität hat ihren Ursprung im Metallzentrum des C₂-symmetrischen Moleküls in pseudotetraedrischer Geometrie. Durch Dynamische Differenzkalorimetrie-Analysen wurde die thermische Stabilität der Komplexe untersucht, die bei **1** und **3** eine reversible Phasenumwandlung von einer kristallinen festen in eine isotrope flüssige Phase, bei **2** jedoch eine irreversible Phasenumwandlung zeigte. Wie andere Kobalt(II)-Komplexe zeigen auch die Verbindungen **1-3** ein kontinuierliches Ensemble von Absorptions- und Zirkulardichroismusbanden, die vom UV- bis zum IR-Bereich reichen und zu einem Superspektrum zusammengefasst werden können. Infrarot-Vibrationszirkulardichroismus-Spektren (IR-VCD) zeugen von der Kopplung zwischen Co²⁺-zentrierten tiefliegenden elektronischen Zuständen und ligandenzentrierten Schwingungen. Die Kopplung führt zu verstärkten und nahezu monosignierten VCD-Spektren, wobei beide Effekte in Bezug auf die A- oder B-Symmetrie (in der C₂-Punktgruppe) und den Abstand zum Co²⁺-Kern modusabhängig sind.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung, Lösung und Verfeinerung von Einkristallstrukturen
- Messung von ¹H-NMR-Spektren
- Durchführung von Elementaranalysen
- Durchführung von EI-MS-Messungen
- Revision des Manuskripts

Der nachfolgende Ausschnitt wurde mit Genehmigung im Rahmen der *Creative Commons* Vereinbarung nachgedruckt. Copyright ©2021 American Chemical Society.

Synthesis and Characterization of Bis[(*R* or *S*)-*N*-1-(*X*-C₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato-κ²N,O]-Λ/Δ-cobalt(II) (*X* = H, *p*-CH₃O, *p*-Br) with Symmetry- and Distance-Dependent Vibrational Circular Dichroism Enhancement and Sign Inversion

Marcin Górecki, Mohammed Enamullah,* Mohammad Ariful Islam, Mohammad Khairul Islam, Simon-Patrick Höfert, Dennis Woschko, Christoph Janiak,* and Gennaro Pescitelli*



Cite This: *Inorg. Chem.* 2021, 60, 14116–14131



Read Online

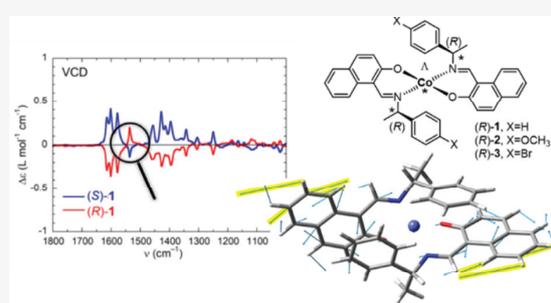
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The enantiopure Schiff bases (*R* or *S*)-*N*-1-(*X*-C₆H₄)ethyl-2-hydroxy-1-naphthaldimine {*X* = H [(*R* or *S*)-HL1], *p*-CH₃O [(*R* or *S*)-HL2], and *p*-Br [(*R*- or *S*)-HL3]} react with cobalt(II) acetate to give bis[(*R* or *S*)-*N*-1-(*X*-C₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato-κ²N,O]-Λ/Δ-cobalt(II) {*X* = H [Λ/Δ-Co-(*R* or *S*)-L1], *p*-CH₃O [Λ/Δ-Co-(*R* or *S*)-L2], and *p*-Br [Λ/Δ-Co-(*R* or *S*)-L3]} (1–3), respectively. Induced Λ and Δ chirality originates at the metal center of the C₂-symmetric molecule in pseudotetrahedral geometry. Differential scanning calorimetry analyses explored the thermal stability of the complexes, which undergo reversible phase transformation from crystalline solid to isotropic liquid phase for 1 and 3 but irreversible phase transformation for 2. Like other cobalt(II) complexes, compounds 1–3 exhibit a continuous ensemble of absorption and circular dichroism bands, which span from the UV to IR region and can be collected into a superspectrum. Infrared vibrational circular dichroism (IR-VCD) spectra witness the coupling between Co²⁺-centered low-lying electronic states and ligand-centered vibrations. The coupling produces enhanced and almost monosignate VCD spectra, with both effects being mode-dependent in terms of the *A* or *B* symmetry (in the C₂ point group) and distance from the Co²⁺ core.



INTRODUCTION

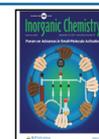
Transition-metal(II) complexes with achiral/chiral Schiff bases are of continued interest in the context of their molecular structures, variable coordination geometry, chiroptical properties, Λ versus Δ chirality induction-at-metal, and concomitant (dia)stereoselectivity.^{1–18} Two bidentate Schiff base ligands can coordinate to divalent metal(II) ions (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) and provide nonplanar C₂-symmetrical complexes with the formula M(N,O)₂ (N,O = deprotonated Schiff base) with distorted tetrahedral/square-planar geometry. Such a coordination of two Schiff base ligands leads to chirality induction-at-metal and gives right Δ- and left Λ-handed metal configurations (Scheme 1). If enantiopure (*R* or *S*) Schiff base ligands are used, then two diastereomers Λ-*M*-*R* and Δ-*M*-*R* (or Δ-*M*-*S* and Λ-*M*-*S*) will form.^{19–25} The various non-covalent *inter*- and/or *intramolecular* interactions at the solid state and solute–solvent interactions in solution result in a free energy difference between the two diastereomers; thereby one of the diastereomers is thermodynamically favored (i.e., unique or major diastereomer). The ligand chirality and design, substituents, steric constraints, metal ion and counteranion

selection, reaction conditions, crystallization protocol, etc., can significantly control this phenomenon.

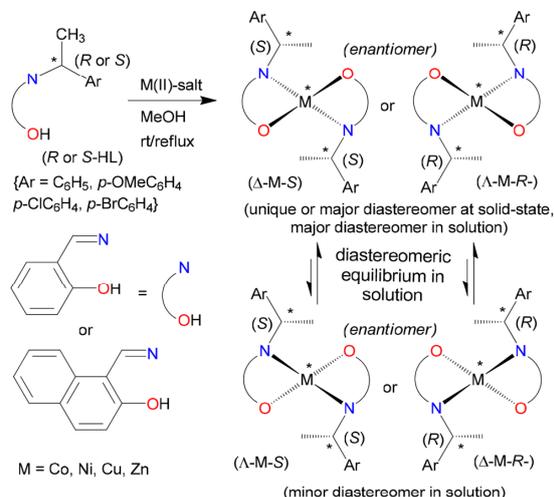
Our recent studies on divalent transition-metal complexes with enantiopure Schiff base ligands (*R* or *S*)-*N*-1-(Ar)-ethylsalicylaldimine/-2-hydroxy-1-naphthaldimine (metal = Co,¹⁹ Ni,^{21,23} Cu,^{20,22,25} Zn,^{24,26} Rh(*η*⁴-cod);^{27,28} Ar = C₆H₅, *p*-CH₃OC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *p*-BrC₆H₄) in the context of diastereoselection and chirality induction-at-metal demonstrated the formation of a unique or major diastereomer Λ-*M*-*R* or Δ-*M*-*S* with distorted tetrahedral/square-planar geometry in the solid state (Scheme 1). This was confirmed by X-ray structure determination, the most reliable method to assign the absolute configuration of the metal center, of a single investigated enantiopure crystal at the solid state. The limitation of this assignment is that for X-ray measurements,

Received: May 19, 2021

Published: September 3, 2021



Scheme 1. Diastereoselection and Enantiomeric Configuration At-Metal of Nonplanar Bis(N,O-chelate) Schiff Base Complexes Viewed along the C_2 Axis (Perpendicular to the Paper Plane): Λ as the Left-Handed Helicity, Δ as the Right-Handed Helicity along the C_2 Axis, for Complexes of Cobalt(II),¹⁹ Nickel(II),^{21,23} Copper(II),^{20,22,25} and Zinc(II)^{24,26}



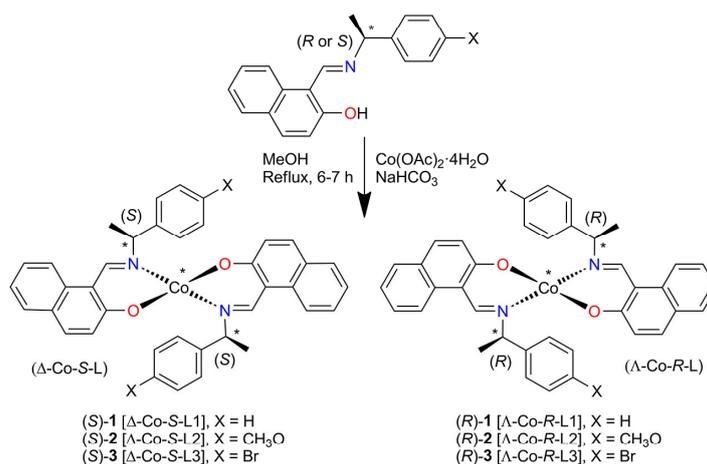
^aFor some copper complexes, the sign of induction is reversed (see the text).²²

usually, one single crystal is chosen, and the conclusion drawn about the existence of a unique isomer does not exclude the presence of other isomers (may be minor) in the bulk sample. In this connection, differential scanning calorimetry (DSC) analyses of Zn-*N*-1-(aryl)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato in the solid state showed the presence of both Λ and Δ diastereomers at a ratio of ca. 81:19 (Δ : Λ) in the bulk sample

for the *S* enantiomer and ca. 85:15 (Λ : Δ) for the *R* enantiomer.²⁶ Indeed, both diastereomers (Δ and Λ) also coexist in a single enantiopure crystal (eutectic mixture) of Cu^{II}-(*R*)-*N*-1-(*p*-CH₃OC₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato.²⁰ However, the preferred formation of one diastereomer is different in solution (or the gas phase) and the solid state because in solution diastereomeric equilibria with Λ / Δ helicity inversion at-metal may happen. In fact, solid versus solution studies revealed solvation-induced helicity inversion from Λ -*M*-*R* or Δ -*M*-*S* (solid state) to Δ -*M*-*R* or Λ -*M*-*S* (solution) for bis[*N*-1-(*p*-CH₃OC₆H₄)ethylsalicylaldiminato- κ^2 N,O]copper(II) derivatives²² and bis[(*R* or *S*)-*N*-1-phenylethyl-2,4-dihalosalicylaldiminato- κ^2 N,O]copper(II),²⁵ as evidenced by combined studies on the experimental and simulated electronic circular dichroism (ECD) spectra in solution. Solution studies further explored the existence of a dynamic diastereomeric equilibrium between the two diastereomers ($\Lambda \rightleftharpoons \Delta$), controlled by the temperature, as examined by variable-temperature ¹H NMR and ECD spectra.^{19,26}

In the present paper, we report the synthesis, X-ray structure determination, DSC analysis, and thorough spectroscopic characterizations of bis[(*R* or *S*)-*N*-1-(*X*-C₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato- κ^2 N,O]- Λ / Δ -cobalt(II) (1–3, Scheme 2). Apart from the motivation dictated by a further extension of the family of cobalt(II) Schiff base complexes, a second main interest in compounds 1–3 is related to their spectroscopic properties. Thanks to the presence of multiple aromatic chromophores and of the Co^{II} center, compounds 1–3 are amenable to chiroptical characterization over a very broad range of the electromagnetic spectrum covering the UV, visible, near-infrared (NIR), and IR regions, where respectively UV–vis ECD, NIR-CD, and vibrational circular dichroism (VCD) may be observed. In our previous work on the salicylaldiminato Schiff base analogues of 1–3, we introduced the concept of a *(chiro)optical superspectrum* to describe a continuous set of optical and chiroptical (CD) spectra spanning the aforementioned regions.¹⁵ The superspectrum is rich in several bands and offers a distinctive fingerprint of the

Scheme 2. Synthetic Route of Bis[(*R* or *S*)-*N*-1-(*X*-C₆H₄)ethyl-2-oxo-1-naphthaldiminato- κ^2 N,O]- Λ / Δ -cobalt(II) [Λ / Δ -Co-(*R* or *S*)-L, 1–3] Showing Induced Chirality At-Metal Center with Δ (Left)- and Λ (Right)-Handed Diastereomers in C_2 -Symmetrical Pseudotetrahedral Geometry^a



^aFor a given ligand *R* or *S* configuration, the found chirality at-metal is shown by Λ or Δ based on the solid-state single-crystal X-ray structure.

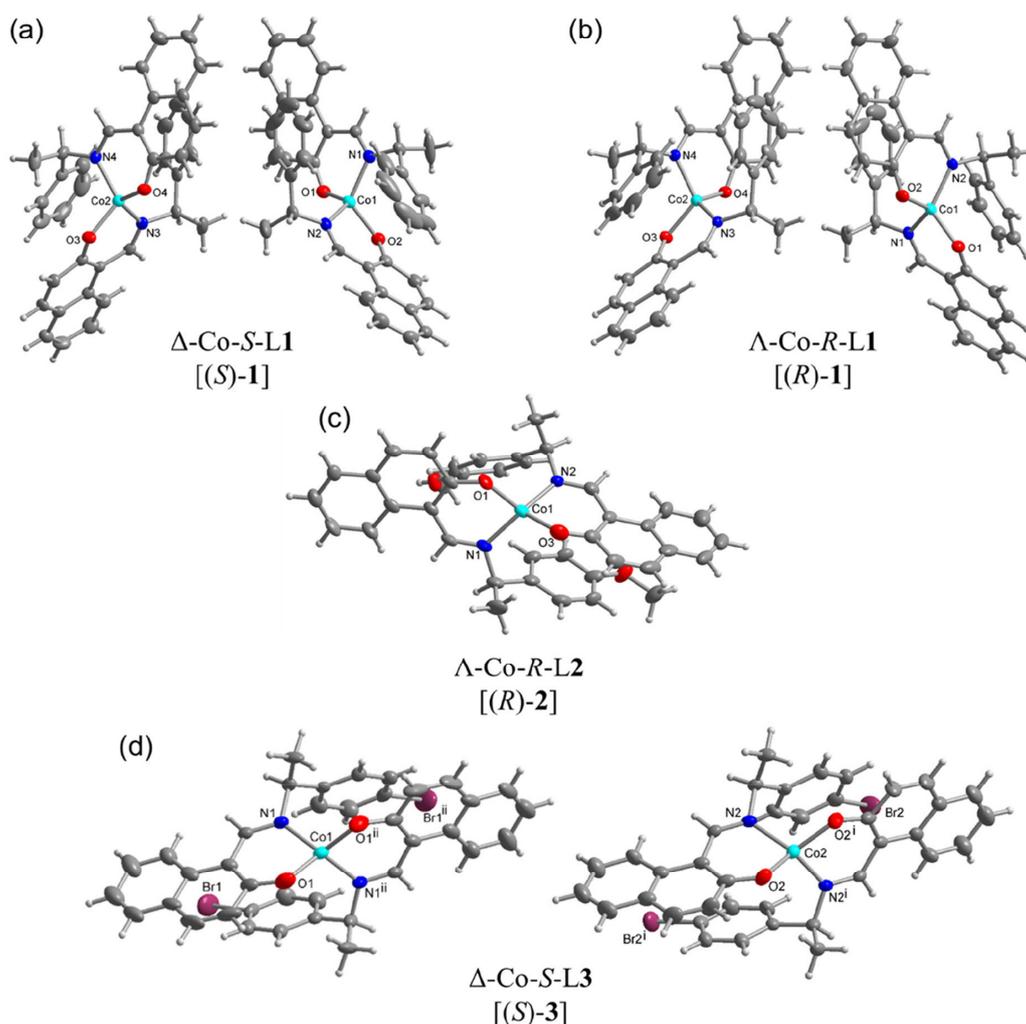


Figure 1. X-ray molecular structures of (a) (S)-1, (b) (R)-1, (c) (R)-2, and (d) (S)-3, with the symmetry-independent molecules shown. Thermal ellipsoids at 50% (H atoms at arbitrary radii). See Figures S2–S5 for the individual images of the symmetry-independent molecules with full atom-numbering schemes. Symmetry labels for (S)-3: $i = y, x, 1 - z$; $ii = 2 - x, 1 - x + y, 2/3 - z$.

structure and stereochemistry of the metal complexes. The (chiro)optical superspectrum only manifests in the presence of the Co^{II} core, which justifies the extension to cobalt(II) compounds 1–3 of previous studies concerning the homoleptic series of copper(II), nickel(II), and zinc(II).^{20,21,26} Particularly significant are the NIR and IR regions, where Co^{II} -centered transitions occur, allied with d^7 electronic configuration in a distorted square-planar geometry. In the NIR and IR ranges, these transitions are endowed with relatively large dissymmetry g factors ($\Delta\epsilon/\epsilon$) and report the chirality at-metal. In the IR region around 3000 cm^{-1} , moreover, they uniquely overlap with ligand-centered vibrational transitions, allowing one to observe the effects of strong vibronic coupling between ground-state vibrational transitions and magnetic-dipole allowed low-lying electronic excited states (LLEs).^{29,30} These effects extend to the middle IR (fingerprint) region, where two facts happen. First, the VCD spectrum, which is

normally composed of bands with alternating positive and negative signs, becomes almost monosignate (with a certain sign for a given enantiomer).¹⁹ Second, the intensity of the VCD bands is enhanced by a factor up to ~ 10 , a circumstance that helps VCD characterization because VCD spectra are often allied with intrinsically weak signals.^{31,32} While LLES-related VCD enhancement had been observed before for many different transition-metal complexes,^{30,33–44} the monosignate appearance of VCD spectra was unprecedented. Some of us have recently demonstrated that the two phenomena are interrelated, but the latter one is also symmetry-dependent; that is, it needs C_2 -symmetric (and possibly higher-symmetry) compounds to be observed.⁴⁵ Therefore, the current series of compounds 1–3 offered a good chance to verify whether the previous results, observed for the salicylaldiminato Schiff base analogues, could be reproduced with a similar, although different and larger, ligand. We indeed obtained, in the present

"Pseudotetrahedral copper(II)-complexes with enantiopure (R or S)-2-(((aryl)ethylimino)ethyl)phenolate Schiff base ligands"

Mohammed Enamullah, Mohammad Anwar Hossain, Mohammad Khairul Islam, Dennis Woschko, Christoph Janiak, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9236–9249.

