

**Neue Zirconiumoxocarboxylat-Komplexe mit  
sperrigen Liganden auf Adamantan-Basis:  
Defektmanipulation als Schlüssel zur Porosität**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Vasily Gvilava**

aus Moskau

Düsseldorf, Mai 2023

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2023

### **Eidesstattliche Erklärung**

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

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

*„Die Wissenschaft besteht nur aus Irrtümern. Aber diese muss man begehen. Es sind die Schritte zur Wahrheit.“*

**Jules Verne**

## **Danksagung**

Es ist mir eine große Freude und Ehre, meine Anerkennung so vielen Personen ausdrücken zu dürfen, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben. Nur dank ihrer Hilfe, ihrer Anteilnahme und ihrer täglichen Unterstützung war es mir möglich, diesen wichtigen Schritt in meinem Leben und in meiner akademischen Laufbahn zu machen.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak, meinen tiefsten Dank für die Möglichkeit aussprechen, nach meiner Bachelor- und meiner Masterarbeit auch die Promotion an seinem Arbeitskreis abschließen zu dürfen. Weiterhin bedanke ich mich bei ihm für die interessante Themenstellung sowie die Unterstützung bei der Erstellung von Publikationen. Ich danke Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für seine Geduld, sein Engagement und hilfreiche Anregungen während meiner gesamten Promotionszeit.

Ich möchte mich auch bei Prof. Dr. Christian Ganter ganz herzlich bedanken, der das Koreferat meiner Dissertation übernommen hat. Sowohl in meiner Studien- als auch später in der Promotionszeit schätzte ich seine Hilfsbereitschaft sehr.

Mein besonderer Dank geht an Dr. Istvan Boldog, der mir während meiner Dissertation mit seiner umfassenden fachlichen Unterstützung und wertvollen Anregungen zur Seite stand. Seine Erfahrung und sein Wissen leisteten einen wichtigen Beitrag zum Erfolg der Projekte an denen ich beteiligt war.

Darüber hinaus möchte ich auch meine Anerkennung an die festangestellten technischen Mitarbeiter Birgit Tommes, Annette Ricken und Marcell Demandt aussprechen, die stets hilfsbereit waren. Mein besonderer Dank geht auch an das Team der Massenspektrometrie um Dr. Peter Tommes, Ralf Bürgel und Tanja Muth für die Durchführung der Messungen und Hilfe bei sämtlichen Fragestellungen. Jutta Bourgeois und Claudia Schäfer danke ich für die organisatorischen Aspekte in unserem Arbeitskreis. Ohne sie wären wir aufgeschmissen.

Mein Dank geht ebenfalls an Sandra Nießing, die mich bei meiner Masterarbeit betreut hat und sehr viel Geduld mit mir hatte. Außerdem danke ich meinen Bachelorstudenten Muhammed-Ali Ceyran, Aysenur Limon und Maximilian Vieten. Auch dank ihnen habe ich ganz viel gelernt.

Besonderer Dank geht an meine Kollegen Carsten Schlüsener, Dennis Woschko, Philipp Brandt, Anna Goldman, Serkan Gökpınar, Tobias Heinen, Dustin Jordan, Robert Oestreich Simon Millan, Jun Liang, Irina Gruber, Daniel Komisarek, Maximilian Klotowski, Alexander Nuhnen, Takin Sohi, Soheil Abdpour, Stephanie Bügel, Thi Hai Yen Beglau, Tim Müller, Lars Rademacher, Till Strothmann, Linda Sondermann, Yangyang Sun, Bastian Moll, Tobie Matemb, Dennis Dietrich, Beatriz Giesen, Saskia Menzel, Secil Öztürk, Bindo Sachithanandam, Niels Tannert, Shanghua Xing, Marilyn Kaul sowie Dr. Vera Vasylyeva-Shor.

Vor allem möchte ich aber meinen Bürokollegen Christian Jansen, Alex Spieß, Marcus Fetzer und Emrah Hastürk danken, mit denen ich immer Spaß hatte. Danke sehr für diese schöne Zeit! Auch allen anderen nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen danke ich sehr.

Zuletzt, jedoch am meisten danke ich meiner wunderschönen und bezaubernden Frau Maria und meiner lieben Mutter Eteri. Ohne ihre Liebe, Geduld und Unterstützung wäre dies alles nicht möglich gewesen. Ihre ständige Ermutigung, ihre Geduld und ihr Glaube an mich haben mich angetrieben und mir auch in dunkelsten Stunden Kraft gegeben. Nur dank ihnen konnte ich mein Ziel erreichen

Ich kann gar nicht genug betonen, wie dankbar ich bin, all diese wunderbaren Menschen in meinem Leben zu haben. Sie haben mich unterstützt, motiviert und mir geholfen meine Dissertation erfolgreich abzuschließen.

## I Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit lag der Focus auf der Synthese neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen, die auf Zr-Oxo-Clustern basieren.

Im ersten Teil der Arbeit wurde optimierte Synthese und Charakterisierung eines neuen Zr-basierten MOFs HHUD-3 durchgeführt. Hierbei handelte es sich um ein UiO-66-Analogon mit einem sperrigen, tonnenförmigen Diamantan-4,9-dicarboxylat-Liganden, der zum ersten Mal in der Synthese eines MOFs erfolgreich verwendet wurde. Die erfolgreiche Kristallisation des Produkts hing von der Verwendung einer ausreichend hohen Konzentration des Liganden ab. Auch der kleine Maßstab der Synthese erwies sich als wichtig. Da die Verbindung in Form eines mikrokristallinen Pulvers mit ausgezeichneter Kristallinität erhalten wurde, wurde die Kristallstrukturanalyse durch die Rietveld-Verfeinerung der PXRD-Daten durchgeführt. Basierend auf Daten der Thermogravimetrischen Analyse wurden pro SBU knapp über zwei Defekte in Form von fehlenden Liganden berechnet. Der hohe Defektanteil war auch der Grund für die vergleichsweise geringe thermische Stabilität des MOFs. Sowohl die Stickstoff- als auch die Argon-Adsorptionsisothermen zeigten ein Typ I(b)-Verhalten, was auf ein allgemein mikroporöses Material mit größeren Mikroporen und einem möglichen zusätzlichen Anteil kleiner Mesoporen hinweist. Die höchste für HHUD-3 ermittelte BET-Oberfläche, basierend auf N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen, lag bei 869 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Verglichen mit UiO-66 wies HHUD-3 eine höhere CH<sub>4</sub>-, aber eine geringere CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Adsorption auf. Diese relative Bevorzugung der Adsorption von Methan macht HHUD-3 zu einem ausgezeichneten Adsorptionsmittelkandidaten für die Trennung von Mischungen, die Methan und/oder andere Kohlenwasserstoffe enthalten.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurde eine neue Zr-Oxo-Cluster-Verbindung mit 1-Adamantancarboxylat-Liganden synthetisiert, wobei für die Produktentstehung Ameisensäure als Modulator und ein großer Überschuss von Liganden entscheidend waren. Damit handelt es sich um ein großes nahezu kugelförmiges Molekül mit einem anorganischen Kern, umgeben von einer Schale aus sperrigen organischen Liganden. Die Probe, welche unter den optimierten Bedingungen synthetisiert wurde, bestand aus 100-150 µm großen, gut ausgebildeten einzelnen rhomboedrischen Einkristallen, weswegen die Struktur der Verbindung durch die Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt wurde. Es konnte das Vorhandensein einer beträchtlichen Anzahl von Liganden-Defekten (Formiate anstelle von Adamantancarboxylaten) nachgewiesen werden, was im Zusammenhang mit "extrinsisch" porösen Festkörpern auf der Basis von Zirkonium-Oxo-Clustern mit der Möglichkeit der Steuerung der Porosität durch Defektmanipulation vom Interesse war.

## II Abstract

In the present work, the main focus was on the synthesis of new inorganic-organic hybrid materials based on zirconium oxo clusters.

In the first part of the thesis, optimized synthesis and characterization of a new Zr-based MOF HHUD-3 was carried out. This product represented a UiO-66 analogue with a bulky, barrel-shaped diamantine-4,9-dicarboxylate ligand, which was used for the first time successfully in the synthesis of a MOF structure. However, successful crystallization of the product depended on the use of a sufficiently high concentration of the ligand. The small scale of the synthesis was found to be important as well. Since the compound was obtained in the form of a microcrystalline powder with outstanding crystallinity, crystal structure analysis was done by Rietveld refinement of the PXRD data. Using thermogravimetric analysis data, slightly more than two defects per SBU presented by missing ligands were calculated. The high defect ratio was also the reason for comparatively lower thermal stability of the MOF. Both nitrogen and argon adsorption isotherms showed type I(b) behavior, indicating a generally microporous material with larger micropores and a possible additional fraction of small mesopores. The highest BET surface area determined for HHUD-3, based on nitrogen sorption measurements was  $869 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Compared to that of UiO-66, HHUD-3 demonstrated higher  $\text{CH}_4$  but lower  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  adsorption. This relative preference for adsorption of methane makes HHUD-3 an excellent adsorbent candidate for the separation of mixtures containing methane and/or other hydrocarbons.

In the second part of the work, a new Zr-oxo-cluster compound containing 1-adamantane carboxylate ligands was synthesized, where formic acid as a modulator and a large excess of ligands were crucial for the product formation. It is thus a large nearly spherical molecule with an inorganic core surrounded by a shell of bulky organic ligands. The sample, which was synthesized under the optimized conditions, consisted of 100-150  $\mu\text{m}$  large, well-formed individual rhombohedral single crystals, which is why the structure of the compound was confirmed by single-crystal X-ray diffraction. The presence of a considerable number of ligand defects (formates instead of adamantane carboxylates) was detected, which was of interest in the context of "extrinsically" porous solids based on zirconium-oxo clusters with the possibility of controlling porosity by defect manipulation.

### III Publikationsliste

#### **[Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>](1-adamantanecarboxylate)<sub>12</sub>]: a model for extrinsic “defect-engineerable” porosity**

V. Gvilava, M. Vieten, T. Heinen, R. Oestreich, I. Boldog, C. Janiak

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, e202300106.

#### **Antimicrobial Properties of Strychnos phaeotricha (Loganiaceae) Liana Bark Secondary Metabolites at the Interface of Nanosilver Particles and Nanoencapsulation by Chitosan Transport Vehicles**

A. F. T. Njiemou, A. P. Gbambie, S. V. Fannang, A. V. Manaoda, V. Gvilava, A. Spieß, G. F. Nyuyfoni, N. A. Mepoubong Kegne, A. A. Ntumba, P. B. E. Kedi, B. S. Enone, F. Ngolsou *et al.*

*J. Nanomater.* **2022**, 2022, 1-14.

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

V. Gvilava, M. Vieten, R. Oestreich, D. Woschko, M. Steinert, I. Boldog, R. Bulánek, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, C. Janiak

*CrystEngComm* **2022**, 24, 7530-7534.

#### **Pd(/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-)MOFs from ionic liquids**

O. Koikolainen, L. Sondermann, S. Roitsch, I. Simon, D. Dietrich, V. Gvilava, J. Barthel, J. Thomas, C. Janiak, I. Boldog

*J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 11955-11970.

#### **Cucurbituril–Encapsulating Metal–Organic Framework via Mechanochemistry: Adsorbents with Enhanced Performance**

J. Liang, V. Gvilava, C. Jansen, S. Öztürk, A. Spieß, J. Lin, S. Xing, Y. Sun, H. Wang, C. Janiak

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 15365-15370.

**SURMOF Devices Based on Heteroepitaxial Architectures with White-Light Emission and Luminescent Thermal-Dependent Performance**

D.-H. Chen, A. E. Sedykh, G. E. Gomez, B. L. Neumeier, J. C. C. Santos, V. Gvilava, R. Maile, C. Feldmann, C. Wöll, C. Janiak, K. Müller-Buschbaum, E. Redel

*Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000929.

**Phytofabricated silver nanoparticles using Vernonia conferta aqueous leaves extract enhance wound healing in experimental rats**

M. H. J. Nko'o, P. B. E. Kedi, S. V. Fannang, M. D. K. Y. K. Modi, V. Gvilava, A. Spieß, A. A. Ntoumba, F. E. Meva, C. Janiak, N. N. Emmanuel, E. A. M. Mpondo

*IJGHC* **2020**, *9*, 578-591.

**Encapsulation of a Porous Organic Cage into the Pores of a Metal-Organic Framework for Enhanced CO<sub>2</sub> Separation**

J. Liang, A. Nuhnen, S. Millan, H. Breitzke, V. Gvilava, G. Buntkowsky, C. Janiak

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6068-6073.

## Abkürzungsverzeichnis

AdCA	1-Adamantancarboxylat
1,3-BDC	Benzol-1,3-dicarboxylat (Isophthalat)
1,4-BDC	Benzol-1,4-dicarboxylat (Terephthalat)
2,6-NDC	Naphthalin-2,6-dicarboxylat
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
As	<i>as synthesized</i> (dt. wie synthetisiert)
BPDC	4,4'-Biphenyldicarboxylat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bipy	4,4'-Bipyridin
bzw.	beziehungsweise
BPDC	Biphenyl-4,4'-dicarboxylat
BTC	Benzol-1,3,5-tricarboxylat (Trimesat)
CCT-Wert	<i>Controlled Color Temperature</i> (dt. kontrollierte Farbtemperatur)
DABCO	Diazabicyclooctan
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
DMF	N,N-Dimethylformamid
dt.	deutsch
engl.	englisch
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
ges.	gesättigt
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (dt. internationale Union für reine und angewandte Chemie)
IRMOF	<i>isorecticular Metal-organic framework</i> (dt. isoretikuläre Metall-organische Gerüstverbindung)
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
Kap.	Kapitel
Lsg.	Lösung
MOC	Metall-Oxo-Cluster
MOF	<i>Metal-organic framework</i> (dt. Metall-organische Gerüstverbindung)
NMR	nuclear magnetic resonance (dt. Kernmagnetresonanz)
PXRD	<i>powder X-ray Diffraction</i> (dt. Pulverröntgendiffraktometrie)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBU	<i>Secondary Building Unit</i> (dt. sekundäre Baueinheit)

SURMOFs	<i>surface-supported MOFs</i>
SCXRD	<i>Single Crystal X-ray Diffraction</i> (dt. Einkristall-Röntgendiffraktometrie)
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPDC	Terphenyldicarboxylat
TPPhA	1,3,5,7-Tetrakis(4-phenylphosphonat)-adamantan
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
z.B.	zum Beispiel
ZrOC	Zr-Oxo-Cluster

## Inhaltsverzeichnis

I	Kurzzusammenfassung.....	I
II	Abstract.....	II
III	Publikationsliste .....	III
	Abkürzungsverzeichnis .....	V
1	Einleitung .....	1
1.1	Metall-Oxo-Cluster .....	1
1.2	Metall-organische Gerüstverbindungen .....	5
1.2.1	Zirconium-basierte MOFs .....	15
2	Zielsetzung und Motivation .....	18
3	Kumulativer Teil .....	19
3.1	A diamantane-4,9-dicarboxylate based UiO-66 analogue: challenging larger hydrocarbon cage platforms .....	19
3.2	$[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(1\text{-adamantanecarboxylate})_{12}]$ : a model for extrinsic “defect-engineerable” porosity .....	43
4	Beiträge zu Publikationen als Koautor .....	73
5	Unveröffentlichte Ergebnisse .....	79
5.1	Einlagerung von Flavin-Farbstoffen in MOFs .....	79
5.1.1	Experimentalteil .....	85
5.2	BODIPY .....	97
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	100
	Literaturverzeichnis .....	103

# 1 Einleitung

Hybridmaterialien sind in der Chemie etablierte Systeme, bei denen zwei Komponenten auf molekularer Ebene miteinander vermischt sind.<sup>1</sup> Besonderes Interesse stellen hierbei anorganisch-organischen Hybridverbindungen dar. Da ihre Eigenschaften sich sowohl durch die Art und das Verhältnis als auch durch die Verteilung der eingesetzten Bausteine individuell anpassen lassen, erlauben sie eine große Bandbreite an potentiellen Anwendungen.<sup>2</sup> So können Anorganische Bausteine, wie Cluster in das organische Grundgerüst und umgekehrt, organische Moleküle in eine anorganische Matrix integriert werden.<sup>3</sup> In diesem Zusammengang liegt für die anorganisch-organischen Hybridverbindungen eine einfache Klassifizierung vor, die auf der Art der Verbindungen und Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beruht. Die Klasse-I-Hybridmaterialien sind durch relativ schwache Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der organischen und der anorganischen Phase geprägt. Im Gegensatz dazu sind einzelne Komponenten der Klasse-II-Hybridmaterialien, auf die diese Arbeit fokussiert ist, durch starke chemische (kovalente oder ionische) Bindungen miteinander verbunden. So sind anorganische Strukturen auf diese Weise mit den organischen Bausteinen verknüpft, was zur Ausbildung ausgedehnter Netzwerkstrukturen führen kann. Metall-Oxo-Cluster (MOCs) stellen oft die anorganische Komponente dar und fungieren damit als Grundbaustein solcher Hybridverbindungen.<sup>1-3</sup> Zum einen lassen sich Cluster durch Polymerisation der Liganden in ein amorphes Polymer integrieren. Zum anderen können Metallcluster durch organische Liganden miteinander koordiniert sein. Sie fungieren damit als Knotenpunkte und tragen so zur Ausbildung von kristallinen dreidimensionalen Netzwerken bei.<sup>2,4</sup>

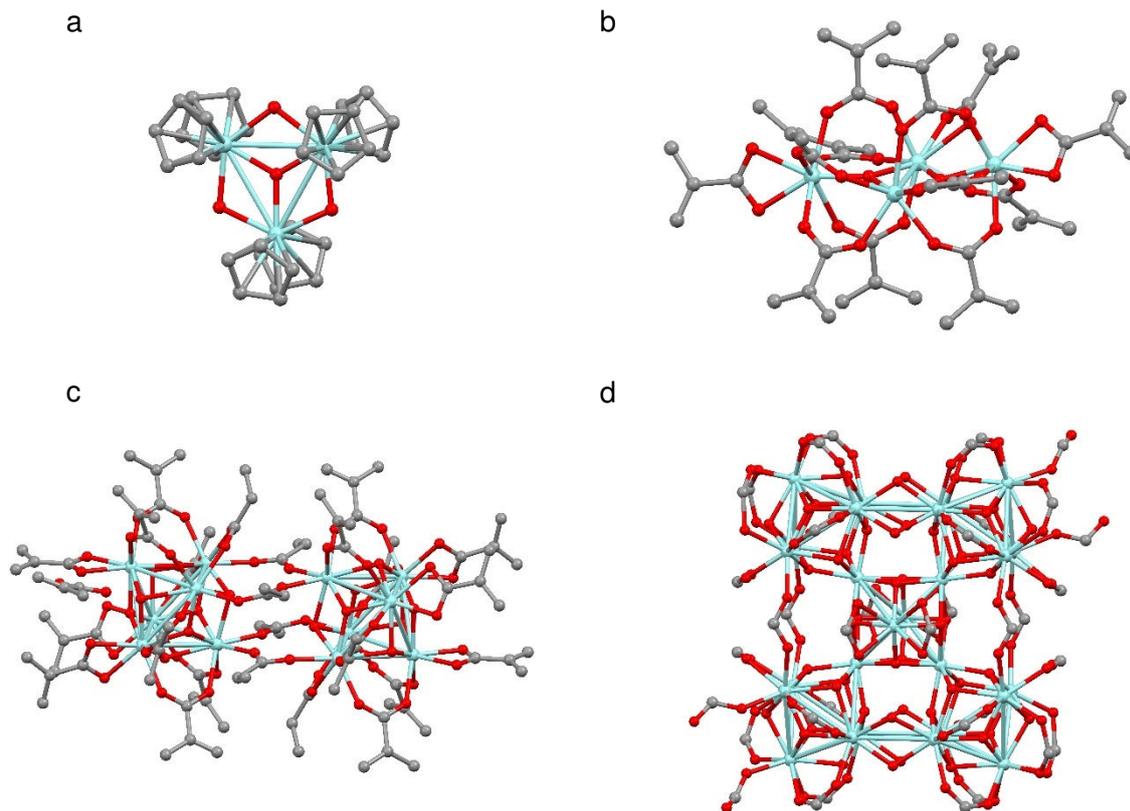
## 1.1 Metall-Oxo-Cluster

Bei den Metall-Oxo-Clustern handelt es sich um eine literaturbekannte und ausführlich beschriebene Gruppe von hochsymmetrischen Verbindungen, die aus Metall- und Sauerstoffatomen aufgebaut sind. Sie zeichnen sich durch charakteristische O-M-O-Bindungen aus, wobei typischerweise Metalle der Gruppen III bis VI zum Einsatz kommen. Entsprechend trägt der anorganische Kern solcher Strukturen eine positive Ladung und wird durch organische (im Allgemeinen zweizählige organische Moleküle, z.B. Carboxylate) oder anorganische (z.B. Sulfat oder Peroxid) Liganden stabilisiert.<sup>3,5</sup> Verglichen mit Nanopartikeln, die in der Regel eine gewisse Größenverteilung aufweisen, sind Metallcluster molekular genau definierte Strukturen, welche in Lösemitteln gelöst werden können.<sup>2</sup> Von besonderem Interesse sind dabei die organisch modifizierten MOCs mit einer Allgemeinformel  $M_xO_y(OR)_w(OOR')_z$ . Viele solcher Cluster, wie zum Beispiel  $Zr_6O_6(OH)_4(OMc)$  (OMc = Methacrylat) besitzen Liganden, die mit reaktiven Gruppen funktionalisiert sind. Sie ermöglichen Copolymerisation mit geeigneten Monomeren und damit den Einbau vom MOCs

in die Polymermatrix. Die Eigenschaften solcher Hybridmaterialien können sich deutlich von denen der reinen Ausgangspolymere unterscheiden und sind sowohl auf Vernetzungseffekte als auch auf Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zurückzuführen. Sie lassen sich dabei nicht nur durch die Polymerisationsbedingungen und den Clusteranteil, sondern auch durch die Art des verwendeten Clusters beeinflussen.<sup>6</sup> Das Zusammenspiel dieser Effekte kann zur Änderung des Quellverhaltens, der thermischen Stabilität und der mechanischen Eigenschaften solcher Hybridmaterialien führen.<sup>7,8,9,10</sup> Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, dass durch die Integration in die Polymermatrix, diese um spezifische intrinsische Eigenschaften der eingesetzten Clustermoleküle, wie Magnetismus im Fall von  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Acrylat})_{16}$  erweitert werden kann.<sup>11</sup>

Weit verbreitet unter den Metall-Oxo-Clustern sind Übergangsmetalle der vierten Gruppe Zr(IV), Hf(IV) sowie Ti(IV). Für die Synthese solcher Cluster in organischen Medien werden in der Regel Metallalkoxide benutzt (weitere Salze wie  $\text{ZrCl}_4$  oder  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sind ebenfalls möglich<sup>12,13</sup>). Als Liganden kommen hauptsächlich Carbonsäuren zum Einsatz. Die Struktur der Cluster wird durch das Metall-Ligand-Verhältnis und die Eigenschaften (z.B. sterische Hinderung) der verwendeten Liganden bestimmt. Auch die Wahl der Metallionen spielt dabei eine entscheidende Rolle.<sup>14</sup> Zwar unterscheiden sich Zirconium und Hafnium in ihren Atommassen annähernd um den Faktor 2, dennoch besitzen sie praktisch gleiche Atom- und Ionenradien (Lanthanoid-Kontraktion), womit eine Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften gegeben ist.<sup>15</sup> Aus diesem Grund sind viele Cluster der beiden Metalle isostrukturell, was einen Unterschied zu TiOCs darstellt. Im Vergleich mit ZrOCs sind allerdings weit weniger HfOCs literaturbekannt.<sup>5</sup>

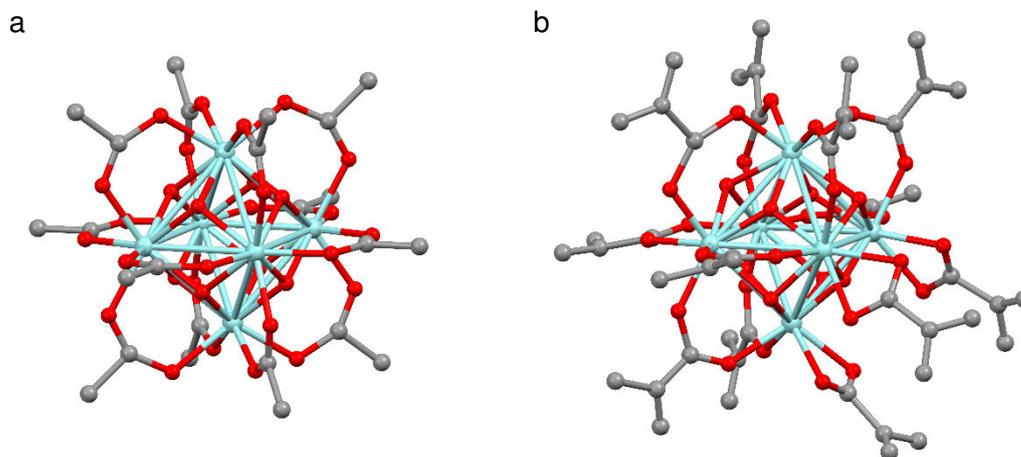
Zum ersten Mal wurde die Struktur einer Zr(IV)-Verbindung 1956 charakterisiert, wobei es sich lediglich um  $\text{ZrOBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  handelte. *Clearfield und Vaughan* konnten zeigen, dass diese Zirkonylspezies so angeordnet waren, dass sie einen hydroxyverbrückten tetranuklearen  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$  Komplex ausbildeten.<sup>16</sup> Seitdem entwickelte sich die Forschung auf dem Gebiet der ZrOCs stetig weiter. Nach aktuellem Stand reicht die Bandbreite literaturbekannter Zr-Oxo-Cluster mit organischen Liganden von kleinen  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_3(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  und  $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}]$ <sup>17,18</sup> Verbindungen über mittlere  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCeT})_3(\text{OMc})_9]_2$ <sup>19</sup> bis hin zu sehr großen  $[\text{Zr}_{26}\text{O}_{18}(\text{OH})_{30}(\text{OOCH})_{38}]$ <sup>20</sup> Strukturen (Abbildung 1).



**Abbildung 1** Struktur der Zr-Oxo-Cluster: (a)  $[(Cp_2Zr)_3(\mu_2-OH)_3(\mu_3-O)]^+$ , erstellt aus Kristallstrukturdaten (CSD-Refcode WIZGOB, Ref. 17); (b)  $[Zr_4O_2(OMc)_{12}]$ , erstellt aus Kristallstrukturdaten (CSD-Refcode REBPAP, Ref. 18); (c)  $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCeT)_3(OMc)_9]_2$ , erstellt aus Kristallstrukturdaten (CSD-Refcode YEMWAP, Ref. 19); (d)  $[Zr_{26}O_{18}(OH)_{30}(OOCH)_{38}]$ , erstellt aus Kristallstrukturdaten (CSD-Refcode FIFXUQ, Ref. 20); Zr: türkis, O: rot, C: hell grau.

Ein prominentes Beispiel unter den ZrOCs ist dabei das  $Zr_6$ -Cluster mit der Allgemeinformel  $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}]$ . Dem Cluster liegt ein  $Zr_6O_8$ -Kern zugrunde, der einen  $Zr_6$ -Oktaeder darstellt. An den dreieckigen Flächen des Oktaeders befindet sich dabei jeweils eine  $\mu_3$ -O- oder  $\mu_3$ -OH-Gruppe. Jedes Zr(IV)-Ion ist damit quadratisch-antiprismatisch von jeweils acht Sauerstoffatomen koordiniert, vier davon stammen von den Carboxylat-Liganden und je zwei von den  $\mu_3$ -O und  $\mu_3$ -OH-Gruppen. Die Carboxylat-Liganden verbrücken die jeweils zwölf Zr-Zr-Kanten des Oktaeders. Vorausgesetzt, dass der Unterschied zwischen  $\mu_3$ -O und  $\mu_3$ -OH-Gruppen vernachlässigt wird, liegt eine  $O_h$ -Symmetrie vor (Abbildung 2a). Eine so aufgebaute Struktur hat die niedrigste Energie. Als Beispiele dafür sind  $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}]$ -Cluster mit  $R = Me, t-Bu$  oder  $CMe_2Et$  zu nennen.<sup>21,22</sup> Eine alternative Anordnung der Carboxylat-Liganden liegt unter anderem bei  $[Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}]$ -Cluster vor (Abbildung 2b). Es handelt sich hierbei um eine durch *Kickelbick und Schubert* im Jahr 1997 beschriebene Struktur. Im Vergleich zur bereits vorgestellten  $O_h$ -Symmetrie, liegen drei der 12 Carboxylate nicht an den Zr-Zr-Kanten, sondern chelatieren die Zr(IV)-Ionen an einer der dreieckigen Flächen des Oktaeders. Mit der Ausnahme dieser Fläche werden die restlichen Kanten des Oktaeders von

den Carboxylatgruppen der verbliebenen 9 Liganden verbrückt, womit sich eine  $C_{3v}$ -Symmetrie ergibt (die  $C_3$  Achse verläuft durch zwei gegenüberliegende Flächen des Oktaeders, wobei eine der beiden Flächen durch die chelatierten Zr-Ionen aufgespannt wird).<sup>23</sup>



**Abbildung 2** Zr<sub>6</sub>-Cluster: (a) Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OOCMe)<sub>12</sub> mit O<sub>h</sub>-Symmetrie (12 kantenverbrückende Carboxylat-Liganden), erstellt aus Kristallstrukturdaten (CSD-Refcode KAVRUX, Ref. 21); (b) Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OMc)<sub>12</sub> C<sub>3v</sub>-Symmetrie (3 Chelatliganden und 9 kantenverbrückende Carboxylat-Liganden), erstellt aus Kristallstrukturdaten (CSD-Refcode REBNUH, Ref. 18). Zr: türkis, O: rot, C: hell grau.