Die Kondensation von 2-Hydroxybenzophenon (HL') mit (R oder S)-(Ar)ethylamin ergibt die enantiomerenreinen Schiffschen Basen (S oder R)-2-((E)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenol {Ar = C₆H₅ (S- oder R-HL¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (S- oder R-HL²)}. Diese Schiffschen Basen reagieren mit Kupfer(II)-acetat unter Rückfluss zu grünen Mikrokristallen von Bis[(R oder S)-2-((E)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenolato-κ²N,O)]-Λ/Δ-Kupfer(II), {Ar = C₆H₅ (Λ/Δ-Cu-R- oder S-L¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (Λ/Δ-Cu-R- oder S-L²)} mit Induktion der Λ/Δ-Chiralität am Metall. Das Vorhandensein von Schiffsbasen-Liganden in den paramagnetischen grünen Mikrokristallen wird durch eine Dekomplexierungsreaktion mit NaCN durch Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) in DMSO-d₆-Lösung bestätigt. Kristallisationsversuche der grünen mikrokristallinen Schiff-Base-Cu-Komplexe ergeben tiefgrüne blockförmige Kristalle aus einer etwa gleich großen Beimischung von Bis[2-oxo-benzophenonato-κ²O,O']-Kupfer(II), (CuL'₂) und Bis[2-(imino(phenyl)methyl)phenolato-κ²N, O] Kupfer(II), (CuL''₂) durch *in-situ*-Hydrolyse der koordinierten Schiffschen Basenliganden zu 2-Hydroxybenzophenon (HL') und 2-(Imino(phenyl)methyl)phenol (HL''), die sich wiederum mit dem Kupfer(II)-Ion verbinden. Die Röntgenpulverbeugungsmuster von R-HL¹ und Cu-R-L¹ ermöglichten ihre Strukturbestimmung mit Hilfe des Programms Expo-2014 und anschließender Rietveld-Verfeinerung. Die Cu-Strukturen wurden zu vierfach koordinierten Λ/Δ-Kupfer(II)-Komplexen mit zwei Phenolat-Sauerstoff- und zwei Imin-Stickstoff-Atomen aus zwei Schiff-Base-Liganden in einer pseudotetraedrischen Geometrie verfeinert. DFT-optimierte Strukturen (in der Gasphase) zeigen, dass das Δ-Cu-S-L¹-oder Λ-Cu-R-L¹-Diastereomer um ca. 7,60 kcal mol⁻¹ stabiler als das entsprechende Λ-Cu-S-L¹- oder Δ-Cu-R-L¹-Diastereomer sind, was auf die diastereoselektiv induzierte Λ- vs. Δ-Chiralität am Metall zurückzuführen ist. Elektronische Zirkulardichroismus (ECD)-Spektren zeigen spiegelbildliche Beziehungen und Vergleiche von experimentellen und simulierten ECD-Spektren mittels TDDFT deuten auf einen Überschuss des Δ-Cu-S-L¹- oder Λ-Cu-R-L¹-Diastereomers in Lösung hin. Die zyklischen Voltammogramme zeigen zwei Ein-Elektronen-Ladungstransferprozesse für Cu²⁺/Cu⁺ bzw. Cu⁺/Cu⁰ Paare in Acetonitril.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung, Lösung und Verfeinerung von Einkristallstrukturen
- Durchführung von Elementaranalysen und EI-MS-Messungen

- Revision des Manuskripts

Der nachfolgende Ausschnitt wurde mit Genehmigung nachgedruckt. Copyright ©2021 The Royal Society of Chemistry.

PAPER

Cite this: *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 9236Pseudotetrahedral copper(II)-complexes with enantiopure (*R* or *S*)-2-(((aryl)ethylimino)ethyl)phenolate Schiff base ligands†Mohammed Enamullah, *^a Mohammad Anwar Hossain, ^a
Mohammad Khairul Islam, ^a Dennis Woschko ^b and Christoph Janiak *^b

Condensation of 2-hydroxy-benzophenone (HL¹) with (*R* or *S*)-(Ar)ethylamine yields the enantiopure Schiff bases (*S* or *R*)-2-((*E*)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenol (Ar = C₆H₅ (*S*- or *R*-HL¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (*S*- or *R*-HL²)). These Schiff bases react with copper(II) acetate under reflux to give green microcrystals of bis[(*R* or *S*)-2-((*E*)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenolato-κ²N,O]-Λ/Δ-copper(II), {Ar = C₆H₅ (Λ/Δ-Cu-*R*- or *S*-L¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (Λ/Δ-Cu-*R*- or *S*-L²)} with induction of Λ/Δ-chirality at-metal. The presence of Schiff base ligands in the paramagnetic green microcrystals is confirmed by decomplexation reaction with NaCN *via* reduction of Cu(II) to Cu(I) in DMSO-*d*₆ solution. Crystallization attempts of the green microcrystalline Schiff-base Cu complexes provide deep-green block-shaped crystals of an about equal admixture of bis[2-oxo-benzophenonato-κ²O,O']-copper(II), (CuL²)₂ and bis[2-(imino(phenyl)methyl)phenolato-κ²N,O] copper(II), (CuL¹)₂ *via in situ* hydrolysis of the coordinated Schiff base ligands back to 2-hydroxy-benzophenone (HL¹) and to 2-(imino(phenyl)methyl)phenol (HL²), which in-turn bind with the copper(II) ion. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of *R*-HL¹ and Cu-*R*-L¹ allowed their structure determinations using the program Expo-2014 followed by Rietveld refinement. The Cu structures refined to four-coordinated Λ/Δ-copper(II)-complexes by the two phenolate-oxygen and two imine-nitrogen atoms from two Schiff base ligands in a pseudotetrahedral geometry. DFT optimized structures (at gas-phase) reveal the Δ-Cu-*S*-L¹ or Λ-Cu-*R*-L¹ diastereomer as slightly more stable than the corresponding Λ-Cu-*S*-L¹ or Δ-Cu-*R*-L¹ by *ca.* 7.60 kcal mol⁻¹, resulting from diastereoselectively induced Λ *vs.* Δ-chirality at-metal. Electronic circular dichroism (ECD) spectra display mirror-image relationships and comparisons of experimental and simulated ECD spectra by TDDFT suggest an excess of the Δ-Cu-*S*-L¹ or Λ-Cu-*R*-L¹ diastereomer in solution. The cyclic voltammograms demonstrate two one electron charge transfer processes for Cu²⁺/Cu⁺ and Cu⁺/Cu⁰ couples in acetonitrile, respectively.

Received 23rd May 2021.

Accepted 8th June 2021

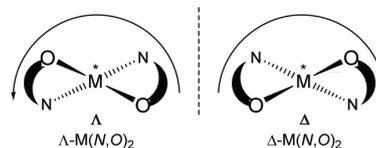
DOI: 10.1039/d1dt01671g

rsc.li/dalton

Introduction

Chiral/achiral bidentate N,O-chelate Schiff base ligands can provide four coordinated non-planar C₂-symmetrical transition metal(II)-complexes with tetrahedral or pseudotetrahedral geometry with Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). The molecular structures of these complexes are of continued interest in the context of the *chiroptical* properties, metal-centred induced Λ

vs. Δ-chirality and concomitant (dia)stereoselectivity.^{1,2} With enantiopure *R*- or *S*-N,O chelate ligands, an induced chirality at-metal adds right (Δ)- and left (Λ)-handed helical isomers and can give two opposite configured diastereomers Δ-M(*R*-N, O)₂ and Λ-M(*R*-N, O)₂ {or Λ-M(*S*-N, O)₂ and Δ-M(*S*-N, O)₂} whose relative amount can be different in solution and in the solid state (Scheme 1).^{3–14}



Scheme 1 Enantiomeric configurations at the metal of a non-planar bis-N,O-chelate complex viewed along the C₂ axis (perpendicular to the paper plane): Λ left-handed helicity, Δ right-handed helicity along the C₂ axis.

^aDepartment of Chemistry, Jahangirnagar University, Dhaka-1342, Bangladesh.

E-mail: enamullah@juniv.edu

^bInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

†Electronic supplementary information (ESI) available: Optimized structures, IR-spectra, simulated UV-Vis/CD spectra, PXRD data, CV data, cif/checkcif files and excited state properties. CCDC 2060528 for *R*-HL¹ and 2060529 for CuL¹/₂ CuL². For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format, see DOI: 10.1039/d1dt01671g

The non-covalent inter- and intra-complex interactions and the interactions to the solvent molecules in solution result in free energy differences between the two diastereomers, leading to one of the diastereomers being thermodynamically favoured. In this connection, ligand chirality and design, substituents, steric constraints, metal ion and counter anion selection, solute-solvent interactions, reaction environment, crystallization protocol, pH of solution and redox reactions can significantly control the phenomenon.³⁻¹⁴

Concerning the chirality induction at-metal and thereby diastereoselection in $M(N,O)_2$ complexes with N,O = chiral bidentate salicylaldimine (Schiff base) ligand the crucial question is the diastereomeric purity. Typically, solid-state single-crystal structures (from one crystal) are taken as the basis to assign the diastereomer as Δ -M(R-N,O)₂ or Λ -M(R-N,O)₂, *etc.* This does not rule out that already the single crystal batch may form a mixture of diastereomers and that the preferred diastereomer may be different in solution, including diastereomer equilibria with Λ/Δ -helicity inversion.^{3,4,9a} Enantiopure salicylaldimine ligands can give single diastereomers in one crystal, but the solution diastereoselection can be very poor. This was addressed by Scott *et al.* for the solid state by matching simulated and experimental powder X-ray data under the assumption that the other diastereomer will have an independent crystal structure and display a distinctly different powder X-ray diffraction pattern.^{9b}

Solid-state *versus* solution studies with X-ray, vibrational circular dichroism and NMR along with theoretical calculations revealed that diastereoselection is phase dependent for the explored solvation-induced helicity inversion at-metal from Λ -Cu-R or Δ -Cu-S at solid-state to Δ -Cu-R or Λ -Cu-S in solution for Schiff base complexes.^{3,15} Solvent dependent helicity inversion from Δ -Ni (in acetonitrile) to Λ -Ni (in DMSO) was reported in tris(diamine)nickel(II), whereas both stereoisomers coexist with almost equal ratio at the solid-state.^{13a} Similarly, variation of pH of the solution or solvent polarity led to an epimerization of metal centred chirality in Ti(IV)/Re(I)-complexes.^{13b,c} Indeed, certain redox-reactions led to changes in the chirality at-metal in Co/Cu(II)-chiral-ligand complexes.¹⁴

Our recent works along induced chirality at-metal and diastereoselection showed a phase-dependent preferred formation of the Δ -M or Λ -M diastereomer in non-planar or pseudotetrahedral mononuclear $[M\{R \text{ or } S\text{-N,O}\}_2]$ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn and N,O⁻ = salicylaldiminato/oxo-naphthalaldiminato ligands¹⁶), examined by X-ray, ¹H NMR-/ECD-/VCD-spectroscopy, DSC and DFT/TDDFT.^{3-8,15} X-ray structure determinations, the most reliable method to assign the absolute configuration in the solid state, reveal that coordination of R- or S-N,O ligands to the metal ions typically gives Λ -M-R or Δ -M-S as major diastereomer in an investigated enantiopure single crystal (not ruling out the co-existence of crystals of the other diastereomer in the batch).^{3-8,15} Only in a few cases, both diastereomers co-exist in a single crystal.^{14,5} In solution, a dynamic equilibrium between two diastereomers can lead to Λ/Δ -helicity inversion, as shown by variable time and/or temperature ¹H NMR and ECD spectra.^{3b,4,7a,8a}

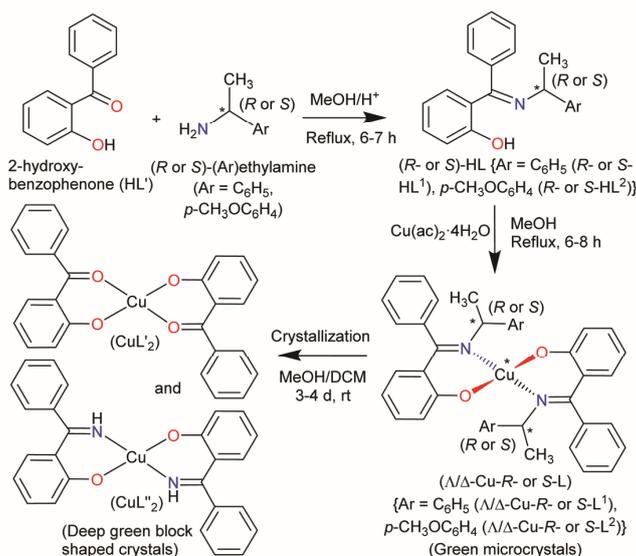
Synthesis of Schiff base ligands is a reversible process, and hydrolysis shifts the equilibrium to the reverse direction with reformation of the aldehyde or ketone and the amine.¹⁷ The *in situ* hydrolysis of a Schiff base during complexation and/or a slow crystallization process, due to presence of small amounts of water, has been described before.^{17,18} The hydrolytic cleavage of the imine-bond in the presence of a metal ion or in the (coordinated) Schiff base can then lead to the formation of the metal(II)-aldehydate or -ketonate complexes.^{17b,18d} We have recently reported two cases of *in situ* hydrolysis of Schiff base ligands during the complexation and/or crystallization process with a copper(II)-salt, which provided mononuclear bis[salicylaldehydato- κ^2 O,O']copper(II)¹⁹ and bis[2-oxo-1-naphthaldehydato- κ^2 O,O']copper(II)^{19b} and dinuclear (μ -salicylaldehydato)(2,2'-bipyridine)(nitrate)-copper(II).^{19a}

The present paper reports the results of the synthesis and spectroscopic characterization of the enantiopure Schiff base ligands (*S* or *R*)-2-((*E*)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenol (*S*- or *R*-HL) and their complexes bis[(*R* or *S*)-2-((*E*)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenolato- κ^2 N,O]- Λ/Δ -copper(II), [Λ/Δ -Cu-*S*- or *R*-L]. Crystallization of these complexes failed and only the *in situ* hydrolysis products could be obtained as an almost equal admixture of bis[2-oxo-benzophenonato- κ^2 O,O']-copper(II), (CuL'₂) and bis[2-(imino(phenyl)methyl)phenolato- κ^2 O,N], (CuL''₂) (Scheme 2). For the diastereoselection of Λ/Δ -Cu-*S*- or *R*-L a combination of experimental (UV-Vis and ECD) and computational procedures including structure optimizations and excited state properties by DFT/TDDFT is employed to assess the chirality induction at-metal. In addition, solid state X-ray and PXRD measurements are carried out to elucidate the molecular structures of the ligands and the complexes.