Da aus einfacher Überlegung man normalerweise das Vorliegen von ausschließlich kantenverbrückenden Liganden annehmen würde, wurden beide Symmetriefälle am Beispiel vom [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OOCH)<sub>12</sub>]-Cluster untersucht. Zwar belegen DFT-Berechnungen, dass das O<sub>h</sub>-symmetrische Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OOCH)<sub>12</sub> um 44.13 kJ energetisch günstiger wäre als die C<sub>3v</sub>-Variante, dennoch zeigt die Röntgenstrukturanalyse der untersuchten Proben nur das Vorliegen der C<sub>3v</sub>-Symmetrie an. An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass für theoretische Berechnungen isolierte Clustermoleküle verwendet wurden. In der Praxis ist jedoch für diesen Typ Cluster charakteristisch, dass starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den co-Kristallisierten Carbonsäuren bestehen. Gleiches trifft auf Lösungen zu, wo zusätzliche Carbonsäuren, das Lösemittel und Wasserstoffbrücken zu benachbarten Clustermolekülen einen für die C<sub>3v</sub>-Symmetrie stabilisierenden Effekt haben können.<sup>24</sup>

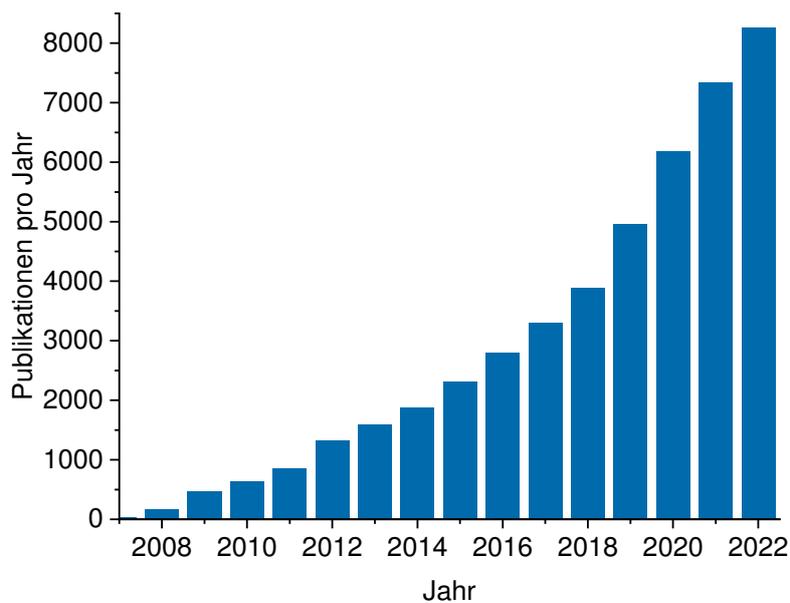
Eine Modifikation von [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OOCR)<sub>12</sub>] besteht in der Integration von Alkohol- oder Wassermolekülen in die Clusterstruktur. Geht man von der C<sub>3v</sub>-Symmetrie aus, wird ein Carboxylat-Ligand, welcher der chelatierten Fläche gegenüber liegt, lediglich einzähnig und nicht kantenverbrückend. Somit kann eine freigewordene Koordinationsstelle an benachbartem Zr(IV)-Ion durch ein Wasser-/Alkoholmolekül besetzt werden ([Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OOCR)<sub>12</sub>(XOH)] mit X = R` oder H). Mit dem freien Sauerstoffatom des einzähnig vorliegenden Carboxylat-Liganden bildet das Wasser-/Alkoholmolekül zusätzlich eine Wasserstoffbrückenbindung aus.<sup>25,26</sup> Freigewordene Koordinationsstellen können jedoch nicht

nur von kleinen Molekülen wie Wasser oder Alkoholen besetzt werden. Auch einzählige Carboxylat-Liganden der Nachbarcluster können damit eine Bindung eingehen. Auf diese Weise können sich Dimere ausbilden, indem insgesamt vier intermolekulare Brücken aus Carboxylat-Liganden zwei einzelnen  $Zr_6$ -Clustern miteinander verknüpfen (Abbildung 1c).<sup>19</sup>

Neben der Koordination von Wasser-/Alkoholmolekülen oder Verknüpfung von  $Zr_6$ -Clustern zu Dimeren, besteht bei  $Zr_6$ -Clustern auch die Möglichkeit eines post-synthetischen Ligandenaustausches, wobei dieser sowohl vollständig als auch partiell ablaufen kann.<sup>25</sup> Werden Liganden durch Dicarboxylate ersetzt, kann es zur Verknüpfung einzelner Cluster-Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk führen, die als Metall-organische Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic frameworks*, MOFs) bezeichnet werden.<sup>27</sup>

## 1.2 Metall-organische Gerüstverbindungen

Metall-organische Gerüstverbindungen setzen sich aus Metall-Knotenpunkten (als Metallionen oder -cluster vorliegend) und organischen Liganden zusammen, die in Kombination zur Ausbildung mehrdimensionaler Netzwerke führen.<sup>28</sup> Als Vertreter der anorganisch-organischen Hybridmaterialien stellen MOFs eine relativ neue Verbindungsklasse dar, die jedoch innerhalb kurzer Zeit enorme Bedeutung erlangte.<sup>29,30</sup> Bereits vor über zwei Jahrzehnten leisteten *Yaghi* und seine Mitarbeiter Pionierarbeit auf diesem Gebiet. Mit der Beschreibung der Strukturen von  $[Cu(I)(4,4'-Bipy)_1,5NO_3] \cdot (H_2O)_{1,25}$  und  $[Co(II)(HBTC)(Py)_2] \cdot (Py)_{2/3}$  in ihren Publikationen aus dem Jahr 1995 wurde auch der Begriff *metal-organic framework* (MOF) zum ersten Mal eingeführt, womit weitere Forschung und Entwicklung der MOFs nachhaltig geprägt wurde.<sup>31,32</sup> Mit einem stetig wachsenden Erfolg und einem breiten Engagement unter Forschern wurden MOFs in den folgenden Jahren zu einem der am schnellsten wachsenden Bereiche der Chemie,<sup>33</sup> was durch immer weiter steigende Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen belegbar ist (Abbildung 3).



**Abbildung 3** Anzahl an veröffentlichten Publikationen pro Jahr (begrenzt auf Journals und Reviews) in den Jahren 2007 bis 2022, die unter Verwendung des Suchbegriffes „MOF“ mit der Einschränkung auf das Konzept „Metal-organic framework“ auf der Plattform SciFinder gefunden wurden. Stand 07.03.2023.

Aufgrund dieses Erfolgs sowie des steigenden Interesses seitens der chemischen Industrie,<sup>34</sup> initiierte die IUPAC Abteilung der anorganischen Chemie im Jahr 2009 das Projekt „Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Terminology and Nomenclature Guidelines“ mit dem Ziel Leitlinien für die Terminologie und Nomenklatur auf dem Gebiet der Koordinationspolymere zu erstellen.<sup>35</sup> Das Projekt endete 2013 mit der IUPAC-Empfehlung zur Definition und Klassifizierung von Koordinationspolymeren, Koordinationsnetzwerken und MOFs, welche im Anschluss veröffentlicht wurde (Abbildung 4 fasst schematisch hierarchische Terminologie sowie Definitionen der im Projekt behandelten Verbindungsklassen zusammen).



**Abbildung 4** Schematische Darstellung der hierarchischen Terminologie von Koordinationspolymer, Koordinationsnetzwerk und metall-organische Gerüstverbindungen sowie Definition dieser Begriffe (IUPAC-Empfehlung 2013).<sup>36,37</sup>

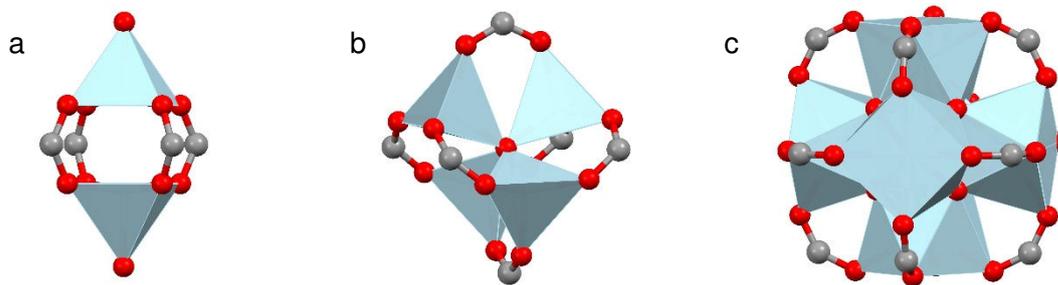
Laut der IUPAC ist ein Koordinationspolymer aus sich wiederholenden Einheiten aufgebaut, womit eine Ausdehnung in ein, zwei oder drei Dimensionen möglich ist. Unter diesem Oberbegriff sind Koordinationsnetzwerke zusammengefasst. Aus Koordinationseinheiten bestehend, bilden sie entweder miteinander vernetzte Ketten aus oder sie liegen als Koordinationsverbindungen vor, die sich in zwei oder drei Dimensionen ausdehnen. MOFs sind wiederum Koordinationsnetzwerke mit organischen Liganden und potentiellen Hohlräumen. Kristallinität wiederum wird nach offizieller Definition von IUPAC nicht als charakteristische Eigenschaft der MOFs definiert.<sup>36,37</sup> Veröffentlichte Arbeiten über amorphe MOFs belegen, dass sie aktuell eine relativ kleine Gruppe innerhalb dieser Verbindungsklasse darstellen.<sup>38,39</sup> Im Allgemeinen werden daher Eigenschaften wie Kristallinität und hohe Porosität stark mit metall-organischen Gerüstverbindungen assoziiert und treffen auf eine überwiegende Zahl der Strukturen dieser Verbindungsklasse zu.<sup>29,33,40</sup>

Dabei ist das Konzept der hochporösen Verbindungen nicht neu. Kommerziell etablierte poröse Materialien wie Aktivkohle oder rein anorganische Zeolithe wurden über viele Jahre optimiert und finden zahlreiche Anwendungen sowohl in der Industrie als auch im Alltag. Die Ursprünge der Aktivkohle lassen sich sogar bis in das alte Ägypten oder antikes Griechenland verfolgen, wo Holz- und Pflanzenkohle bereits zum Filtern oder für medizinische Zwecke verwendet wurden.<sup>41</sup> Aktivkohle ist thermisch und chemisch stabil und weist mit hoher spezifischer Oberfläche gute Adsorptionseigenschaften auf. Der entscheidende Vorteil von Aktivkohle gegenüber anderen porösen Materialien ist jedoch die leichte Verfügbarkeit von Rohstoffen zu deren Herstellung, was letztendlich auch zu niedrigen Produktionskosten

führt.<sup>42,43</sup> Die Anwendungen von Aktivkohle decken dabei ein breites Spektrum, welches sich von der Abwasserbehandlung über Filter für toxische Gase bis hin zu der Katalyse erstreckt.<sup>41</sup> Eine andere in der Industrie bereits etablierte Gruppe von porösen Materialien sind Zeolithe. Es handelt sich hierbei um Verbindungen ausschließlich anorganischen Ursprungs, die aus periodisch angeordneten  $TO_{4/2}$ -Kristallen ( $T = Al / Si$ ) bestehen und als Allgemeinformel  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  ( $M =$  Kation mit der Ladung  $n$ ) besitzen.<sup>44</sup> Zwar kommen Zeolithe auch in der Natur vor, dennoch werden sie für industrielle Zwecke synthetisch hergestellt, um die Porosität und die Kristallinität des Materials zu kontrollieren. Wie auch bei Aktivkohle sind Rohstoffe zur Zeolith-Herstellung (in diesem Fall Aluminium- und Siliziumoxid) reichlich vorhanden, was sie für kommerzielle Anwendungen attraktiv macht (im Jahr 2016 wurden weltweit 3 Millionen Tonnen Zeolithe hergestellt).<sup>45</sup> Mit ihrer hohen Stabilität und ihren hohen spezifischen Oberflächen werden sie beispielsweise zur Adsorptionszwecken,<sup>46,47</sup> in der Katalyse<sup>48,49,50</sup> oder auch als Molekularsiebe eingesetzt.<sup>51</sup>

Mit MOFs, die im Durchschnitt eine viel höhere spezifische Oberfläche (ca.  $2650 \text{ m}^2/\text{g}$ ) aufweisen und damit deutlich über den durchschnittlichen Oberflächenwerten von Aktivkohle ( $1404 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oder Zeolithen ( $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) liegen,<sup>52</sup> bieten sich gute Alternativen zu diesen etablierten porösen Materialien an. Bedingt durch den anorganisch-organischen Hybridcharakter der MOFs, liegt der größte Vorteil dieser Verbindungsklasse gegenüber anderen porösen Materialien vor allem in dem modularen Aufbau. Je nach Zielsetzung können anorganische und organische Komponenten miteinander kombiniert werden, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Sowohl die Porosität als auch die chemischen Eigenschaften von MOFs können damit an die potentiellen Anwendungen angepasst werden.<sup>53,54</sup> In vielen MOFs sind Metallkomponenten zu einfachen geometrischen Strukturen angeordnet. Als *Secondary Building Units* (SBUs) bezeichnet, fungieren sie als Knotenpunkte. Durch Liganden, aufgrund ihrer verbrückenden Eigenschaften auch Linker genannt, werden sie zu einem mehrdimensionalen Gerüst vernetzt.<sup>4,55</sup> Es sind SBUs unterschiedlicher geometrischer Anordnung bekannt, wobei ihre Struktur von den verwendeten Metallionen und den Liganden bestimmt wird.<sup>56</sup> Beim prominenten MOF-5, das aus  $Zn^{2+}$ -Ionen und Dicarboxylat-Liganden aufgebaut ist, liegt beispielsweise eine oktaedrisch geformte  $Zn_4O(CO_2)_6$ -SBU vor (Abbildung 5b),<sup>57</sup> wogegen bei Cu-HKUST-1 und Zn-HKUST-1 in Kombination mit Tricarboxylat-Liganden eine sogenannte paddlewheel- $M_2(CO_2)_4$ -SBU ( $M = Cu, Zn$ ) vorzufinden ist (Abbildung 5a).<sup>58</sup> Als weiteres Beispiel sind Zr(IV)-basierte MOFs zu nennen (UiO-66, -67 und -68<sup>59,60</sup>), wo typischerweise eine  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ -SBU mit einem oktaedrisch angeordneten  $Zr_6$ -Cluster vorliegt (Abbildung 5c). In vielen Al-MOFs auf der anderen Seite sind anstatt klassischer multinuklearer SBUs  $AlO_4(OH)_2$ -Oktaeder vorzufinden. Durch  $\mu_2$ -OH-Gruppen eckenverknüpft und durch Carboxylat-Gruppen der verwendeten Liganden zu unendlichen Ketten miteinander verbunden, bestimmen diese  $Al^{3+}$ -Einheiten die Struktur der MOFs mit ihren langen

eindimensionalen Kanälen. Als Beispiele hierfür sind mit einer Allgemeinformel  $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{R}-\text{CO}_2)$  Al-MOFs MIL-53, DUT-4 oder DUT-5 zu nennen.<sup>61,62</sup>

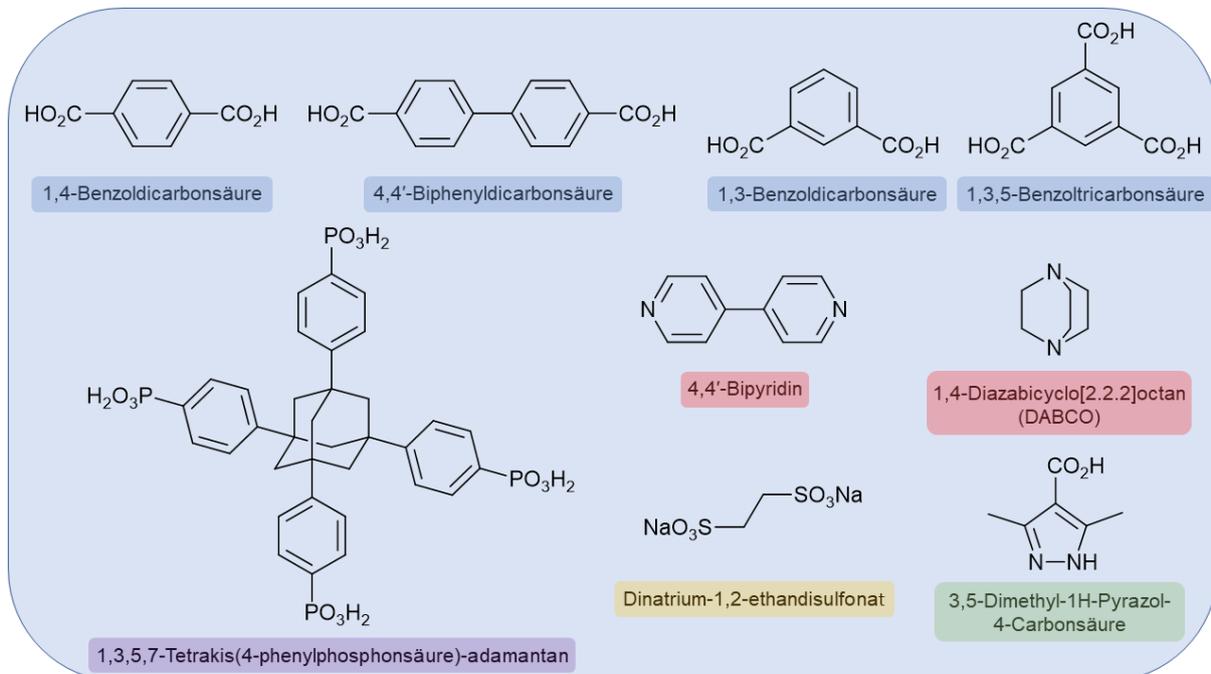


**Abbildung 5** Unterschiedliche Typen von SBUs, die in vielen etablierten MOFs vorzufinden sind. O: rot, C: grau, Metallionen: hellblau. (a)  $\text{M}_2(\text{CO}_2)$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}$ )<sup>56</sup>, Darstellung erstellt aus Kristallstrukturdaten von HKUST-1 (CSD-Refcode FIQCEN, Ref. 63); (b)  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ , Darstellung erstellt aus Kristallstrukturdaten von MOF-5 (CSD-Refcode MIBQAR, Ref. 64); (c)  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ , Darstellung erstellt aus Kristallstrukturdaten von UiO-66 (CSD-Refcode RUBTAK02, Ref. 65)

Bei vielen herkömmlichen Synthesemethoden besteht die Schwierigkeit in der Tatsache, dass die Ausgangsstoffe ihre Struktur während der Reaktion nicht beibehalten können. Dieser Mangel an Kontrolle stellt eine Herausforderung dar, wenn es darum geht bevorzugte Topologien der Produkte zu erreichen. Der SBU-Ansatz ist dabei für die MOF-Synthese von großer Bedeutung und ermöglicht zielgerichtetes Design der angestrebten Materialien. SBUs spielen dabei für MOFs eine strukturbestimmende Rolle und tragen auch wesentlich zu ihrer Stabilität bei. Durch Verknüpfung von SBUs mit ihren starren genau definierten Formen, lässt sich das Konzept eines ausgedehnten porösen Netzwerks gezielt umsetzen und angestrebte Geometrie realisieren. Dabei werden SBUs typischerweise in die MOF-Struktur nicht direkt eingeführt, sondern *in situ* gebildet. Entscheidend hierfür sind genau definierte Synthesebedingungen.<sup>4,66,67</sup> Mit dem SBU-Ansatz eröffnete sich die Möglichkeit, die Größe und Beschaffenheit von MOF-Strukturen zu variieren, ohne die zugrundeliegende Topologie zu verändern. Dies ermöglichte die Anwendung der retikulären Chemie bei der Herstellung von MOFs, womit sowohl die Porengröße als auch die Funktionalität variiert werden konnten. So wurde zum Beispiel auf Grundlage von MOF-5 eine ganze Reihe von IRMOFs (IR für *isoreticular*, dt. isoretikulär) synthetisiert: basierend auf oktaedrischer  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ -SBU und aromatischen Dicarboxylat-Liganden ließen sich sowohl zusätzliche funktionelle Gruppen in die Struktur einführen als auch die Porengröße durch Liganden unterschiedlicher Länge variieren.<sup>53,56</sup>

Auch Liganden, die in den MOFs zum Einsatz kommen, zeichnen sich durch ihre Vielfalt aus und tragen damit erheblich zum modularen Charakter der MOFs bei. Es werden dabei organische Verbindungen mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen verwendet (bidentat bzw.

multidentat). Neben den Carboxylat-basierten Liganden sind als weitere Liganden die Stickstoff-, Phosphonat- oder auch Sulfonat-basierte Linker zu nennen.<sup>29,68,69</sup> In der Abbildung 6 sind ausgewählte Verbindungen dargestellt, die als Linker zum Einsatz kommen. Diese Darstellung dient jedoch einer knappen Übersicht und bildet lediglich einen Bruchteil der bereits literaturbekannten Liganden ab.



**Abbildung 6** Auswahl beispielhafter Linker, die zur Synthese von MOFs eingesetzt werden (Darstellung erfolgt in protonierter Form): Carboxylat-basierte Linker (blau), Stickstoff-basierte Linker (rot), Phosphonat-basierte Linker (violett), Sulfonat-basierte Linker (gelb) und bifunktionelle-Linker (grün).

MOFs mit Carboxylat-basierten Liganden bilden dabei mit Abstand die größte Gruppe innerhalb dieser Verbindungsklasse aus. Insbesondere die aromatischen Multicarboxylat-Liganden sind eine häufige Wahl und finden sich in vielen bekannten und etablierten MOF-Strukturen wieder.<sup>29,70</sup> Darunter sind zum Beispiel Benzol-1,4-dicarboxylat = 1,4-BDC (MIL-53,<sup>61</sup> MIL-101,<sup>71</sup> UiO-66<sup>59</sup>), 4,4'-Biphenyldicarboxylat = BPDC (DUT-5,<sup>62</sup> UiO-67<sup>59</sup>), Benzol-1,3-dicarboxylat = 1,3-BDC (CAU-10<sup>72</sup>) oder auch Benzol-1,3,5-tricarboxylat = BTC (MIL-100(Al/Cr)<sup>73,74</sup>). Der große Vorteil von Carboxylat-basierten Liganden liegt in ihrer Eigenschaft mit den jeweiligen Metallionen Metall-Oxo-Cluster auszubilden, die innerhalb der MOF-Struktur als SBUs fungieren. Als starre Gebilde machen die SBUs die Topologie eines Gerüsts und damit auch die MOF-Synthese deutlich vorhersehbar.<sup>75</sup> Verglichen mit Carboxylat-basierten Liganden, stellen MOFs mit Phosphonat-basierten Liganden eine deutlich kleinere Gruppe innerhalb dieser Verbindungsklasse dar. Phosphonate bilden starke Bindungen mit Metallatomen aus und sind in dieser Hinsicht als Linker gut geeignet. Synthesen von Phosphonat-basierten MOFs können dennoch aus mehreren Gründen eine Herausforderung darstellen. Durch drei Sauerstoffatome und mehrere Protonierungsstufen

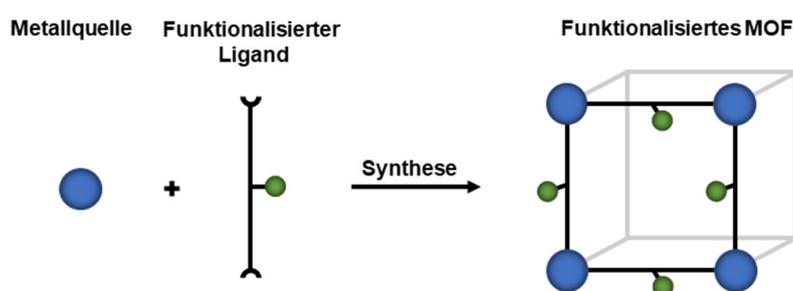
der funktionellen Gruppen ergeben sich viele Koordinationsmöglichkeiten, die in den meisten Fällen nicht zur Bildung eines MOFs führen. Zudem sind Metallphosphonate tendenziell weniger kristallin, womit Strukturaufklärung über PXRD und nicht durch Einkristallmethoden durchgeführt werden muss. Verglichen mit Metall-Carboxylat-Clustern, gibt es für Phosphonat-Liganden keinen echten SBU-Ansatz. Da SBUs eine strukturgebende Rolle spielen, ist mit Phosphonat-Liganden rationales Design der Zielstrukturen fast unmöglich.<sup>76,77</sup> Als interessantes Beispiel für einen Phosphonat-Ligand ist 1,3,5,7-Tetrakis(4-phenylphosphonat)-adamantan (TPPhA) zu nennen, welcher mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , und  $\text{V}^{3+}$  MOFs ausbildet und dabei strukturbestimmende Rolle übernimmt.<sup>77,78</sup> Eine weitere wichtige Gruppe sind die Stickstoff-basierten Liganden. Darunter finden sich Liganden vom Pyridyl-Typ, die in vielen MOF-Strukturen zum Einsatz kommen und sich durch einfache Koordinationsmodi auszeichnen. Für die Kontrolle der Zusammensetzungen von Koordinationspolymeren sind jedoch ihre eher schwache Koordinationsfähigkeit und Ladungsneutralität von Nachteil. Auch Azolat-Liganden spielen bei den MOFs eine wichtige Rolle. Ihr Vorteil liegt vor allem in den starken und gerichteten koordinativen Bindungen, die sie bei der Verbrückung von Metallionen eingehen.<sup>79,80</sup>

Um Vorteile verschiedener Arten von Koordinationsgruppen zu kombinieren bietet sich ein gemischt-Linker (mixed-linker) Ansatz an. In solchen MOFs werden dabei mindestens zwei unterschiedliche Liganden miteinander kombiniert, um die Stabilität der MOF-Struktur zu steigern und ihre Eigenschaften zu verbessern.<sup>76,80</sup> Als Beispiel ist TMOF-1 zu nennen, wo erfolgreich 1,2-Ethandisulfonat und 4,4'-Bipyridin in einem Kupfer-MOF kombiniert wurden. Mit diesem Ansatz wurde  $\text{CO}_2$ -Aufnahme verbessert und das Problem der Feuchtigkeitsempfindlichkeit gelöst.<sup>81</sup> Auch bifunktionelle Linker mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen sind bekannt. Durch Verwendung von 3,5-Dimethylpyrazolat-4-carboxylat in einem MOF-5-Analogon wurde so eine neue Verbindung mit hoher thermischer, chemischer und mechanischer Stabilität erhalten.<sup>82</sup>

Die Wahl von geeigneten anorganischen und organischen Bausteinen ist für die thermische und chemische Stabilität der MOFs entscheidend. In diesem Zusammenhang findet das HSAB-Konzept (*Hard and Soft Acids and Bases*, dt. harte und weiche Säuren und Basen) Anwendung, um Bindungsstärke zwischen den Metallionen und Liganden abschätzen zu können. Es hilft damit bei der Auswahl geeigneter Komponenten, um stabile MOF-Strukturen zu erhalten. Laut dem HSAB-Konzept sind Verbindungen besonders stabil, wenn sie eine Kombination aus harten Lewis-Säuren und -Basen oder weichen Lewis-Säuren und -Basen aufweisen.<sup>83</sup> Härte eines Teilchens steigt mit der Höhe der Ladungsdichte an. Damit werden Teilchen mit großem Ladung/Radius-Verhältnis und geringer Polarisierbarkeit als hart und mit kleinem Ladung/Radius-Verhältnis und hoher Polarisierbarkeit als weich eingestuft.<sup>84</sup> So sind z.B. MOFs mit Carboxylat-basierten Liganden (harte Basen) und hochgeladenen

Metallkationen, wie  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  oder  $Al^{3+}$  (harte Säuren) oder Azolat-basierten Liganden (weiche Basen) und Metallkationen mit niedriger Ladung, wie  $Zn^{2+}$  (weiche Säuren) besonders stabil.<sup>85</sup>

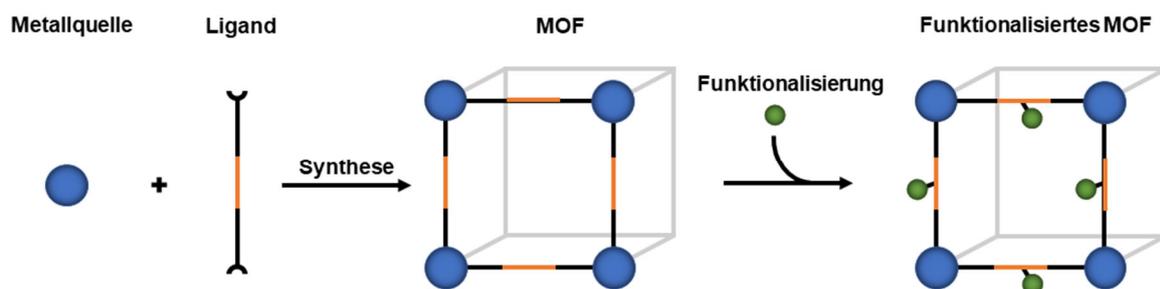
Liganden sind im großen Maße für die Stabilität und die Topologie eines MOFs verantwortlich und haben damit Auswirkungen auf die Porengröße und -form. Sie sind jedoch viel mehr als nur strukturelle Elemente eines Gerüsts. Liganden tragen wesentlich zur Funktionalität und der Vielfalt von MOFs bei und eröffnen damit neue Möglichkeiten für potentielle Anwendungen. So können organische Linker mit spezifischen Eigenschaften und bestimmten funktionellen Gruppen physikalische und chemische Eigenschaften von MOFs durch Funktionalisierung ihrer Poren beeinflussen.<sup>86</sup> Viele organische Liganden, mit zusätzlichen funktionellen Gruppen modifiziert, können bei der Synthese von MOFs eingesetzt werden. Damit lassen sich MOFs relativ einfach um spezifische Eigenschaften dieser Funktionellen Gruppen erweitern. Man spricht von der präsynthetischen Modifizierung (Abbildung 7). Die bereits erwähnte IRMOF-Reihe ist ein gutes Beispiel für diesen Ansatz. Ausgehend von dem prototypischen MOF-5 (IRMOF-1) konnten *Eddaoudi et al.* das poröse Netzwerk um eine ganze Reihe unterschiedlicher funktioneller Gruppen (-Br, -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) erfolgreich erweitern. Hierzu wurden funktionalisierte Terephthalat-Liganden (BDC) für die Synthese gewünschter Strukturen (IRMOF-2 bis -7) verwendet. Auf diese Weise ließen sich bei den hergestellten isoretikulären MOFs bestimmte Eigenschaften gezielt verbessern. So zeigte IRMOF-6 (BDC mit Cyclobutyl-Funktionalität) eine außergewöhnlich hohe Methanaufnahmekapazität, was auf den hydrophoben Charakter der Cyclobutyl-Gruppe zurückzuführen war.<sup>53</sup> Ähnliche Erfolge wurden unter anderem für MIL-53(Fe), MIL-88 oder auch die ZIF-Reihe berichtet.<sup>87,88,89</sup>



**Abbildung 7** Präsynthetische Modifizierung von MOFs: für die Synthese werden bereits funktionalisierte Liganden verwendet.

Präsynthetische Modifizierung ist damit eine einfache und gute Methode, um zusätzliche Eigenschaften zu integrieren, jedoch stellt dabei die Solvothermalsynthese einen limitierenden Faktor dar. So dürfen Liganden keine funktionellen Gruppen enthalten, die thermisch instabil sind, Metallionen koordinieren können oder die Löslichkeit negativ beeinflussen. In jedem dieser Fälle wäre die Synthese entweder erschwert oder nicht möglich. Postsynthetische

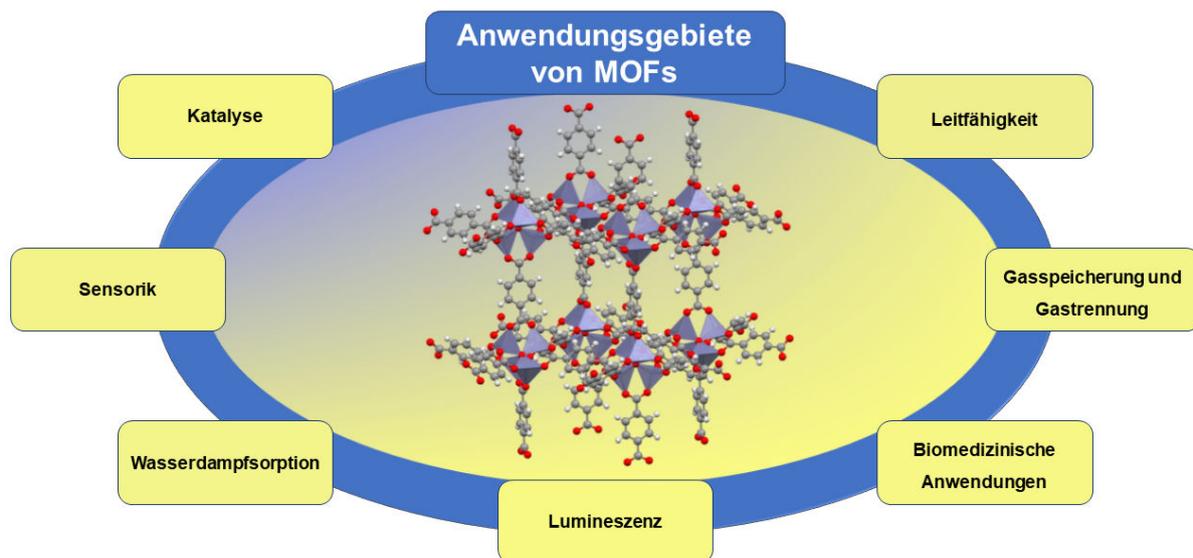
Modifizierung (PSM) stellt eine Alternative dar und ermöglicht die Einführung neuer funktioneller Gruppen in die bereits bestehende MOF-Struktur, wobei die eigentliche MOF-Synthese davon nicht beeinflusst wird.<sup>90</sup> Von *Cohen* und seinen Mitarbeitern als Konzept zum ersten Mal im Jahr 2007 beschrieben,<sup>91</sup> stellt kovalente PSM aktuell eine zuverlässige und etablierte Methode dar, um MOFs mit vielen unterschiedlichen Eigenschaften und Merkmalen herzustellen. Dabei erfolgt unter Verwendung eines Reagens eine postsynthetische Modifizierung einer MOF-Komponente, so dass eine kovalente Bindung entsteht. Das Ziel der kovalenten PSM sind im Allgemeinen die organischen Linker der MOFs (Abbildung 8).<sup>90,92</sup>



**Abbildung 8** Postsynthetische Modifizierung von MOFs: Funktionalisierung findet im Anschluss an die Synthese eines MOFs statt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, bestimmte funktionelle Gruppen postsynthetisch zu entschützen (*postsynthetic deprotection*, PSD), wobei chemische Bindungen gebrochen werden, um damit chemische Funktionalitäten freizulegen. Anschließend ist noch die koordinative PSM zu nennen. Anstatt organische Liganden zu funktionalisieren, ist diese Modifizierungsmethode auf die MOF-SBU gerichtet. Das Ziel ist, Eigenschaften der MOF-SBUs zu verändern, indem daran weitere organische Moleküle gebunden werden.<sup>90,92</sup> Defektmanipulation stellt eine weitere bereits etablierte Methode zur Funktionalisierung von MOFs dar. Durch gezielte Defekterzeugung in der Netzwerkstruktur lassen sich sowohl die Porengröße als auch die Funktionalität der MOFs verändern. Defektmanipulation wird im Zusammenhang mit den Zr-MOFs im folgenden Kapitel 1.2.1 genauer erläutert.

Wie bereits ausführlich dargelegt, zeichnen sich MOFs durch ihre bemerkenswerte Variabilität der verwendeten anorganischen und organischen Baueinheiten aus. Kombiniert mit den zahlreichen Möglichkeiten, MOFs zusätzlich zu modifizieren und damit ihre Eigenschaften zu erweitern, eröffnet sich eine ganze Palette von Einsatzgebieten in denen MOFs Anwendung finden. Eine Übersicht über potentielle Anwendungsgebiete ist in der Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9** Schematische Darstellung der potentiellen Anwendungsgebiete von MOFs. Innen: Darstellung vom Abschnitt eines MOF-5 Kristallgitters, repräsentativ für den allgemeinen Aufbau von MOFs aus anorganische Metall- und organischen Linker-Baueinheiten, erstellt aus Kristallstrukturdaten von MOF-5 (CSD-Refcode MIBQAR, Ref. 64).

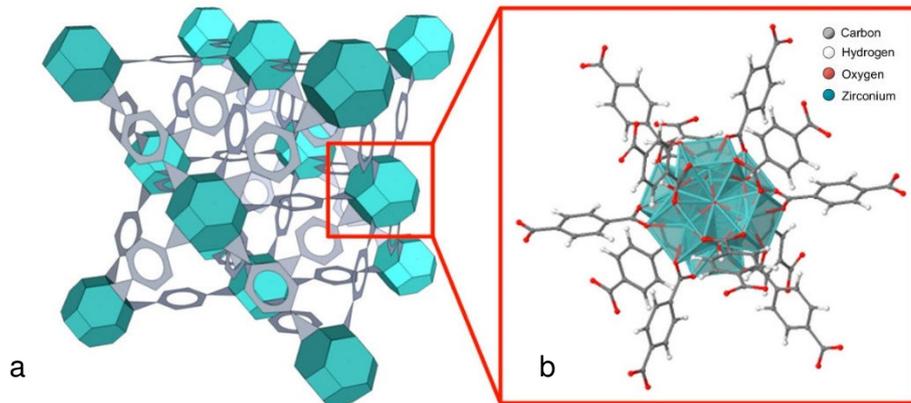
Verglichen mit vielen anderen porösen Materialien (Aktivkohle, Silica-Materialien oder Zeolithe) zeichnen sich MOFs durch ihre einzigartigen strukturellen Merkmale aus, wie hohe Porosität und große Oberfläche, Stabilität sowie einstellbare Porengröße aus. Damit sind sie sehr gut für den Einsatz in der Gasspeicherung und -trennung geeignet.<sup>56,93</sup> Anwendungen im Zusammenhang mit Treibhausgasen ( $\text{CO}_2$ ), energierelevanten Gasen ( $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$ ) sowie toxischen Gasen ( $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{S}$ ) sind dabei von besonderem Nutzen und Interesse. Methan stellt eine wichtige Energiequelle dar. Die Rolle von Wasserstoff als saubere Alternative zu den traditionellen fossilen Treibstoffen wird in Zukunft ebenfalls immer bedeutender. Sie müssen jedoch für Speicherung und Transport in Gasbehältern unter hohem Druck gelagert werden. MOFs mit ihrer außerordentlich hohen Aufnahmekapazität für Methan<sup>94</sup> oder Wasserstoff<sup>95,96</sup> können diese Gase unter Umgebungsdruck und -temperatur speichern und sind damit eine gute Alternative zu aktuell verwendeten Tanksystemen. Als weitere Beispiele für potentielle Anwendungen sind Gasspeicherung von  $\text{CO}_2$ <sup>97,98</sup> und  $\text{NH}_3$ <sup>99</sup> oder auch Gastrennung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus Erdgas zu nennen.<sup>100</sup> Neben der Gasadsorption spielt auch die Wasserdampfsorption als potenzielles Anwendungsgebiet eine immer wichtigere Rolle. So lässt sich die Fähigkeit, Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen sowohl zur Gewinnung von Trinkwasser (z. B. in Wüstenregionen) als auch zur Wärmeübertragung und -speicherung nutzen.<sup>101,102,103</sup> Im Bereich der Katalyse finden MOFs ebenfalls Anwendung. Dort können sie sowohl in unveränderter Form oder auch nach weiteren Modifizierungen als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Wenn freie Koordinationsstellen an

Metallknoten vorliegen, lassen sich diese als katalytische Zentren nutzen. Auch organische Linker (insbesondere mit weiteren funktionellen Gruppen) können katalytisch aktiv sein. Zusätzlich lassen sich MOFs als Träger katalytisch aktiver Substanzen verwenden, die in die MOF-Struktur eingelagert werden (Nanopartikel oder Enzyme).<sup>104,105</sup> Als potentielle Träger für Medikamenten werden MOFs zudem immer wichtiger und interessanter für den Bereich der Medizin.<sup>106</sup> So könnten sie z.B. in der Krebstherapie<sup>107</sup> oder auch bei der Diabetes Forschung eingesetzt werden.<sup>108</sup> Des Weiteren finden MOFs sowohl als elektrisch leitfähige Materialien<sup>109</sup> als auch in den Bereichen der Lumineszenz<sup>110</sup> oder der Sensorik<sup>111,112,113</sup> Anwendung.

### 1.2.1 Zirconium-basierte MOFs

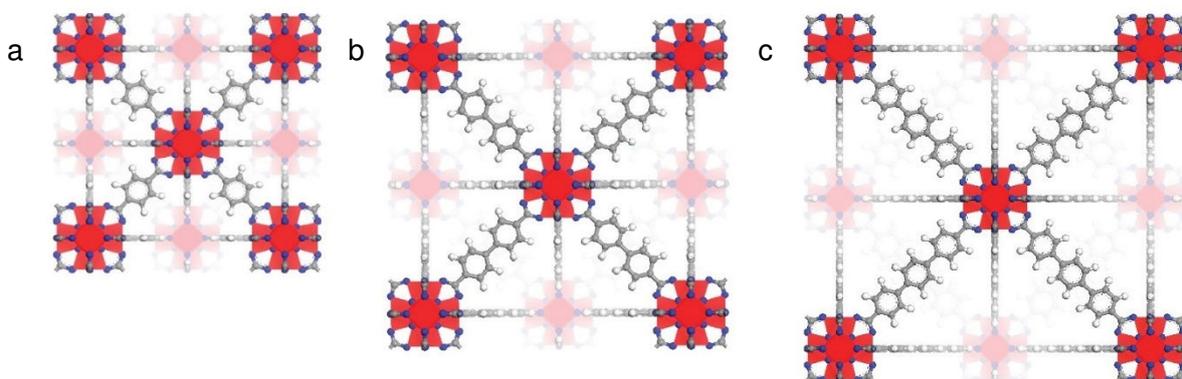
MOFs auf Zr-Basis (im Folgenden Zr-MOFs genannt) gelten aufgrund ihrer beeindruckenden thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität, ihrer faszinierenden Eigenschaften und Funktionen sowie der Vielzahl an Strukturtypen als äußerst vielversprechend für potentielle Anwendungen. Zirkonium ist in der Natur weit verbreitet und kommt in allen biologischen Systemen vor. Des Weiteren haben Zirkonium und seine Salze geringe Toxizität, womit Zr-MOFs für Forschung und Entwicklung potentieller Anwendung besonders attraktiv sind. Zr-MOFs basieren auf anorganischen Zr-haltigen Clustern, die durch organische Liganden (vorwiegend Carboxylate) miteinander zu einem Netzwerk verknüpft werden. Zwar zeichnen sich Zr-Cluster durch ihre strukturelle Vielfalt aus (Kapitel 1.1), jedoch liegt bei der überwiegenden Anzahl von Zr-MOFs ein hexanukleares  $Zr_6O_8$ -Typ-Cluster vor.<sup>114</sup> Ein Hauptmerkmal von Zr-MOFs ist, im Vergleich zu Metallionen vieler anderer MOF-Typen, die hohe Oxidationsstufe von Zr(IV)-Ionen. Aufgrund der hohen Ladungsdichte besteht in den meisten Zr-MOFs mit Carboxylat-basierten Liganden eine starke Affinität zwischen Zr(IV)- und Carboxylat-O-Atomen. Infolgedessen sind Zr-MOFs in organischen Lösungsmitteln, Wasser und sogar in saurer Umgebung stabil.<sup>85,115</sup>

Der bekannteste Vertreter der Zr-MOFs ist das MOF UiO-66. Im Jahr 2008 von *Cavka et al.* als erstes Zr-MOF beschreiben,<sup>59</sup> gilt UiO-66 als archetypisch für diese MOF-Klasse.<sup>116</sup> Es basiert auf einem oktaedrischen  $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}]$ -Cluster, wobei die sechs Ecken des Oktaeders von den Zr(IV)-Ionen besetzt sind und die zwölf Carboxylat-Gruppen der Terephthalat-Liganden die zwölf Kanten des Oktaeders umspannen. Die organischen Linker verbinden damit jedes Zr-Cluster mit zwölf weiteren. Für die sechs  $Zr^{4+}$ -Ionen mit zwölf Carboxylat-Gruppen pro Cluster erfordert der Ladungsausgleich zusätzlich jeweils vier  $\mu_3-O^{2-}$ - und vier  $\mu_3-OH^-$ -Gruppen. Damit ist jedes Zr(IV)-Ion von Sauerstoffatomen quadratisch-antiprismatisch achtfach koordiniert (Abbildung 10).<sup>59,65</sup>



**Abbildung 10** (a) Schematische Darstellung der UiO-66-Kristallstruktur, (b) SBU von UiO-66 mit dem  $[\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4]$ -Cluster (türkis) und den 12 koordinierten Benzol-1,4-dicarboxylat-Liganden (grau). Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. 117. Copyright 2020 American Chemical Society.

UiO-66, basierend auf den Terephthalat-Liganden, wurde mit einer einzigartigen Kombination von Eigenschaften, wie z. B. außerordentliche Stabilität, große Oberfläche, Bildungstoleranz hinsichtlich der Modifikation des Liganden, effizienter postsynthetischer Ligandenaustausch und postsynthetische Modifikation, zu einem Vorläufer einer ganzen MOF-Familie.<sup>118</sup> So wurde die UiO-Reihe schnell um weitere MOFs erweitert, darunter das UiO-67 mit dem 4,4'-Biphenyldicarboxylat-Liganden sowie das UiO-68 mit dem Terphenyldicarboxylat-Liganden, womit der Ansatz von retikulärer Chemie besonders erfolgreich demonstriert werden konnte.<sup>59</sup> Von diesem Zeitpunkt an führte die Entdeckung von MOFs auf der Basis von Zr(IV)-Ionen, vor allem Zr(IV)-Carboxylaten, dazu, dass neue Strukturtypen beschrieben wurden, neue Strategien zur Modifizierung ihrer Strukturen und Eigenschaften etabliert und verschiedene Funktionen und Anwendungen erforscht werden konnten.<sup>114</sup>



**Abbildung 11** Zr-MOFs (a) mit Benzol-1,4-dicarboxylat (Terephthalat) als Linker (1,4-BDC): UiO-66, (b) mit 4,4'-Biphenyldicarboxylat (BPDC) als Linker: UiO-67, (c) mit Terphenyldicarboxylat (TPDC) als Linker: UiO-68. Zr: rot, O: blau, C: grau, H: weiß. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. 59. Copyright 2008 American Chemical Society.

Zusätzliches Interesse an den Zr-MOFs wurde aufgrund ihrer Fähigkeit erweckt, Defekte auszubilden, ohne dass dabei die Stabilität des Netzwerks darunter leidet. Diese besondere Eigenschaft wird durch die hohe Vernetzung der Metallcluster ermöglicht, wodurch die Entfernung einzelner Gerüstbausteine des MOFs toleriert wird, ohne dass dabei die Gerüststruktur zusammenbricht.<sup>65</sup> Bei den Zr-MOFs gibt es zwei Arten von Defekten: fehlende Linker oder fehlende Cluster (Abbildung 12). Linker-Defekte bilden sich aus, wenn ein organischer Linker aus der Struktur entfernt wird, womit freie Koordinationsstellen an zwei benachbarten Clustern entstehen.<sup>119</sup> Wird dagegen ein ganzes  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster zusammen mit den zwölf benachbarten Liganden entfernt, entstehen freie Koordinationslücken an allen benachbarten Clustern, was dann als Cluster-Defekt bezeichnet wird.<sup>128</sup> Die entstandenen freien Stellen können dann durch terminale Liganden wie Hydroxygruppe, Wasser, Chlorid, Fluorid oder auch Monocarboxylate besetzt werden, wobei letztere oft als Modulatoren bei der Zr-MOF Synthese fungieren. Mit dieser einzigartigen Eigenschaft, Defekte auszubilden, unterscheiden sich Zr-MOFs von vielen anderen MOF-Verbindungen. Durch Defektmanipulation lassen sich viele Eigenschaften, wie die Porosität, thermische und mechanische Eigenschaften, sowie Lewis- und Brønsted-Azidität gezielt beeinflussen, womit sich für potentielle Anwendungen viele neue Möglichkeiten eröffnen.<sup>120</sup>



**Abbildung 12** Erzeugung von Defekten in UiO-66: (a) Ersetzen eines BDC-Linkers durch zwei Monocarbonsäuren, (b) Austausch einer  $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BDC})_{12}^{12-}$ -Einheit durch zwölf Monocarbonsäuren. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. 120. Copyright 2017 Elsevier.

## 2 Zielsetzung und Motivation

Folgende Dissertation beinhaltet das Projekt mit dem Ziel der Synthese von neuartigen anorganisch-organischen Hybridverbindungen auf Basis von Zr-Oxo-Cluster mit großen sperrigen Adamantan-basierten Liganden.

Im ersten Abschnitt soll ein neues Zr-MOF mit einem sperrigen, tonnenförmigen Diamantan-4,9-dicarboxylat-Liganden synthetisiert werden, womit sich durch den einzigartigen Diamantan-Kern des Liganden völlig neue Perspektiven und Möglichkeiten für potentielle Anwendungen eröffnen würden. Besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt dabei auf der Optimierung der Synthesebedingungen, mit dem Ziel die Synthese, besonders im Hinblick auf den Verbrauch der Diamantan-4,9-dicarbonsäure, möglichst effektiv durchzuführen. Bei der Synthese neuer Verbindungen beginnt man nicht selten mit kleinen Mengen und steigert anschließend die Reaktionsgröße mit weiterer Optimierung. Dieser Optimierungspfad soll daher auch verfolgt werden, mit dem Ziel das neue Zr-MOF möglichst effektiv und zeitsparend herzustellen. Da es sich bei MOFs um hochporöse Verbindungen handelt, sollen zur Charakterisierung der Porosität sowie der Adsorptionseigenschaften Messungen der Stickstoff-, Argon-, Wasserstoff-, Methan-, sowie CO<sub>2</sub>-Sorptions vorgenommen werden. Bei Zr-MOFs, und vor allem UiO-66, spielt der Ansatz der Defektmanipulation als weitere Möglichkeit zur Optimierung der MOF-Struktur eine wichtige Rolle. Daher soll überprüft werden, inwieweit das Konzept der Defektmanipulation auf die neue Verbindung anwendbar ist. Hierzu soll Thermogravimetrische Analyse durchgeführt werden, um den Defektstellenanteil daraus zu berechnen. Ein möglicher Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Gassorptionsmessungen und Defektstellen soll untersucht werden.

Im zweiten Abschnitt soll eine neue Verbindung auf Basis eines Zr-Oxo-Clusters mit 1-Adamantancarboxylat-Liganden synthetisiert werden. Auch diese Synthese soll im Anschluss optimiert werden, um die neue Verbindung möglichst effektiv herstellen zu können. Bei diesem Typ von Verbindungen handelt es sich um große Moleküle, die im Allgemeinen eine dichte Packung aufweisen und normalerweise keine Porosität besitzen. Das neue Zr-Oxo-Cluster mit seinen großen sperrigen 1-Adamantancarboxylat-Liganden könnte einen besonderen Fall darstellen. In Kombination mit Defektstellen wäre das Vorliegen der Porosität vorstellbar. Aus diesem Grund soll die Verbindung auf das Vorliegen von Defektstellen, in Form von fehlenden Liganden überprüft werden. Darüber hinaus sollen Gassorptionsmessungen, insbesondere Stickstoffsorption, durchgeführt werden, um zu prüfen, ob bei dieser Art von Verbindungen Porosität vorliegen kann. Des Weiteren sollen Löslichkeitstests sowie Dynamische Lichtstreuung zur Charakterisierung der Partikelgröße durchgeführt werden.

### 3 Kumulativer Teil

Im Folgenden werden Forschungsergebnisse präsentiert, die aus den wissenschaftlichen Publikationen stammen. Die beiden Kapitel 3.1 und 3.2 werden durch die kurze Zusammenfassung der jeweiligen Erstautorenschaften eingeleitet und im Anschluss werden die eigenen Anteile der jeweiligen Publikation dargestellt.

Jede Publikation steht mit einer eigenen Aufzählung für sich. Abbildungen, Tabellen und Schemata folgen hierbei nicht dem Haupttext. Des Weiteren ist die verwendete Literatur in einem separaten Quellenverzeichnis aufgeführt und steht damit nicht in Verbindung mit dem Literaturverzeichnis am Ende der Dissertation.

Veröffentlichte Ergebnisse mit Eigenanteilen als Koautor werden im Kapitel 4 und unveröffentlichte Ergebnisse im Kapitel 5 präsentiert.

#### 3.1 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.

DOI: 10.1039/d2ce01170k

Reproduced from Ref. 121 with permission from the Royal Society of Chemistry.

Verglichen mit den aromatischen Carboxylat-basierten Liganden versprechen weniger polare Liganden mit einem Adamantan-Kern besondere adsorptive Eigenschaften. Mit HHUD-3, einem Zr-basierten UiO-Analogen, konnte zum ersten Mal erfolgreich ein MOF mit einem sperrigen, tonnenförmigen Diamantan-4,9-dicarboxylat-Liganden synthetisiert werden. Es folgte eine Optimierung der Synthese sowie strukturelle Charakterisierung von HHUD-3 durch die Rietveld-Verfeinerung der PXRD-Daten. Der kleine Maßstab der Synthese hat sich dabei als wichtig erwiesen. Versuche, die Reaktionsansätze zu vergrößern, führten zu einer starken Abnahme der Kristallinität des resultierenden Produkts. Berechnungen der theoretischen Oberfläche auf der Grundlage der Strukturdaten zeigten für das defektfreie Modell keine zugängliche Oberfläche an (aufgrund der sperrigen Form des Liganden wären die Poren zu klein und bei den Sorptionsmessungen unzugänglich). Für das Modell mit zwei Linker-Defekten per SBU wäre jedoch die komplette Oberfläche des MOFs zugänglich.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Gassorptionsuntersuchungen durchgeführt. Experimentell wurde erhebliche Porosität detektiert. Die höchste BET-Oberfläche wurde für HHUD-3 auf Grundlage der Stickstoffsorptionsmessungen mit  $869 \text{ m}^2/\text{g}$  ermittelt. Sowohl bei den Stickstoff- als auch bei den Argon-Sorptionsmessungen wurden Adsorptionsisothermen vom Typ I(b) festgestellt, was auf ein allgemein mikroporöses Material möglicherweise mit einem Anteil kleiner Mesoporen hinweist. Die TGA-Messungen ergaben, dass die Verbindung bis  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  thermisch stabil bleibt. Aus den TGA-Daten wurden  $2.1+$  Linker-Defekte pro SBU ermittelt, was auch die niedrige Zersetzungstemperatur erklären würde. Diese Ergebnisse standen im Einklang mit den theoretischen Berechnungen: aufgrund von Defekten wurden die Poren für die Gasmoleküle zugänglich.

Verglichen mit UiO-66 wies HHUD-3 eine höhere  $\text{CH}_4$ -, aber eine geringere  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Adsorption auf. Die relative Bevorzugung der Adsorption von  $\text{CH}_4$  gegenüber  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zeigte ein vielversprechendes Ergebnis für die Verwendung von HHUD-3 zur Trennung von Gasgemischen, die Methan und/oder andere Kohlenwasserstoffe enthalten.

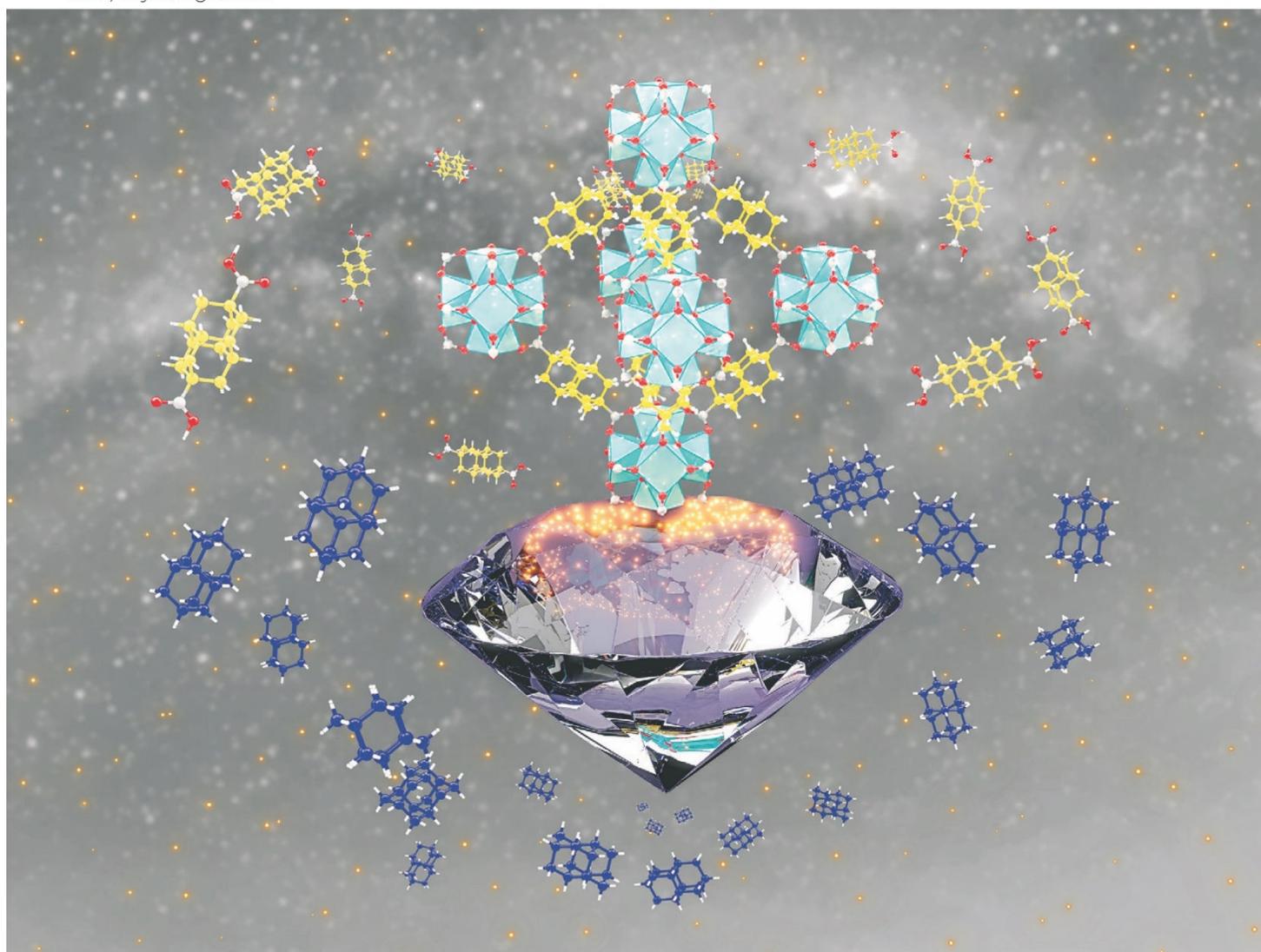
#### Anteile an der Publikation:

- Vasily Gvilava: Konzept, Planung und Durchführung von experimentellen Arbeiten, Synthese der Verbindung sowie weitere Syntheseoptimierung, Durchführung von  $\text{N}_2$ -Sorptionsmessungen, Auswertung und Interpretation der analytischen Ergebnisse, Verfassen und Revision des Manuskripts.
- Maximilian Vieten: Mitwirkung an dem Projekt im Rahmen der Bachelorarbeit: Durchführung von experimentellen Arbeiten, Syntheseoptimierung.
- Robert Oestreich: Durchführung von  $\text{CH}_4$ -,  $\text{CO}_2$ -,  $\text{H}_2$ -Sorptionsmessungen.
- Dennis Woschko: Durchführung von TGA-Messungen.
- Moritz Steinert: Synthese der Verbindung.
- Ishtvan Boldog: Idee und Erstellung vom Projekt, strukturelle Charakterisierung durch die Rietveld-Verfeinerung der PXRD-Daten, Revision des Manuskripts.
- Roman Bulánek:  $\text{N}_2$ -Sorptionsmessungen.
- Natalie A. Fokina: Synthese und Bereitstellung von Diamantan-4,9-dicarbonsäure.
- Peter R. Schreiner: Idee, Mitwirken am Manuskript (Korrektur), Bereitstellung von Diamantan-4,9-dicarbonsäure.
- Christoph Janiak: Idee, Projektverwaltung, Revision des Manuskripts.

Volume 24  
Number 43  
21 November 2022  
Pages 7507–7689

# CrystEngComm

rsc.li/crystengcomm



ISSN 1466-8033



## COMMUNICATION

Ishtvan Boldog, Christoph Janiak *et al.*

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

## COMMUNICATION



Cite this: *CrystEngComm*, 2022, 24, 7530

Received 25th August 2022.  
Accepted 23rd September 2022

DOI: 10.1039/d2ce01170k

rsc.li/crystengcomm

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

Vasily Gvilava,<sup>a</sup> Maximilian Vieten,<sup>a</sup> Robert Oestreich,<sup>a</sup> Dennis Woschko,<sup>a</sup> Moritz Steinert,<sup>a</sup> Ishtvan Boldog,<sup>a\*</sup> Roman Bulánek,<sup>b</sup> Natalie A. Fokina,<sup>c</sup> Peter R. Schreiner<sup>c,d</sup> and Christoph Janiak<sup>a\*</sup>

The first use of a bulky barrel-shaped ligand is demonstrated in HHUD-3, with accessible porosity only feasible for a defect structure. With 35%+ missing linker defects and  $S_{\text{BET}} = 890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ), HHUD-3 features higher  $\text{CH}_4$  but lower  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  adsorption than UiO-66.

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous crystalline coordination polymers/networks consisting of metal ions, typically multi-nuclear clusters and bridging organic ligands.<sup>1,2</sup> These materials of large and designable porosity reach uniquely large surface areas of up to  $8 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>2,3</sup> Potential applications are gas storage and separation,<sup>4</sup> catalysis,<sup>2,4</sup> drug delivery,<sup>5</sup> sensing, and luminescence.<sup>6</sup>

UiO-Zr-MOFs with the general formula  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{L})_6]$  are based on paradigmatic hexanuclear  $\{\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{RCOO})_{12}\}$  clusters<sup>7,8</sup> connected to 12 neighbors by dicarboxylate organic linkers (L) to form an fcu (fcc) network ( $Fm\bar{3}m$  max. symmetry).<sup>9,10</sup> The high oxidation state of Zr(IV), high charge density and bond polarization result in relatively strong and inert Zr(IV) and carboxylate–O bonds<sup>11</sup> leading to significant hydrothermal stability<sup>12</sup> and even limited stability in acidic media.<sup>9,13</sup> UiO-66, based on the terephthalate ligand, is an archetypal zirconium MOF with a unique combination of properties. Those are the high surface area, formation-tolerance regarding the modification of the ligand,

efficient post-synthetic ligand exchange<sup>14</sup> and post-synthetic modification<sup>15</sup> for derivatization, possibility to exercise control over defects and their use as catalytic and docking sites as well as means to improve the surface area and pore-accessibility.<sup>16</sup> With its unique properties, UiO-66 is a progenitor of a whole MOF family, which, in addition to Zr, also includes Hf- or Ce-based analogues.<sup>17,18</sup> Further representatives are based on various ligands such as acetylenedicarboxylate (Hf-HHU-1),<sup>19</sup> biphenyl-4,4'-dicarboxylate (UiO-67), terphenyl-4,4'-dicarboxylate (UiO-68)<sup>9</sup> and even longer ethynylene augmented ligands (PIZOF series),<sup>20</sup> demonstrating the particularly successful case of the reticular chemistry approach. UiO-66 analogues based on relatively short molecular cage-based ligands (Fig. 1), namely the recently introduced bicyclo[1.1.1]pentane-1,3-dicarboxylate,<sup>21</sup> bicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylate (NU-403),<sup>22</sup> the targeted, but not formally reported cubane-1,4-dicarboxylate,<sup>23,24</sup> and the poorly characterized derivative of 1,12-*cis*-dicarbadodecaborane-1,12-dicarboxylate,<sup>9</sup> indicate further interesting possibilities for materials based on even larger cage-based ligands. The less polar barrel-shaped form of the ligand, lower polarity, low rotational barrier (the cage connected to the carboxylate could act as a molecular rotor<sup>21</sup>), and minimized propensity towards specific stacking interactions compared to ligands with aromatic cores

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

<sup>b</sup> Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

<sup>c</sup> Institute of Organic Chemistry, Justus Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen, Germany

<sup>d</sup> Center for Materials Research (ZfM), Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional notes concerning the synthesis, PXRD patterns, Rietveld refinement and structural analysis, IR spectra, TGA, and gas adsorption studies. CCDC 2102614. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ce01170k>

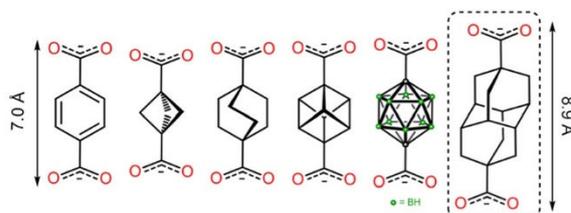


Fig. 1 Benzene-1,4-dicarboxylate compared to molecular cage-core dicarboxylate ligands based on bicyclopentane, cubane, bicyclooctane, 1,12-dicarba-*cis*-dodecaborane and diamantane (diamantane-4,9-dicarboxylate is shown in a dashed rectangle).

promise special adsorptive and separation (sieving) properties.

Diamantane is the second smallest representative of diamondoids or hydrogen terminated nanodiamonds,<sup>25</sup> which are rigid cage hydrocarbons with the highest thermodynamic stability among isomers.<sup>26,27</sup> They could be viewed as consisting of face-fused adamantane units having common six-membered rings (Fig. 1).<sup>28</sup> Adamantane (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) is a well-known rigid tetrahedral molecular platform for supramolecular architectures, including MOFs.<sup>29</sup> Diamantane (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>) is composed of two adamantane cages and represents a linear building block upon functionalization at the axial bridge-head 4,9-positions (Fig. 1). Its use as a potential MOF-ligand platform is very limited with practically the only demonstrated case being the series of molybdenum oxide bis(triazol-4-yl)-4,9-diamantane coordination polymers.<sup>30</sup> From a small group of hydrocarbon cages occasionally used as a ligand platform, diamantane is arguably one of the longest and bulkiest barrel-shaped representatives to date, and- surprisingly no crystal structures of diamantane-4,9-dicarboxylic acid or its derivatives, particularly interesting for narrow-pore MOF design, were reported. What seemed like a straightforward and an easy transfer of synthesis conditions from paradigmatic MOFs based on linear ligands, like benzene-1,4-dicarboxylate or biphenyl-4,4'-dicarboxylate, proved to be a challenge, however. Notably, our attempts to prepare a MOF-5 analogue based on diamantane-4,9-dicarboxylate yielded alternative microcrystalline phases. Eventually, the synthesis of a UiO-66 analogue, seemingly less susceptible to steric hindrances, was successful, albeit not without difficulties regarding the quality and yield.

Here we report the synthesis, structure, and gas adsorption properties of a new UiO-66 analogue (in the following HHUD-3)‡ based on diamantane-4,9-dicarboxylate. The synthesis was carried out in sealed culture tubes using *N,N*-dimethylformamide (DMF) as the solvent and formic acid as the modulator (see Table S1, ESI†).§ Successful crystallization of the product depended on the use of a sufficiently high concentration of the ligand (otherwise, formation of gels was typically observed). The relatively poor solubility of the ligand made the range of optimal concentration relatively narrow. High ligand excess (molar ratio M:L = 3:8) ensured products of high crystallinity. However, when near 1:1 stoichiometric metal:ligand ratios were precisely observed, the reproducibility was sufficient. The optimal metal:linker ratio was found to be 7:8, which led to a product with the highest surface area (see Tables S1 and S5,† sample 1 vs. 2).