Results and discussion

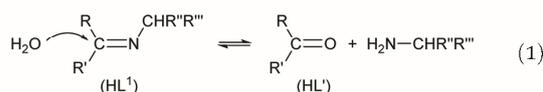
The enantiopure Schiff base ligands (*S* or *R*)-2-((*E*)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenol {*S*- or *R*-HL: Ar = C₆H₅ (*S*- or *R*-HL¹) and *p*-CH₃OC₆H₄ (*S*- or *R*-HL²)} were synthesized from the reaction between 2-hydroxy-benzophenone (HL) and an enantiopure amine (*R* or *S*)-(Ar)ethylamine (Scheme 2). These Schiff base ligands react with copper(II) acetate under reflux to provide deep-green microcrystals of bis[(*R* or *S*)-2-((*E*)-1-(1-(Ar)ethylimino)ethyl)phenolato- κ^2 N,O]- Λ/Δ -copper(II), (Λ/Δ -Cu-*R*- or *S*-L) {Ar = C₆H₅ (Λ/Δ -Cu-*R*- or *S*-L¹) and *p*-CH₃OC₆H₄ (Λ/Δ -Cu-*R*- or *S*-L²)}.

Surprisingly, from single-crystal X-ray diffraction the deep-green block-shaped crystal product of the complex Cu-*R*-L¹ is analyzed as bis[2-oxo-benzophenonato- κ^2 O,O']-copper(II), (CuL'₂) in an about equimolar mixture with bis[2-(imino(phenyl)methyl)phenolato- κ^2 N,O]copper(II), (CuL''₂) (Scheme 2). As the formation of the Schiff base ligands and their purity had been established by various methods, obviously an *in situ* hydrolysis of the (coordinated) Schiff base ligands had occurred during the slow crystallization process due to the presence of a small amount of water in the sample.¹⁷⁻¹⁹

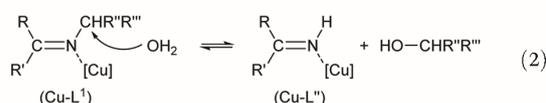


Scheme 2 Synthetic route to the formation of the copper(II)-complexes.

The reaction for the normal hydrolysis of a Schiff base ligand, opposite to its formation, is as given in eqn (1) and is initiated by a nucleophilic attack of water on the imine carbon atom.



Remarkably, here the *in situ* hydrolysis had not only occurred along the Ar(Ph)C=N(alkyl) bond with re-formation of the starting 2-hydroxy-benzophenone (HL¹) but also along the N-C(alkyl) bond with formation of 2-(imino(phenyl)methyl)phenol (HL²). Our results show that apparently for a (Cu-coordinated) imine nitrogen atom, the direction of hydrolysis cannot only occur at the C=N bond but also along the N-C(alkyl) bond. The latter leads to an imine and alcohol according to eqn (2) and is initiated by the nucleophilic attack of water on the N-bound alkyl carbon atom. The substitution of two aryl groups on the imine-carbon atom with their steric shielding in the case of L¹ may facilitate the nucleophilic attack of water on the N-bound alkyl carbon atom. Following the nucleophilic attacks of H₂O, subsequent proton shifts to the imine-N atom then cleave the respective C=N or N-C bonds.



Both deprotonated ligands L¹⁻ and L²⁻ then coordinate to copper and form bis-chelate ligands complexes. Both homoleptic complexes CuL₂ and CuL₂ crystallized as a mixture sharing the same crystallographic position. Alternatively, a

mixed-ligand complex CuL'L'' could have formed (which would then show a ligand disorder on the centrosymmetrical site). As the Cu atom sits on an inversion symmetry site this renders the two ligands symmetry equivalent and the two possibilities cannot be differentiated by crystallography. Also, a mixed crystal of CuL'L'' with some Cu(L₂) is possible, as crystallographically the shared keto O and imine N atoms refine to a ratio of 56/44. Spectroscopy confirms the presence of the imine in the crystal product. IR spectra show the main characteristic bands of νC=N at *ca.* 1605 cm⁻¹ in Schiff base ligands (R- or S-HL) (Fig. S6a, ESI[†]) and *ca.* 1607 cm⁻¹ in green microcrystals (Cu-R or S-L) (Fig. S6b, ESI[†]). Spectra for the deep-green block-shaped crystals (admixture of CuL₂ and CuL₂) show peaks at *ca.* 3325 cm⁻¹ (νN-H) and *ca.* 1601/1579 cm⁻¹ (νC=N/O) (Fig. S6c, ESI[†]). Calculated IR spectra from optimized structures of CuL₂ or CuL₂ by DFT at the b3lyp/6-31 g(d) level exhibit these bands at a comparable range (Fig. S6d, ESI[†] and see Experimental section). In electron impact (EI) mass spectra, the deep-green block-shaped crystal sample obtained from the crystallization of Cu-R or S-L¹ show the ion peaks of the hydrolysis products at *m/z* = 198 for [HL]⁺, 197 [HL²]⁺ and 196 [HL²-H]⁺. The complex molecular ion peaks are at *m/z* = 457 [CuL₂]⁺, 456 [CuL₂-H or Cu-L/L²]⁺ and 455 [CuL₂]⁺ (Fig. S7, ESI[†]). The mass spectra give further ion peaks at *m/z* = 260 for [CuL]⁺, 258 for [CuL²-H]⁺, 121 for [[(C₆H₄OH)CHO]-H]⁺ and 105 for [[(C₆H₅CHO)-H]⁺.

¹H-NMR spectra

¹H NMR spectra for Schiff base ligands show a doublet at δ 1.53–1.57 ppm (*J*_{HH} = 6.8 Hz) for the methyl protons and a quartet at δ 4.49–4.55 ppm (*J*_{HH} = 6.8 Hz) for the methine proton (Fig. 1).¹⁶ In addition, the spectra show a sharp singlet at δ 3.82 ppm for the *p*-methoxy protons in R- or S-HL². The

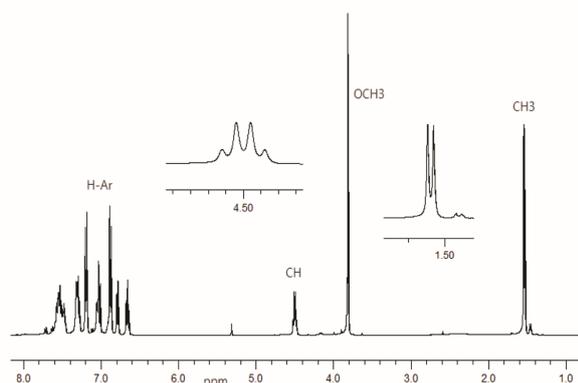


Fig. 1 ^1H NMR spectrum for $R\text{-HL}^2$ in CDCl_3 at $20\text{ }^\circ\text{C}$.

spectra are dominated by several peaks as doublet, triplet, doublet of doublet, doublet of triplet and multiplet at δ 6.66–6.71 ppm for the aromatic protons (see Experimental section). The presence of the *p*-methoxy group as substituent on the aryl-ring in R - or $S\text{-HL}^2$ shifts the methine proton signal upfield by *ca.* 0.05 ppm in contrast to that in R - or $S\text{-HL}^1$ due to an electron inductive effect. However, the signal for the phenolic proton (acidic) could not be detected in CDCl_3 solution.

Decomplexation reaction of Cu-R-L^1 with NaCN

To check the formation of paramagnetic Cu-R-L , that is, to verify the presence of the intact Schiff base ligand (HL) in the green microcrystals (Scheme 2) by ^1H NMR, we employed a decomplexation reaction of Cu-R-L^1 with NaCN with concomitant reduction of Cu(II) to Cu(I) in DMSO-d_6 solution.^{5,6,8b} The reaction results in the formation of diamagnetic $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$ and free Schiff base ($R\text{-HL}^1$) in solution, accompanied by a colour change from deep-green to light-orange. The ^1H NMR spectrum of this solution (Fig. 2) is identical to the neat Schiff base (Fig. 1) and shows a doublet at δ 1.47 ppm ($J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz)

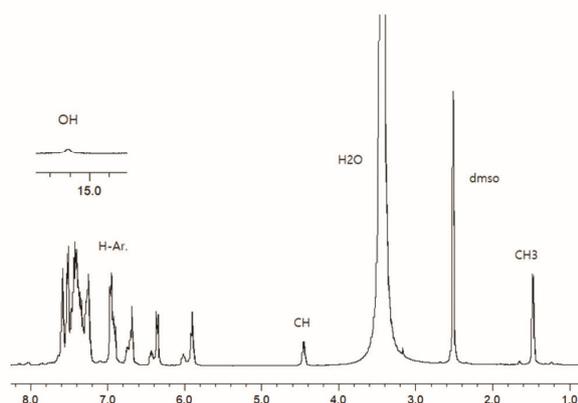


Fig. 2 ^1H NMR spectrum from the decomplexation reaction of Cu-R-L^1 with NaCN in DMSO-d_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$.

for the methyl protons and a quartet at δ 4.45 ppm ($J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz) for the methine proton. The phenolic proton appears as a broad signal at δ 15.55 ppm. Indeed, there is no peak which corresponds to the hydrolyzed ligands 2-hydroxy-benzophenone (HL^1) and/or 2-(imino(phenyl)methyl)phenol (HL^2). This result suggests the formation of the Cu-R - or $S\text{-L}$ complexes which provide bis[2-oxo-benzophenonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]-copper(II), (CuL'_2) and bis[2-(imino(phenyl)methyl)phenolato- $\kappa^2\text{N},\text{O}$]-copper(II), (CuL''_2) *via in situ* hydrolysis of the coordinated Schiff base during the subsequent crystallization in MeOH/DCM (Scheme 2).

X-ray structures for $R\text{-HL}^1$, CuL'_2 and CuL''_2

The molecular structure for $R\text{-HL}^1$ is shown in Fig. 3 and selected bond lengths and angles are listed in Table 1. $R\text{-HL}^1$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$. The refinement for an absolute structure with a Flack parameter of 0.04(7) (*cf.* Table 4) indicates that the investigated crystal is enantiopure. A Flack parameter close to zero confirms the absolute structure of the crystal and excludes the presence of the Schiff base molecule with S -chirality at C14. The N1-C7 bond length of 1.288(2) Å indicates the double bond character of the imine,

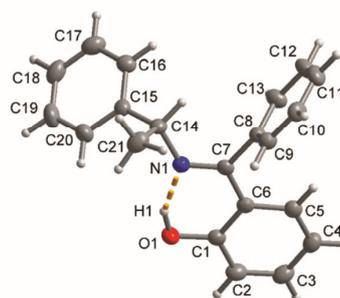


Fig. 3 Molecular structure of $R\text{-HL}^1$ with the dashed orange line showing the intramolecular hydrogen bond with $\text{O1}\cdots\text{H1}$ 0.91(2) Å, $\text{H1}\cdots\text{N1}$ 1.70(3) Å, $\text{O1}\cdots\text{N1}$ 2.533(2) Å, $\text{O1-H1}\cdots\text{N1}$ angle 151(2) $^\circ$.

Table 1 Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) in $R\text{-HL}^1$, CuL'_2 and CuL''_2

Bond lengths (Å)/angles ($^\circ$)	$R\text{-HL}^1$	CuL'_2	CuL''_2
Cu–O1	—	1.9070(16)	1.9070(16)
Cu–O2	—	1.89(1)	—
Cu–N1	—	—	1.96(2)
O1–C1	1.347(2)	1.308(3)	—
N1/O2–C7	1.288(2)	1.25(11)	1.34(2)
N1–C14	1.470(2)	—	—
C6–C7	1.473(2)	1.446(3)	—
C7–N1–C14	121.73(13)	—	—
C1–O1–H1	106.2(14)	—	—
C6–C7–N1	118.18(1)	—	—
O1–Cu–O2	—	90.1(3)	—
O1–Cu–N1	—	—	95.1(5)
O1–Cu–O2 ^{<i>i</i>} /N1 ^{<i>i</i>}	—	89.9(3)	84.9(5)

Symmetry transformation $i = -x + 1, -y + 2, -z + 1$.

while the C7–N1–C14 bonding angle of $121.73(13)^\circ$ represents a sp^2 -hybridization of the imino-nitrogen atom. There is an intramolecular hydrogen bond from the phenol (O)–H atom to the imine N atom.

The molecular structure for CuL'_2 and CuL''_2 on their shared centrosymmetry position is depicted in Fig. 4. For clarity also the individual CuL'_2 and CuL''_2 complexes are shown. Both complexes are square-planar. The Cu atom occupies the crystallographic inversion center so that both ligands are symmetry equivalent. The bond lengths are largely as expected. We note that the imino-N atom could only be refined isotropically. Crystallographically the shared position of the two complexes manifests itself as disorder of the keto-O and imino-N atom which refined to 56/44 occupancy. The disorder then led to a lower accuracy in the involved C–O, C–N and Cu–O, Cu–N bond distances (Table 1).

PXRD-derived structures for $R\text{-HL}^1$ and Cu-R-L^1

Because of the failure to grow single crystals of Cu-S- or $R\text{-L}^1$ in X-ray quality due to the *in situ* hydrolysis, it was inevitable to

determine their structures through powder X-ray diffraction (PXRD) on the green microcrystals of Cu-S- or $R\text{-L}^1$. PXRD patterns for the Schiff base ligand ($R\text{-HL}^1$) and complex (Cu-R-L^1) are shown in Fig. 5a, which reveal two distinct phases and hence confirm the formation of the complex. PXRD patterns reflect a well-defined crystalline nature and allowed for structure determination using the program Expo-2014²⁰ followed by Rietveld refinement.^{21–23} For structure solution calculations, we used the gas-phase optimized structures for $R\text{-HL}^1$ and Cu-R-L^1 (both Λ -Cu and Δ -Cu diastereomers, see below) as input files, respectively. The experimental and calculated Rietveld refinement plots are in good agreement with very little difference (Fig. 5b, Fig. S8, and S9, ESI†). The structure for Cu-R-L^1 reveals that two phenolate-oxygen and two imine-nitrogen atoms from two molecules of Schiff base ligands form a non-planar N_2O_2 -coordination sphere around copper(II) in a pseudotetrahedral geometry (Fig. 6a and b). The structure solved for $R\text{-HL}^1$ (Fig. 6c) is very similar to its single crystal X-ray structure (Fig. 2), discussed above. The selected bond lengths

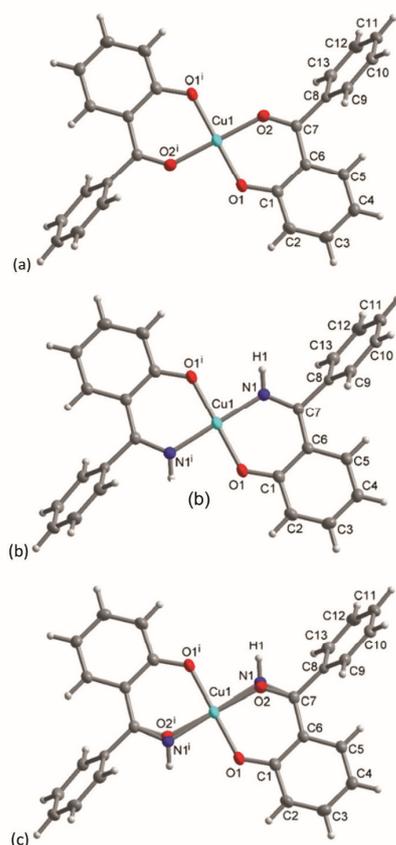


Fig. 4 Molecular structures of (a) CuL'_2 and (b) CuL''_2 shown individually and (c) on their shared crystallographic site. Selected bond lengths and angles are given in Table 1. Symmetry transformation $i = -x + 1, -y + 2, -z + 1$.