The small scale of the synthesis was found to be important. Attempts to scale up reaction sizes by a factor of three already led to a strong decrease in the crystallinity of the resulting product (the dependence of product quality on the synthesis scale is rather typical; e.g. for UiO-66, a decrease of specific surface area by ~1/3 upon ~30 scale-up was documented).<sup>12</sup> In order to obtain the required amounts of the compound for further analyses, several small-sized batches of the same composition were run in parallel under identical conditions and the batches were combined.

The structure of the product, HHUD-3, obtained in the form of a microcrystalline powder with excellent crystallinity, was proven *via* Rietveld refinement of the PXRD data (Fig. 2 and S2;† the complete data set is presented in Table S2, ESI†).¶ An *fcu* structure model (*Fm* $\bar{3}$ *m*, ligand disorder *via* inversion center, Fig. S7†), isostructural to the standard UiO-66,<sup>16</sup> was used (no fine low-angle pattern features characteristic of the regular *reO* structure were observed;<sup>31</sup> no signs of the *hcp* phase were noted as well).<sup>32</sup> The refinement significantly improves, when defects are represented by partially occupied diamantane moieties (a low precision number of ~1.4 missing linkers per cluster was refined).§

Thermogravimetric analysis (TGA) of HHUD-3, performed on an activated sample (140 °C, 10<sup>-3</sup> Torr) also used for the gas adsorption measurements, shows only a minor weight loss below 200 °C (section S4, ESI†). The apparent decomposition starts slightly above 250 °C (Fig. S9, ESI†). From the TGA, 2.1+ missing-linker defects per Zr<sub>6</sub>-formula unit were calculated as a low estimate (see section S4, ESI†), which is slightly higher than the ~2.0 defects in the most defective HCl-modulated UiO-66,<sup>33</sup> let alone the non-modulated and formic acid modulated cases of the latter.<sup>34,35</sup> Two missing linker defects are close to a realistic maximum of defects, with three defects being a theoretical maximum compatible with a 3D structure. The defect-free UiO-66 is thermally stable up to 450 °C in oxygen,<sup>36</sup> while the HCl modulated, defect-rich UiO-66 starts to decompose at slightly above 200 °C.<sup>33</sup> The low decomposition temperature of HHUD-3 based on a stable ligand is considered an indirect indication of the large number of defects.

The theoretical surface area based on the structural data was determined both for the defect-free network and for a

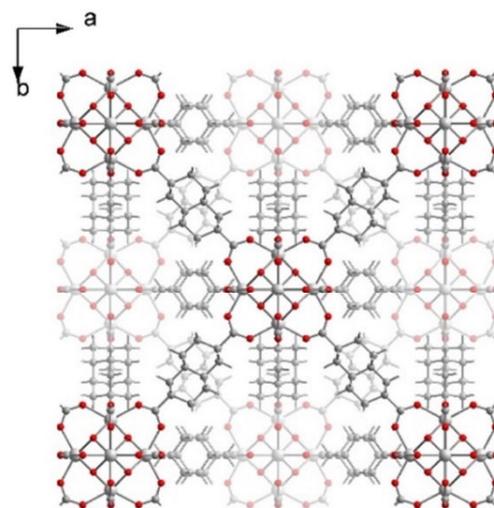


Fig. 2 The idealized non-disordered (*Fm* $\bar{3}$ ) presentation of the crystal structure of HHUD-3 (section S2, ESI†). Up to 4.4 out of 12 connections between the [Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>] secondary building units (SBUs) are represented by missing linker defects.

model with two ordered missing linker defects in a form of a model **bcu** net (see section S5, ESI†). The total surface area of the defect-free compound was calculated to be  $918 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , whereas the model with two defects would have  $1854 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $1.82 \text{ \AA}$  probe radius, equivalent to a  $\text{N}_2$  molecule with  $3.64 \text{ \AA}$  kinetic diameter). However, there is a stark difference between the accessible surface areas for the given probe size. For the model with two missing ligands per formula unit, the whole surface area is accessible, while for the defect-free model, there is no accessible surface area at all (the pores remain inaccessible for probe diameters larger than at least  $2.4 \text{ \AA}$ ).

The experimental determination of the porosity of HHUD-3 was performed by nitrogen (77 K) and argon (87 K) adsorption. The samples were activated to remove the solvents from the pores at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (it was proven that higher degassing temperatures did not influence significantly the measured surface areas; see Fig. S12, ESI†). The highest BET surface areas for HHUD-3 were found to be  $869 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  based on  $\text{N}_2$  sorption and  $811 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  based on Ar sorption (gas sorption data for all samples are summarised in Table S5, ESI†), with a micropore volume of  $0.244 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $0.211 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectively. Comparing these measured data with the theoretical calculations, the measured surface area of  $869 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  is approximately in the middle between the non-porous case of the idealized defect-free compounds and  $1854 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for the compound with a near-maximal amount of ordered defects. This could partially be explained by the existence of non-accessible pores in the structure due to the uneven distribution of the missing linkers (for comparison: the calculated surface area for a defect-free UiO-66 model is  $1145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vs.  $1105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  from experimental  $\text{N}_2$  adsorption-based BET values for the defect-free UiO-66, and  $\sim 1250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for a typical<sup>37</sup> non-modulated UiO-66 material with a relatively low amount of defects).

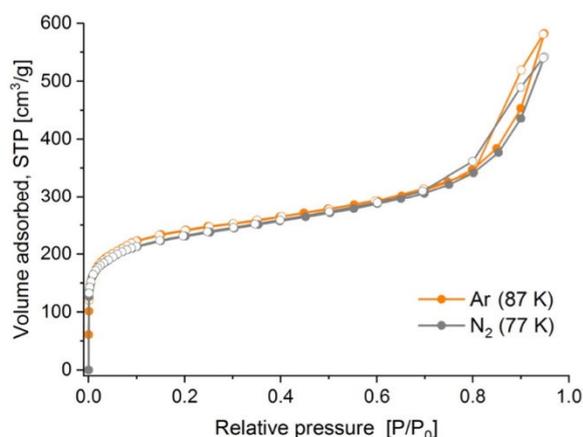


Fig. 3  $\text{N}_2$  and Ar adsorption isotherms for HHUD-3 (the adsorption branches are represented by filled symbols and the desorption branches by empty symbols).

Both the nitrogen and argon adsorption isotherms (Fig. 3) demonstrate a type I(b) behavior, indicating a generally microporous material with larger micropores (up to  $2.0 \text{ nm}$  pore diameter by definition) and possibly with an added share of small mesopores. The small hysteresis, close to an H3 type (narrow, uniform width; indicates broad pore size distribution), represents a textural effect of aggregated crystals.<sup>38</sup> The NLDFT pore size-distribution of HHUD-3 calculated from argon sorption shows the primary maxima of the pore size-distribution at  $8$  and  $13 \text{ \AA}$  (Fig. S13, ESI†); the secondary maxima, corresponding to mesopores with diameters of  $\sim 3.5, 5,$  and  $10 \text{ nm}$ , are generally small in comparison. However, a minor variation of the conditions led to a variant of HHUD-3 with a strongly increased amount of mesopores with  $3.5 \text{ nm}$  diameter (sample 3 in Fig. S13, ESI†). This might indicate the presence of missing cluster defects. The sample also features a much wider hysteresis, rather suggesting the presence of large ink-bottle pores with narrow entrances, and generally demonstrating the strong dependence of the material's quality on synthetic conditions.

The  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{H}_2$  low-pressure adsorption isotherms are given in Fig. 4 (see Table S5 for the summary, including the actual uptakes at  $0.96 \text{ bar}$ , ESI†). The extrapolated adsorption values at  $1 \text{ bar}$  of different gases for HHUD-3 vs. reported values for UiO-66 are  $1.90 \text{ mmol g}^{-1}$  vs.  $3.14 \text{ mmol g}^{-1}$  (ref. 40) for  $\text{CO}_2$  ( $273 \text{ K}$ );  $5.88 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $1.20 \text{ wt}\%$ ) vs.  $6.95 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $1.38 \text{ wt}\%$ )<sup>39</sup> for  $\text{H}_2$  ( $77 \text{ K}$ );  $1.01 \text{ mmol g}^{-1}$  vs.  $0.84 \text{ mmol g}^{-1}$  (ref. 40) for  $\text{CH}_4$  ( $273 \text{ K}$ ). It is worth nothing that the uptake at low pressures (*i.e.* far from complete pore filling) is generally proportional to the surface area for similar compounds (this statement for  $\text{H}_2$  is known as Chahine's rule<sup>41,42</sup>). As HHUD-3 has a lower surface area (by a factor of  $\sim 1.4$ ), the lower adsorption of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  is in accordance with the expectations (even if the difference in the case of the former is small). In contrast, the higher

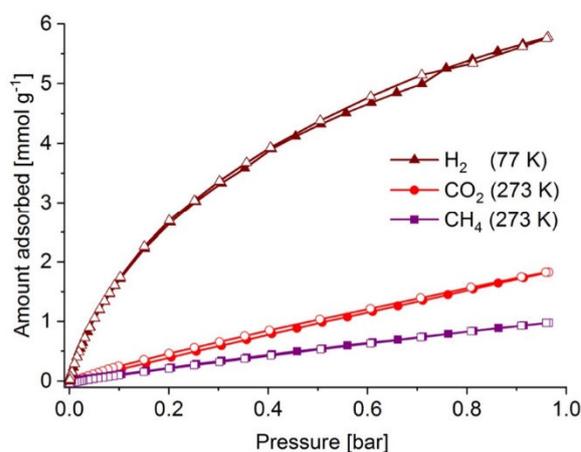


Fig. 4  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}_2$  sorption isotherms for HHUD-3 (the adsorption branches are represented by filled symbols and the desorption branches by empty symbols).

adsorption of CH<sub>4</sub> by HHUD-3 is unexpected. In HHUD-3, the average polarity of the surface is significantly lower compared to that of UiO-66 (the metal-oxide clusters are better shielded by the sterics of the ligand, and a part of the surface of the diamantane also exceeds the benzene surface due to the larger size of the former). Lower polarity should mean in general weaker interactions and less specific adsorbent-adsorbate interactions. While confirmed for CO<sub>2</sub>, the case of methane is different, with higher absolute amounts adsorbed. The plausible, yet somewhat speculative, explanation is that the suitably-shaped diamantane-lined pockets in HHUD-3 offer several CH $\cdots$ HC London dispersion<sup>43</sup> contacts for methane with a significant cumulative strength (a manifestation of the “like dissolve like” principle enhanced by good fitting of the molecular components). For example, the high vaporization enthalpies and melting points of polyhedranes (e.g. m.p. of ~450 °C for dodecahedrane) are attributed to the aggregate action of CH $\cdots$ HC contacts, named “sticky finger” interactions in this context.<sup>44</sup> Hence, HHUD-3 might interact even better with larger hydrocarbons and provide improved selectivity for different isomers.

In conclusion, an optimized synthesis of HHUD-3, a particular UiO-analogue based on a novel ligand with a barrel-shaped diamantane core, is reported together with structural characterization. Due to the shape of the ligand, the non-defective structure should apparently have been non-porous, however significant porosity was observed experimentally due to the high defect ratio. Optimal surface areas were reached in a relatively narrow range of synthetic conditions. Yet the porosity characteristics were exceedingly dependent on the experimental parameters, suggesting the importance of fine factors, which is in line with the expected strong dependence of the accessible surface area on defects. The clear relative preference towards adsorption of CH<sub>4</sub> vs. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> by HHUD-3 compared to UiO-66 together with a strong dependence of qualities on the defect rate makes HHUD-3 an excellent adsorbent candidate for separation of mixtures containing methane and/or other hydrocarbons.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

C. J. is indebted to the DFG for funding within the priority program SPP 1928 “COORNET” (grant Ja466/43-1).

## Notes and references

‡ HHUD stands for Heinrich-Heine-University Düsseldorf. HHUD-1 and HHUD-2 were reported without the “D” as HHU-1 and HHU-2 in ref. 19 and 45–48.

§ Synthesis of HHUD-3 (short description): a turbid solution prepared by mixing ZrCl<sub>4</sub>, diamantane-4,9-dicarboxylic acid, formic acid, and DMF (molar ratio 1:1.2:78:1533) was heated at 120 °C for 72 h in a hermetically sealed culture tube. The colourless microcrystalline product was isolated by centrifugation,

washed 2× with 5 mL DMF and 2× with 5 mL of EtOH, and dried at 80 °C for 48 h. Yield: 17.1 mg (66%).

¶ Selected crystal data for C<sub>75.8</sub>H<sub>82.1</sub>O<sub>32.0</sub>Zr<sub>6</sub> (refined as [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(O{H})<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4.56</sub>{H}COO)<sub>2.86</sub>], {H} not refined), FW = 2052.7, cubic, *Fm*3*m*, *a* = 23.49022(13) Å, *V* = 12961.68(12) Å<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1.1048, *Z* = 4, *R*<sub>p</sub> = 0.0315, *wR*<sub>p</sub> = 0.0450, *R*<sub>1</sub> = 0.0346, GoF = 5.9. CCDC 2102614 contains the supplementary crystallographic data for this paper.

- J. Zhou, H. Li, H. Zhang, H. Li, W. Shi and P. Cheng, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 7072–7077.
- F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tome, J. A. S. Cavaleiro and J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1088–1110.
- I. M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans and S. Kaskel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 13780–13783.
- A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284–1293.
- P. Kumar, A. Deep and K.-H. Kim, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2015, **73**, 39–53.
- T. C. Wang, F. P. Doty, A. I. Benin, J. D. Sugar, W. L. York, E. W. Reinheimer, V. Stavila and M. D. Allendorf, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 4647–4650.
- U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **469**, 214686.
- D. Van den Eynden, R. Pokratath and J. De Roo, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 10538–10572.
- J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850–13851.
- Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2327–2367.
- M. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, T. Gentle, K. Wang, D. Feng, Z. U. Wang and H.-C. Zhou, *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 834–837.
- H. Motegi, K. Yano, N. Setoyama, Y. Matsuoka, T. Ohmura and A. Usuki, *J. Porous Mater.*, 2017, **24**, 1327–1333.
- D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wie and H.-C. Zhou, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 10453–10456.
- S. J. Garibay and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7700–7702.
- M. Sarker, J. Y. Song and S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.*, 2018, **331**, 124–131.
- J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu and B. Mu, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 1347–1362.
- V. R. Bakuru, S. R. Churipard, S. P. Maradur and S. B. Kalidindi, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 843–847.
- S. Waitschat, D. Fröhlich and H. Reinsch, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 1062–1070.
- 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**, 10965–10973.
- J. Lippke, B. Brosent, T. von Zons, E. Virmani, S. Lilienthal, T. Preuße, M. Hülsmann, A. M. Schneider, S. Wuttke, P. Behrens and A. Godt, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 748–761.
- J. Perego, S. Bracco, M. Negroni, C. X. Bezuidenhout, G. Prando, P. Carretta, A. Comotti and P. Sozzani, *Nat. Chem.*, 2020, **12**, 845–851.

- 22 K. B. Idrees, Z. Chen, X. Zhang, M. R. Mian, R. J. Drout, T. Islamoglu and O. K. Farha, *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 3776–3782.
- 23 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**, 3828–3832.
- 24 L. K. Macreadie, R. Babarao, C. J. Setter, S. J. Lee, Omid T. Qazvini, A. J. Seeber, J. Tsanaktsidis, S. G. Telfer, S. R. Batten and M. R. Hill, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 6090–6098.
- 25 A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, P. A. Gunchenko, D. V. Gusev and P. R. Schreiner, *Chem. – Eur. J.*, 2005, **11**, 7091–7101.
- 26 H. Schwertfeger, A. A. Fokin and P. R. Schreiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 1022–1036.
- 27 (a) M. A. Gunawan, D. Poinot, B. Domenichini, P. R. Schreiner, A. A. Fokin and J. C. Hierso, in *Chemistry of organo-hybrids: synthesis and characterization of functional nano-objects*, ed. B. Charleux, C. Copéret and E. Lacôte, Wiley, Hoboken, 2015, p. 69; (b) M. A. Gunawan, J.-C. Hierso, D. Poinot, A. A. Fokin, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko and P. R. Schreiner, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 28–41.
- 28 Y. Zhou, A. D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng and L. Sun, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 6947–6961.
- 29 T. Muller and S. Bräse, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 6886–6907.
- 30 A. B. Lysenko, G. A. Senchyk, J. Lincke, D. Lässig, A. A. Fokin, E. D. Butova, P. R. Schreiner, H. Krautscheid and K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4223–4231.
- 31 M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert and A. L. Goodwin, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4176.
- 32 M. Ermer, J. Mehler, M. Kriesten, Y. S. Avadhut, P. S. Schulz and M. Hartmann, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 14426–14430.
- 33 M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9449–9451.
- 34 G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3749–3761.
- 35 O. V. Gutov, M. González Hevia, E. C. Escudero-Adán and A. Shafir, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 8396–8400.
- 36 G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 4068–4071.
- 37 Y. Huang, W. Qin, Z. Li and Y. Li, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 9283–9285.
- 38 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 39 L. Y. Molefe, N. M. Musyoka, J. Ren, H. W. Langmi, M. Mathe and P. G. Ndungu, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2021, **31**, 80–88.
- 40 D. H. Hong and M. P. Suh, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 426–434.
- 41 E. Poirier, R. Chahine and T. K. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26**, 831–835.
- 42 P. Bénard and R. Chahine, *Scr. Mater.*, 2007, **56**, 803–808.
- 43 J. P. Wagner and P. R. Schreiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 12274–12296.
- 44 D. Danovich, S. Shaik, F. Neese, J. Echeverría, G. Aullón and S. Alvarez, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 1977–1991.
- 45 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**, 14048–14053.
- 46 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, J. Liang and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15849–15855.
- 47 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Breitzke, L. Schmolke, C. Schlüsener, B. Moll, S. Millan, N. Tannert, I. El Aita, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 8629–8638.
- 48 T. J. Matemb Ma Ntep, V. K. Gramm, U. Ruschewitz and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 8900–8933.

## Electronic Supplementary Information, ESI

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

Vasily Gvilava,<sup>a</sup> Maximilian Vieten,<sup>a</sup> Robert Oestreich,<sup>a</sup> Dennis Woschko,<sup>a</sup> Moritz Steinert,<sup>a</sup> Ishtvan Boldog,<sup>\*a</sup> Roman Bulánek,<sup>b</sup> Natalie A. Fokina,<sup>c</sup> Peter R. Schreiner<sup>c</sup> and Christoph Janiak<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: [janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de)*

<sup>b</sup> *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

<sup>c</sup> *Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 17-19, 35392 Gießen, and Center for Materials Research (ZfM), Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany*

E-mails: [vasily.gvilava@hhu.de](mailto:vasily.gvilava@hhu.de), [mavie107@uni-duesseldorf.de](mailto:mavie107@uni-duesseldorf.de), [Robert.Oestreich@hhu.de](mailto:Robert.Oestreich@hhu.de), [dennis.woschko@hhu.de](mailto:dennis.woschko@hhu.de), [Moritz.Steinert@gmx.de](mailto:Moritz.Steinert@gmx.de), [boldogi@hhu.de](mailto:boldogi@hhu.de), [Roman.Bulaneck@upce.cz](mailto:Roman.Bulaneck@upce.cz), [nfokina@gmx.de](mailto:nfokina@gmx.de), [prs@uni-giessen.de](mailto:prs@uni-giessen.de), [janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de)

## Contents

S1	Synthesis .....	2
S2	Structural analysis of HHUD-3: Rietveld refinement of PXRD data .....	3
S3	Infrared spectroscopy .....	8
S4	Thermogravimetric analysis, TGA .....	8
S5	Calculated surface areas and void volumes .....	11
S6	Gas adsorption studies .....	12

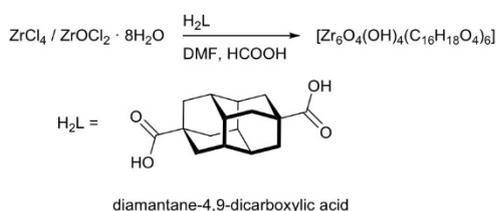
## S1 Synthesis

**Materials.** ZrCl<sub>4</sub> (97+%, Acros Organics), ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (99%, Sigma-Aldrich), diamantane-4,9-dicarboxylic acid (H<sub>2</sub>L) (TransMIT chemicals), N,N-dimethylformamide (DMF; 99.8%, Honeywell), formic acid (99%, Sigma-Aldrich), deionized water.

### General method of synthesis:

The synthetic optimization studies of HHUD-3 involved the use of both ZrCl<sub>4</sub> and ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (the respective optimized samples are given as **2.1** and **2.2**, respectively). It was shown that at least near the optimal conditions the crystallinity as witnessed by the PXRD patterns, and gas sorption data are very close, demonstrating an only minor influence of the metal source.

ZrCl<sub>4</sub> or ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O and diamantane-4,9-dicarboxylic acid were suspended in DMF. Formic acid was added as modulator (see Table S1 for details). The mixture was homogenized by thorough shaking (no clear solution formed under room temperature, just under heating). The turbid suspension was hermetically sealed in a threaded culture tube with a PTFE-lined screw cap. The sealed tube was heated at 120 °C for 72 h with 2 h of heating and cooling ramps, respectively. After cooling, the product was separated by centrifugation and washed two times with DMF and two times with ethanol. It was dried in air for 48 h and subsequently at 80 °C for another 24 h. In order to prepare larger amount of the product, parallel syntheses were used.



**Synthesis of 1** (Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>): 16 mg (0.07 mmol) of ZrCl<sub>4</sub> and 21 mg (0.08 mmol) of diamantane-4,9-dicarboxylic acid suspended in 8 mL of DMF with 0.2 mL of formic acid being added afterwards. The mixture was homogenized and sealed in a 10 mL culture tube and heated at 120 °C for 72 h with 2 h of heating and cooling ramps respectively. The formed white precipitate was separated by centrifugation and washed two times with 5 mL of DMF and two times with 5 mL of ethanol. It was dried in air for 48 h and subsequently at 80 °C for another 24 h. Yield: 17 mg (~66%)<sup>A</sup>.

**Synthesis of 2.1 / 2.2** (Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>): 7 mg (0.03 mmol) of ZrCl<sub>4</sub> (**2.1**) or 10mg (0.03 mmol) of ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (**2.2**) and 22 mg (0.08 mmol) of diamantane-4,9-dicarboxylic acid were suspended in 8 mL of DMF, followed by the addition of 0.2 mL of formic acid. The mixture was homogenized and sealed in a culture tube (diameter of ~14 mm), were used. An attempted scale-up using tubes with larger volume led to a decrease in the number of successful syntheses. The sealed tubes were heated at 120 °C for 72 h with 2 h of heating and cooling ramps respectively. The formed white precipitate was separated by centrifugation and washed two times with 5 mL of DMF and two times with 5 mL of ethanol. It was dried in air for 48 h and subsequently at 80 °C for another 24 h. Yield: 8 mg (~63%)<sup>A</sup> (**2.1**) / 9 mg (~70%)<sup>A</sup> (**2.2**)

**Synthesis of 3** (Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>): 10mg (0.03 mmol) of ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O and 11 mg (0.04 mmol) of diamantane-4,9-dicarboxylic acid were suspended in 2 mL of DMF and 0.05 mL of formic acid was added to the suspension. The mixture was homogenized and sealed in a culture tube (tube diameter ~14 mm) and heated at 120 °C for 72 h with 2 h of heating and cooling ramps respectively. The formed gel-like precipitate was separated by centrifugation and washed two times with 5 mL of DMF and two times with 5 mL of ethanol. It was dried in air for 48 h and subsequently at 80 °C for another 24 h to yield 7 mg (~60%)<sup>A</sup> of a white powder.

**Table S1** Reaction parameters for the synthesis of HHUD-3

Sample	{Zr} source	Amount of {Zr} <sup>a</sup> [mg] / [mmol]	Amount of H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> [mg] / [mmol]	DMF [mL]	HCOOH [mL]
<b>1</b>	ZrCl <sub>4</sub>	16 / 0.07	22 / 0.08	8	0.2
<b>2.1</b>	ZrCl <sub>4</sub>	8 / 0.03	22 / 0.08	8	0.2
<b>2.2</b>	ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	10 / 0.03	22 / 0.08	8	0.2
<b>3</b>	ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	10 / 0.03	11 / 0.04	2	0.2

<sup>a</sup> {Zr} is the used zirconium salt, H<sub>2</sub>L is diamantane-4,9-dicarboxylic acid

<sup>A</sup> Percentage yield refers to the ideal formula and molecular weight of the non-defective compound without guest molecules.

## S2 Structural analysis of HHUD-3: Rietveld refinement of PXRD data

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured for sample **1** of HHUD-3 over the  $2\theta$  range of  $2\text{--}100^\circ$  using a Rigaku MiniFlex600 diffractometer (600 W, 40 kV, 15 mA source) in reflective mode, equipped with a Bragg-Brentano goniometer, graphite monochromator and HyPix-400 MF 2D hybrid pixel array detector (HPAD). The measurement was performed at room temperature with  $0.01^\circ$  steps using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$ ).

### Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns

The PXRD pattern of **1** (Fig. S1) bears evident similarity to the simulated patterns for the **fcu** structures of UiO-66 and UiO-67. The observed peak shifts suggest that the cell parameters for **1** are between the ones for UiO-66 and UiO-67, in accordance with the relative length of the ligands (1,4-benzenedicarboxylate < diamantane-4,9-dicarboxylate < 4,4'-biphenyldicarboxylate). The comparison of the PXRD patterns for the different HHUD-3 samples shows a good peak-position matching, however **3** features peaks with broader reflections, which is regarded as a consequence of lower crystallinity and smaller particle sizes.

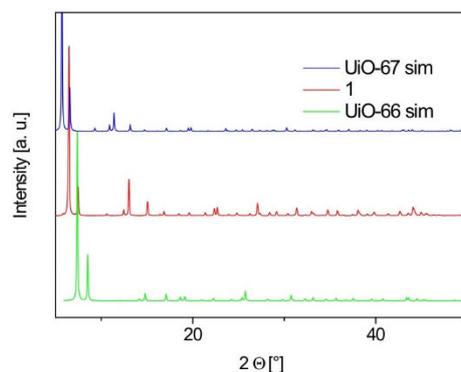


Fig. S1 Powder X-ray diffractogram of HHUD-3 sample **1** in comparison to simulated X-ray diffractograms of UiO-66<sup>1</sup> and UiO-67.<sup>2</sup>

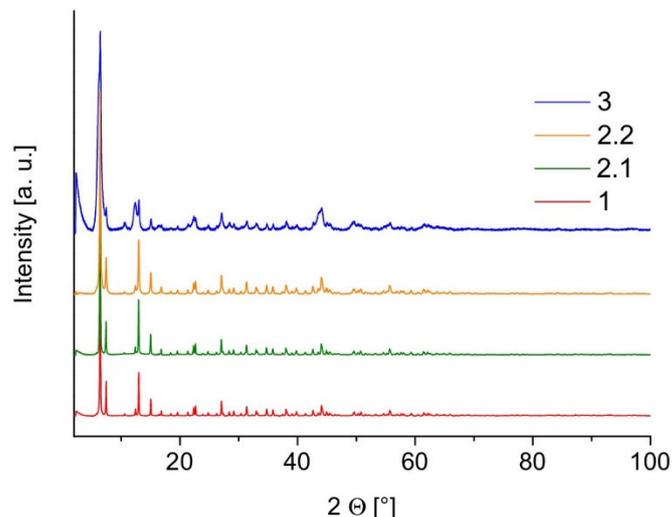
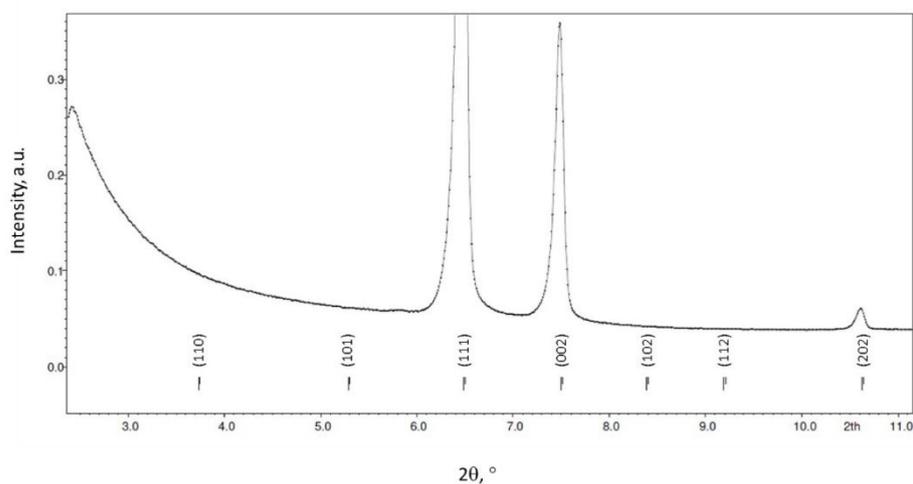


Fig. S2 Powder X-ray diffractograms of samples **1**, **2.1**, **2.2** and **3** of the HHUD-3 material, synthesized under different conditions.

### Rietveld refinement

The sample was partially degassed ( $120^\circ\text{C}$ ,  $10^{-2}$  Torr); the procedure leaves a significant amount of the solvent in the pores, but the sample retained a high level of crystallinity. The measurement was performed using a Rigaku Miniflex PXRD diffractometer using monochromated Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$ ) on a flat sample using a low-background silicon sample-holder with an indent. The sample was thoroughly homogenized, but no special grounding or sieving were used. The measurement was performed in air; a repeated measurement confirmed the stability of the sample at least during the time of the measurement ( $\sim 11$  h).

The indexing performed by GSAS-II suite<sup>3</sup> listed both  $Pm\bar{3}m$  and  $Fm\bar{3}m$  as space groups. The primitive centering could indicate the presence of a superlattice with correlated missing cluster defects or an admixture of a pure phase corresponding to **reo** topology.<sup>4</sup> However, the  $h+k, k+l$  or  $h+l = 2n+1$ , which are systematically absent for the F-centering are non-discernible, (Fig. S3). The weak low-angle peaks characteristic for the **reo** structure of UiO-66,<sup>4</sup> which should be observed for  $2\theta < 6^\circ$ , are absent (that does not mean that the missing cluster defects are missing, but that they are not regular enough to give a clear contribution to the PXRD pattern). The refinement was performed in the  $Fm\bar{3}m$  space group.



**Fig. S3** Expansion of the low angle region of the PXRD pattern for **1**. The intensities of the  $h+k, k+l$  or  $h+l = 2n+1$  reflections, which are systematically absent for the F-centering, are not discernible.

The initial idealized structural model of a UiO-66 type compound was constructed geometrically, using standard interatomic bond lengths and angles. The  $Fm\bar{3}m$  symmetry demands an  $m.m\bar{m}$  site symmetry and the diamantane moiety ( $D_{3d}$ ) was modelled as disordered over two positions, related through an inversion center ( $D_{6h}$  symmetry compatible with the site symmetry).

The Rietveld refinement was performed using the Jana 2006 software, v20151025<sup>5</sup> (see Table S2 for summary).

The next general parameters were refined freely: the background (36 Legendre polynomials), the unit cell edge length, peak shape (Pseudo-Voigt, four parameters), peak asymmetry correction by divergence (HpS/L), focusing correction for Bragg-Brentano geometry, and the sample level shift parameter (one parameter for each case, if not indicated otherwise).

The coordinates of the Zr, O atoms and carbon atoms belonging to the non-disordered part of the ligand were refined freely. The site sharing of the  $\mu_3$ -O/OH ligands was resolved explicitly. The disordered part of the diamantanedicarboxylate ligand was readjusted geometrically after initial convergence and was kept fixed. The occupancy factor of the diamantane moiety was refined (it was assumed that the positions representing the missing ligands are completed by carboxylate ligands, which is exact for the missing ligand defects), which ostensibly improved the fit ( $\sim 1\%$   $R_p$ ); a site-occupancy factor, SOF of 0.74 was found, which corresponds to  $0.76 \times 6 = \sim 4.6$  of the diamantanedicarboxylate linkers, with the rest belonging to formate ligands (two terminal formate ligands replace one bridging dicarboxylate linker). Accordingly, the formula  $[Zr_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{18}O_4)_{4.6}(HCOO)_{2.8}]$  was ascribed, based solely on the PXRD refinement (the number of defects, determined *via* that approach, is highly imprecise. It is the more so because the guest molecules were also modeled and their refinement is to some extent correlated with the refinement of the number of defects). The guest molecules were modeled by oxygen atoms, which were refined freely regarding both coordinates and occupancies. The final cycles of refinement were performed with fixed occupancies of the guest molecules to improve convergence at low parameter-shift values.

The thermal displacement parameters were refined separately for the Zr1 atom in an anisotropic model (two independent parameters, accounting for the site symmetry) and for all other atoms in an isotropic model, keeping the values for the latter equal. In all cases an isotropic approximation was used except for Zr1.

**Table S2** Rietveld structure refinement data for  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4)_{4.6}(\text{HCOO})_{2.8}]$ , **1**.

<b>1</b>	
Empirical formula	$\text{C}_{75.8}\text{H}_{82.1}\text{O}_{32.0}\text{Zr}_6 [\text{O}_{6.3}]^{\text{a)}$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	2052.7
$T / \text{K}$	295
Diffractometer	Rigaku MiniFlex <sup>b)</sup>
Wavelength / $\text{\AA}$ <sup>b)</sup>	1.54051, 1.54433 (Cu $K\alpha_1$ , $K\alpha_2$ ) <sup>c)</sup>
Crystal system	Cubic
Space group	$Fm\bar{3}m$
$a / \text{\AA}$	23.49022(13)
$V / \text{\AA}^3$	12961.68(12)
$Z$	4
Calc. density / $\text{g cm}^{-3}$	1.1048 [1.0529, no guests]
$\mu / \text{mm}^{-1}$	4.331
$F(000)$	4339
$\theta$ range (refinement) / $^\circ$	5.00 to 99.99 $^\circ$
$\theta$ step / $^\circ$	0.01
Parameters / restraints/ constraints	59 / 1 / 52
$R_p$ , $wR_p$	0.0315, 0.0450
$R[ F  > 2\sigma( F )]$ , $wR^{\text{d)}$	0.0346, 0.0508
$R$ , $wR$ (all data) <sup>d)</sup>	0.0346, 0.0508
Largest diff. peak and hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.30, -0.26
Goodness of fit, $\chi^2$ <sup>e)</sup>	5.90

<sup>a)</sup> The ascribed molecular formula corresponds to  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4)_{4.56}(\text{HCOO})_{2.86}]$ , where the 4 H atoms of  $\mu_3$ -OH and the H atoms of the formate ligands were not refined, hence for the calculation of the empirical formula and the molar mass  $M_r$ , the formula is  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{O})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4)_{4.56}(\text{COO})_{2.86}]$ . The 6.3 O atoms given in brackets separately correspond to the modeled guest molecules and are not included in the molar mass  $M_r$ . Further, the formula assumes a missing linker defect model (an approximation in this case). The general formula with formate as a modulator, which substitutes a part of the bifunctional ligand is  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4)_x(\text{HCOO})_y]$ , where  $0.5x + y = 6$  and  $x \leq 4$ . The value  $x = 0$  corresponds to a defect-free UiO-66 analogue,  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{L}_6]$ . The value  $x = 4$  is the maximal reasonable number of defects. The value of  $x$  was refined freely.

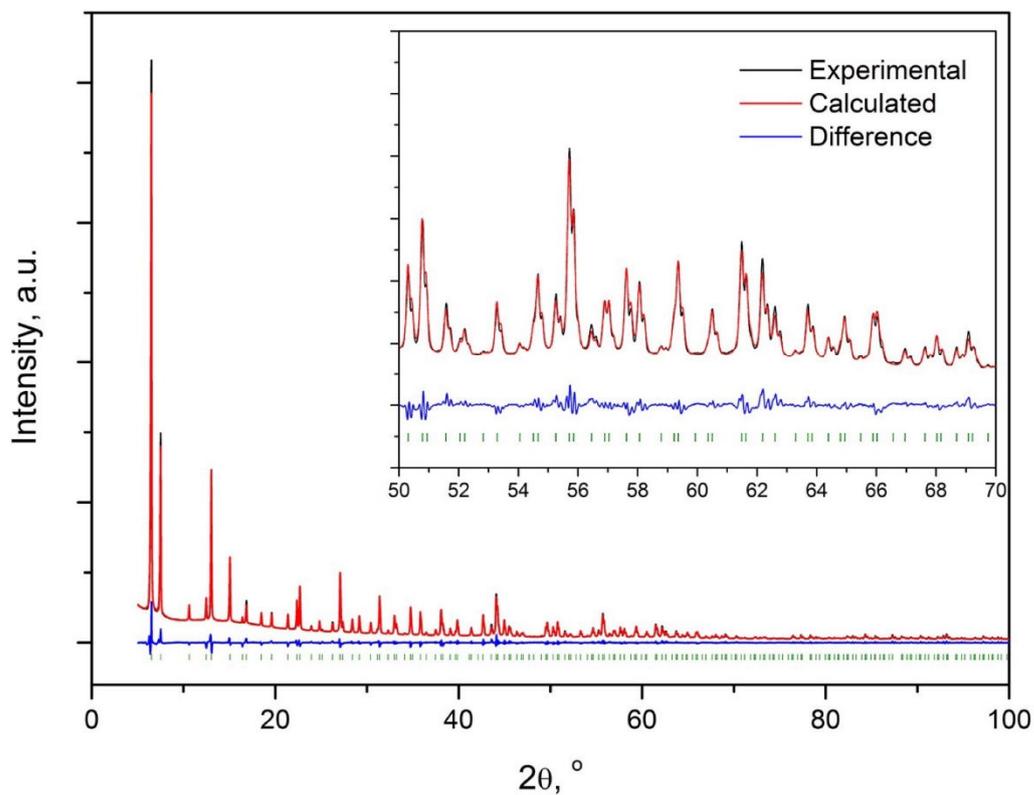
<sup>b)</sup> 600 W X-ray tube, 'D/teX Ultra' solid-state (silicon) strip detector, Benchtop Bragg-Brentano geometry.

<sup>c)</sup> The ratio was not refined or established independently, but taken as  $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1) = 0.497$

<sup>d)</sup> Based on extracted structure factors (synonyms:  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_f$ ).

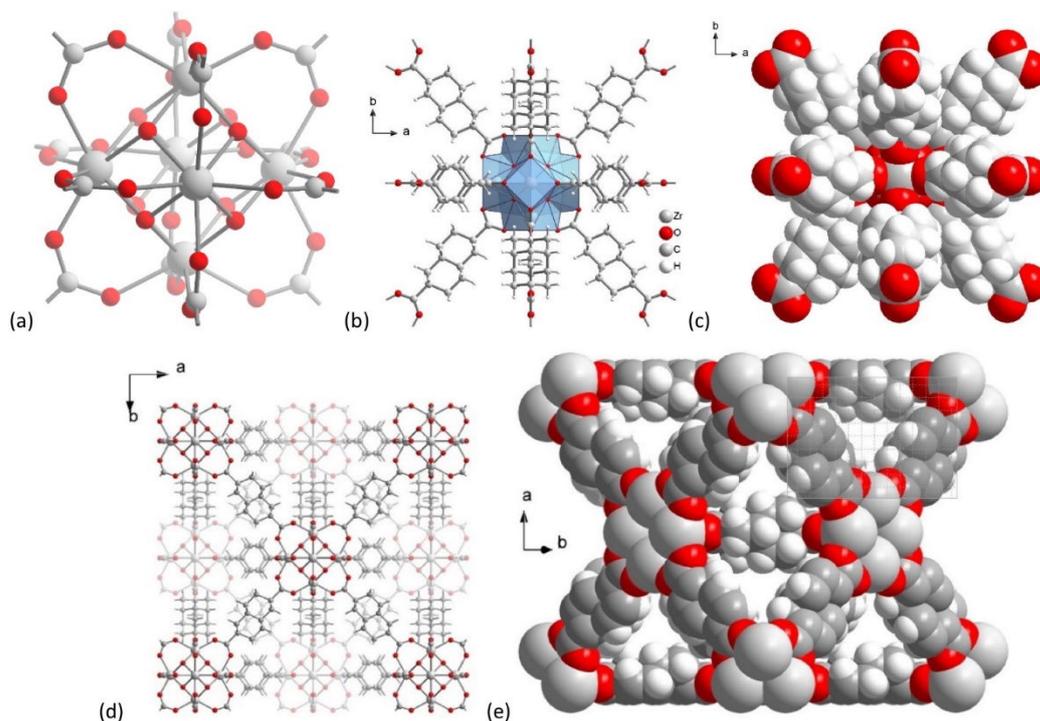
$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2}{n - p}$$

<sup>e)</sup> The goodness of fit or  $\chi^2$  in PXRD refinement is  $\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2}{n - p}$ , where  $n$  is the total number of measured data points;  $p$  is the number of free least squares parameters;  $Y_i^{\text{obs}}$  is the observed intensity of the  $i$ -th data point;  $Y_i^{\text{calc}}$  is the calculated intensity of the  $i$ -th data point;  $w_i$  is the weight of the  $i$ -th data point, which is usually taken as  $w_i = 1/\sigma^2 = 1/Y_i^{\text{obs}}$ .<sup>6</sup>



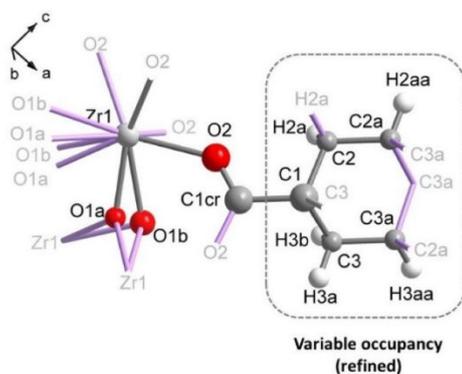
**Fig. S4** The Rietveld profile fitting for **1** (the green bars represent the calculated positions for the peak positions).

The Rietveld refinement concludes with a reasonably good R value of  $R = 0.0315$ , however with a relatively high goodness of fit,  $\text{GoF} = 5.9$ . The latter is in a significant part due to the non-corrected instrumental factor: the asymmetry of the first two peaks were not possible to fit precisely by standard procedures (a manual adjustment of the background was not used as the procedure could be viewed as a dubious practice in this case).

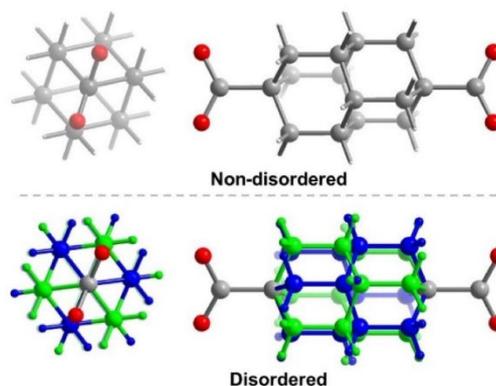


**Fig. S5** a-c) Different views on the  $\{Zr_6\}$  cluster; note the very small exposed surface of the inorganic cluster-core on the last image; d) the framework structure of **1**; e) a representative fragment demonstrating the size of the pore entrances (an Angström-net overlay is shown in the top right corner).

The structural fragments are shown in lowered  $Fm\bar{3}$  symmetry, without disorder. The positions of the oxygen atoms of the  $\mu_3$ -OH/O groups are represented by one merged atom for simplicity.



**Fig. S6** The asymmetric unit of **1**, with the bonds to the symmetry equivalents shown in light-violet (the atomic radii correspond to thermal displacements set at 50% probability). The positions of the O atoms belonging to the site-sharing  $\mu_3$ -O/OH ligands were refined separately (on other images their merged position is shown for simplicity)



**Fig. S7** The non-disordered adamantane-4,9-dicarboxylate vs the disordered linker in the structure of **1**. The two-positional disorder relates the components through a center of inversion. The adamantane moiety has  $D_{3d}$  symmetry, while the disordered moiety has  $D_{6h}$  symmetry. The second case is compatible with the  $m.mm$  site symmetry of the respective 'ligand'-site in the UiO-66 type structure with the highest  $Fm\bar{3}m$  symmetry

### S3 Infrared spectroscopy

The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were collected with a Bruker Tensor 37 instrument on samples dispersed in KBr pellets in the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. S8). In the region between 3700 and 3200  $\text{cm}^{-1}$  the broad absorption band is related to the stretching vibration of O-H bond of adsorbed water within the framework.<sup>7</sup> The band at 2874  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the C-H stretching vibration of the diamantane core of the ligand. The bands at 1570 and 1432  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the carboxylate group: the band at 1570  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to asymmetric stretching and 1432  $\text{cm}^{-1}$  to symmetric stretching. The band at 672  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the stretching of O-Zr-O bonds.<sup>8</sup> The band at 455  $\text{cm}^{-1}$  is related to the in-plane and out-of-plane bending vibration of the carboxylate group.

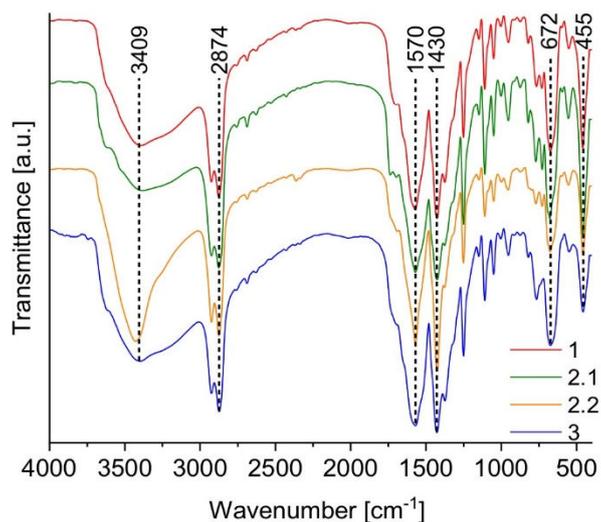


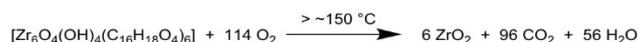
Fig. S8 Fourier transform infrared spectra (FT-IR) of the HHUD-3 samples 1, 2.1, 2.2 and 3.

### S4 Thermogravimetric analysis, TGA

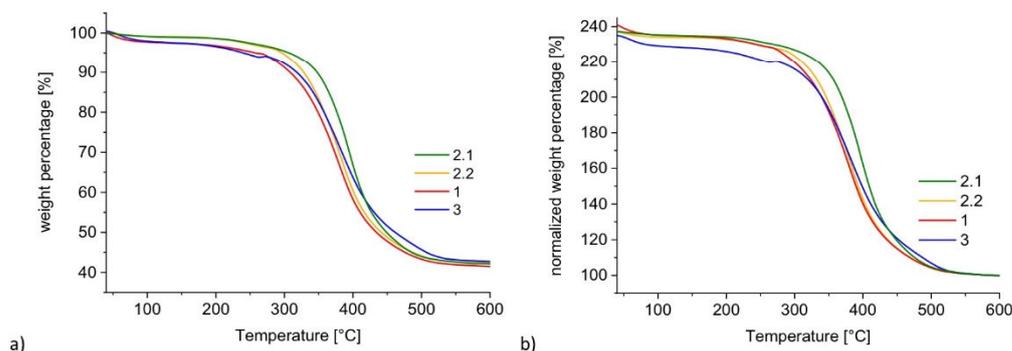
The thermogravimetric analysis was carried out on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus instrument (heating rate of 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) using an aluminium oxide sample holder under synthetic air atmosphere (80%  $\text{N}_2$  / 20%  $\text{O}_2$ ) with a gas stream of 10  $\text{mL min}^{-1}$ . Prior to TGA, the samples were dried under reduced pressure at 140  $^{\circ}\text{C}$  (413 K), assuming an analogue with other Zr-MOFs, particularly UiO-66, where the desorption of physisorbed water molecules from the pores of the compound typically occurs at temperatures below 150 $^{\circ}\text{C}$ .<sup>9,10</sup>

The obtained TGA curves (Fig. S9) show the thermal decomposition of the investigated compounds. The TGA curves in Fig. S9a are normalized to 100% of the initial relative weight of the samples, while in Fig. S9b the same curves are normalized to 100% final weight of the residue after the oxidative decomposition. The TGA curves show no or only a slight mass loss in the temperature range up to 150  $^{\circ}\text{C}$ , due to the sample preparation, which removes the major part of the guest molecules. The next step of weight-loss, starting at 200  $^{\circ}\text{C}$ , can be, at least partially, related to the dehydroxylation of the zirconium hydroxido-oxido-clusters  $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$  to give  $\{\text{Zr}_6\text{O}_6\}$ .<sup>9,10</sup> The latter process continues for UiO-66 and UiO-67 to about 350  $^{\circ}\text{C}$ . A minor amount of solvents trapped during the synthesis in isolated solvent-inaccessible pockets (associated with defect-free parts of the structure), could also be released at temperatures beyond 200  $^{\circ}\text{C}$ . The steep weight-loss above 250  $^{\circ}\text{C}$  can only be associated to the oxidative decomposition of the structure, eventually leaving  $\text{ZrO}_2$  as the only residue. Thus, the decomposition in HHUD-3 above 250  $^{\circ}\text{C}$  overlaps with the dehydroxylation in the TGA plot, in the range of 150-250  $^{\circ}\text{C}$ . In any case the impact of the weight loss due to dehydroxylation is small (< 1.5% for two  $\text{H}_2\text{O}$  molecules) in order to substantially affecting the precision of the defect determination.

The calculation of the number of missing-linker defects based on the actual MOF formula was performed without accounting for the dehydroxylation process, which overlaps with decomposition. Accordingly the relative experimental “plateau” weight,  $W_{\text{exp. Plat.}}$ , referring to the degassed, but not dehydroxylated material, is taken at 150  $^{\circ}\text{C}$  (the majority of the DMF guest molecules is removed during the sample preparation, which is also corroborated by the nearly unchanged surface areas registered for degassing at higher temperatures; see Section S6, p. 12 ).



The calculation of the number of defects was done similarly to the calculation by Shearer *et al.*, albeit using a reference point taken at lower temperature, corresponding to the non-dehydroxylated formula.<sup>11</sup> It is assumed that a complete decomposition of the samples occurs, with ZrO<sub>2</sub> remaining as the only residue. The approach, used because the weight associated with the dehydroxylated compound cannot be determined, is an approximation, which gives a low estimate for the number of defects (it does not account for the presence of terminal ligands which substitute the linkers, either formates or OH/OH<sub>2</sub>, as well as for the minor amounts of residual solvent molecules trapped in the non-accessible pores. Accounting for the linker-substituting ligands gives even higher amount of defects, which might suggest the presence of unaccounted Zr-rich species. Due to the limited knowledge regarding the types of actual defects and additional species present, we report a formal lower estimate, using a methodology standard for UiO-66. In any case, the problematics of defects in UiO-66 analogues based on bulky ligands is a topic deserving dedicated attention).



**Fig. S9** TGA curves of HHUD-3 samples **1**, **2.1**, **2.2** and **3**, normalized such that the initial weight is 100% (a) and the final weight is 100% (b).

The calculation of the missing linker defects was carried out as follows:

**Determination of the theoretical TGA plateau**

The theoretical TGA plateau  $W_{theo. Plat.}$  can be calculated according to the reaction equation from above.

$$W_{theo. Plat.} = \frac{M_{MOF\ theo.}}{M_{6xZrO_2}} \cdot W_{fin.} \quad (1)$$

$W_{theo. Plat.}$ : weight percent theoretical TGA plateau

$M_{MOF\ theo.}$ : molar weight of the defect-free MOF composition, here  $[Zr_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{18}O_4)_6]$  (no dehydroxylation)

$M_{6xZrO_2}$ : six times the molar weight of ZrO<sub>2</sub> (739.34 g/mol)

$W_{fin.}$ : Final weight percent after TGA normalization (100%)

$$M_{MOF\ theo.}([Zr_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{18}O_4)_6]) = 2325\ g/mol$$

**This results in the following values for the calculation of the theoretical TGA plateau**

$$W_{theo. Plat.}([Zr_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{18}O_4)_6]) = 314.5\%$$

**The average percentage weight contribution per linker  $W_{t. pL_{theo.}}$  to the weight percent theoretical TGA plateau,  $W_{theo. Plat.}$**

$$W_{t. pL_{theo.}} = \frac{W_{theo. Plat.} - W_{fin.} + Corr. factor}{NL_{ideal}} \quad (2)$$

$NL_{ideal}$ : ideal number of Linker per SBU: 6

Since 6 times the molar weight of  $ZrO_2$  is not equal to the molar weight of  $Zr_6O_4(OH)_4$ , a correction factor *Corr. factor* was used to calculate  $Wt. pL_{theo.}$

$$Corr. factor = \frac{M_{6xZrO_2} - M_{Zr_6O_4(OH)_4}}{M_{6xZrO_2}} \cdot 100\% = 8.1\% \quad (3)$$

$$Wt. pL_{theo.} ([Zr_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{18}O_4)_6]) = 37.1\%$$

**The number of linkers per  $Zr_6$ -formula unit and the number of defects per  $Zr_6$ -formula unit ( $[Zr_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{18}O_4)_6]$ ).**

The experimentally determined number of linkers per  $Zr_6$ -formula unit can be determined using the following formula.

$W_{exp. Plat.}$ : experimental TGA plateau. The value of the experimental TGA plateau before the decomposition of the compound was determined from the TGA plots of the respective samples in the Fig. S9b at the temperature value of 150 °C.

$$NL = 6 - X = \frac{W_{exp. Plat.} - W_{fin.} + Corr. factor}{Wt. pL_{theo.}} \quad (4)$$

$X$  is the number of defects, i.e. missing linkers per  $Zr_6$ -formula unit and can be determined by rearranging the formula (3).

$$X = 6 - NL = 6 - \left( \frac{W_{exp. Plat.} - W_{fin.} + Corr. factor}{Wt. pL_{theo.}} \right) \quad (5)$$

The calculated data of the samples are put into the formula (4).

$$X = 6 - NL = 6 - \left( \frac{W_{exp. Plat.} - 100\% + 8.1\%}{35.8\%} \right) \quad (6)$$

The following Table S3 shows the determined values of the  $W_{exp. Plat.}$  and the calculated number of defects per  $Zr_6$ -formula unit  $X$  by using the formula (6).

**Table S3** Calculated number of defects per  $Zr_6$  formula unit in HHUD-3

Sample	$W_{exp. Plat.}$ [%]	Number of missing ligand defects per $Zr_6$ formula unit $X$
1	235	2.14
2.1	235	2.14
2.2	234	2.17
3	228	2.33

The found number of defects (more specifically the number of missing linkers) in the  $Zr_6$ -formula unit of the respective samples were always slightly more than 2, which is considered to be the reasonable maximum of defects, which still ensures enough mechanical stability. This result might be related to the sterics of the ligand and also due to relatively low temperature (120 °C) using formic acid as a modulator (typically, the number of defects decreases with temperature, and the defect free UiO-66 could only be synthesized at high temperatures, whereas syntheses at low temperatures with acids as modulators lead to more defects).<sup>12</sup> The rather high number of missing linker defects in the HHUD-3 samples, relative to other UiO compounds, is reflected in the lower thermal stability of HHUD-3 compared to other UiO compounds (with the partial exception of the highly defected case of HCl-modulated structure).

The sample **3** has an appreciable larger number of defects,  $\sim 2.3$ , compared to other samples with  $\sim 2.15$  defects. This result is also consistent with the PXRD data of sample **3**, as it shows lower crystallinity or larger strain, which can be partially attributed to the increased number of defects.

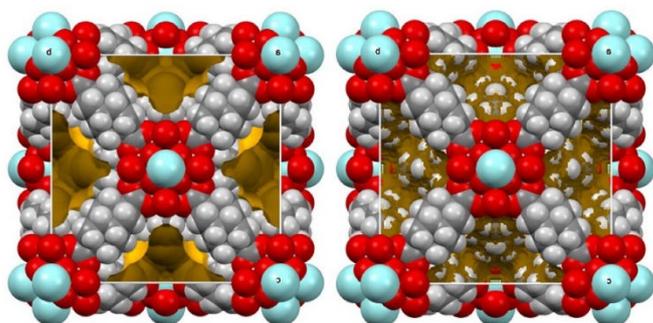
## S5 Calculated surface areas and void volumes

**Table S4** Calculated surface areas and void volumes of HHUD-3 **1**:  $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{O})_4\text{L}_6$ , non-defected; **1-4FA**:  $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{O})_4\text{L}_4(\text{HCOO})_4$ , four regularized missing-linker defect model (**bcu** topology), with the missing linkers positions occupied by formates.

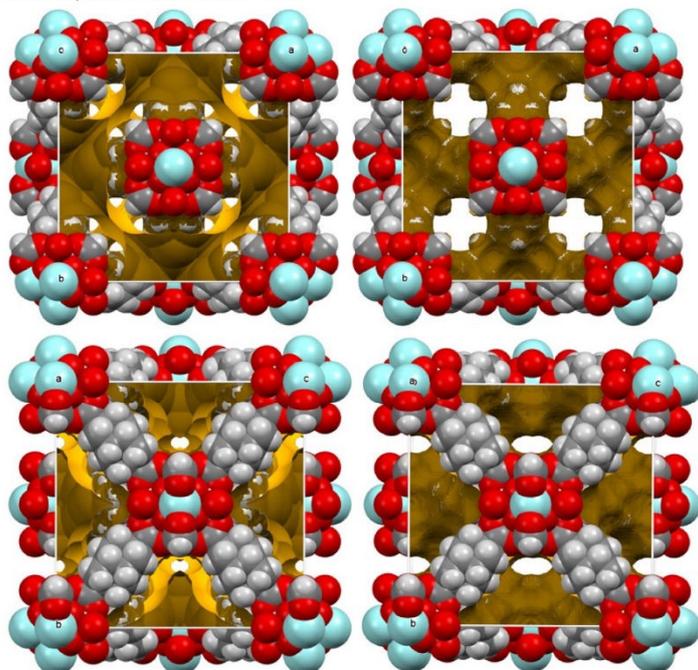
	a) NonorthoSA		Zeo++		Mercury	
	1	1-4FA	1	1-4FA	1	1-4FA
Total surf. Area [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	787	1693	918	1854		
Accessible surf. area [max. pocket surf area], [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]			0	1854		
Pore volume, [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]			0.082	0.169	0.074 [0.384] <sup>b)</sup>	0.155 [0.530] <sup>b)</sup>

a) Software used: NonorthoSA<sup>13</sup> Zeo++<sup>14</sup> and by Mercury<sup>15</sup>

b) Pore volume fractions calculated with 'solvent accessible-' and ['contact surface'] parameters as defined in Mercury<sup>15</sup> (probe radius: 1.82 Å, grid 0.1 Å). The 'solvent accessible' parameter in this case does not distinguish between accessible and pocket pores, but it correctly describes the volume, which can be occupied by the centre of a probe of a given radius. The contact surface parameter, which stipulates a calculation of a probe-rolling surface, see, e.g.<sup>16</sup>, gives rather the profile of the pore surface and overestimates the porosity as does not check for overlap with neighbouring surfaces (the value is given to reflect the intricate narrow-pore system with a developed surface-area, which becomes gradually accessible upon decrease of the probe size).



**Fig. S10.** Pore profiles (solvent accessible surface area on the left and contact surface area on the right) for **1** as computed by the Voids procedure in Mercury.<sup>15</sup> All pores are represented by pockets, non-accessible by solvent molecules of the size of, at least equal or above, water with a size of  $\sim 2.4$  Å



**Fig. S11.** Pore profiles (solvent accessible surface area on the left and contact surface area on the right) for the **1-4FA** model with four regularized defects represented by formates (**bcu** topology) as computed by the Voids procedure in Mercury.<sup>15</sup>

## S6 Gas adsorption studies

All used gases were of ultrapure purity grades (>99.999%). Before each experiment the samples were activated via heating at 413 K for 16 h under reduced pressure <math>10^{-3}</math> mbar. (Since the TGA measurements of the activated samples, which were prior washed with ethanol, showed no evidence of significant amounts of DMF in the samples, the activation temperature of 413 K was kept, as higher temperatures could have a negative influence on the crystallinity of frameworks with a high number of defects.)

The  $N_2$  adsorption isotherms were measured using the Quantachrome Autosorb IQ MP and a Quantachrome Autosorb 6 gas sorption analyzer. The measurements were carried out at 77 K.

The argon sorption isotherms were collected by the Quantachrome Autosorb IQ MP. The measurements were carried out at 87 K by using a Quantachrome cryocooler to adjust the temperature.

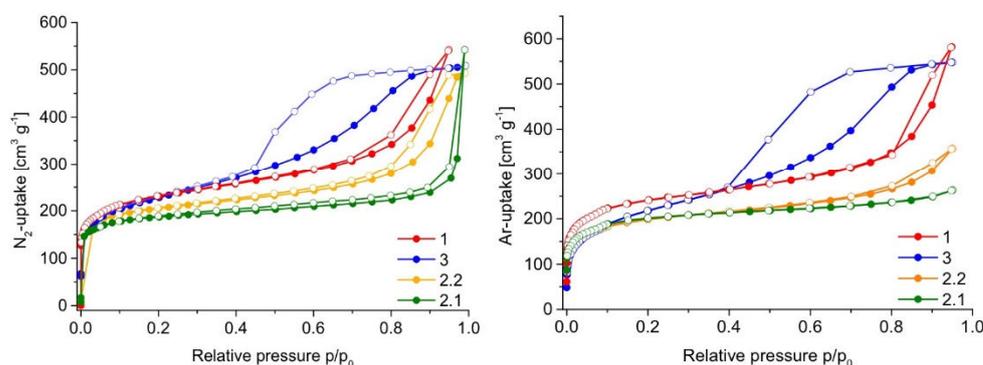
The carbon dioxide sorption measurements were performed by the Quantachrome Autosorb IQ MP at 273 K within a pressure range of  $2 \times 10^{-4}$  to 0.96 bar.

Hydrogen sorption measurements were performed by a Quantachrome Autosorb IQ MP at 77 K within a pressure range of  $9.5 \times 10^{-5}$  to 0.96 bar.

Methane sorption measurements were performed by the Quantachrome Autosorb IQ MP at 273 K within a pressure range of  $1.5 \times 10^{-4}$  to 0.96 bar.

For further characterization of the synthesised compounds, sorption measurements were carried out with  $N_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $H_2$ , and  $CH_4$ . The surface area and the porosity characteristics of the compounds were calculated using the sorption data of  $N_2$  and Ar with the sorption isotherms being shown in Fig. S12. The surface area was determined using the BET method and the results are summarized in Table S5. The surface area difference obtained from Ar and  $N_2$  sorption is recognisable in all samples. Due to the quadrupole moment of the nitrogen molecule the interaction of nitrogen depends on the surface chemistry of the porous compound and leads to different amounts of space being occupied on the surface. Argon on the other hand does not have a quadrupole moment, its atoms always require the same amount of space on the surface of an adsorbent.<sup>17</sup> From the data of König et al.<sup>18</sup> it is evident that the BET surfaces of studied MOFs differ depending on the adsorptive being used, whereby all values determined by nitrogen sorption are higher than the values determined with argon.

The sorption isotherms in the nitrogen and argon sorption measurements of **1** are type Ib isotherms, which overall indicates a microporous material. In both cases, a slight type H3 hysteresis is visible. That can be explained by a small proportion of narrow mesopores and aggregated crystals within a microporous compound. A similar result can be observed in the sorption isotherms of **2.1**, with a type Ia isotherm in the nitrogen sorption measurement and a type Ib isotherm in the argon sorption measurement. However, there is no hysteresis in either isotherm, which indicates minimal mesoporosity and textural effects arising from aggregation of crystals. The difference between **2.1** and **2.2** is a slight hysteresis (H3) in the sorption isotherms of compound **2.2**. As with **1** that indicates a low proportion of mesopores and aggregated crystals. The sorption isotherms of **3** ( $N_2$  and Ar) show a clear difference to the samples **1**, **2.1** and **2.2**. Both isotherms are type IV(a) isotherms and demonstrate a strong hysteresis (type H2). The shape of the sorption isotherms with the occurring hysteresis is characteristic of mesoporous compound and can be explained by the capillary condensation of the absorbed gas. The shape of the hysteresis with its smoothly increasing adsorption branch and the relatively steep desorption branch indicates complex pore structures, where pore openings have narrow spots and therefore a much smaller diameter than the pore itself (ink-bottle-type pores).<sup>19</sup>



**Fig. S12.** Nitrogen (left) and argon (right) sorption isotherms of HHUD-3 samples **1**, **2.1**, **2.2** and **3** measured at 77 K and 87 K respectively (adsorption filled, desorption empty symbols).