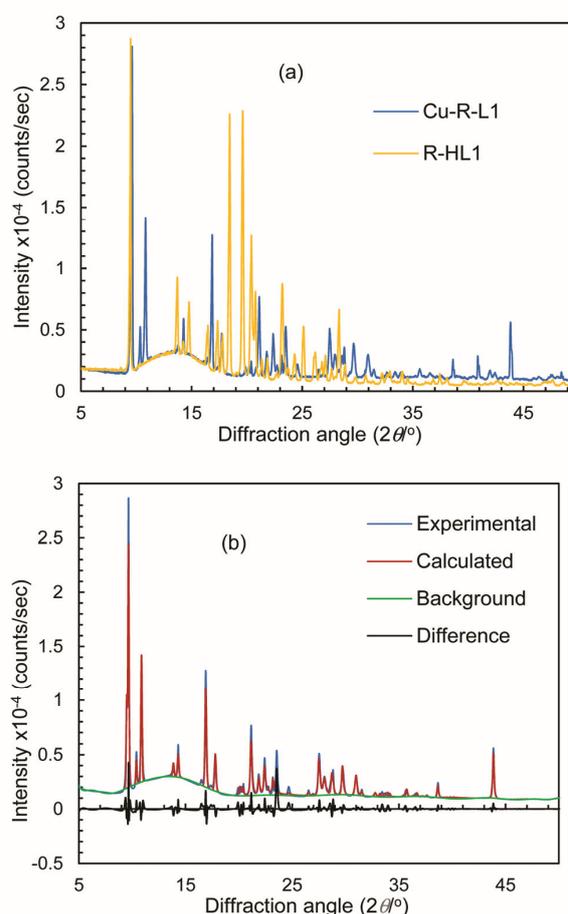


Fig. 5 (a) PXRD patterns for $R\text{-HL}^1$ and Cu-R-L^1 . (b) Experimental and calculated Rietveld refinement plots for Cu-R-L^1 (calculated for Λ - Cu-R-L^1 ; see Fig. S8, S9, ESI† for $R\text{-HL}^1$ and Δ - Cu-R-L^1).

"Pseudotetrahedral high-spin manganese(II)-complexes with (S or R)-N-1-(Ar)ethyl-salicylaldimine: Chiroptical property, chirality induction at-metal, paramagnetism, redox-potential, PXRD structures and DFT/TDDFT"

Mohammed Enamullah, Mohammad Al-moktadir Zaman, Mortuza Mamun Bindu, Dennis Woschko, Mohammad Khairul Islam, Christoph Janiak, *J. Mol. Struct.* **2021**, 1239, 130455.

Pseudotetraedrische high-spin Bis[(*S* oder *R*)-N-1-(Ar)ethyl-salicylaldiminato- κ^2 N,O]- Λ/Δ -Mn(II) {Ar = C₆H₅ (MnSL1 oder MnRL1), *p*-MeOC₆H₄ (MnSL2 oder MnRL2) und *p*-BrC₆H₄ (MnSL3 oder MnRL3)} werden aus Reaktionen zwischen enantiomerenreinen Schiffischen Basenliganden (*S* oder *R*)-N-1-(Ar)ethyl-salicylaldimin und Mangan(II)chlorid mit Induktion der Λ/Δ -Chiralität am Metall synthetisiert. Die ESI-Massenspektren zeigen den Molekülionenpeak für die einkernigen Spezies bei *m/z* 504 (MnRL1 oder MnSL1) und 662 (MnSL3 oder MnRL3). Die Werte der molaren Leitfähigkeit deuten auf eine einkernige und nicht-elektrolytische Natur der Komplexe mit einer Metall-Ligand-Stöchiometrie von 1:2 in Dimethylformamid (DMF) hin. Die Spektren des elektronischen Zirkulardichroismus (ECD) zeigen spiegelbildliche Beziehungen und bestätigen somit die Enantiomerenreinheit oder den Enantiomerenüberschuss der *R*- oder *S*-ligierten Komplexe in Lösung. Die Analysen der experimentellen und simulierten ECD-Spektren mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie/zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (DFT/TDDFT) deuten auf einen diastereomeren bzw. diastereomeren Überschuss von Δ -MnRL bzw. Λ -MnSL in Lösung hin, der aus der diastereoselektiv induzierten Δ - bzw. Λ -Chiralität am Metall resultiert. Im Gegensatz dazu zeigen DFT-optimierte Strukturen in der Gasphase das Λ -MnRL- oder Δ -MnSL-Diastereomer um 2-4 kcal mol⁻¹ stabiler als das Δ -MnRL- oder Λ -MnSL-Diastereomer sind. Die Werte des magnetischen Moments bei variabler Temperatur ($\mu_{\text{eff.}} = 5,25\text{-}5,55 \mu\text{B}$ bei 263-321 K) entsprechen dem high-spin Zustand der Mn(II)-Komplexe in Methanol. Zyklische Voltammogramme zeigen zwei Ein-Elektronen-Ladungstransferprozesse für Mn^{III/II}- bzw. Mn^{IV/III}-Paare in Acetonitril. Pulver-Röntgendiagramme zeigen eine gut definierte kristalline Beschaffenheit und ermöglichen die Strukturbestimmung von MnRL3 mit dem Programm Expo-2014, gefolgt von einer Rietveld-Verfeinerung. Die PXRD-Struktur deutet auf die Bildung eines vierfach koordinierten einkernigen Mangan(II)-Komplexes durch zwei Phenolat-Sauerstoff- und zwei Imin-Stickstoff-Atome aus zwei Molekülen von Schiff-Base-Liganden in einer pseudotetraedrischen Geometrie hin.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- PXRD-Messung, Durchführung von EI-MS-Messungen und Revision des Manuskripts

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte im ersten Teil die neue chirale Metall-organische Gerüstverbindung HHUD-4 auf Basis von Acetylendicarbonsäure und Indium(III) dargestellt werden. Die Verbindung wurde hierbei nach dem Prinzip der isoretikulären Chemie zur Synthese eines MIL-53 analogen MOFs dargestellt.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt jedoch überraschenderweise keine MIL-53 analoge Verbindung mit einer *trans*- μ -OH-Verknüpfung, sondern eine chirale Struktur, die große Ähnlichkeiten zu MIL-160 mit einer *cis*- μ -OH-Verknüpfung hat (Abbildung 15). Somit konnte strenggenommen kein neues MOF nach den Prinzipien der isoretikulären Chemie designt werden.

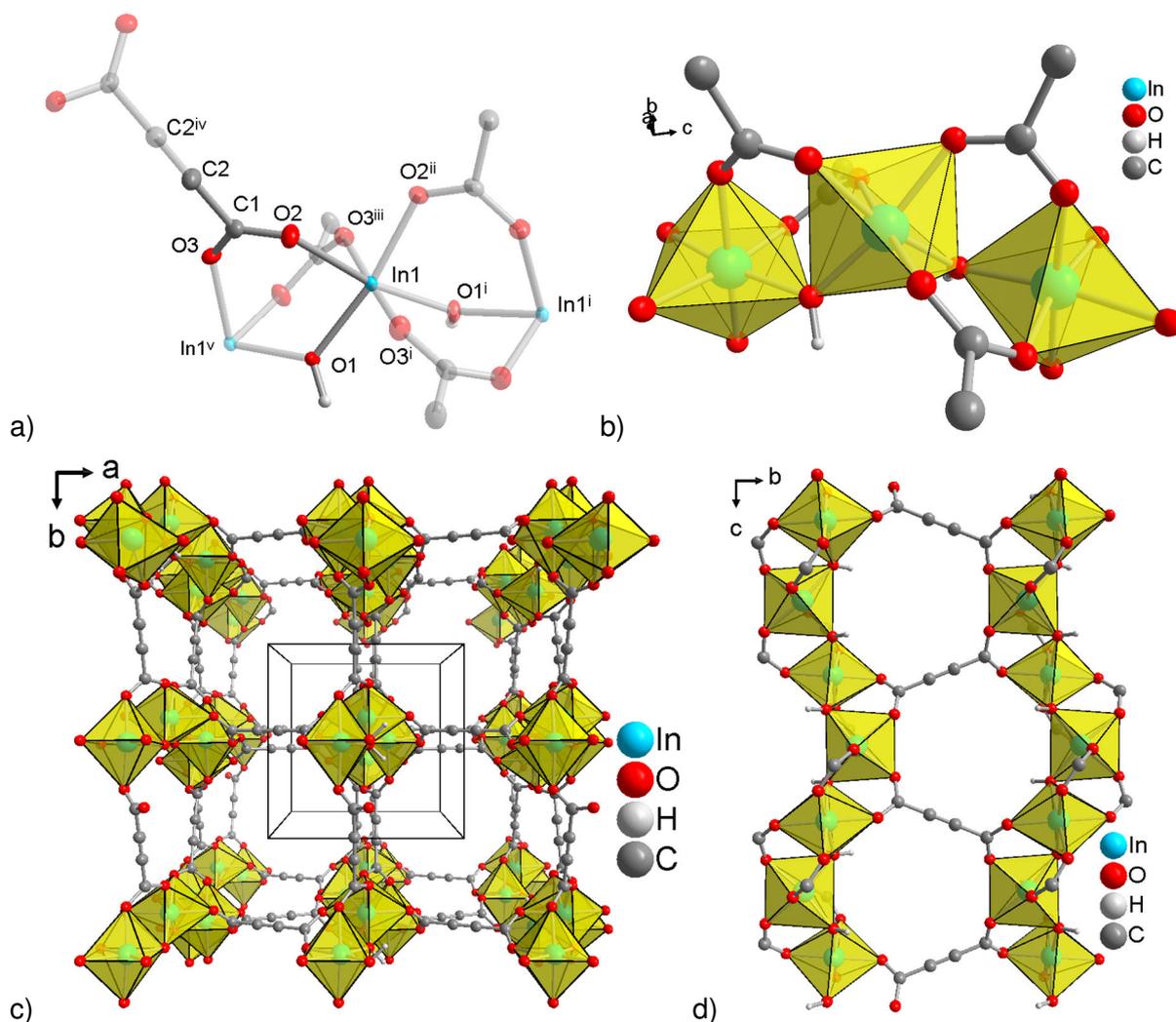


Abbildung 15: a) Erweiterte asymmetrische Einheit von HHUD-4 b) mit eingezeichneten Polyedern sowie c) die 3D-Netzstruktur entlang kristallographischen c- und d) a-Achse. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 69. Copyright ©2023, The Royal Society of Chemistry.

Die resultierende Verbindung HHUD-4 stellt eine Besonderheit dar, da bisher angenommen wurde, dass lineare Linker wie z.B. die Acetylendicarbonsäure oder Fumarsäure ausschließlich eine *trans*- μ -OH-Verknüpfung zeigen und eine *cis*-Verknüpfung ausschließlich

mit kurzen V-förmigen Liganden zu erreichen ist. Die erstmalige Synthese eines *cis*-verknüpften MOFs mit einem linearen Linker hat daher die weitreichende Implikation für MOFs, dass es von allen bisher synthetisierten MIL-53/MIL-160-MOFs ein entsprechend gegensätzliches *cis*- bzw. *trans*- μ -OH-verknüpftes Polymorph geben kann, womit die Anzahl an MOFs dieses Strukturtyps verdoppelt werden könnte.

Neben dieser wichtigen Erkenntnis zeigt HHUD-4 auch weitere interessante Sorptionseigenschaften auf, die im Rahmen des ersten Teils der Arbeit untersucht wurden. Mit einer spezifischen Oberfläche von $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zeigt HHUD-4 eine hohe Porosität, welche auch nach Dampfsorptionsexperimenten mit Benzol, Cyclohexan und *n*-Hexan erhalten bleibt (Abbildung 16). Sowohl für Benzol, Cyclohexan als auch *n*-Hexan zeigt HHUD-4 gute Aufnahmen mit steilen Anstiegen im geringen relativen Druckbereich, welche das MOF attraktiv für potenzielle Anwendungen zur Abtrennung von gesundheitsschädlichen flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) macht.

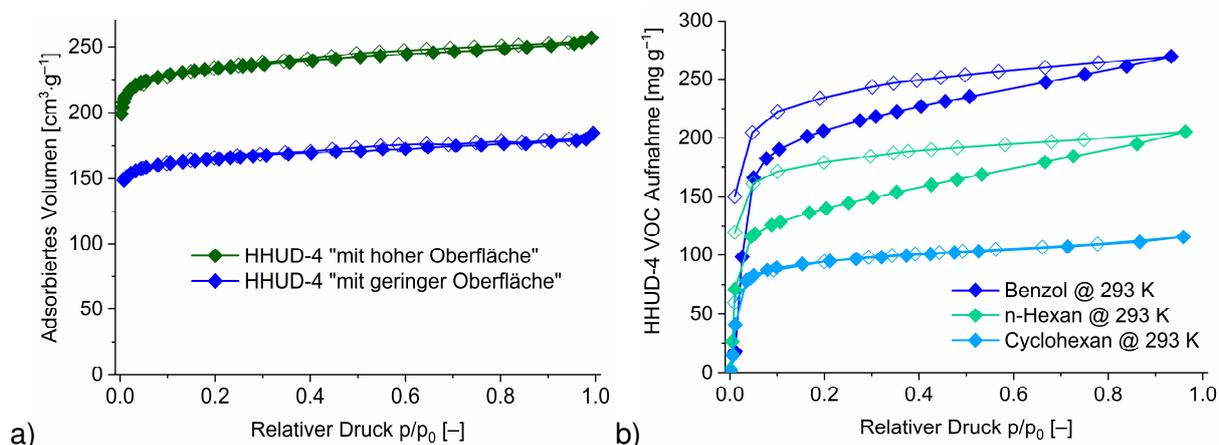


Abbildung 16: a) Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K und b) Benzol, Cyclohexan und *n*-Hexan Dampfsorptionsisothermen von HHUD-4 bei 293 K (Volle Symbole: Adsorption, Leere Symbole: Desorption). Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 69. ©Copyright 2023, The Royal Society of Chemistry.

Zusätzlich zur Abtrennung von VOCs ist auch die Trennung von Gemischen in der Industrie von Interesse, weshalb für HHUD-4 weiterhin die Selektivitäten berechnet wurden. Mit einer IAST-Selektivität von bis zu 17 zeigt das MOF eine hervorragende Eignung für die Trennung von Benzol/Cyclohexan Gemischen. Dampfsorptionsexperimente mit Wasser für eine Anwendung in Sorptionsgetriebenen Wärme- und Kältemaschinen lieferten hingegen eher dürftige Ergebnisse mit weiten Hysteresen, geringen Aufnahmen und einer geringen Stabilität. Neben Dampfsorptionsexperimenten wurden ebenfalls Gassorptionsexperimente für Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan durchgeführt. Diese lieferten hohe Gasaufnahmen von bis zu $6,4$ (77 K, H_2), $3,8$ (273 K, CO_2) und $1,3 \text{ mmol g}^{-1}$ (273 K, CH_4) und zeigten im Vergleich mit strukturell verwandten MOFs wie MIL-53 und MIL-160 hohe spezifische Adsorptionswärmen, welche den Stellenwert der Dreifachbindung für die Gasadsorption

hervorheben. Besonders bemerkenswert ist hierbei die hohe Adsorptionswärme von $11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für H_2 bei geringer Beladung, womit HHUD-4 sich im Vergleich mit der Literatur in der Spitzengruppe der MOFs wiederfindet.

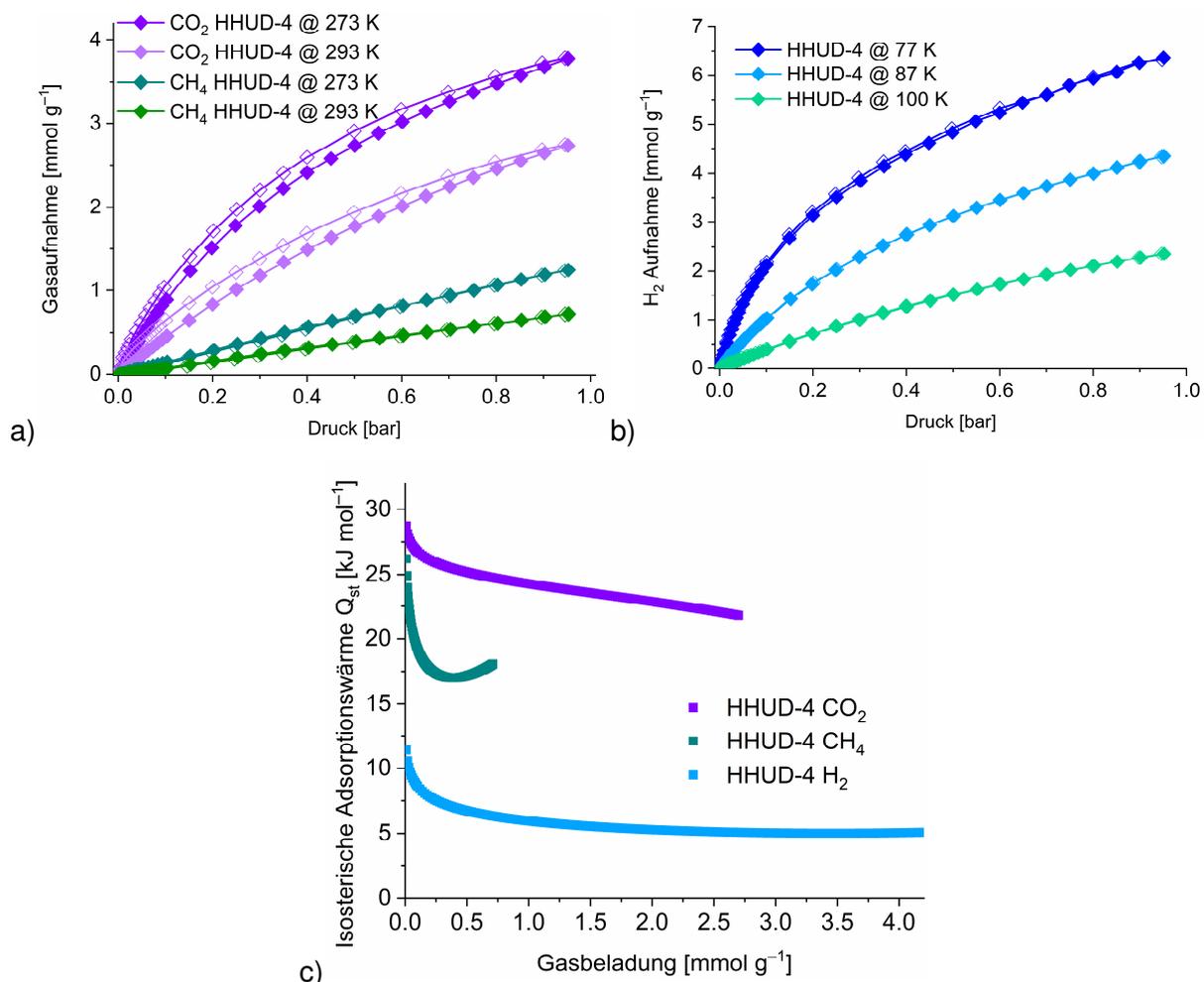
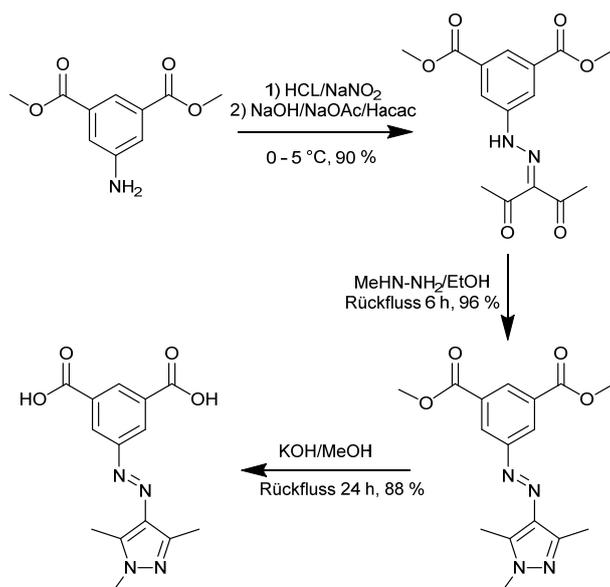


Abbildung 17: a) CO_2 und CH_4 Sorptionsisothermen bei 273 und 293 K, b) H_2 Sorptionsisothermen bei 77, 87 und 100 K (Volle Symbole: Adsorption, Leere Symbole: Desorption) und c) Adsorptionswärmeplots für CO_2 , CH_4 und H_2 von HHUD-4. Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 69. ©Copyright 2023, The Royal Society of Chemistry.

Insgesamt eröffnet die erfolgreiche Synthese von HHUD-4 daher nicht nur die Möglichkeit zur Synthese einer Vielzahl an neuen MOFs mit einer *cis/trans*- μ -OH-Polymorphie, sondern hebt ebenfalls den Stellenwert der Dreifachbindung für Sorptionsexperimente hervor.

Im weiteren Teil der Arbeit konnte unter Anwendung des SBL-Ansatzes erfolgreich das neue chirale MOF [Zn(Isa-az-tmpz)] dargestellt werden. Hierzu wurde zunächst erstmalig der neue T-förmige Pyrazol-Carboxylat-funktionalisierte Linker 5-(2-(1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)isophthalat (Isa-az-tmpz) in einer dreistufigen Synthese erfolgreich synthetisiert und charakterisiert (Schema 1).



Schema 1: Reaktionsschema zur Synthese von $H_2Isa-az-tmpz$. Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 21. ©Copyright 2022, MDPI.

Darauffolgend wurde $Isa-az-tmpz$ im Sinne des SBL-Ansatzes als Linker mit 3-c Konnektivität mit einem Zinksalz umgesetzt, wodurch ein 3,6-c MOF mit einer Schaufelrad-SBU und einer **rtI**-Topologie resultieren sollte. Überraschenderweise konnte auch in diesem Teil der Arbeit das MOF nicht erfolgreich „designt“ werden, da statt der erwarteten **rtI**-Topologie die seltene **3,6T22**-Topologie für das neue MOF resultierte. Diese unerwartete Topologie kann hierbei vermutlich durch die Verzerrung der oktaedrischen Schaufelradeinheit durch die Methylgruppe an der Pyrazoleinheit erklärt werden. Obwohl das MOF über eine 3,6-c Topologie verfügt und das angestrebte 6-c Schaufelradcluster erzielt wurde, kann dieses MOF daher nicht mit dem SBL-Ansatz vereinbart werden.

Wie schon bei HHUD-4 zeigt auch die Synthese von $[Zn(Isa-az-tmpz)]$ die der MOF-Chemie innewohnende Serendipität und veranschaulicht, dass zum jetzigen Zeitpunkt weder von „*crystal engineering*“ noch von „Design“ von MOFs im eigentlichen Sinne gesprochen werden kann.

Trotz der von den Erwartungen abweichenden Topologie zeigt $[Zn(Isa-az-tmpz)]$ einige interessante Eigenschaften. So kristallisiert das chirale MOF in Kristallen mit unterschiedlichen Enantiomerenüberschuss aus und weist eine für Schaufelradeinheiten eher geringe C_2 -Symmetrie auf (Abbildung 18).

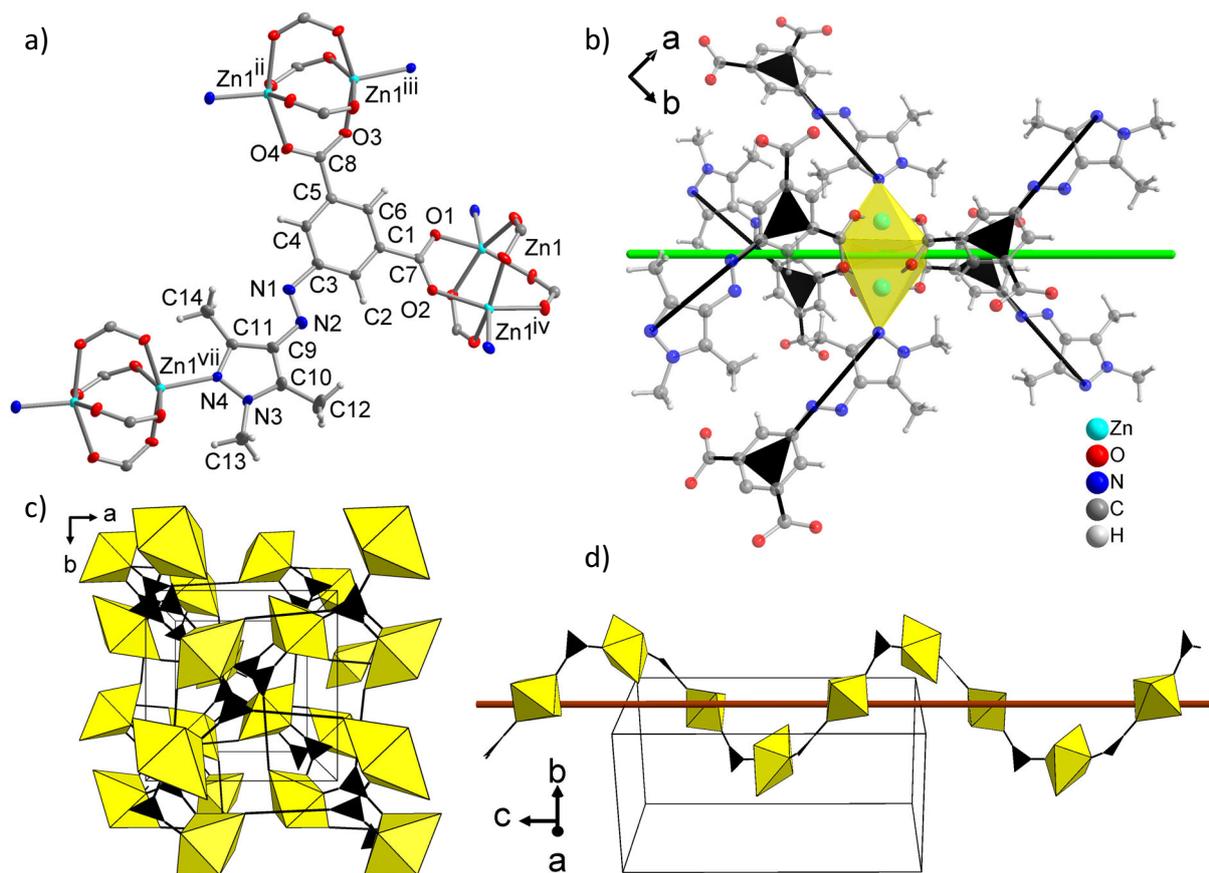


Abbildung 18: (a) Erweiterte asymmetrische Einheit von $[Zn(lsa-az-tmpz)]$ (b) Position des Zn_2 -Schaufelradclusters um die C_2 -Achse (grün) mit der Schaufelradeinheit als gelber 6-c-Knoten und dem Linker als schwarzen 3-c-Knoten. (c) 3D-Netzwerkstruktur und (d) die 4_3 -Helix in $[Zn(lsa-az-tmpz)]$. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 21. ©Copyright 2022, MDPI.

Weiterhin zeigt das 3D-Netzwerk eine potenzielle Porosität entlang der gewellten Kanalsysteme mit trigonalen Querschnitten von etwa $6 \times 4 \text{ \AA}$, in welche jedoch nur Moleküle von etwa 3 \AA Durchmesser unter Berücksichtigung der Van-der-Waals Radien passen. Dies hat interessante Gassorptionseigenschaften zur Folge. So verhindert die geringe Kanalöffnung eine Aufnahme von Argon und Stickstoff bei kryogenen Temperaturen, während das kleinere Wasserstoff in die Poren von $[Zn(lsa-az-tmpz)]$ aufgenommen werden kann (Abbildung 19). Weiterhin konnte mittels einer CO_2 -Sorption bei 195 K eine BET-Oberfläche von $496 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. eine Langmuir-Oberfläche von $588 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt werden und die Porosität des Netzwerks somit experimentell nachgewiesen werden.

Interessant ist, dass das CO_2 trotz zu N_2 vergleichbarer Größe durch das MOF aufgenommen werden kann. Dies lässt sich vermutlich auf die kryogenen Messtemperaturen für Stickstoff und Argon zurückführen, bei denen die Gasmoleküle nicht über genügend Energie verfügen, um in die Kanäle einzudringen, während die höhere Temperatur bei der CO_2 -Messung ein solches Eindringen ermöglicht.

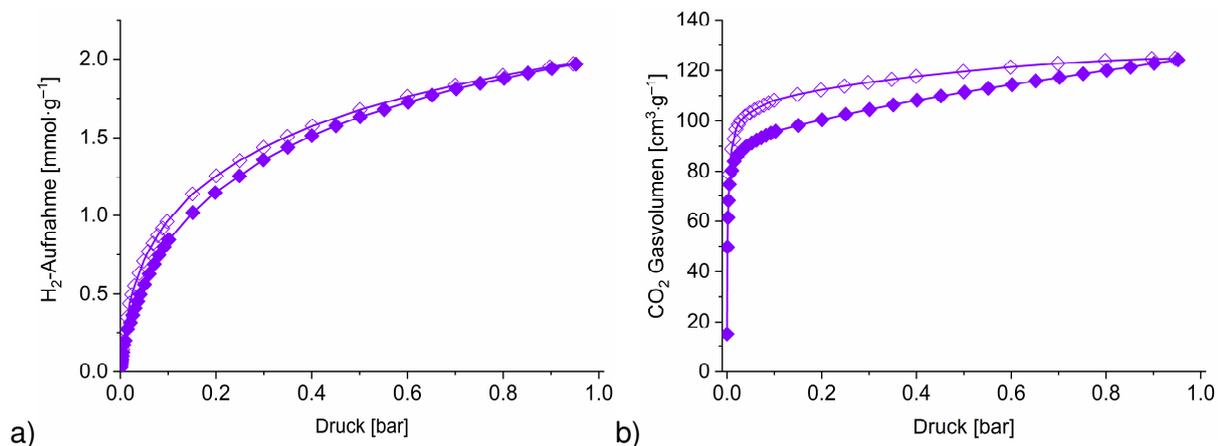


Abbildung 19: a) Wasserstoff- und b) CO₂-Sorptionsisothermen von [Zn(lsa-az-tmpz)] bei 77 bzw. 195 K (Volle Symbole: Adsorption, Leere Symbole: Desorption). Nachgedruckt und ins Deutsche übersetzt mit Genehmigung von Ref. 21. ©Copyright 2022, MDPI.

Obwohl die Synthese strenggenommen nach den Prinzipien des SBL-Ansatzes nicht erfolgreich verlaufen ist, konnte mit [Zn(lsa-az-tmpz)] dennoch ein neues 3,6-c MOF dargestellt werden, welches im Gegensatz zu [Zn(Hlsa-az-dmpz)] über eine permanente, experimentell nachgewiesene Porosität verfügt. Aufgrund seiner Chiralität kann [Zn(lsa-az-tmpz)] als Startpunkt für die Synthese von chiralen MOFs auf Basis von bifunktionellen Pyrazol-Carboxylatliganden gesehen werden.

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung von literaturbekannten MOF-Designprinzipien zwei neue Metall-organische Gerüstverbindungen dargestellt werden. Beide MOFs zeigten überraschenderweise Strukturen auf, die nicht durch die jeweils verwendeten Prinzipien begründet werden können, eröffnen jedoch aufgrund ihrer Eigenschaften und strukturellen Besonderheiten die Möglichkeit zur Synthese einer Vielzahl an neuen MOFs.

5 Weitere Ergebnisse

5.1 Darstellung von Indiumoxalat aus Acetylendicarbonsäure

Neben den in Kapitel 3.1 vorgestellten Synthesen, wurden auch mit Ameisensäure modulierte Synthesen durchgeführt. Bei einer erhöhten Reaktionsdauer von sechs Tagen bei 70 °C mit hohen Modulatorkonzentrationen konnten trotz Verwendung von Acetylendicarbonsäure (H₂adc) als Linkermolekül in geringer Menge Einkristalle von Indiumoxalat (In-oxalat) gewonnen werden. Das dargestellte In-oxalat handelt ist eine bereits literaturbekannte Verbindung,¹⁴² die in der trigonalen Raumgruppe *R3c* auskristallisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Struktur- und Verfeinerungsparameter von In-oxalat.