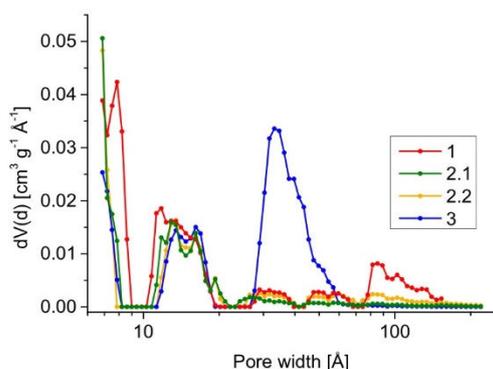
**Table S5.** Results of sorption analysis for the HHUD-3 samples calculated from N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> adsorption isotherms.

Samples	S <sub>BET</sub>	Micropore volume	S <sub>BET</sub>	Micropore volume	CO <sub>2</sub> uptake	CH <sub>4</sub> uptake at	H <sub>2</sub> uptake
	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] N <sub>2</sub> ads.	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] N <sub>2</sub> ads.	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] Ar ads.	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] Ar ads.	273 K 0.96 bar [mmol g <sup>-1</sup> ]	273 K and 0.96 bar [mmol g <sup>-1</sup> ]	at 77 K and 0.96 bar [mmol g <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	869	0.244	811	0.211	1.829	0.977	5.779
<b>2.1</b>	716	0.247	685	0.227	2.201		
<b>2.2</b>	781	0.239	667	0.193	1.933		
<b>3</b>	832	0.120	713	0.055	1.936		

Comparing the results of the calculated BET surface areas of the samples, it can be seen that the surface area values of **2.1** and **2.2** are the lowest and are in a similar range (**2.1**: N<sub>2</sub>-S<sub>BET</sub> = 718 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, Ar-S<sub>BET</sub> = 685 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; **2.2** N<sub>2</sub>-S<sub>BET</sub> = 781 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, Ar-S<sub>BET</sub> = 667 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). This similarity can be explained by the fact that the synthesis conditions of these samples were identical and only the Zr-source was different. Sample **3** has higher S<sub>BET</sub> with N<sub>2</sub>-S<sub>BET</sub> = 832 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and Ar-S<sub>BET</sub> = 713 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> than **2.1** and **2.2**. With N<sub>2</sub>-S<sub>BET</sub> = 869 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and Ar-S<sub>BET</sub> = 811 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> **1** has the highest S<sub>BET</sub> – values of all samples.

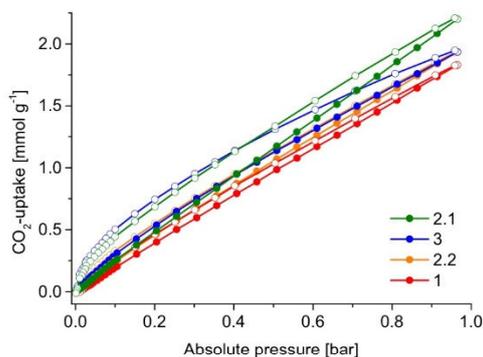
The differences between the samples can be explained by the different synthesis conditions. Comparing samples **2.1/2.2** and **1**, the higher surface area of **1** can be due to different metal to linker ratios. While the molar zirconium to linker ratio (Zr:H<sub>2</sub>L) of 3 to 8 was used in samples **2.1/2.2** (the linker was used in excess), the Zr:H<sub>2</sub>L in sample **1** was almost equimolar at 7 to 8. The higher relative amount of linker in **2.1/2.2** may lead to the trapping of the excess ligand in the pores, causing a reduction in the surface area of the compound. In comparison to **2.1/2.2**, the Zr:H<sub>2</sub>L ratio of 3 to 4 and doubled concentration of the ligand was used in **3**, however, the result is quite different. The characteristics of the adsorption isotherm observed for **3** witnesses both mesoporosity and macroporosity, which complements the observation of a higher number of defects on the level of the SBU, as witnessed by the TGA.

Pore size calculations based on non-local density functional theory (NLDFT) show that for samples **1**, **2.1**, and **2.2** the majority of the pores are in the microporous range with a diameter less than 20 Å (Fig. S13). However, it can be seen that sample **3** also has a significant fraction of pores in the mesoporous region, with a pore size of 33 Å. This corresponds well with the character of the sorption isotherms of **3**, which shows a clear hysteresis, indicating the presence of mesopores in the network.



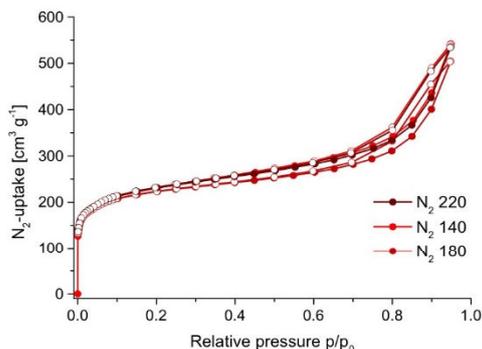
**Fig. S13** Pore size-distribution of HHUD-3 samples **1**, **2.1**, **2.2**, and **3** determined from Ar sorption at 87 K, calculated using the NLDFT equilibrium model.

The CO<sub>2</sub> uptake of the samples was determined according to the isotherms shown in Fig. S14 and the data are included in Table S5. The measured values of all samples at 0.96 bar differ only slightly.



**Fig. S14** CO<sub>2</sub> sorption isotherms of HHUD-3 samples **1**, **2.1**, **2.2**, and **3** measured at 273 K (adsorption filled, desorption empty symbols).

Nitrogen sorption measurements of HHUD-3 **1** were carried out with the sample activated at temperatures of 140 °C, 180 °C, and 220 °C with the following results for the surface area: 140 °C -  $S_{\text{BET}} = 869 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; 180 °C -  $S_{\text{BET}} = 849 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; 220 °C -  $S_{\text{BET}} = 874 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Based on the sorption isotherms (Fig. S15) and the calculated surface area, it is evident that the activation temperature of 140 °C is sufficient, as higher activation temperature does not influence the uptakes significantly.



**Fig. S15** Nitrogen sorption isotherms of HHUD-3 **1** for activation temperatures of 140 °C, 180 °C, and 220 °C (adsorption filled, desorption empty symbols).

## References

- 1 L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1700.
- 2 G. Nickerl, M. Leistner, S. Helten, V. Bon, I. Senkovska and S. Kaskel, *Inorg. Chem. Front.*, 2014, **1**, 325.
- 3 B. H. Toby and R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 544.
- 4 M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert and A. L. Goodwin, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4176.
- 5 V. Petříček, M. Dušek and L. Palatinus, *Zeitschrift für Krist. – Cryst. Mater.*, 2014, **229**, 345.
- 6 B. H. Toby, *Powder Diffr.*, 2006, **21**, 67.
- 7 K. A. Mocniak, I. Kubajewska, D. E. M. Spillane, G. R. Williams and R. E. Morris, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 83648.
- 8 M. A. Rodrigues, J. d. S. Ribeiro, E. d. S. Costa, J. L. d. Miranda and H. C. Ferraz, *Sep. Purif. Technol.*, 2018, **192**, 491.
- 9 H. N. Abdelhamid, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 10851.
- 10 Q. Yang, H.-Y. Zhang, L. Wang, Y. Zhang and J. Zhao, *ACS Omega*, 2018, **3**, 4199.
- 11 G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3749.
- 12 G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 4068.
- 13 T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15350.
- 14 T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza and M. Haranczyk, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **149**, 134.
- 15 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. Cryst.*, 2002, **53**, 226.
- 16 L. J. Barbour, *Chem. Commun.*, 2006, 1163.

- 
- 17 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051.
- 18 S. König, J. B. Mietner, K. Peikert, M. Rogaczewski, F. Brieler and M. Fröba, *Quantachrome Partikelwelt*, 2016, **17**, 16.
- 19 K. Morishige, N. Tateishi, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2301.

### 3.2 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4](1\text{-adamantanecarboxylate})_{12}]$ : a model for extrinsic “defect-engineerable” porosity

Vasily Gvilava, Maximilian Vieten, Tobias Heinen, Robert Oestreich, Ishtvan Boldog, Christoph Janiak

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, e202300106.

DOI: 10.1002/zaac.202300106

Reproduced from Ref. 122.

Im Gegensatz zu den meisten Nanopartikeln, die durch gewisse Größenverteilung gekennzeichnet sind, stellen Metall-Oxo-Cluster (MOCs) Nanoobjekte mit definierter Struktur und echter Löslichkeit dar. Zr(IV)-Ionen neigen besonders dazu, MOCs auszubilden, wobei in Gegenwart von Carboxylaten die vorherrschende Selbstorganisation zur Ausbildung von  $\{\text{Zr}_6\}$ -Clustern führt.

Als diskrete Moleküle besitzen ZrOCs je nach Packungseffizienz und -form das Potential für permanente Porosität, wobei die Größe der intermolekularen Räume mit der Größe der Moleküle zusammenhängt. Liganden-Defekte innerhalb der Cluster begünstigen die Ausbildung intermolekularer Räume zusätzlich. Um das Konzept der extrinsischen Porosität bei ZrOCs zu untersuchen wurde erfolgreich ein neuer  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AdCA})_{12}]$ -Cluster (im Folgenden mit **1** bezeichnet) mit sperrigen organischen Liganden (AdCA = 1-Adamantanecarboxylat) synthetisiert. Die Struktur von **1** wurde durch die Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt ( $R\bar{3}$ ,  $a = 25.202 \text{ \AA}$ ). Die Solvothermalsynthese erfolgte bei der Temperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und führte zur Bildung von  $100\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$  großen Einkristallen, wobei für die Produktentstehung Ameisensäure als Modulator und ein großer Überschuss von HAdCA entscheidend waren.

Trotz der hydrophoben Struktur des Clusters (Außenschale aus sperrigen unpolaren organischen Liganden) ergaben die Löslichkeitstests selbst für gängige hydrophobe Lösungsmittel unerwartet schlechte Ergebnisse, was auf die aggregierende Wirkung der Adamantyl-Reste mit einer Vielzahl von  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  Wechselwirkungen zurückzuführen war.

Durch die Thermogravimetrische Analyse (TGA) und die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurde das Vorliegen einer nennenswerten Anzahl von Liganden-Defekten nachgewiesen (Formiate anstelle von Adamantanecarboxylaten). Für die kristallisierte Form von **1** konnte jedoch keine BET-Oberfläche nachgewiesen werden. Die amorphe Phase von **1**, die durch das Verdampfen aus der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gewonnen wurde, besaß wiederum eine

BET-Oberfläche von 16 m<sup>2</sup>/g. Dieses Ergebnis wurde auf die weniger dichte Packung der Moleküle im Vergleich zum kristallinen Zustand von **1** zurückgeführt. Trotz einiger Schwierigkeiten zeigten die vorgestellten Ergebnisse eine vielversprechende Perspektive für extrinsische Porosität von MOCs mit großen sperrigen Liganden. Der Ansatz von Defektmanipulation würde zusätzliche Optimierung der vorliegenden Eigenschaften erlauben.

Anteile an der Publikation:

- Vasily Gvilava: Konzept, Planung und Durchführung von experimentellen Arbeiten, Synthese der Verbindung sowie weitere Syntheseoptimierung, Auswertung und Interpretation der analytischen Ergebnisse, Verfassen und Revision des Manuskripts.
- Maximilian Vieten: Mitwirkung an dem Projekt im Rahmen der Bachelorarbeit: Durchführung von experimentellen Arbeiten, Synthese der Verbindung.
- Tobias Heinen: Kristallstrukturanalyse.
- Robert Oestreich: Durchführung von Gassorptionmessungen.
- Ishtvan Boldog: Idee, Konzept, Datenaufbereitung (SCXRD), Revision des Manuskripts.
- Christoph Janiak: Projektverwaltung, Konzept, Revision des Manuskripts.

DOI: 10.1002/zaac.202300106

# [Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>](1-adamantanecarboxylate)<sub>12</sub>]: a model for extrinsic “defect-engineerable” porosity

Vasily Gvilava,<sup>[a]</sup> Maximilian Vieten,<sup>[a]</sup> Tobias Heinen,<sup>[a]</sup> Robert Oestreich,<sup>[a]</sup> Ishtvan Boldog,<sup>\*,[a]</sup> and Christoph Janiak<sup>\*,[a]</sup>

Dedicated to Prof. Dr. Michael Ruck on the occasion of his 60th Birthday.

The molecular zirconium-oxo cluster with 1-adamantanecarboxylate of ideal formula [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(AdCA)<sub>12</sub>] (AdCA = 1-adamantanecarboxylate) has a near spherical shape with a hydrophobic “shell” of bulky rigid adamantyl groups. The use of formic acid as a modulator and a large excess of the HAdCA were found to be crucial for its reproducible synthesis and the formation of

~100–150 μm well-formed rhombohedral single crystals. Crystallization in the presence of formic acid leads, however, to ligand-substitution defects (1–2 out of 12) which were quantified by thermogravimetry and NMR. A defect-engineering with a higher defect ratio in such oxo clusters is a promising approach aiming at extrinsic porosity.

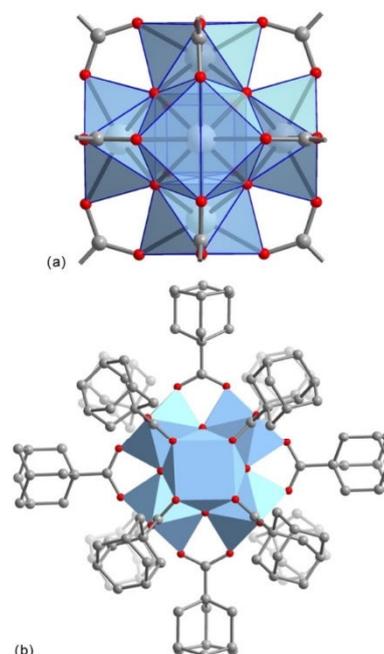
## Introduction

Metal-oxo clusters (MOCs) are a well-established class of molecular compounds, including polyoxometalates (POM) as the largest and most important sub-set.<sup>[1]</sup> The multinuclear coordination-bonded core of MOCs, mainly by group IV–VI metals, is typically constituted by M–O–M bridges, involving O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O ligands. The outer shell is stabilized by terminal/capping ligands, both inorganic (e.g. sulfate or peroxide) or organic ones.<sup>[2,3]</sup> A class of compounds, interesting in the context of this contribution, is the metal-oxo carboxylate clusters with a general formula of [M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(RO)<sub>z</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>u</sub>(R'COO)<sub>w</sub>] (R, R' = H, alkyl, aryl, etc.). The MOCs represent nanoobjects with defined structure and true solubility unlike most nanoparticles, which are characterized by a certain size distribution and which form colloidal solutions.<sup>[4]</sup>

Zr<sup>4+</sup> ions, typically eight-coordinated have a particular propensity to form zirconium-oxo clusters, ZrOCs in the presence of carboxylates. The dominant self-assembly route leads to {Zr<sub>6</sub>} clusters such as [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(RCOO)<sub>12</sub>] (Figure 1a), even if various other ZrOCs, for example {Zr<sub>3</sub>}<sup>[5]</sup> {Zr<sub>3</sub>}<sup>[6]</sup> {Zr<sub>4</sub>}<sup>[7,8]</sup> {Zr<sub>10</sub>}<sup>[9]</sup> {Zr<sub>18</sub>}<sup>[10]</sup> {Zr<sub>26</sub>}<sup>[11]</sup> and even {Zr<sub>70</sub>} (with sulfate as a co-

ligand) also could form.<sup>[2]</sup> ZrOCs have been actively developed primarily by Kickelbick and Schubert,<sup>[4,5,7–9,12,13]</sup> and still offer interesting novelties.<sup>[2]</sup>

Importantly, the ZrOCs could be viewed as building blocks for hybrid materials, such as cluster-crosslinked polymers<sup>[4,14]</sup> metal-organic gels,<sup>[15]</sup> photocatalytic materials<sup>[16]</sup> and metal-organic frameworks (MOFs).<sup>[17]</sup> The latter are crystalline porous



**Figure 1.** The structure of the paradigmatic [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(RCOO)<sub>12</sub>] cluster: (a) isolated; (b) as a part of [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(AdCA)<sub>12</sub>], **1** (AdCA = 1-adamantanecarboxylate). The disorder of AdCA and the hydrogen atoms are not shown for clarity.

[a] V. Gvilava, M. Vieten, T. Heinen, R. Oestreich, I. Boldog, Prof. C. Janiak  
 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie  
 Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
 40204 Düsseldorf, Germany  
 E-mail: ishtvan.boldog@gmail.com  
 janiak@uni-duesseldorf.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/zaac.202300106>

© 2023 The Authors. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

materials that typically possess three-dimensional network structures with potentially permanent porosity.<sup>[18]</sup> For the zirconium MOFs the cluster concept is fundamental, since the majority of them such as UiO-66,<sup>19</sup> MOF-808,<sup>[20,21]</sup> and NU-1000<sup>[22]</sup> are typically build up from geometrically regular metal clusters identical to ZrOCs, interconnected by oligocarboxylate ligands.<sup>[23,24]</sup> Therefore, ZrOCs could be even used as precursors for MOF synthesis due to the possibility of post-synthetic carboxylate-ligand exchange, as demonstrated in  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OMc})_{12}]$  (OMc = methacrylate).<sup>[23,25]</sup> A particularly important feature of Zr-MOFs is their inclination to form defects,<sup>[26]</sup> the most typical of which are associated with the variation of the ligand completing the ZrOCs, allowing thereby variations of the available free volume/surface and chemical properties (particularly the Lewis acidity).<sup>[27,28]</sup>

However, there are other subtle means inspired by defective MOFs, by which ZrOCs as discrete molecules could, potentially, be used for sustaining porosity. On the one hand, the packing efficiency of large discrete molecules depends on the shape of the molecules, while the size of intermolecular voids increases with the size of the molecules (*cf.* with the close packing of equally-sized spheres with the highest packing density of ~74% for both the optimal *fcc* or *hcp* cases). There are molecular shapes possessing a combination of geometric features (with symmetry as one of the important distinct descriptor) – e.g. triptycene-based molecules<sup>[29]</sup> – which commands particularly low packing efficiencies. The residual porosity, associated with non-tight packing is often referred to as “extrinsic” porosity, which could be contraposed to “intrinsic” porosity, i.e. inherent “interior” porosity.<sup>[30]</sup> On the other hand, the propensity of ZrOCs to express ligand defects, or, potentially, allow their generation postsynthetically (i.e. by partial decomposition or elimination of the capping ligands, with the latter case well-documented for MOFs<sup>[28]</sup>) gives a particular way to decrease the packing efficiency, i.e. generate larger porosity.

There are two recognized prerequisites, which increase the chances of employing ZrOCs for creating permanently porous supramolecular materials sustained only by weak non-covalent interactions. Firstly, it is necessary to reach a sufficiently large size of the molecular ZrOC units to reach the limits of a contiguous accessible pore system allowing the evacuation of the guest molecules (even if relatively small molecules could sustain extrinsic porosity, see e.g.  $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{L})_4(\text{tBuO})_2]$ ,<sup>[31]</sup> larger size is beneficial). Secondly, the possibility to create defects (primarily understood as random substitution of bulkier regular ligands by smaller ones),<sup>[28]</sup> which could be used for porosity tuning. The structures of  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_8(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  and  $[\text{Zr}_5(\text{O})_2(\text{OH})_6(\text{OOCR})_4(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{alcohol})]^{6+}$  are examples for the removal of not only the carboxylate ligands but also of the metal ions to create defects.<sup>[6]</sup> In this regard, ZrOCs are interesting models for “inorganic-core” dendrimers, with the advantage of straightforward crystallization of geometrically regular molecules and yet with a level of tuneable local irregularity, also possible for (the generally more geometrically flexible) classical dendrimers. The latter, which are highly branched polymeric macromolecules, could demonstrate extrinsic porosity, however, usually, the interpenetration of the

‘dendron’ branches of structurally irregular and often flexible molecules represent a packing opportunity detrimental to the realization of micropores.<sup>[32–34]</sup>

In order to demonstrate the potential of ZrOCs for the realization of extrinsic porosity enhanced by “defect-engineering”, bulky rigid ligands are deemed to be preferable, at least on the level of proof-of-concept. Such ligands provide an approximation towards a rigid spherical shape with minimized “indents”, which could ensure an approximation of a sphere packing. Additionally, the steric repulsion of the ligands might stimulate the formation of defects (i.e. *via* substitution by a smaller ligand). For the  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCO}_2)_{12}]$  cluster in molecular form, the relatively bulky cases of  $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$  were reported by Piszczek *et al.*<sup>[35]</sup> Yet, Zr-MOFs with bulky ligands are not numerous. UiO-66 analogs with relatively small cage-based bridging ligands were reported with bicyclo[1.1.1]pentane-1,3-dicarboxylate<sup>[36]</sup> and bicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylate (NU-403).<sup>[37]</sup> Recently, we have reported the bulky 4,9-adamantanedicarboxylate-based analogue (HHUD-3),<sup>[38]</sup> which shows porosity only due to the presence of defects.

In this contribution, we report the structure and properties of the new molecular ZrOC  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AdCA})_{12}]$  (Figure 1b) (AdCA = 1-adamantanecarboxylate) to make the step towards the yet unexplored possibility to create extrinsically porous crystalline solids with “defect-engineering”, although at present this is a conceptual proof-of-concept of a possibility rather than a final result.

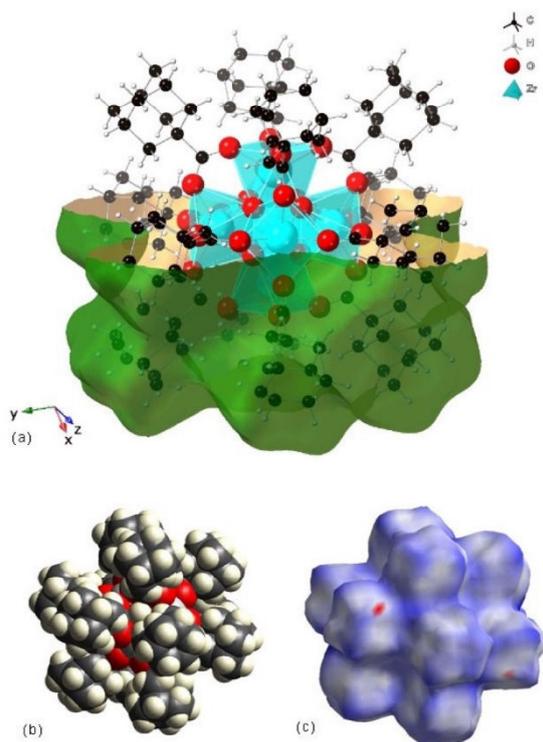
## Results and Discussion

The synthesis of  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AdCA})_{12}]$ , yielding a crystalline solid composed of ~100–150 μm single crystals (Figure S1, Supp. Info.) was carried out under low-temperature solvothermal synthesis ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}:\text{HADCA}:\text{DMF}:\text{HCOOH}$  at ~1:60:750:40 ratio, 120 °C; see Supp. Info. 1). The use of formic acid and a very large excess of the HADCA, which could be viewed as a modulator and self-(co)-modulator, respectively, were found to be crucial (see<sup>[39–40]</sup> for the role of modulators in enhancing crystallinity and affecting the crystal sizes). Importantly, a smaller excess of 1-adamantanecarboxylic acid could lead to another unidentified crystalline phase (Supp. Info. 3), while smaller batches (~30 mg) yielded a product with lessened crystal co-growth and, hence, undesired solvent occlusion (combined products of parallel small batch syntheses were used for analytics).

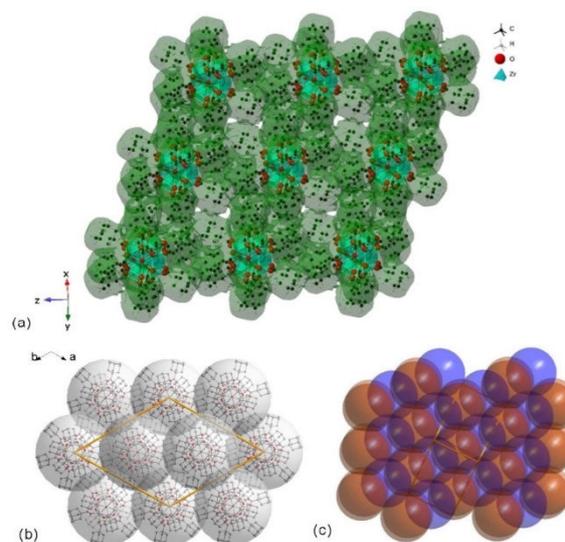
The single crystal X-ray diffraction (SCXRD) structure confirms the expected  $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{AdCA})_{12}]$  structure of **1** ( $R \bar{3}$ ,  $a = 25.202 \text{ \AA}$ ; Supp. Info. 2). The six metal ions are located at the vertices of an octahedron with the eight triangular faces capped by crystallographically site-sharing  $\mu_3\text{-O/OH}$  groups, which are face-alternating in an isolated cluster. With the average distance between  $\text{Zr}^{4+}$  ions of 3.51 Å it is similar to the reported clusters  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OMc})_{12}]$  (OMc = methacrylate),<sup>[41]</sup>  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CBu})_{12}]$ <sup>[35]</sup> as well as the Zr-clusters of the standard UiO-66 type MOFs.<sup>[42]</sup> There are two symmetry-

independent 1-adamantanecarboxylates, which are propagated by the  $\bar{3}$  axis to constitute the 6 + 6 intra-bridging ligand set of the cluster, which correspond to the twelve edges of the octahedron. As a result, each  $Zr^{4+}$  ion is surrounded by four oxygen atoms of the carboxylic groups (Zr–O distances of 2.190(3)–2.244(3) Å correspond to literature values<sup>[42]</sup>) and four  $\mu_3$ -O or  $\mu_3$ -OH groups in a square antiprism. The  $\mu_3$ -O atoms of the oxido- and hydroxido- ligands are located 0.36 and 0.99 Å away from the  $Zr_3$  planes, respectively.

The inorganic core of the cluster is shielded by a surrounding layer of non-polar adamantyl moieties. This results in a structure, which can be approximated as a sphere with a vdW diameter of  $\sim 21.5$  Å (Figure 2). The dimples/indentions on the surface of the sphere, associated with the inter-ligand space as well as with the profile of the outer face of the adamantyl group, namely the cyclohexane moiety in a fixed chair conformation, cause a denser packing ( $\rho = 1.467$  g cm<sup>-3</sup>) than one might expect. The small void spaces (Figure 3a), that are inaccessible to solvents, make up for less than 1% of the unit cell. The latter consists of a total of 3 clusters: 2 complete,  $2 \times 1/3$  clusters, and  $2 \times 1/6$  clusters (Figure 3b); the packing of the clusters corresponds to *hcp* type (Figure 3c). The isolated



**Figure 2.** Views of the  $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(AdCA)_{12}]$  molecular cluster: (a) ball and stick representation with half of the vdW surface; (b) space-filling representation; (c) Hirshfeld isosurface ( $w(r) = 0.5$ ) with the white color mapping corresponding to near equal-, blue to longer-, and red to shorter sum of atom-to-surface contact distances than the sum of the atom's vdW radii.



**Figure 3.** Molecular packing in the structure of **1**: (a) a thin slice revealing the residual unoccupied volume; (b) disposition of the molecular units in the unit cell; (c) *hcp* packing of the molecules (ABAB..., the A and B layers are given in different colors).

pockets would only be enough to host water molecules (but not nitrogen), and the respective surface area is calculated to be  $\sim 82$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (2.4 Å probe diameter, Table S4, Supp. Info. 11).

The molecules of **1** are stable in the solution. They could be observed by DLS (Supp. Info. 8), even if on the verge of the capabilities of the method and are stable enough to retain their hexanuclear nature under MALDI-TOF conditions, even if ligand exchange does occur (Supp. Info. 9). Interestingly, **1** is poorly soluble, which correlates with the observed energetically favorable tight packing. Despite the hydrophobic structure of the cluster, the solubility tests even in common hydrophobic solvents showed unexpectedly poor results, with the best solubility in chloroform (3.6 g L<sup>-1</sup>), followed by dichloromethane (1.4 g L<sup>-1</sup>, Supp. Info. 7). The low solubility could be viewed as a result of the aggregate action of a multitude of CH $\cdots$ HC dispersion interactions, sometimes referred to as “sticky fingers” (the effect is created by the number and not specifically strong interactions; the Hirshfeld surface shows almost no strong interactions (Figure 2c). This might be also the reason of the apparently slow crystallization kinetics).<sup>[43]</sup>

The focal point of interest for us is whether the cluster has defects, as it could prove the possibility of defect-driven porosity tuning for ZrOC-based molecular solids. While elemental analysis is imprecise here, as the defects might be filled by trapped solvent molecules, thermogravimetric analysis (TGA) is a valuable tool in this regard (Fig. S8, Supp. Info. 6). A two-step weight loss was registered: 6.1% from r.t. to  $\sim 330$  °C due to “dehydroxylation” (i.e. dehydration) and (minor) possible loss of the occluded mother solvent, as well as  $\sim 65$ % weight loss from  $\sim 330$  to  $\sim 600$  °C due to the decomposition/oxidation of the organic ligands, leaving  $\sim 29$ % of residual ZrO<sub>2</sub>. Based on the

TGA data, 2.2 'missing' AdCA ligands out of 12 per cluster are estimated, which are assumed to be near-exclusively substituted by formate ions, as the alternative 'defect-termination' by OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O is less favorable in the presence of formic acid (the influence on the assignment on the TGA is negligible, particularly compared to the potential impact of the occluded solvent).

The IR evidence for the formate presence is unconvincing as the CH stretching vibration of formate (2800–2900 cm<sup>-1</sup>) overlaps with the vibrations of the adamantyl CH<sub>2</sub> and CH groups (Supp. Info. 5), while the CH bending vibration of formate (1400 cm<sup>-1</sup>) overlaps with a stronger symmetric stretching vibration of the AdCA carboxylate group. However, the IR spectroscopy evidences the purity of the product (see Supp. Info. 5 for the assignments), as well the low amount of occluded solvent (the characteristic peaks for the non-coordinated carboxylate of the free ligand at ~1700 cm<sup>-1</sup> and the amide of the DMF at ~1650 cm<sup>-1</sup> are practically absent).

<sup>1</sup>H NMR, despite relatively low sensitivity, is better suited for the detection of formate. The actual spectrum of **1** in CDCl<sub>3</sub> (Supp. Info. 4) unequivocally shows the presence of 1-adamantanecarboxylate and no free acid (which confirms the expected stability of the compound in the solution). However, the poor solubility of the compound in all tested solvents necessitates the digestion of the sample for better determination of the minor formate. The digested sample in DCl/D<sub>2</sub>O/THF-d<sub>6</sub> indicates the presence of formic acid (FA), with a FA:HADCA ratio of ~1:11.8, or 0.94 defects out of 12 ligands (the ratio is already corrected for the presence of occluded mother solvent, which is derived from the DMF content; see Supp. Info. 4). It is also worth noting the near absence of Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, which confirms that no formic acid comes from the hydrolysis of DMF).

Finally, the SCXRD analysis also indicates the presence of defects, but to a minor extent: free refinement of the occupancy of the ligands gives only 0.29 defects. It is important to note that the method is not precise in this regard. One of the significant error sources is due to the disorder in one of the two independent AdCA ligands, which results in relatively higher total occupancy under free refinement (which could be explained as an excessive account of "background" residual electronic densities), revealing practically no defects for this particular moiety. However, for the non-disordered ligand, the refined occupancy is ~0.95, which is more realistic and represents 0.6 defects out of 12 ligands. Despite significant discrepancy by different methods, the two more reliable methods give a number of ~1 or more defects out of 12.

The measured N<sub>2</sub>-based surface area of the crystallized and activated **1** is nearly non-existent. However, extrinsic porosity is possible for large molecular Zr-clusters as was shown with one of the largest known zirconium cluster with an idealized formula of [Zr<sub>26</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>30</sub>(HCOO)<sub>38</sub>] which was obtained by the solvolysis of ZrOCl<sub>2</sub> in DMF/HCOOH.<sup>[11]</sup> Supercritical CO<sub>2</sub> drying followed by degassing at 190 °C yielded a surface area S<sub>BET</sub> ≈ 146 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> from the nitrogen sorption isotherm. The desorption branch featured an H2-type hysteresis, which is characteristic for mesoporous solids with 'ink-bottle' pores. The activated

material adsorbed 0.55 mmol g<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub> at 273 K and 0.25 wt % of H<sub>2</sub> at 1 bar and 77 K, which matched the expected values for the calculated surface area.<sup>[11]</sup> The presence of small, albeit evident extrinsic porosity in the {Zr<sub>26</sub>} cluster suggests that it is the size what matters, hence our approach to bring large ligands onto the more common {Zr<sub>6</sub>} cluster.