	In-oxalat
Summenformel	C ₂ H ₃ InO ₆ , 0.32(O)
Mr (g mol ⁻¹)	244.50
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, <i>R3c:H</i>
Temperatur (K)	140
a = b (Å)	18.6733 (16)
c (Å)	7.9612 (8)
V (Å ³)	2404.1 (5)
Z	18
μ (mm ⁻¹)	4.39
d _{calc} (g cm ⁻³)	3.040
F (000)	2076
Kristallgröße (mm)	0.07 × 0.05 × 0.03
T _{min} , T _{max}	0.864, 1.000
gemessene, unabhängige, beobachtete Reflexe	21901, 3855, 3158
Parameter, Restraints	95, 3
R _{int}	0.035
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.963
R, wR(F ²), S[F ² > 2σ(F ²)] ^a	0.028, 0.072, 1.06
R, wR(F ²), S [alle Daten] ^a	0.037, 0.078, 1.06
Δρ _{max.} , Δρ _{min.} (e Å ⁻³) ^b	2.83, -0.93
Flack-Parameter	-0.02 (2)

^a R₁ = [Σ(|F_o| - |F_c|)/Σ|F_o|]; wR₂ = [Σ[w(F_o² - F_c²)²]/Σ[w(F_o²)]^{1/2}. Goodness-of-fit S = [Σ[w(F_o² - F_c²)²]/(n - p)]^{1/2}. ^b Largest difference peak and hole.

Bei In-oxalat handelt es sich um ein dreidimensionales chirales Koordinationspolymer, bei der das Indium(III) eine interessante pentagonal-bipyramidale Koordinationsumgebung (Abbildung 20) mit einer Koordinationszahl von 7 aufweist. Jedes Indiumatom ist durch zwei äquatoriale Oxalat-Anionen und zwei verbrückende μ-OH-Gruppen in axialer Position mit weiteren Indiumatomen verbrückt. Abgesättigt wird die Koordinationsumgebung des Indiums durch ein koordinierendes Wassermolekül in äquatorialer Position, welches nach Yang *et al.*

bei einer Temperatur von ca. 260 °C entfernt werden kann, wobei es zu einem Zerfall der Struktur kommt.¹⁴²

Bemerkenswert an der Koordination ist, dass die Verbrückung über das Oxalat nicht über eine endständige Carboxylat-Gruppe, sondern über je ein Sauerstoffatom von beiden Carboxylaten im Sinne eines zweizähligen Chelatliganden erfolgt.

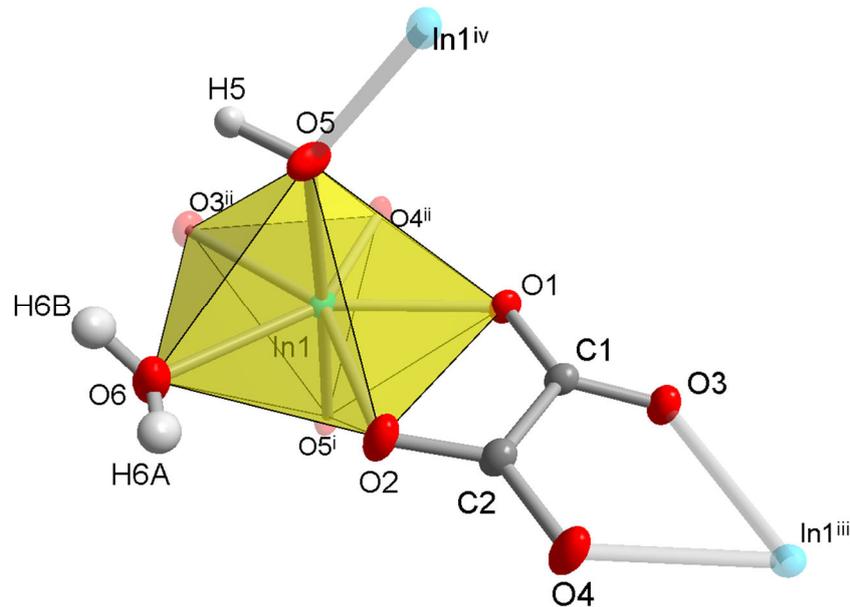


Abbildung 20: Erweiterte asymmetrische Einheit von In-oxalat (50% thermische Ellipsoide, H-Atom mit arbiträrem Radius) mit eingezeichnetem Koordinationspolyeder des In(III)-Zentralatoms. Die freien Lösungsmittelmoleküle wurden ausgeblendet. Symmetrietransformationen: (i) $x, x-y, z+1/2$; (ii) $-y+1/3, -x+2/3, z+1/6$; (iii) $-y+2/3, -x+1/3, z-1/6$; (iv) $x, x-y, z-1/2$.

In-oxalat weist eine Kettenartige SBU auf, welche Ähnlichkeiten zu Aluminium-, Gallium- und Indium-basierten MOFs hat. Diese Ketten bilden eine Säule entlang der kristallographischen *c*-Achse mit einer jeweiligen Verbrückung der Säulen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse durch die Oxalatlinker. Hieraus resultiert für das dreidimensionale Netzwerk des In-oxalats nach der topcryst-Datenbank die seltene **usf**-Topologie,^{143,144} welche erstmalig 2003 von Moulton *et al.* für die Verbindungen $[[M_2(\text{bdc})_2(\text{quinoline})_2]_n]$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$ oder Zn) gefunden wurde.¹⁴⁵ Die Kanäle entlang der *c*-Achse (Abbildung 21) sind mit freien Wassermolekülen gefüllt und können laut Yang *et al.* bei 180 °C unter Erhalt der dreidimensionalen Struktur entfernt werden. Eine Oberflächenbestimmung der Verbindung ist in der Literatur bisher nicht erfolgt.

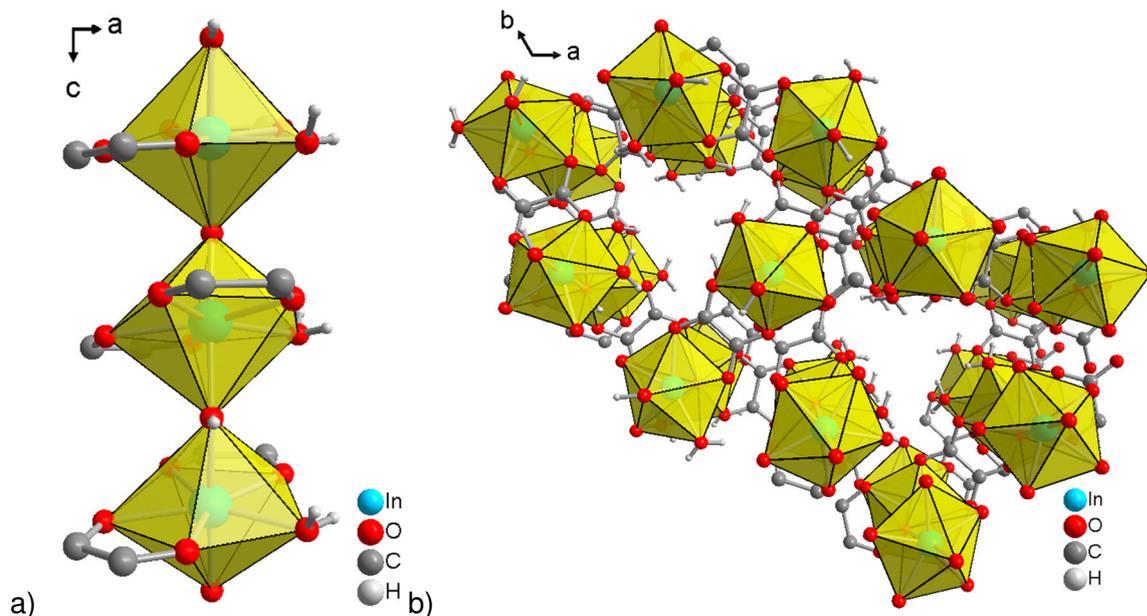


Abbildung 21: a) Säule aus pentagonalen Bipyramiden entlang der *c*-Achse und b) die kleinen Kanäle entlang der *c*-Achse in Indiumoxalat.

Die Phasenreinheit des Indiumoxalats wurde durch eine Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Pulverröntgendiffraktogramm (PXRD) und dem aus den Einkristalldaten simulierten PXRD bestätigt (Abbildung 22).

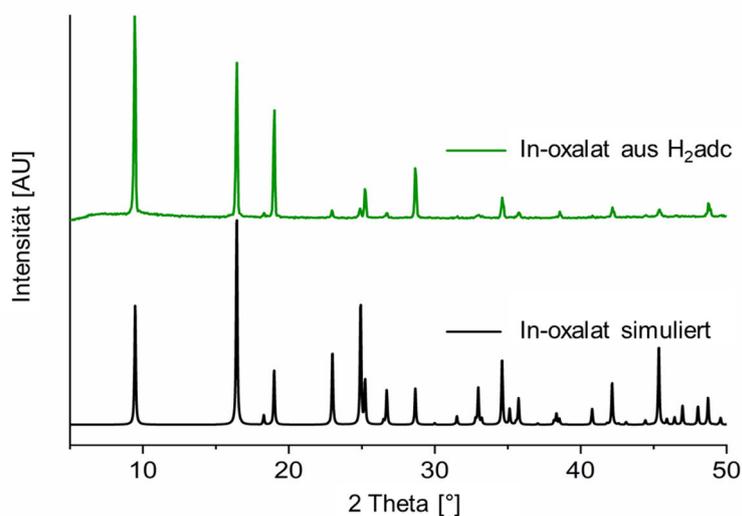


Abbildung 22: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit dem simulierten aus den Einkristalldaten.

Auf eine weitere Analytik der Verbindung wurde aufgrund der Literaturbekanntheit und der bei diesem Syntheseweg (<10 mg) geringen Ausbeute verzichtet. Interessant könnte eine Bestimmung der spezifischen Oberflächen und der Sorptionseigenschaften sein, da diese noch nicht charakterisiert wurden, wobei aufgrund der relativ geringen Porengrößen, keine hohen Werte zu erwarten wären. Aufgrund des Wasser-Liganden, der in die Kanäle gerichtet ist, könnten weiterhin Sorptionsexperimente mit Verbindungen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können interessante Ergebnisse liefern.

Des Weiteren ist auch der Reaktionsmechanismus der Transformation von H_2adc zur Oxalsäure von Interesse. Formell ließe sich eine Addition zweier CO_2 -Gruppen nach der Zersetzung von H_2adc in Acetylen und zwei CO_2 vermuten. Realistisch betrachtet erfolgt vermutlich zunächst eine Zersetzung des H_2adc und dann eine durch das Indium katalysierte beidseitige Oxidation des Acetylens zur Oxalsäure.

5.2 Darstellung einer zusätzlichen Indiumacetylendicarboxylatphase

Während den Synthesen von HHUD-4, sind bei Synthesen mit Ethanol, Indiumnitrat und H_2adc ohne Zugabe von Wasser weitere Kristalle entstanden, welche nicht mit der Kristallmorphologie von HHUD-4 übereinstimmten (Abbildung 23). Diese kleinen nadelförmigen Kristalle zeigten teils starke Verwachsungen und konnten nicht mittels Einkristallröntgendiffraktometrie (SCXRD) charakterisiert werden.

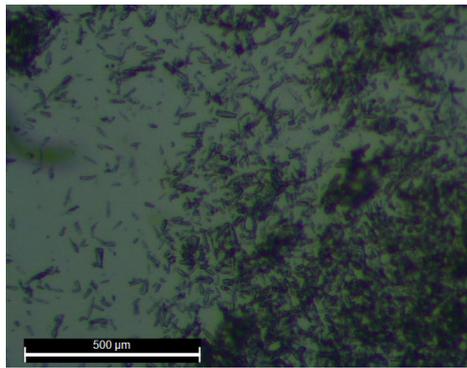


Abbildung 23: Mikroskopaufnahmen von kleinen nadelförmigen Kristallen, die bei einer Synthese von HHUD-4 ohne Zugabe von Wasser resultieren.

Eine Charakterisierung der Kristalle mittels PXRD zeigt jedoch deutliche Unterschiede zum simulierten PXRD von HHUD-4 (Abbildung 24). Besonders auffällig sind hierbei die Verschiebung des ersten intensiven Reflexes um ca. 1° zu höheren 2θ Winkeln, das Fehlen von Reflexen im Bereich von 10 bis $20^\circ 2\theta$, sowie das Reflexmultipllett bei ca. $20^\circ 2\theta$.

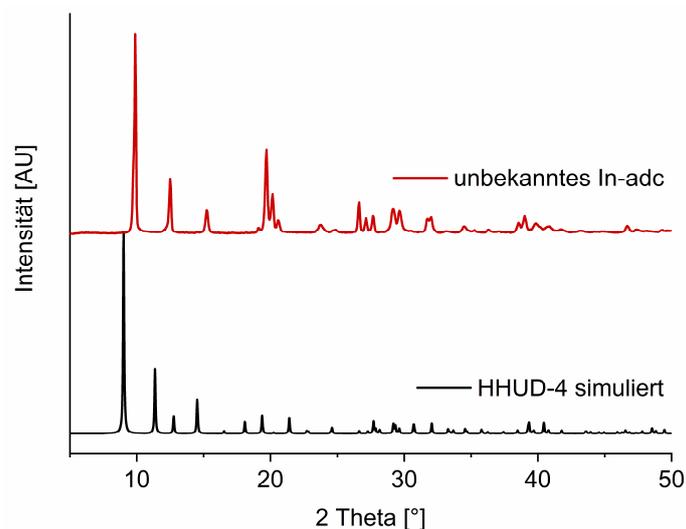


Abbildung 24: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von $In-adc$ mit der Simulation von HHUD-4.

Da es sich bei HHUD-4 um ein MOF mit einer kettenartigen SBU ähnlich zu den bekannten Aluminium-MOFs handelt, wäre ein sogenannter Atmungseffekt denkbar. Der Atmungseffekt beschreibt bei MOFs wie MIL-53(Al) oder MIL-53(Ga) den Effekt einer Porenver-

oder -entzerrung, meist bedingt durch das Ausheizen des MOFs.^{93,146} Ein solcher Effekt ist daher auch bei HHUD-4 denkbar, wäre jedoch dann nicht nur durch das generelle Vorhandensein oder die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen in der Pore bedingt, sondern auch durch die Wahl des Lösungsmittels, in diesem Falle ein Wasserzusatz. Gegen solch einen Atmungseffekt spricht, dass keine Veränderung des Pulverdiffraktogramms für HHUD-4 nach der Aktivierung beobachtet wird.⁶⁹ Weiterhin wird keine Änderung des aktivierten In-adc zu einer HHUD-4 ähnlichen Phase beobachtet (Abbildung 25), weshalb tendenziell von einer zweiten kristallinen In-adc Phase ausgegangen werden kann, möglicherweise mit einer *trans*- μ -OH-Verknüpfung der $\{\text{InO}_6\}$ -Oktaeder analog zu MIL-53. Interessant ist, dass nach der Aktivierung des In-adc eine Aufspaltung des ersten intensiven Reflexes bei $10^\circ 2\theta$ in zwei nahe beieinander liegende intensive Reflexe beobachtet wird.

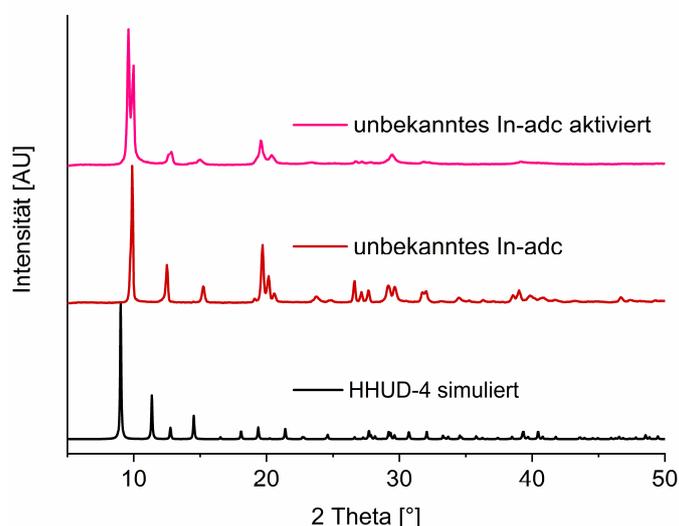
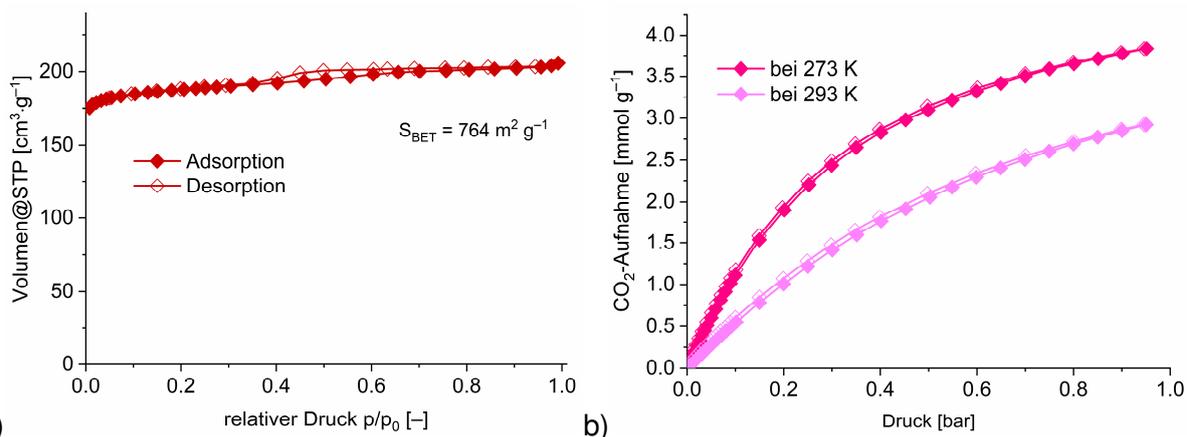


Abbildung 25: Vergleich der experimentellen Pulverdiffraktogramme mit der Simulation von HHUD-4 nach Aktivierung des unbekanntes In-adc.

Neben einer möglichen MIL-53 analogen Phase wären auch andere Koordinationspolymerphasen denkbar. Diesbezüglich konnten bereits zwei nicht publizierte Strukturen in der Arbeitsgruppe von Ruschewitz bestimmt werden, bei denen es sich um zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere handelt, welche jedoch unterschiedliche PXRDs zur zusätzlichen synthetisierten In-adc Phase zeigen.

Mit einer spezifischen Oberfläche von $764 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einer Isotherme vom Typ 1(a) zeigt die synthetisierte In-adc Phase eine zu HHUD-4 sehr ähnliches Sorptionsverhalten (Abbildung 26a). Weiterhin konnte mit einer CO_2 -Aufnahme von $3,8 \text{ mmol g}^{-1}$ ähnlich viel CO_2 bei 273 K adsorbiert werden wie bei HHUD-4 (Abbildung 26b).⁶⁹



a) Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K und b) CO₂-Sorptionsisothermen bei 273 und 293 K für die unbekannte In-adc Phase.

Insgesamt betrachtet ist die Chemie zwischen Indium und Acetylendicarbonsäure extrem vielfältig hinsichtlich ihrer Produkte und könnte durch die Wahl von anderen Indiumsalzen analog zu den Ergebnissen von Matemb *et al.* noch erheblich erweitert werden (Abbildung 27).^{100,111,113}

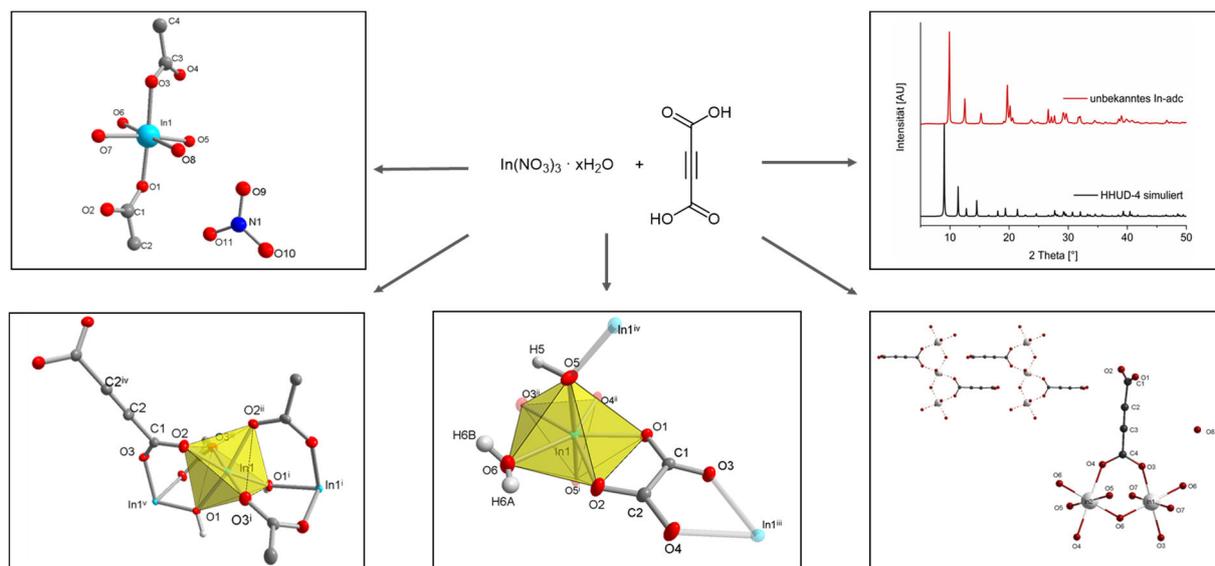


Abbildung 27: Übersicht einiger bekannter Reaktionsprodukte von Indiumnitrat und Acetylendicarbonsäure. Die Strukturen oben links und unten rechts wurden mit Diamond aus den nicht veröffentlichten CIF-Dateien von Frau Ahlers und Frau Gramm aus ihren Dissertationen bei Professor Ruschewitz erstellt.^{147,148}

6 Experimententeil

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Materialien und die Synthesevorschriften für die Ergebnisse im unveröffentlichten Teil aufgelistet.

6.1 Geräte und Materialien

6.1.1 Verwendete Chemikalien

Es wurden folgende Chemikalien ohne weitere Aufreinigung genutzt.

Tabelle 2: Liste der verwendeten Chemikalien samt Hersteller und Reinheit.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Acetylendicarbonsäure	Alfa Aesar	97 %
Ameisensäure	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Ethanol, absolut	Chemsolute	≥ 99,9 %
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	J&K Scientific	99,99 %

6.1.2 Wassergehaltsbestimmung des Indiumnitrats

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist hygroskopisch und hat keinen stöchiometrisch definierten Wassergehalt, weshalb es als "x Hydrat" verkauft wird. Versuche, den Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration zu quantifizieren, ergaben 3,5 bis 5 Wassermoleküle pro Formeleinheit. Die coulometrische Karl-Fischer-Titration wurde mit einem ECH/Analytik Jena AQUA 40.00 Karl-Fischer-Titrator durchgeführt, der mit einem Headspace-Modul ausgestattet ist.

6.1.3 Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD)

Pulverröntgendiffraktogramme (PXRD) wurden mit einem Bruker D2 Phaser Pulver-Diffraktometer auf einem flachen Silizium-Probenhalter bei 30 kV, 10 mA mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gemessen. Der intensivste Reflex in jedem Diffraktogramm wurde auf 1 normiert. Das simulierte PXRD wurde mit der MERCURY-Software berechnet.¹⁴⁹

6.1.4 Überkritische Trocknung

Die Trocknung mit überkritischem CO₂ wurde mit einem automatischen Überkritisch-Punkt-Trockner EM CPD300 der Firma Leica über 18 Zyklen durchgeführt.

6.1.5 Sorptionsmessungen

Adsorptionsdaten für N₂ bei 77 K (Flüssigstickstoffbad) wurden mit einem Quantachrome NOVA 4000 Gasadsorptionsanalysator gesammelt. Volumetrische Gassorptionsexperimente für CO₂ wurden auf einem Quantachrome Autosorb iQ MP bei 273 und 293 K (Wasserbad) durchgeführt. Zur Aktivierung wurde die überkritisch getrocknete In-adc Probe mindestens 4 Stunden lang bei Raumtemperatur entgast.

6.1.6 Einkristallröntgendiffraktometrie (SCXRD)

Geeignete Kristalle wurden sorgfältig unter einem Polarisationslichtmikroskop ausgewählt, mit einem Schutzöl bedeckt und auf einem Cryo-Loop montiert. Die Daten wurden mit einem Bruker Kappa APEX 2 CCD-Röntgendiffraktometer mit einer „*microfocus sealed*“ Röntgenröhre, Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und einem Mehrschicht-Spiegelmonochromator erfasst. Die Datenerfassung erfolgte bei $140 \pm 2 \text{ K}$ unter Verwendung von ω -Scans, die Zellverfeinerung mit APEX2, die Datenreduktion mit SAINT und die experimentelle Adsorptionskorrektur mit SADABS.^{150,151,152}

Strukturanalyse und Verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXT-2015) gelöst, „*Full matrix least squares*“ Verfeinerungen an F^2 wurden mit dem Programmpaket SHELXL 2017/1 durchgeführt.^{153, 154} Die Wasserstoffatome für das gebundene Wasser wurden frei mit einem Temperaturfaktor von $U_{\text{iso(H)}} = 1,5 U_{\text{eq}}$ verfeinert. Die Wasserstoffatome für das verbrückende μ -OH wurden geometrisch positioniert (mit O-H = $0,95 \text{ \AA}$) und mit einem „*riding model*“ (AFIX 43 mit $U_{\text{iso(H)}} = 1,2 U_{\text{eq}}$) verfeinert. Fehlgeordnetes Wasser in den Kanälen wurde durch die Positionierung von teilbesetzten Sauerstoffatomen modelliert

Die Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND gezeichnet.¹⁶

6.2 Synthesevorschriften

6.2.1 Synthese von Indiumoxalat aus Indiumnitrat und Acetylendicarbonsäure

372 mg (1 mmol für $x = 4$) $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 114 mg (1 mmol) Acetylendicarbonsäure wurden nacheinander in 500 μL entionisiertem Wasser in einem 20 mL Glasfläschchen gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 10 mL Ethanol und von 3,77 mL Ameisensäure (100 mmol). Die klare Lösung wurde in einem auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Ofen für sechs Tage gelagert, um kleine farblose pfeilspitzenartige Kristalle zu erhalten. Zur Reinigung des Materials wurde die Mutterlauge drei Tage lang zweimal täglich gegen frisches Ethanol (10 mL) ausgetauscht, um nicht umgesetzte Edukte zu entfernen. Nach Trocknung an Luft wurden 10 mg (4 %) eines weißen Niederschlags erhalten.

6.2.2 Synthese einer zusätzlichen In-adc Phase

186 mg (0,5 mmol für $x = 4$) $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 57 mg (0,5 mmol) Acetylendicarbonsäure wurden nacheinander in 10 mL Ethanol in einem 20 mL Glasfläschchen suspendiert. Anschließend wurde die Suspension in einem programmierbaren Ofen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h mit einer Heiz- und Kühlrampe von jeweils 3 h gelagert, um farblose nadelförmige Kristalle zu erhalten. Zur Reinigung des Materials wurde die Mutterlauge drei Tage lang zweimal täglich gegen frisches Ethanol (10 mL) ausgetauscht, um nicht umgesetzte Edukte zu entfernen.

Anschließend wurde das Lösungsmittel durch überkritische Trocknung mit CO₂ entfernt, wobei 82 mg (67 %) eines weißen Niederschlags erhalten wurden.

7 Anhang

Tabelle 3: *Fraktale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für In-oxalat.*

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
In1	0.39932 (2)	0.19840 (2)	0.60408 (18)	0.01307 (5)	
O1	0.33972 (15)	0.06296 (15)	0.5350 (4)	0.0197 (4)	
C1	0.38874 (19)	0.03636 (19)	0.5146 (4)	0.0165 (5)	
O8	0.666667	0.333333	0.400 (4)	0.105 (15)*	0.72 (8)
O7	0.666667	0.333333	0.613 (5)	0.033 (9)*	0.23 (4)
O2	0.50176 (16)	0.17325 (15)	0.5442 (5)	0.0255 (5)	
C2	0.4814 (2)	0.10021 (19)	0.5098 (5)	0.0184 (5)	
O3	0.36822 (15)	-0.03836 (15)	0.5001 (4)	0.0210 (4)	
O5	0.40135 (19)	0.23646 (17)	0.3556 (4)	0.0226 (4)	
H5	0.404222	0.288707	0.357139	0.027*	
O4	0.52977 (16)	0.07400 (19)	0.4758 (6)	0.0245 (7)	
O6	0.52143 (19)	0.31904 (17)	0.6391 (6)	0.0350 (7)	
H6A	0.558 (5)	0.312 (5)	0.621 (9)	0.053*	
H6B	0.527 (4)	0.360 (2)	0.577 (7)	0.053*	

Tabelle 4: *Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2) für In-oxalat.*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
In1	0.01528 (8)	0.01385 (8)	0.01286 (8)	0.00937 (6)	0.00078 (6)	0.00017 (8)
O1	0.0178 (9)	0.0207 (10)	0.0254 (12)	0.0132 (9)	0.0006 (8)	-0.0033 (8)
C1	0.0167 (11)	0.0176 (11)	0.0175 (12)	0.0104 (9)	0.0009 (9)	0.0006 (9)
O2	0.0193 (10)	0.0146 (9)	0.0442 (17)	0.0096 (8)	0.0027 (10)	-0.0007 (10)
C2	0.0171 (11)	0.0168 (11)	0.0237 (14)	0.0103 (9)	0.0012 (10)	0.0004 (10)
O3	0.0190 (10)	0.0186 (9)	0.0275 (13)	0.0111 (8)	0.0020 (9)	-0.0033 (8)
O5	0.0373 (13)	0.0250 (12)	0.0159 (10)	0.0234 (11)	0.0010 (9)	0.0009 (8)
O4	0.0167 (10)	0.0155 (11)	0.044 (2)	0.0100 (9)	0.0037 (10)	-0.0023 (11)
O6	0.0211 (12)	0.0179 (11)	0.063 (2)	0.0074 (9)	-0.0047 (13)	0.0017 (13)

Tabelle 5: *Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) in In-oxalat*

In1—O5	2.096 (3)	C1—O3	1.254 (4)
In1—O5 ⁱ	2.104 (3)	C1—C2	1.535 (4)
In1—O3 ⁱⁱ	2.229 (2)	O2—C2	1.250 (4)
In1—O2	2.237 (3)	C2—O4	1.253 (4)
In1—O1	2.263 (2)	O5—H5	0.9500
In1—O6	2.284 (3)	O6—H6A	0.77 (7)
In1—O4 ⁱⁱ	2.290 (3)	O6—H6B	0.86 (3)
O1—C1	1.251 (4)		
O5—In1—O5 ⁱ	177.71 (15)	O1—In1—O4 ⁱⁱ	70.83 (8)
O5—In1—O3 ⁱⁱ	84.23 (10)	O6—In1—O4 ⁱⁱ	143.59 (12)
O5 ⁱ —In1—O3 ⁱⁱ	94.72 (12)	C1—O1—In1	115.2 (2)
O5—In1—O2	89.87 (13)	O1—C1—O3	125.2 (3)
O5 ⁱ —In1—O2	89.77 (13)	O1—C1—C2	117.4 (3)

O3 ⁱⁱ —In1—O2	143.52 (9)	O3—C1—C2	117.4 (2)
O5—In1—O1	93.74 (12)	C2—O2—In1	116.8 (2)
O5 ⁱ —In1—O1	88.32 (11)	O2—C2—O4	126.1 (3)
O3 ⁱⁱ —In1—O1	143.16 (9)	O2—C2—C1	116.9 (3)
O2—In1—O1	73.03 (9)	O4—C2—C1	117.1 (3)
O5—In1—O6	86.61 (14)	C1—O3—In1 ⁱⁱⁱ	116.9 (2)
O5 ⁱ —In1—O6	91.12 (14)	In1—O5—In1 ^{iv}	142.84 (12)
O3 ⁱⁱ —In1—O6	71.41 (11)	In1—O5—H5	108.6
O2—In1—O6	72.32 (10)	In1 ^{iv} —O5—H5	108.6
O1—In1—O6	145.35 (11)	C2—O4—In1 ⁱⁱⁱ	115.3 (2)
O5—In1—O4 ⁱⁱ	96.80 (15)	In1—O6—H6A	111 (6)
O5 ⁱ —In1—O4 ⁱⁱ	84.82 (15)	In1—O6—H6B	115 (4)
O3 ⁱⁱ —In1—O4 ⁱⁱ	72.90 (9)	H6A—O6—H6B	107 (7)
O2—In1—O4 ⁱⁱ	143.57 (9)		

Symmetrieelemente: (i) $x, x-y, z+1/2$; (ii) $-y+1/3, -x+2/3, z+1/6$; (iii) $-y+2/3, -x+1/3, z-1/6$; (iv) $x, x-y, z-1/2$.