The attempt to form a crystalline film by evaporation of a solution of **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> failed, even if the evaporation was done slowly. Obviously, one or even two defects are themselves still not enough to provide a contiguous pore system (for a model with two ordered ligand defects the surface area of the inaccessible pores should be ~170 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> for N<sub>2</sub> sized molecules, Table S4, Supp. Info. 11). However, more defects and non-regular packing could drastically increase the accessible surface area, even if supramolecular structures might also, at least partially, adapt their packing to fill the empty space. At the same time, the synthesis of large defected {Zr<sub>6</sub>} molecular clusters is shown here to be a viable 'design' approach.

## Conclusions

In summary, the successful synthesis of [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(AdCA)<sub>12</sub>], a large near-spherical molecule with shell of bulky organic ligands, demonstrates an interesting approach to create large 'dendrimer-like' objects, yet of a high level of order and crystallizable due to the reversibility of the core-formation and its precise geometric definition. The presence of an appreciable amount of ligand defects (formates instead of adamantanecarboxylates) was demonstrated, which is interesting in the context of zirconium-oxo cluster-based 'extrinsically' porous solids with a possibility of porosity tuning via 'defect-engineering'. Yet, the tuning of the number of defects needs a refined control over the crystallization process. However, the presented results offer an optimistic view toward this type of porosity, which is associated with soluble molecular precursors and their extrinsic porosity created upon deposition, e.g., in thin films. The positive outlook is also due to easy post-synthetic ligand exchange for defect tuning in ZrOCs, even if the products might not be easily crystallizable.

## Experimental Section

### Materials and Methods

All chemicals were used as received from the suppliers (see section 1, in the Supp. Info.).

For the single crystal X-ray diffraction structure determination (SCXRD) a suitable transparent crystal of **1** was mounted on a microloop in a drop of immersion oil. The measurement was performed using a XtaLAB Synergy (Rigaku) single crystal diffractometer equipped with a PhotonJet microfocus sealed tube X-ray source (Cu-Kα, λ = 1.54184 Å) at 100 K under nitrogen gas stream (Oxford Cryostream liquid nitrogen cooling system). The data collection, calculation, data reduction, and adsorption correction were performed using CrysAlis PRO.<sup>[44]</sup> The structure was solved by SHELX-2018<sup>[45]</sup> and refined using Olex.<sup>[46]</sup> The hydrogen atoms were

placed geometrically and refined with  $U_{iso}(H)=1.2$  Ueq(C) and  $U_{iso}(O)=1.5$  Ueq(O) thermal displacement parameters regarding the respective parent atoms.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured over the  $2\theta$  range of  $5\text{--}50^\circ$  in reflective mode using a Rigaku MiniFlex600 and graphite monochromated Cu-K $\alpha$  irradiation ( $\lambda=1.54182$  Å) at room temperature. The Rigaku MiniFlex600 diffractometer was operated using a 600 W source (40 kV, 15 mA) and equipped with a HyPix-400 MF 2D hybrid pixel array detector (HPAD); the measurements were performed with a  $0.01^\circ$  step. The Bruker D2 Phaser diffractometer was operated with a 300 W source (30 kV, 10 mA) and equipped with a Lynxeye 1D detector.

Brunauer-Emmett-Teller surface areas ( $S_{BET}$ ) were determined by nitrogen (purity 99.999%, 5.0) sorption experiments at 77 K using liquid nitrogen cooling on a BELSORP MAXII instrument (BEL instruments, Japan) within a partial pressure range of  $10^{-6} < p/p_0 < 1$ . The samples were degassed under vacuum ( $p < 10^{-6}$  mbar) at  $80^\circ\text{C}$  for ca. 8 h, prior to measurement.

Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry (MS) was performed using an UltrafleXtreme by Bruker Daltonic mass spectrometer (Bremen, Germany) in reflector mode at positive polarity. *Trans*-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) was used as matrix for the experiments with a sample-matrix mixture of 10 parts matrix and 1 part analyte.

Dynamic light scattering (DLS) was performed using a Malvern Nano S Zetasizer (He-Ne laser) (Malvern Panalytical GmbH, Kassel, Germany). The thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus instrument (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) with an aluminum oxide sample holder at a  $5^\circ\text{K min}^{-1}$  heating rate under a synthetic air atmosphere (80% N $_2$ /20% O $_2$ ) at a  $10\text{ mL min}^{-1}$  flow. Infrared (IR) spectra were collected by a Bruker Tensor 37 FT-IR device (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) on samples distributed in a KBr matrix in the range of  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . The solution  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at 300 MHz and 600 MHz using a Bruker Avance III instrument. Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded on a Zeiss CrossBeam 550 (FIB-SEM) electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany).

## Acknowledgements

The Rigaku X-ray diffractometer was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG through grant 440366605. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

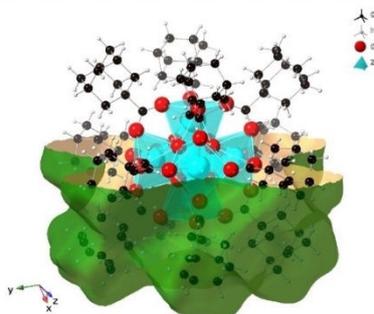
**Keywords:** Defect-engineering · Zirconium-oxo cluster · Adamantane · Extrinsic porosity · Bulky ligands

- [1] M. Nyman in *Polyoxometalates and Other Metal-Oxo Clusters in Nature* in *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth* (Ed. W. M. White), Springer International Publishing, Cham, **2018**, pp. 1242–1247.
- [2] Y. Zhang, F. De Azambuja, T. N. Parac-Vogt, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *438*, 213886.
- [3] S. Gross, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15853–15861.
- [4] U. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 575–582.
- [5] B. Moraru, S. Gross, G. Kickelbick, G. Trimmel, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 993–999.
- [6] J. Pascual-Colino, B. Artetxe, G. Beobide, O. Castillo, M. Luz Fidalgo-Mayo, A. Isla-López, A. Luque, S. Mena-Gutiérrez, S. Pérez-Yáñez, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4842–4851.
- [7] G. Trimmel, S. Gross, G. Kickelbick, U. Schubert, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* 401–406.
- [8] G. Kickelbick, M. P. Feth, H. Bertagnolli, M. Puchberger, D. Holzinger, S. Gross, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3892–3898.
- [9] G. Kickelbick, U. Schubert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1301–1306.
- [10] T. Xu, X. Hou, Y. Wang, J. Zhang, J. Zhang, B. Liu, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10185–10188.
- [11] B. Nateghi, I. Boldog, K. V. Domasevitch, C. Janiak, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5132–5136.
- [12] G. Kickelbick, P. Wiede, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 1–7.
- [13] M. Puchberger, F. R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3283–3293.
- [14] G. Trimmel, P. Fratzl, U. Schubert, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 602–604.
- [15] J. Santos-Lorenzo, R. San José-Velado, J. Albo, G. Beobide, P. Castaño, O. Castillo, A. Luque, S. Pérez-Yáñez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *284*, 128–132.
- [16] J. Napal, B. Artetxe, G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, J. Pascual-Colino, S. Pérez-Yáñez, M. Perfecto-Irigaray, *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 935–940.
- [17] Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2327–2367.
- [18] B. Li, H. M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819–8860.
- [19] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [20] 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.
- [21] J. Baek, B. Rungtaweeworant, X. Pei, M. Park, S. C. Fakra, Y. S. Liu, R. Matheu, S. A. Alshimri, S. Alshehri, C. A. Trickett, G. A. Somorjai, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 18208–18216.
- [22] T. Islamoglu, K.-i. Otake, P. Li, C. T. Buru, A. W. Peters, I. Akpinar, S. J. Garibay, O. K. Farha, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5913–5918.
- [23] V. Guillerme, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767–769.
- [24] A. A. Bezrukov, K. W. Tornroos, E. Le Roux, P. D. C. Dietzel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2735–2738.
- [25] F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3133–3138.
- [26] G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068–4071.

- [27] S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370–5372.
- [28] M. Taddei, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *343*, 1–24.
- [29] D. Reinhard, W. S. Zhang, F. Rominger, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schroder, M. Mastalerz, *Eur. J. Chem.* **2018**, *24*, 11433–11437.
- [30] D. Holden, S. Y. Chong, L. Chen, K. E. Jelfs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4875–4879.
- [31] K. Sokolowski, W. Bury, I. Justyniak, D. Fairen-Jimenez, K. Soltys, D. Prochowicz, S. Yang, M. Schröder, J. Lewinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13414–13418.
- [32] O. Serenko, K. Skupov, A. Bakirov, N. Kuchkina, Z. Shifrina, A. Muzafarov, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2600.
- [33] O. Serenko, P. Strashnov, G. Kapustin, M. Kalinin, N. Kuchkina, E. Serkova, Z. Shifrina, A. Muzafarova, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 7870–7875.
- [34] C.-H. Lee, M.-R. Tsai, Y.-T. Chang, L.-L. Lai, K.-L. Lu, K.-L. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10573–10579.
- [35] P. Piszczek, A. Radtke, A. Grodzicki, A. Wojtczak, J. Chojnacki, *Polyhedron* **2007**, *26*, 679–685.
- [36] J. Perego, S. Bracco, M. Negroni, C. X. Bezuidenhout, G. Prando, P. Carretta, A. Comotti, P. Sozzani, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 845–851.
- [37] K. B. Idrees, Z. Chen, X. Zhang, M. R. Mian, R. J. Drout, T. Islamoglu, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 3776–3782.
- [38] V. Gvilava, M. Vieten, R. Oestreich, D. Woschko, M. Steinert, I. Boldog, R. Bulánek, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, C. Janiak, *CrystEngComm* **2022**, *24*, 7530–7534.
- [39] W. Morris, S. Wang, D. Cho, E. Auyeung, P. Li, O. K. Farha, C. A. Mirkin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 33413–33418.
- [40] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749–3761.
- [41] G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 473–477.
- [42] L. Valenzano, B. Civaleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700–1718.
- [43] D. Danovich, S. Shaik, F. Neese, J. Echeverría, G. Aullón, S. Alvarez, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1977–1991.
- [44] Rigaku, OD, CrysAlis PRO. Rigaku Oxford Diffraction Ltd, **2020**, Yarnton, England.
- [45] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [46] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

Manuscript received: May 21, 2023  
 Revised manuscript received: June 24, 2023  
 Accepted manuscript online: June 26, 2023

## RESEARCH ARTICLE



V. Gvilava, M. Vieten, T. Heinen, R. Oestreich, I. Boldog\*, Prof. C. Janiak\*

1 – 7

**[Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>](1-adamantanecarboxylate)<sub>12</sub>]: a model for extrinsic “defect-engineerable” porosity**



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Supporting Information

**[Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>](1-adamantanecarboxylate)<sub>12</sub>]: a model  
for extrinsic “defect-engineerable” porosity**

Vasily Gvilava, Maximilian Vieten, Tobias Heinen, Robert Oestreich, Ishtvan Boldog,\* and  
Christoph Janiak\*

## Electronic Supplementary Information, ESI

### [Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>](1-adamantanecarboxylate)<sub>12</sub>]: a model for extrinsic “defect-engineerable” porosity

Vasily Gvilava,<sup>a</sup> Maximilian Vieten,<sup>a</sup> Tobias Heinen,<sup>a</sup> Robert Oestreich,<sup>a</sup> Ishtvan Boldog\*<sup>a</sup> and  
Christoph Janiak\*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: [ishtvan.boldog@gmail.com](mailto:ishtvan.boldog@gmail.com),  
[janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de)

Institute of Inorganic Chemistry and Structural Chemistry, Heinrich-Heine-Universität  
Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany.

E-mails: [ishtvan.boldog@gmail.com](mailto:ishtvan.boldog@gmail.com), [janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de), [vasily.gvilava@hhu.de](mailto:vasily.gvilava@hhu.de),  
[maximilian.vieten@hhu.de](mailto:maximilian.vieten@hhu.de), [heinent@uni-duesseldorf.de](mailto:heinent@uni-duesseldorf.de), [Robert.Oestreich@hhu.de](mailto:Robert.Oestreich@hhu.de)

## Contents

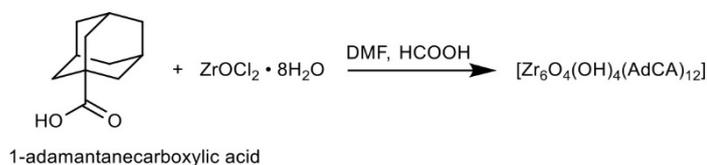
1.	Synthesis .....	2
2.	Single crystal X-ray diffraction structure determination .....	3
3.	Powder X-ray diffraction measurements .....	6
4.	<sup>1</sup> H nuclear magnetic resonance spectroscopy .....	8
5.	Infrared Spectroscopy .....	10
6.	Thermogravimetric analysis .....	11
7.	Solubility tests .....	13
8.	Dynamic light scattering.....	15
9.	Mass spectrometry .....	16
10.	Gas adsorption .....	19
11.	Surface area estimations for 1 .....	20
12.	References .....	20

## 1. Synthesis

**Materials.**  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich), 1-adamantanecarboxylic acid (99%, Thermo Scientific), N,N-dimethylformamide (DMF; 99.8%, Honeywell), formic acid (99%, Sigma-Aldrich), deionized water.

### General method of synthesis

Specified amounts of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and 1-adamantanecarboxylic acid were dissolved in DMF, which was followed by the addition of formic acid. The thoroughly homogenized clear solution was hermetically sealed in a threaded culture tube with a PTFE-lined screw cap. The sealed tube was heated at 120 °C for 48 h, including the 2 h and 16h linear gradient heating and cooling times respectively. After cooling, the product was separated by decantation and washed two times with DMF. It was dried in air for 48 h and subsequently at 80 °C for another 24 h.



### Synthesis optimization

Different metal/ligand ratios, as well as concentrations of Zr, ligand and formic acid as modulator, were tested (Table S1). The optimization started from the first successful batch **1.0**, resulting in the formation of rhombic crystals (~150 μm average size). In the absence of formic acid, the mother solution remained clear after the reaction, no precipitate was formed (batch **1.1**). The excess of the ligand was then decreased, maintaining its concentration constant. The Zr-based yield of the well-crystallized product increased from ~40 % to ~90 % (batch **1.4**). Further decrease of the ligand excess (batch **1.5**) did not lead to a further improvement, yielding a powder with low crystallinity. The upscaling of batch **1.4** by a factor of three led to the targeted crystals with the yield of ~90 %, without a decrease in the product's quality (batch **1.6**).

All the varied experiments with low excesses of 1-adamantanecarboxylic acid were not successful (our best results were obtained with Zr:Ligand ratio of 1 : 60). The presence of formic acid was always crucial for the successful outcome.

The optimized conditions, used for the synthesis of the sample on which the analytics were performed, are given below.

*Synthesis of  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{12}]$  (batch **1.4**, standard):* 21 mg (0.07 mmol) of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and 0.70 g (3.90 mmol) of 1-adamantanecarboxylic acid were dissolved in 3.75 mL of DMF, followed by the addition of 0.1 mL of formic acid (2.65 mmol). The sealed tube was heated at 120 °C for 48 h, including the 2 h and 16h linear gradient heating and cooling times respectively. The obtained slightly orange-tinted transparent rhombic crystals (average size of ~150 μm) of the product were washed two times with 5 mL of DMF, dried in air for 48 h and subsequently at 80 °C for another 24 h.

Yield (Zr-based): 28 mg (~90 %).

**Table S1.** Optimization of synthetic conditions for **1**.

Sample	Amount of $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [mg] / [μmol]	Amount of HL [g] / [mmol]	DMF [mL] / [mmol]	HCOOH [mL] / [mmol]	Yield [mg] / [%]
<b>1.0</b>	4 / 12.4	0.70 / 3.90	3.75 / 48.7	0.1 / 2.65	n.d.
<b>1.1</b>	4 / 12.4	0.70 / 3.90	3.75 / 48.7	-	0
<b>1.2</b>	4 / 12.4	0.70 / 3.86	3.75 / 48.7	0.1 / 2.65	2.7 / 43
<b>1.3</b>	21 / 65.2	0.35 / 1.94	3.75 / 48.7	0.1 / 2.65	0
<b>1.4</b>	21 / 65.2	0.70 / 3.90	3.75 / 48.7	0.1 / 2.65	28 / 92
<b>1.5</b>	83 / 258	0.70 / 3.90	3.75 / 48.7	0.1 / 2.65	0
<b>1.6</b>	67 / 208	2.10 / 11.65	11.25 / 146.2	0.3 / 7.95	92 / 94

## 2. Single crystal X-ray diffraction structure determination

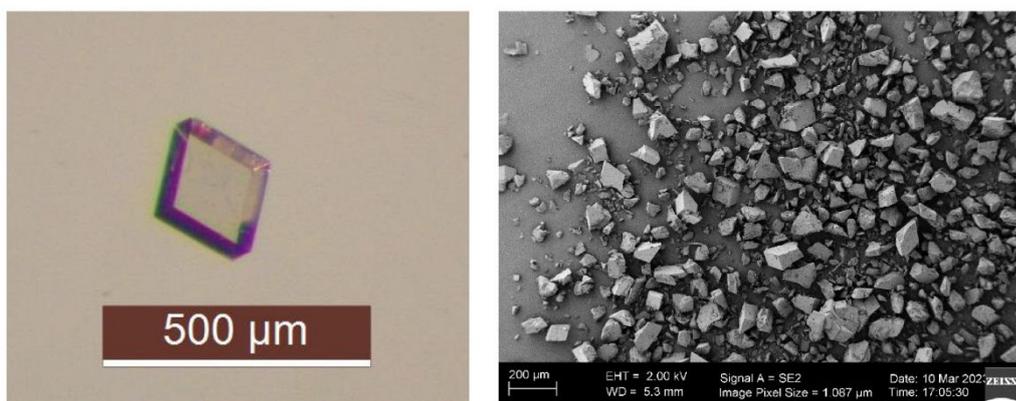
The sample of **1** synthesized under the optimized conditions consisted of large well-formed individual rhombohedral monocrystals (Fig S1; the increase of concentration of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  or even the batch yielded more of co-grown crystals).

A suitable transparent crystal of **1**, was mounted on a microloop in a drop of immersion oil. The measurement was performed using a XtaLAB Synergy (Rigaku) single crystal diffractometer equipped with a PhotonJet microfocus sealed tube X-ray source (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) at 100 K under nitrogen gas stream (Oxford Cryostream liquid nitrogen cooling system). The data collection calculation, data reduction, and adsorption correction were performed using CrysAlis PRO.<sup>1</sup> The structure was solved by SHELX-2018<sup>2</sup> and refined using Olex<sup>3</sup>.

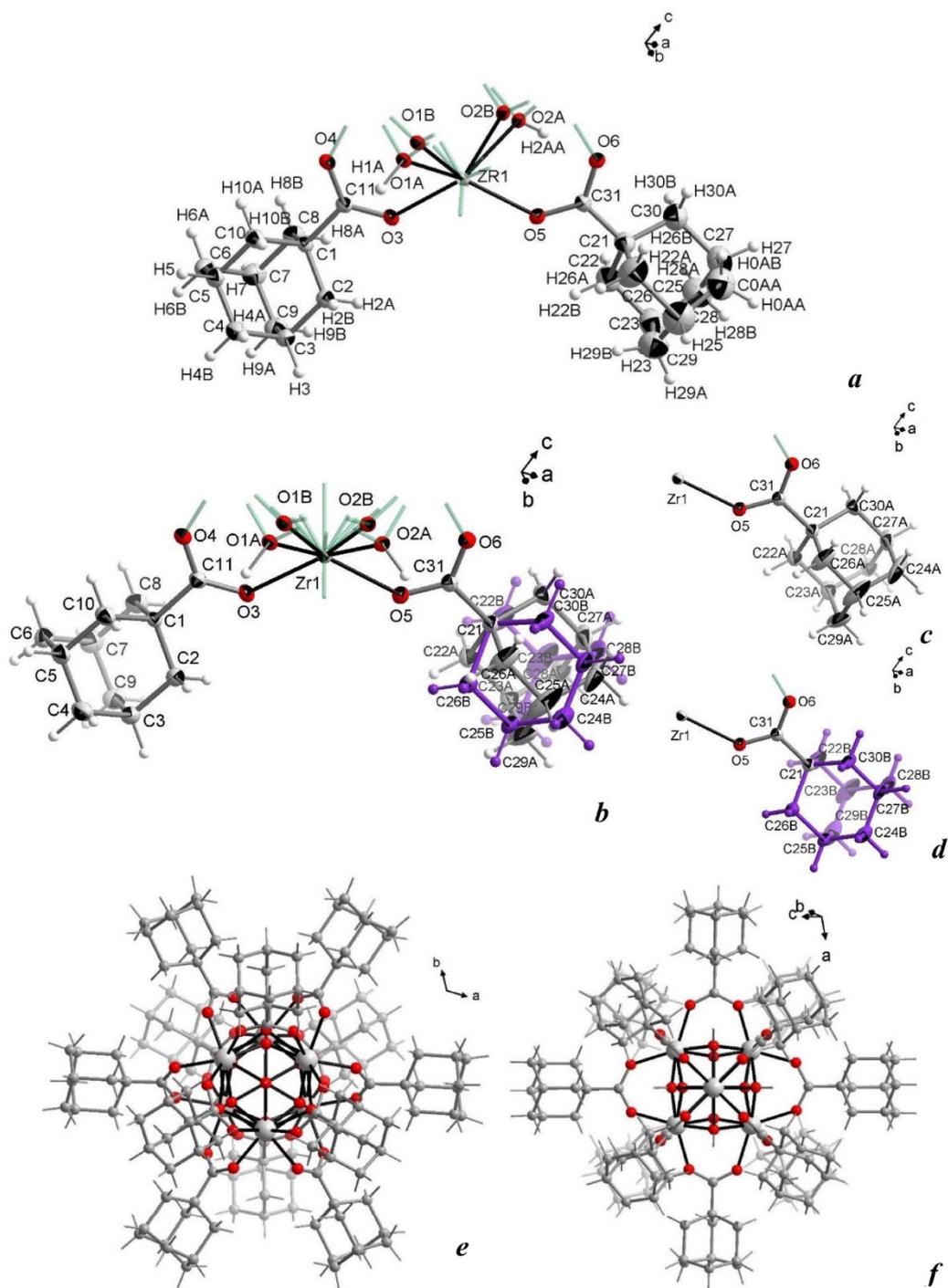
The hydrogen atoms were placed geometrically and refined with  $\text{Uiso(H)} = 1.2 \text{ Ueq(C)}$  and  $\text{Uiso(O)} = 1.5 \text{ Ueq(O)}$  thermal displacement parameters regarding the respective parent atoms.

Three different refinement approaches were used and their results are compared in Table S2: **1-nd** is the refinement without taking into account the disorder of one of the adamantane moieties (the result was used for molecular-geometry-based estimations, e.g. the estimation of the surface area), the **1-d** refinement accounts the disorder (this result could be viewed as an ultimate standard refinement), and the **1-dwd** refinement is essentially similar to the case of **1-d**, but also accounts the defects *via* free refinement of the occupation factors of the adamantane moieties (using the same value for all the constituent atom for a given moiety using free variables in SHELX).

The relevant data collection and structural determination data are collected in Table S2, while the relevant images of the structure are given in Fig. S2.



**Fig. S1** A micrograph of a representative crystal of **1** (left) and a SEM image of a sample (right).



**Fig. S2** The structure of **1**.

a,b) The independent unit of the structure of **1** (refinements **1-nd** and **1-d** of the disordered and non-disordered structures respectively).

c,d) Components of the disordered adamantane moieties in the refinements **1-d** and **1-dwd** (the minor contribution, amounting to 0.33 occupation, is given in violet).

e,f) Two views on the non-disordered molecule of **1** (parallel to the  $\bar{3}$  and to the local molecular, *i.e.* non-crystallographic 4 axis respectively)

**Table S2.** Crystal data and different structure refinements (non-disordered, disordered, and disordered with defects models) for  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AdCA})_{12}]$ , **1**.

	<b>1-nd</b> (non-disordered) <sup>b)</sup>	<b>1-d</b> (disordered)	<b>1-dwd</b> (disordered, with defects)
Empirical formula	$\text{C}_{132}\text{H}_{184}\text{O}_{32}\text{Zr}_6$ = $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4-$ $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{12}]$	$\text{C}_{132}\text{H}_{184}\text{O}_{32}\text{Zr}_6$ = $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4-$ $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{12}]$	$\text{C}_{129.1}\text{H}_{179.6}\text{O}_{32}\text{Zr}_6$ = $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4-$ $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{11.71}(\text{HCOO})_{0.29}]$
$M_r$ / g mol <sup>-1</sup>	2830.10	2830.10	2791.04
$T$ / K	100.01(10)	>>	>>
Wavelength / Å <sup>a)</sup>	1.54184	>>	>>
Crystal system	Trigonal	>>	>>
Space group	$R\bar{3}$	>>	>>
$a$ / Å	25.20150(10)	>>	>>
$b$ / Å	25.20150(10)	>>	>>
$c$ / Å	17.47050(10)	>>	>>
$\gamma$ / °	120	>>	>>
$V$ / Å <sup>3</sup>	9609.23(9)	>>	>>
$Z$	3	>>	>>
Calc. density / g cm <sup>-3</sup>	1.467	1.467	1.447
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.481	4.481	4.472
$F(000)$	4416	4416	4351
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.19 × 0.171 × 0.1	>>	>>
$\theta$ range / °	6.48 to 158.79	>>	>>
Index ranges / $hkl$	[-30, 31]; [-32, 30], [-22, 21]	>>	>>
Reflections collected ( $R_{\text{int}}$ )	111177 [ $R_{\text{int}} = 0.0236$ ]	>>	>>
Independent reflections	4524	>>	>>
Completeness /% to $\theta$ / °	100% to 66.97	>>	>>
Data / restraints / parameters	4524/86/268	4524 / 110 / 350	4524 / 110 / 352
Goodness-of-fit	1.072	1.080	1.081
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR2$ <sup>a)</sup>	0.0513, 0.1375	0.0219, 0.0554	0.0212, 0.0537
$R1$ , $wR2$ (all data)	0.0515, 0.1376	0.0221, 0.0555	0.0214, 0.0538
Largest diff. peak and hole, eÅ <sup>-3</sup>	2.86 / -0.97	0.627 / -0.494	0.627 / -0.503 eÅ <sup>-3</sup>
CSD deposition number	-	<b>2246051</b>	

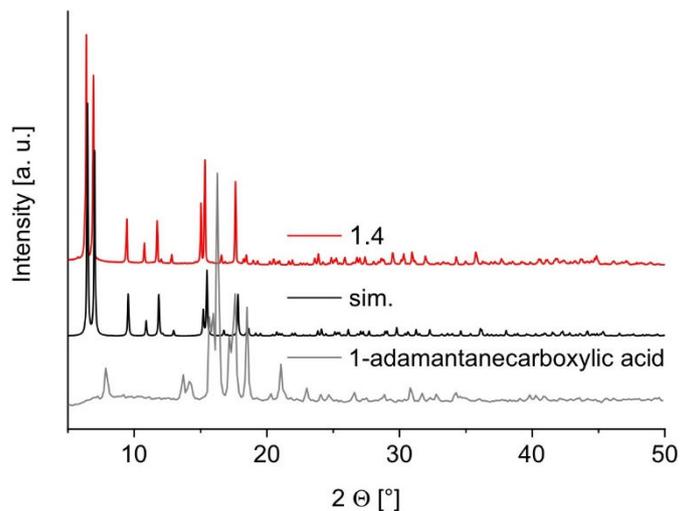
<sup>a)</sup> Full-matrix least-square refinement on  $F^2$  as implemented in SHELX-2018.<sup>2</sup>  $8R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ;  $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$  where  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ ,  $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)] / 3$ ,  $a$  and  $b$  are refined parameters;  $\text{GooF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ .

<sup>b)</sup> 1-nd, 1-d, and 1-dwd refinements are based on the same diffraction experiment. The ">>" indicates that the value is the same as in the cell to the left.

### 3. Powder X-ray diffraction measurements

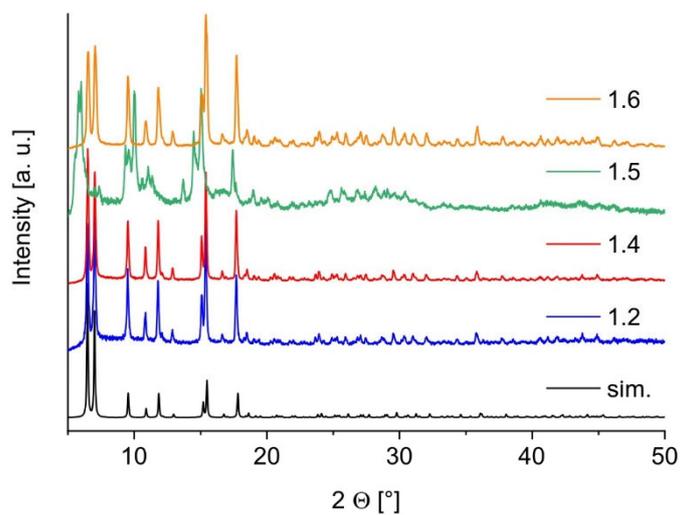
The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured over the  $2\theta$  range of  $5\text{--}50^\circ$  in reflective mode using a Rigaku MiniFlex600 and graphite monochromated Cu-K $\alpha$  irradiation ( $\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$ ) at room temperature. The Rigaku MiniFlex600 diffractometer was operated using a 600 W source (40 kV, 15 mA) and equipped with a HyPix-400 MF 2D hybrid pixel array detector (HPAD); the measurements were performed with a  $0.01^\circ$  step. The Bruker D2 Phaser diffractometer was operated with a 300 W source (30kV, 10 mA) and equipped with a Lynxeye 1D detector.

The simulated patterns were generated by Mercury software (v 2022.2.0).



**Fig. S3** Comparison of the powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of **1** (batch **1.4**), the simulated pattern of **1** from the SCXRD data (**1**-nd refinement, non-disordered), and the pattern of the neat 1-adamantanecarboxylic acid (measured on a sample of the precursor, as shipped).

The obtained PXRD pattern of **1.4** (Fig. S3) shows near-perfect correspondence between the experimental pattern and the simulated pattern. The diffractogram of the neat 1-adamantanecarboxylic acid is added to the pattern stack in order to show the absence of crystallized impurities (of course, the comparison could not account for possible solvates and polymorphs, but as for those with relatively close cell parameters there is an evidence of their absence).

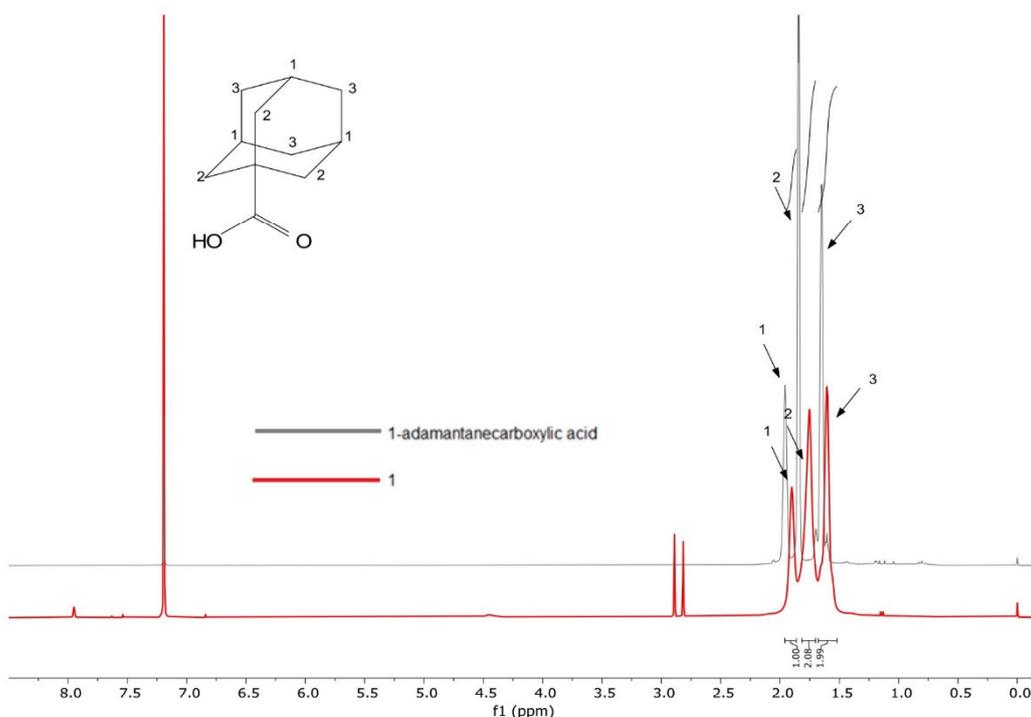


**Fig. S4.** Comparison of the experimental PXRD patterns of **1** for different batches (**1.2**, **1.4**, **1.5** and **1.6**) with the simulated pattern calculated from the SCXRD data.