Tabelle 6: Wasserstoffbrückenbindungslängen (Å) und -winkel (°) in In-oxalat.

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O5—H5...O1 ^v	0.95	2.16	3.099 (3)	171

8 Literaturverzeichnis

- ¹ S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 8, 1715–1724.
- ² C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2388.
- ³ D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
- ⁴ B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964.
- ⁵ B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- ⁶ M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- ⁷ O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15507–15509.
- ⁸ K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814–8933.
- ⁹ B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16811–16831.
- ¹⁰ O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- ¹¹ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- ¹² S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- ¹³ G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 6456–6461.
- ¹⁴ T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- ¹⁵ H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- ¹⁶ K. Brandenburg, *Diamond (Version 4.5), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact* – K. Brandenburg & H. Putz Gbr, Bonn, Germany, **2009–2022**.
- ¹⁷ F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073–24082.
- ¹⁸ M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- ¹⁹ M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9449–9451.
- ²⁰ C. Heering, B. Francis, B. Nateghi, G. Makhlofi, S. Lüdeke, C. Janiak, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 5209–5223.
- ²¹ D. Woschko, S. Millan, M.-A. Ceyran, R. Oestreich, C. Janiak, *Molecules* **2022**, *27*, 5374.
- ²² S. Millan, B. Gil-Hernández, E. Milles, S. Gökpınar, G. Makhlofi, A. Schmitz, C. Schlüsener, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8057–8067.
- ²³ N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- ²⁴ P. Tundo, P. Anastas, D. S. Black, J. Breen, T. J. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff, W. Tumas, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207–1228.

- ²⁵ D. Sud, G. Kaur, *Polyhedron* **2021**, *193*, 114897.
- ²⁶ H. Reinsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4290–4299.
- ²⁷ S. Głowniak, B. Szczęśniak, J. Choma, M. Jaroniec, *Mater. Today* **2021**, *46*, 109–124.
- ²⁸ D. Prochowicz, K. Sokołowski, I. Justyniak, A. Kornowicz, D. Fairen-Jimenez, T. Friščić, J. Lewiński, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4032–4035.
- ²⁹ S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota, Y. Miyake, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7884–7886.
- ³⁰ U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- ³¹ M. V. Varsha, G. Nageswaran, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 155527.
- ³² I. Thomas-Hillman, A. Laybourn, C. Dodds, S. W. Kingman, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 11564–11581.
- ³³ S. H. Jhung, J.-H. Lee, J.-S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 880–881.
- ³⁴ C. Vaitsis, G. Sourkouni, C. Argirusis, *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *52*, 106–119.
- ³⁵ S. Huh, S. Jung, Y. Kim, S.-J. Kim, S. Park, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1261–1265.
- ³⁶ Y. Liang, H. Huang, L. Kou, F. Li, J. Lü, H. Cao, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6609–6616.
- ³⁷ A. K. Das, R. S. Vemuri, I. Kutnyakov, B. P. McGrail, R. K. Motkuri, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28050.
- ³⁸ N. Tannert, S. Gökpınar, E. Hastürk, S. Nießing, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9850–9860.
- ³⁹ D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou, N. Stock, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3025.
- ⁴⁰ N. Tannert, S.-J. Ernst, C. Jansen, H.-J. Bart, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17706–17712.
- ⁴¹ C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695–5697.
- ⁴² C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, C. Riekkel, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 760–764.
- ⁴³ T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223–10230.
- ⁴⁴ M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2462–2471.
- ⁴⁵ A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.
- ⁴⁶ T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837.
- ⁴⁷ R. S. Forgan, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4546–4562.
- ⁴⁸ F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U.-H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2491–2500.
- ⁴⁹ G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749–3761.
- ⁵⁰ B. Moll, T. Müller, C. Schlüsener, A. Schmitz, P. Brandt, S. Öztürk, C. Janiak, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 804–812.
- ⁵¹ S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.

- ⁵² P. Z. Moghadam, A. Li, X.-W. Liu, R. Bueno-Perez, S.-D. Wang, S. B. Wiggin, P. A. Wood, D. Fairen-Jimenez, *Chem Sci* **2020**, *11*, 8373–8387.
- ⁵³ B. Rungtaweeworavit, C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki, O. M. Yaghi, *Faraday Discuss.* **2017**, *201*, 9–45.
- ⁵⁴ H. Li, L. Li, R.-B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *EnergyChem* **2019**, *1*, 100006.
- ⁵⁵ O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- ⁵⁶ B. M. Connolly, J. P. Mehta, P. Z. Moghadam, A. E. Wheatley, D. Fairen-Jimenez, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *12*, 47–56.
- ⁵⁷ S. P. Shet, S. Shanmuga Priya, K. Sudhakar, M. Tahir, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 11782–11803.
- ⁵⁸ C. A. Trickett, A. Helal, B. A. Al-Maythaly, Z. H. Yamani, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17045.
- ⁵⁹ P. Tanvidkar, S. Appari, B. V. R. Kuncharam, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2022**, *21*, 539–569.
- ⁶⁰ C. Jansen, N. Assahub, A. Spieß, J. Liang, A. Schmitz, S. Xing, S. Gökpınar, C. Janiak, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3614.
- ⁶¹ V. Pascanu, G. González Miera, A. K. Inge, B. Martín-Matute, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7223–7234.
- ⁶² H.-Y. Li, S.-N. Zhao, S.-Q. Zang, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6364–6401.
- ⁶³ L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- ⁶⁴ Y. Sun, L. Zheng, Y. Yang, X. Qian, T. Fu, X. Li, Z. Yang, H. Yan, C. Cui, W. Tan, *Nanomicro Lett.* **2020**, *12*, 103.
- ⁶⁵ M. Al Sharabati, R. Sabouni, G. A. Hussein, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 277.
- ⁶⁶ Z. Chen, M. C. Wasson, R. J. Drout, L. Robison, K. B. Idrees, J. G. Knapp, F. A. Son, X. Zhang, W. Hierse, C. Kühn, S. Marx, B. Hernandez, O. K. Farha, *Faraday Discuss.* **2021**, *225*, 9–69.
- ⁶⁷ D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpen, S. L. Price, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 500–509.
- ⁶⁸ M. G. Goesten, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9249.
- ⁶⁹ D. Woschko, S. Yilmaz, C. Jansen, A. Spieß, R. Oestreich, T. J. Matemb Ma Ntep, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 977–989.
- ⁷⁰ J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- ⁷¹ I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
- ⁷² T. Rabe, E. S. Grape, H. Rohr, H. Reinsch, S. Wöhlbrandt, A. Lieb, A. K. Inge, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8861–8869.
- ⁷³ G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
- ⁷⁴ Z. Hu, A. Nalaparaju, Y. Peng, J. Jiang, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1134–1141.

- ⁷⁵ M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12578–12581.
- ⁷⁶ Y. Zhang, B. E. G. Lucier, S. M. McKenzie, M. Arhangelskis, A. J. Morris, T. Friščić, J. W. Reid, V. V. Terskikh, M. Chen, Y. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28582–28596.
- ⁷⁷ V. Guillerm, D. Kim, J. F. Eubank, R. Luebke, X. Liu, K. Adil, M. S. Lah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141–6172.
- ⁷⁸ M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillerm, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 228–249.
- ⁷⁹ K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 332–333.
- ⁸⁰ J. F. Eubank, L. Wojtas, M. R. Hight, T. Bousquet, V. C. Kravtsov, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17532–17535.
- ⁸¹ Z. Chen, K. Adil, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6276–6281.
- ⁸² T.-L. Hu, H. Wang, B. Li, R. Krishna, H. Wu, W. Zhou, Y. Zhao, Y. Han, X. Wang, W. Zhu, Z. Yao, S. Xiang, B. Chen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7328.
- ⁸³ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- ⁸⁴ E. J. Tokar, W. A. Boyd, J. H. Freedman, M. P. Waalkes, *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 8th Edition, Chapter 23: Toxic Effects of Metals*, McGraw-Hill, New York, USA, **2013**.
- ⁸⁵ 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* **2016**, *4*, 11859–11869.
- ⁸⁶ C. Schlüsener, D. N. Jordan, M. Xhinovci, T. J. Matemb Ma Ntep, A. Schmitz, B. Giesen, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7373–7383.
- ⁸⁷ N. Reimer, H. Reinsch, A. K. Inge, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 492–501.
- ⁸⁸ C. B. L. Tschense, N. Reimer, C.-W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W.-J. Chen, C.-H. Lin, A. Cadiau, C. Serre, J. Senker, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1600–1608.
- ⁸⁹ C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekkel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783–5791.
- ⁹⁰ C. Jansen, N. Tannert, D. Lenzen, M. Bengsch, S. Millan, A. Goldman, D. N. Jordan, L. Sondermann, N. Stock, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *1–9*.
- ⁹¹ D. Damasceno Borges, P. Normand, A. Permiakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvao, C. Serre, G. de Weireld, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26822–26832.
- ⁹² C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- ⁹³ M. Alhamami, H. Doan, C.-H. Cheng, *Materials* **2014**, *7*, 3198–3250.
- ⁹⁴ B. Zhang, W. Wang, B. Liu, L. Hou, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5713–5723.
- ⁹⁵ M. R. Akanda, A. M. Osman, M. K. Nazal, M. A. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 37534.

- ⁹⁶ T. J. Matemb Ma Ntep, V. K. Gramm, U. Ruschewitz, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 8900–8933.
- ⁹⁷ <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/a15207> (Verkaufsseite von Sigma Aldrich zur Acetylendicarbonsäure, zuletzt abgerufen am 20.01.23)
- ⁹⁸ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpınar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chemistry* **2018**, *24*, 14048–14053
- ⁹⁹ E. Bandrowski, *Ber. Dtsch. Ges.* **1879**, *12*, 2212–2216.
- ¹⁰⁰ T. J. Matemb Ma Ntep, W. Wu, H. Breitzke, C. Schlüsener, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 835–841.
- ¹⁰¹ L. Best-Thompson, P. J. Saines, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1618–1625.
- ¹⁰² F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschwitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4536–4541.
- ¹⁰³ V. K. Gramm, D. Smets, I. Grzesiak, T. Block, R. Pöttgen, M. Suta, C. Wickleder, T. Lorenz, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2726–2734.
- ¹⁰⁴ R. Ahlers, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1058–1064.
- ¹⁰⁵ J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239–8247.
- ¹⁰⁶ D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- ¹⁰⁷ A. Michaelides, S. Skoulika, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 529–533.
- ¹⁰⁸ V. K. Gramm, A. Schuy, M. Suta, C. Wickleder, C. Sternemann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 127–135.
- ¹⁰⁹ Y. Wang, S. Yuan, Z. Hu, T. Kundu, J. Zhang, S. B. Peh, Y. Cheng, J. Dong, D. Yuan, H.-C. Zhou, D. Zhao, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7118–7126.
- ¹¹⁰ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, J. Liang, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15849–15855.
- ¹¹¹ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10965–10973.
- ¹¹² A. Airi, C. Atzori, F. Bonino, A. Damin, S. Øien-Ødegaard, E. Aunan, S. Bordiga, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12–16.
- ¹¹³ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Breitzke, L. Schmolke, C. Schlüsener, B. Moll, S. Millan, N. Tannert, I. El Aita, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8629–8638.
- ¹¹⁴ P. Brandt, A. Nuhnen, S. Öztürk, G. Kurt, J. Liang, C. Janiak, *Adv. Sustainable Syst.* **2021**, *5*, 2000285.
- ¹¹⁵ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2798–2832.
- ¹¹⁶ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- ¹¹⁷ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- ¹¹⁸ E. Zaremba, W. Kohn, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1977**, *15*, 1769–1781.
- ¹¹⁹ M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 1051–1069.
- ¹²⁰ M. J. D. Low, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 267–312.

- ¹²¹ K. C. Kim, T.-U. Yoon, Y.-S. Bae, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 294–301.
- ¹²² Q.-Y. Yang, P. Lama, S. Sen, M. Lusi, K.-J. Chen, W.-Y. Gao, M. Shivanna, T. Pham, N. Hosono, S. Kusaka, J. J. Perry, S. Ma, B. Space, L. J. Barbour, S. Kitagawa, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5786–5791.
- ¹²³ A. Nuhnen, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10295–10307.
- ¹²⁴ A. L. Myer, J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E. Journal* **1965**, *11*, 121–127.
- ¹²⁵ P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17350–17358.
- ¹²⁶ H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- ¹²⁷ A. Liu, X. Peng, Q. Jin, S. K. Jain, J. M. Vicent-Luna, S. Calero, D. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4686–4700.
- ¹²⁸ N. F. Cessford, N. A. Seaton, T. Düren, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 4911–4921.
- ¹²⁹ E. Heilbronner, J. D. Dunitz, *Reflections on Symmetry*; VHCA, Verl. Helvetica Chimica Acta, Basel, Schweiz, **1993**.
- ¹³⁰ E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Edition, de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2007**.
- ¹³¹ T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry, 5th Edition*, Springer, Dordrecht, Niederlande, **2005**.
- ¹³² V. Sojo, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2015**, *45*, 219–224.
- ¹³³ G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Köhler, *Arzneimittelforschung* **1979**, *29*, 1640–1642.
- ¹³⁴ S.-Y. Zhang, C.-X. Yang, W. Shi, X.-P. Yan, P. Cheng, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *Chem* **2017**, *3*, 281–289.
- ¹³⁵ H. Jiang, W. Zhang, X. Kang, Z. Cao, X. Chen, Y. Liu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9642–9652.
- ¹³⁶ X. Zhao, M. Wong, C. Mao, T. X. Trieu, J. Zhang, P. Feng, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12572–12575.
- ¹³⁷ M. Ma, J. Chen, H. Liu, Z. Huang, F. Huang, Q. Li, Y. Xu, *Nanoscale* **2022**, *14*, 13405–13427.
- ¹³⁸ W. Gong, Z. Chen, J. Dong, Y. Liu, Y. Cui, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 9078–9144.
- ¹³⁹ B.-Q. Song, D.-Q. Chen, Z. Ji, J. Tang, X.-L. Wang, H.-Y. Zang, Z.-M. Su, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1892–1895.
- ¹⁴⁰ W.-T. Kou, C.-X. Yang, X.-P. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17861–17866.
- ¹⁴¹ D. Wu, K. Zhou, J. Tian, C. Liu, J. Tian, F. Jiang, D. Yuan, J. Zhang, Chen. Qihui, M. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3087–3094.
- ¹⁴² S. Yang, G. Li, S. Tian, F. Liao, J. Lin, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3703–3707.
- ¹⁴³ E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko, V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2604–2614.
- ¹⁴⁴ V. A. Blatov, D. M. Proserpio, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* **2009**, *65*, 202–212.
- ¹⁴⁵ B. Moulton, H. Abourahma, M. W. Bradner, J. Lu, G. J. McManus, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2003**, 1342–1343.

- ¹⁴⁶ C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, A. Vimont, *Dalton Trans.* **2009**, 2241–2249.
- ¹⁴⁷ R. Ahlers, *Dissertation: Polymere Carboxylate der 13. Gruppe*, **2007**, Universität zu Köln.
- ¹⁴⁸ V. K. Gramm, *Dissertation: Untersuchungen an Koordinationspolymeren mit Acetylendicarboxylat als verbrückendem Linker*, **2016**, Universität zu Köln.
- ¹⁴⁹ C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- ¹⁵⁰ *APEX2, data collection program for the CCD area-detector system, Version 2.1-0, Bruker Analytical X-ray Systems*, Madison (WI), USA, **1997-2014**.
- ¹⁵¹ *SAINT, data reduction and frame integration program for the CCD area-detector system, Bruker Analytical X-ray Systems*, Madison (WI), USA, **1997-2014**.
- ¹⁵² G. M. Sheldrick, *SADABS: Area-Detector Absorption Correction*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- ¹⁵³ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- ¹⁵⁴ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, 3–8.