The comparison of the PXRD pattern of the **1.2**, **1.4**, **1.5**, and **1.6** batches with each other and with the simulated patterns (Fig. S4) indicates a very good correspondence, except batch **1.5**. The latter corresponds to a different phase with relatively low crystallinity (the formation of the same phase was typically observed when relatively low excess of the ligand and comparatively concentrated solutions had been used).

#### 4. $^1\text{H}$ nuclear magnetic resonance spectroscopy

The solution  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at 300 MHz and 600 MHz using a Bruker Avance III instrument and processed by MestReNova 8 software (Fig. S5).



**Fig. S5**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) spectra of **1** and 1-adamantanecarboxylic acid in  $\text{CDCl}_3$ .

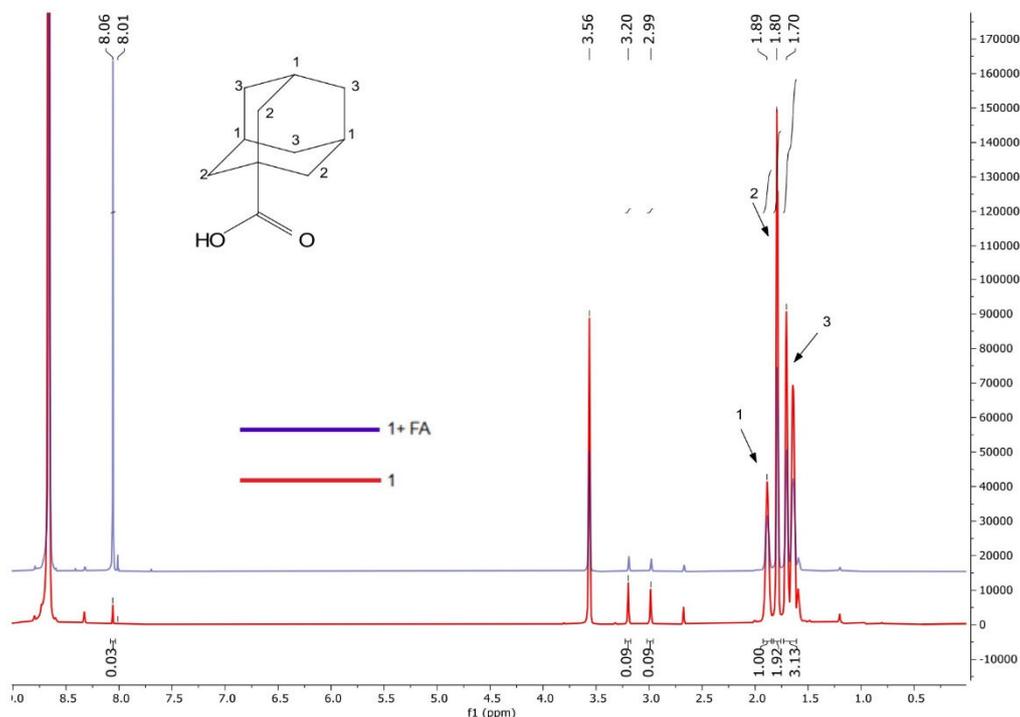
$\text{CDCl}_3$ , granting the highest observed solubility of **1** among all tested solvents (see more in Chapter 7), was a primary solvent of choice. Still, it was necessary to grind well the crystallized sample **1** and sonicate it to prepare a sufficiently concentrated solution within a reasonably short time.

As shown in the spectra, the signals in the range between 1.5 and 2.0 ppm can be assigned to the adamantyl moiety, with three distinct peaks corresponding to the three inequivalent groups of hydrogen atoms (see the assignment in Fig. S5). The two signals in the range between 2.5 and 3 ppm as well as the signal right below 8 ppm are attributable to the residues of DMF, which was used as a solvent for the synthesis of **1**. The relative amounts of DMF and further minor impurities, also observable in the spectrum of **1** are slightly overestimated, as a near-saturated solution was measured without some residual amounts of **1**, which were discarded.

Despite the sufficiently large concentrations of **1** in  $\text{CDCl}_3$  ( $\sim 3$  g/L) for a standard measurement, it is not enough to detect minor admixtures. Thus, only trace amounts of formate / formic acid, which was used as a modulator during the synthesis, could have been observed. It is also possible, that the formate anions, coordinated at the defect positions are shielded to some extent, therefore the relaxation efficiency is decreased, which in turn decreases the intensity of the signal (the issue could be solved by using longer relaxation times, but the problem was not investigated in-depth).

In order to overcome the limitations of low solubility, a sample of **1** (12 mg in 0.8 mL  $\text{THF-d}_8$ ) was “digested”, *i.e.* *in-situ* decomposed with the release of all organic constituents. To a dispersion of **1** in  $\text{THF-d}_8$   $\sim 150$   $\mu\text{L}$  of 35%  $\text{DCl}$  solution in  $\text{D}_2\text{O}$  was added and the mixture was sonicated for 15 minutes (the formed precipitate of the hydrated zirconia,  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , was not removed before the acquisition of the spectrum). The spectrum features a strong signal at 8.67 ppm (Fig. S6) which should be attributed to averaged  $\text{D}_2\text{HO}^+/\text{DHO}$  signal in  $\text{THF-d}_8$  (the shift,

compared to the usual signal of DHO takes place due to the acidification of the medium and the rapid exchange, which leads to the observation of a single peak<sup>4</sup>).



**Fig. S6**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) spectrum of **1** (red) digested in  $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{THF-d}_8$ . The blue curve corresponds to the spectrum of the same sample spiked by a small amount of FA to prove the identity of the respective peak.

The signal of the sought formic acid (FA) is clearly observed at 8.06 ppm, and the FA:HAdCA ratio based on the respective integrals is  $0.03/(1.00/3) = 1:\sim 11.1$ . The DMF, which is presumably present mostly as an occluded impurity, is still clearly observed without significant amounts of dimethylammonium, (the latter observation is important as it suggests that the DMF is not hydrolyzed under the used digestion conditions and did not cause the formation of additional amounts of formic acid).

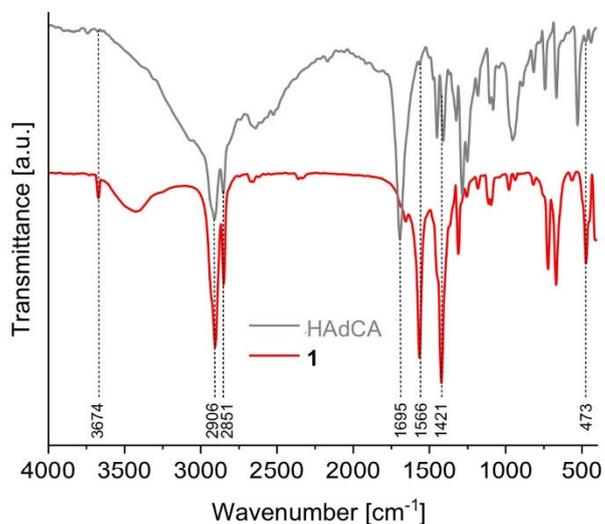
The simultaneous observation of both the FA and DMF allows to estimate the amount of occluded solvent (including the enclosed volumes in the interstitial spaces) and introduce the respective correction to give only the amount of the formate initially incorporated in **1** as major capping ligand at the missing AdCA defect (the other possibility is the  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ligand pair; it is considered a minority case in the presence of significant amounts of formic acid). The initial composition of the mother solution corresponded to  $\text{DMF} : \text{FA} = 18 : 1$  and the ratio in the occluded solvent is considered to be nearly the same. The  $\text{DMF} : \text{FA}$  ratio in the digested sample is nearly equimolar ( $\text{DMF}:\text{FA} = (0.09/3)/(0.03) = 1:1$ ).

The  $\text{DMF}:\text{HAdCA}$  ratio according to the spectrum is  $(0.09/3)/(1.00/3) = 1:\sim 11.1$ , which, taking in account the initial  $\text{FA}:\text{DMF}$  ratio of 1:18, translates to  $\text{FA}_{\text{occluded}}:\text{HAdCA}$  at  $\sim 1:200$  (or 0.056:11.1). Hence, the correction amounts to  $\sim 5.6\%$  of the estimated incorporated formate, which means 1:11.8 formate:ADCA ratio (this does not account for secondary effects, as the possibility for DMF to fill the pockets corresponding to the missing adamantyl moieties at the defects. The correction, in this case, is also minor).

Thus, the  $^1\text{H}$  NMR result supports the data obtained from the TGA, demonstrating the presence of 0.94 defects, i.e. missing adamantane AdCA ligands per cluster (assumed that the AdCA ligands are substituted by formates).

## 5. Infrared spectroscopy

The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were collected in the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  by a Bruker Tensor 37 instrument on samples distributed in a KBr matrix. The IR-spectra of **1** and 1-adamantanecarboxylic acid are compared in Fig. S7. In the IR-spectrum of **1** the sharp band at 3674  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the OH ligands of the  $\{\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4\}^{12+}$  cluster's core.<sup>5,6</sup> The bands at 2906  $\text{cm}^{-1}$  and 2874  $\text{cm}^{-1}$ , present in both spectra, are associated with the C-H stretching vibrations in the adamantyl moiety, indicating unambiguously the presence of the 1-adamantanecarboxylate in **1**. In the spectrum of the latter, the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylate group are present at 1566, 1421  $\text{cm}^{-1}$ , while the out-of-plane bending vibration is located at 473  $\text{cm}^{-1}$ . The band of the carboxylic acid group of the 1-adamantanecarboxylic acid at 1695  $\text{cm}^{-1}$  is present only in the spectrum of the 1-adamantanecarboxylic acid, indicating that no free carboxylic acid is contained in **1**, confirming the purity of the product.



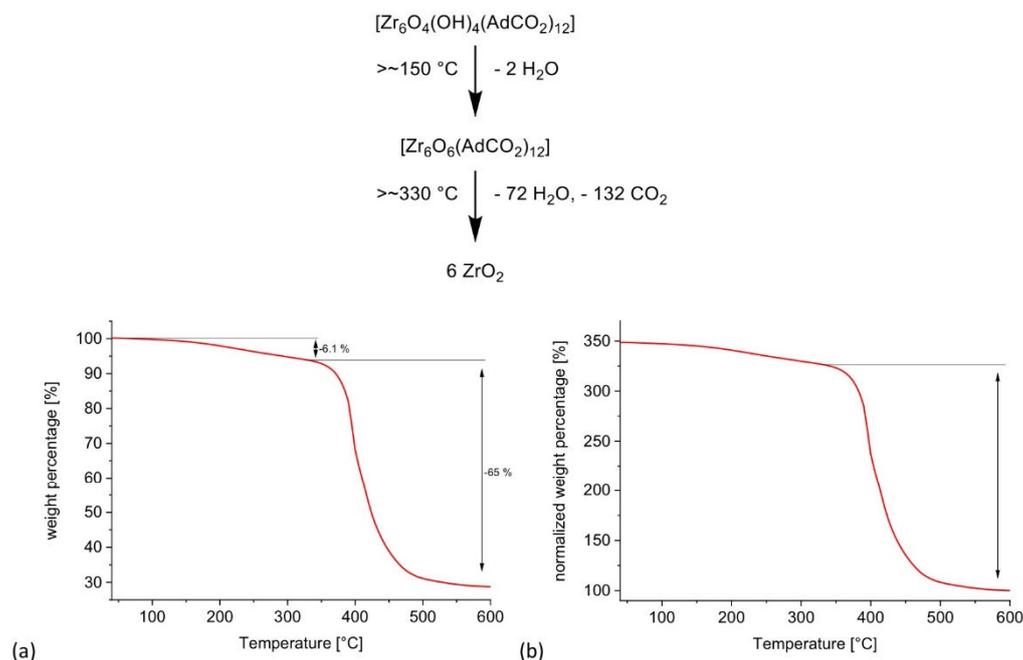
**Fig. S7** Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of 1-adamantanecarboxylic acid (HAdCA) and **1**.

## 6. Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a Netzsch TG 209 F3 Tarsus instrument using aluminum oxide sample holder at 5 °K min<sup>-1</sup> heating rate under a synthetic air atmosphere (80% N<sub>2</sub> / 20% O<sub>2</sub>) fed at a 10 mL min<sup>-1</sup> flow. The TG-curve of **1** (Fig. S8a) features two clear weight loss steps, namely ~6.1% at r.t.-350 °C associated with the solvent loss, and ~65% at 400-600 °C, corresponding to oxidative decomposition, leaving ZrO<sub>2</sub> as the only residue.

The primary candidate for the solvent-associated weight loss is water, originating from the dihydroxylation of the {Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>}<sup>12+</sup> cluster core, which occurs at ~300+ °C.<sup>7,8</sup> However, at a molecular weight of 2821, the weight of the two molecules of water, which could be eliminated, constitutes only ~1.27%. The further weight loss candidate is the occluded solvent (also in the interstitial voids), namely DMF. The latter should mostly be released at temperatures not much higher than its boiling point at ~153 °C. Importantly, the weight loss below <200 °C is only slightly more than 1%, indicating that the amount of occluded solvent molecules is small.

Finally, the last candidates for solvent-associated weight loss are the ones associated with the defects. Those are the formate (*i.e.* the substituting carboxylate ligand, which typically serves as a modulator in MOF syntheses<sup>9,10</sup>) along with the assumed minor contribution of OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O capping ligand pair instead of the missing 1-adamantanecarboxylate and, possibly a DMF molecule filling the place of the defect. The release of the formate should take place at high temperatures (~200-300 °C depending on whether the release is assisted by the elimination of the proton or a decarboxylation occurs) and cannot be separated from dihydroxylation. The possible presence of DMF instead of the adamantyl moiety is disputable: the largest C<sub>6</sub>-ring of the adamantane moiety is comparable with the dimethylformamide, but not significantly larger; the accessible space is ultrahydrophobic, which should discourage the localization of the DMF molecules there. In any case, its release should be associated with the partial decomposition of the crystal structure, so the process could not be separated reliably from the significant destruction of the crystalline structure.



**Fig. S8** TGA curve of **1**, normalized such that the initial weight is 100% (a) and the final weight is 100% (b).

Based on the TGA data, the number of missing ligand defects was calculated by adapting the method of Shearer et al.<sup>10</sup> For this purpose, the TGA curve was normalized so that the final weight is 100 % (Fig. S8b).

The calculation of the missing linker defects was carried out as follows:

**- Determination of the theoretical TGA plateau  $W_{theo.Plat.}$  (initial weight of the idealized dehydroxylated defect-free Zr-cluster before the decomposition in percent with final weight normalized to 100%).**

The theoretical TGA plateau,  $W_{theo.Plat.}$ , was calculated according to the following reaction equation.



$$W_{theo.Plat.} = \frac{M_{cluster\ theo.}}{M_{6 \times ZrO_2}} \cdot W_{fin.} \quad (1)$$

$W_{theo.Plat.}$ : theoretical TGA plateau in percent with final weight normalized to 100%

$M_{cluster\ theo.}$ : theoretical molar weight of the idealized defect-free dehydroxylated Zr-cluster ( $[Zr_6O_6((CH_2)_6(CH)_3(CCO_2)_{12})] = 2794\text{ g/mol}$ )

$M_{6 \times ZrO_2}$ : the molar weight of  $ZrO_2$  multiplied by 6 = 739.34 g/mol

$W_{fin.}$ : the final weight (normalized such that it is 100%)

$W_{theo.Plat.}([Zr_6O_6((CH_2)_6(CH)_3(CCO_2)_{12})]) = 378\%$

**- On the basis of the value of the theoretical TGA plateau  $W_{theo.Plat.}$ , the average percentage weight contribution per linker  $Wt.pL_{theo.}$  can be calculated as follows.**

$$Wt.pL_{theo.} = \frac{W_{theo.Plat.} - W_{fin.}}{NL_{ideal}} \quad (2)$$

$NL_{ideal}$ : the idealized number of adamantane-linkers per cluster unit = 12

$Wt.pL_{theo.}([Zr_6O_6((CH_2)_6(CH)_3(CCO_2)_{12})]) = 23.2\%$

**- The experimentally determined number of linkers per Zr-cluster:**

$$NL = 6 - X = \frac{W_{exp.Plat.} - W_{fin.}}{Wt.pL_{theo.}} \quad (4)$$

$W_{exp.Plat.}$ : experimental TGA plateau of the initial percentage weight of the dehydroxylated Zr-cluster before the thermal decomposition. Determined by the TGA plot presented in the Fig. S8b at 330 °C,  $W_{exp.Plat.} = 327\%$ .

$X$ : number of defects, i.e. missing linkers out of 12 per cluster unit

**- Number of defects  $X$  was obtained by rearranging the formula (4).**

$$X = 12 - NL = 12 - \left( \frac{W_{exp.Plat.} - W_{fin.}}{Wt.pL_{theo.}} \right) = 12 - \left( \frac{327\% - 100\%}{23.2\%} \right) = 2.2 \quad (5)$$

2.2 defects were determined, which means that 2.2 of the 12 adamantane ligands per Zr-cluster would be missing on average. Assuming that the resulting free coordination sites are occupied by formates, the first weight loss can be explained by the formate and water molecules being released from the clusters by thermal exposure. In theory, this would lead to a mass loss of approximately up to 5 %, which is very close to the experimentally determined value of 6.1 % (experimental value can be explained by possible measurement inaccuracies or residual DMF left over from the synthesis as well).

## 7. Solubility tests

Since the molecule of **1** is 'shielded' on the outside by the nonpolar adamantyl moieties of the AdCA ligand, the search for maximal solubility focussed on nonpolar solvents, testing chloroform, dichloromethane, pentane, hexane, heptane, toluene, and benzene for this purpose. Assuming the reasonable purity of the sample established by the  $^1\text{H}$  NMR, the next methodology for the determination of the maximal solubility was followed. A defined amount of **1** was added to a precisely measured (up to 2% vol error) volume of the respective solvents placed in a culture tube (see Table S3 for exact data) and sealed tightly using PTFE-lined screw-caps to prevent the evaporation of the solvent. The samples were treated for 2 hours in an ultrasonic bath at a temperature of app. 50 °C. The formed turbid solution was left sealed for equilibration for 3 days at room temperature. After that, a precisely measured volume of the saturated clear supernatant was removed and transferred to a tared glass vial. The solvent was evaporated until permanent weight at room temperature and the amount of the remaining solid substance was determined gravimetrically.

It is necessary to stress that the thereby determined solubilities (Table S3, Fig. S9) are rather approximate. The measurement error is constituted by the appreciable error of volume sampling and possible solvent occlusion (*i.e.* not complete drying). Still, at least one thermal degassing of a sample obtained after evaporation of a dichloromethane solution at 120 °C in vacuum showed that the amount of occluded solvent is very small. Another possible problem is the possible decomposition of the sample in  $\text{CHCl}_3$  due to the presence of HCl as an impurity. In any case, fresh  $\text{CHCl}_3$  was used and the NMR spectrum in either fresh  $\text{CDCl}_3$  does not show signs of decomposition (see the respective Chapter 0). Hence, the obtained values are considered suitably precise for general assessment (*i.e.* serving not particularly precise physicochemical purposes).

**Table S3** Data and Results of the solubility test of **1**.

Solvent	Solvent volume [ml]	Amount of <b>1</b> [mg]	Supernatant volume [ml]	Remaining solid after evaporation [mg]	Max. solubility [g L <sup>-1</sup> ]
Chloroform	3	15	2	7.2	3.6
Dichloromethane	5	10	4	5.5	1.38
Pentane	10	10	8	1.1	0.14
Hexane	10	10	8	0.6	0.08
Heptane	10	10	8	0.6	0.08
Toluene	10	10	8	1.9	0.24
Benzene	10	10	8	5	0.63

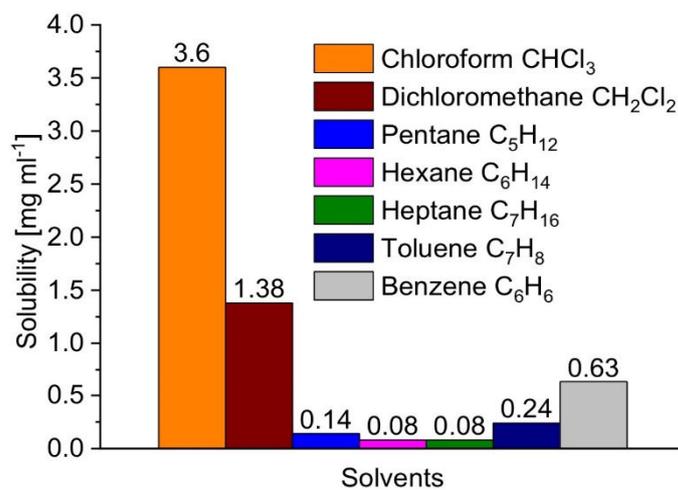
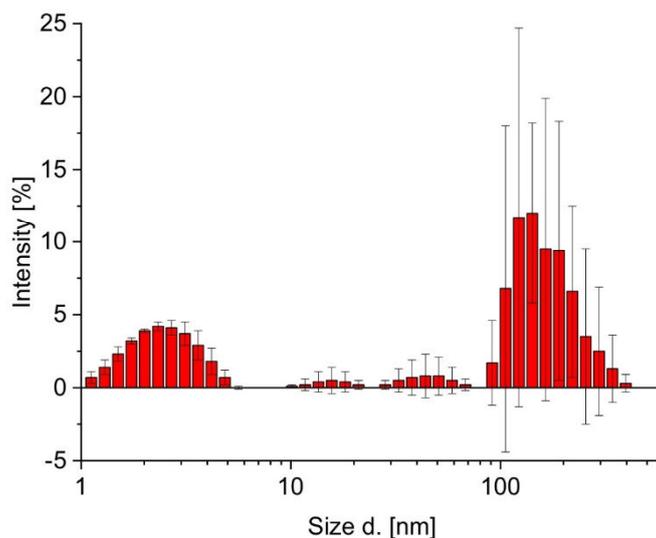


Fig. S9 Results of the solubility test for 1.

## 8. Dynamic light scattering

Dynamic light scattering (DLS) was used to assess the hydrodynamic diameter of the molecules of **1**. The measurements were performed using Malvern Nano S Zetasizer (He-Ne laser). The expected sizes of non-agglomerated entities at a few nanometers are at the lower limit of the sensitivity of the instrument, so the reliability of the measurements should be regarded as somewhat questionable. Still, it was possible to reach reproducible results for a saturated solution in  $\text{CHCl}_3$  (three measurements with six runs each were carried out; the measurement using a saturated solution was necessary, because the solubility of **1**, even if maximal among the tested solvents, is still relatively low at  $3.6 \text{ g L}^{-1}$ ). As the Rayleigh scattering is proportional to  $d^6$ , where  $d$  is the diameter of the particle, the scattering is quickly decreasing for small particles. Hence, the highest attainable concentration was crucial for the measurement. The evident drawback is that the association of the particles became also more relevant.

The found intensity vs particle size dependence depicted in Fig. S10. The size distribution could generally be characterized as bimodal. As the first mode corresponds to the 2-3 nm size and agrees with the data from the crystal structure analysis discussed in the previous section. In the size range above 10 nm, a very broad distribution can be seen corresponding to the second mode. As the scattering intensity ( $\sim d^6$ ) grows much faster than the volume ( $d^3$ ), the actual amount of the large particles is very small compared to the small ones. The larger particles represent evidently aggregates, which could be present in the saturated solution, as well as, possibly, dust particles.



**Fig. S10** DLS-based size distribution of the particles regarding the scattering intensity for **1**.

## 9. Mass spectrometry

Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry (MS) was performed using an UltrafleXtreme by Bruker Daltonic mass spectrometer (Bremen, Germany) in reflector mode at positive polarity. *Trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) was used as matrix for the experiments with a sample-matrix mixture of 10 parts matrix and 1 part analyte.

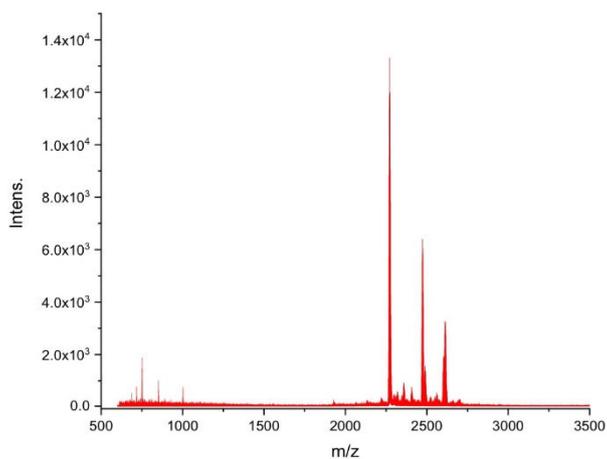
The MALDI-TOF (positive) of **1** (Fig. S11, Fig. S12), shows three main peaks at 2272, 2474, and 2615 Da ( $m/z$ ). These values are lower than the molecular weight for the idealized (*i.e.* defect less)  $[Zr_6O_4(OH)_4(C_{10}H_{15}COO)_{12}]$  formula of **1** 2830 (or the respective  $MH^+$  ion). The carboxylate ligands and possible substitutes (primarily  $OH^-$  and  $H_2O$  ligands) are quite labile and the fragmentation of the  $\{Zr_6\}$  cluster was expected. A direct check for simply rationalizable fragmentation products by accounting only ligand elimination was not successful.

Despite the unclarity of the cluster's transformation pathways, the MALDI-TOF data provide evidence regarding the nuclearity of the  $\{Zr_n\}$  clusters detected. As Zr has by far the broadest isotopic distribution compared to C, H, and O, the MS peak profiles (determined by the isotopic distribution) are dominantly shaped by the content of zirconium. In other words, any  $\{Zr_n\}$  MOC with a fixed  $n$  will have a very close peak profile, but quite distinct for different  $n$ -s (the similarity for equal  $n$  is particularly strong, if the C, H, O content is relatively close, which is true for the given experiment).

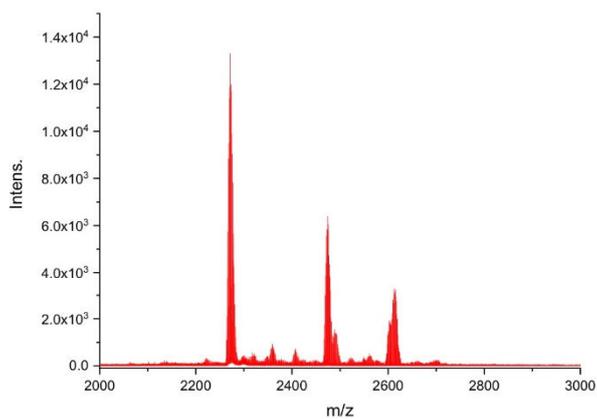
The MALDI-TOF data was used to check, whether the observed peaks indeed belong to  $\{Zr_6\}$  species. The isotope-distribution profiles for the three strongest peaks were compared with the simulated mass-spectrum of the idealized  $[Zr_6O_4(OH)_4(C_{10}H_{15}COO)_{12}]$  cluster peak of the simulated peak profile was adjusted, *i.e.* shifted, to reach maximal possible correspondence (technically, the range 2595-2630, looking as a single peak was fit by three overlapping close peaks). The arbitrary "shifting" is equivalent to the fact that while different C, H, O content ensures different molecular weight, it introduces only a weak, gradually growing change regarding the profile shape.

The two lower  $m/z$  peaks (2272 and 2474) are very well fit by the simulated isotopic-weight distributions for the idealized peak  $\{Zr_6\}$ -cluster (Fig. S13, S14). The 2590-2630  $m/z$  range, which is the closest to the molecular weight 2830 for the idealized **1** cluster, could be reasonably well described as an overlap of three close  $\{Zr_6\}$  peaks (Fig. S15; note that no precise fitting was done, the weights were adjusted approximately, which is enough to verify the correctness of the interpretation).

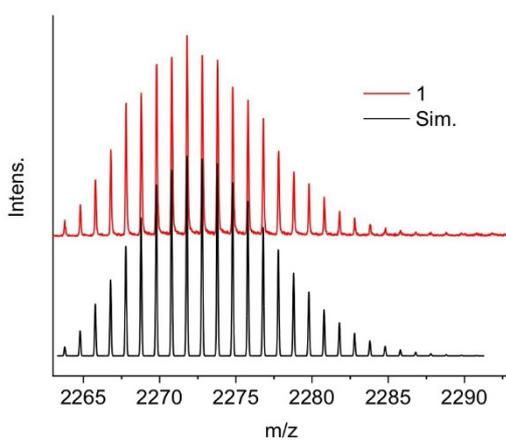
The MALDI-TOF data confirms the presence of primarily  $\{Zr_6\}$  species. It is highly plausible that the  $\{Zr_6O_4(OH)_4\}^{12+}$  inorganic core of **1** does not change under the measurement conditions, as it is the most symmetric and by far the most energetically favorable  $\{Zr_6\}$  cluster geometry.



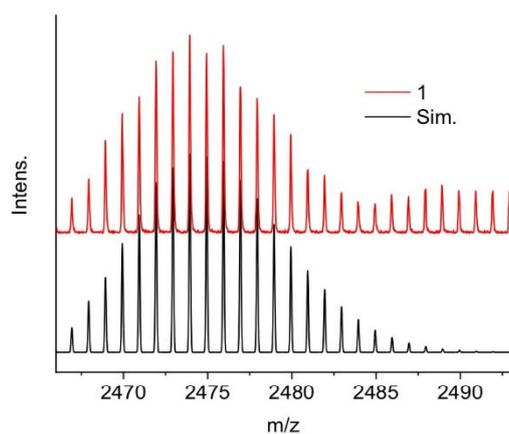
**Fig. S11** MALDI-TOF mass spectrum of **1** in the range of 600-3000 m/z.



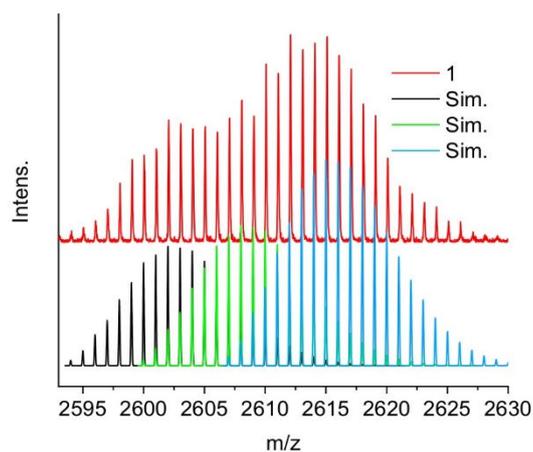
**Fig. S12.** An expansion of the mass spectrum of **1** in the range of 2000-3000 m/z.



**Fig. S13** The comparison of the normalized experimental and simulated (Sim.) mass spectra of **1** and the idealized  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{12}]$  cluster in the range of 2250-2300 (the maximum of the experimental isotope distribution pattern is at  $m/z = 2272$  and the shift of the simulated pattern is -558).

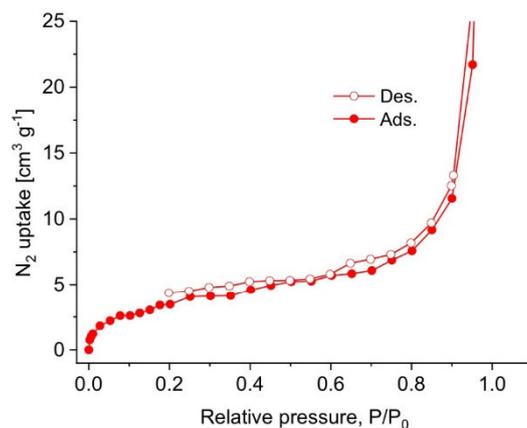


**Fig. S14.** The comparison of the normalized experimental and simulated (Sim.) mass spectra of **1** and the idealized  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{12}]$  cluster in the range of 2350-2500 (the maximum of the experimental isotope distribution pattern is at  $m/z = 2474$  and the shift of the simulated pattern is -356).



**Fig. S15** The comparison of the normalized experimental and simulated (Sim.) mass spectra of **1** and the idealized  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_{12}]$  cluster in range of 2595-2630. The pattern could be interpreted as an overlap of three individual  $\{\text{Zr}_6\}$  cluster contributions with  $m/z = 2602$ ,  $2608$ , and  $2615$  (the respective shifts of the simulated patterns are -228, -222, and -215).

## 10. Gas adsorption



**Fig. S16** N<sub>2</sub> adsorption isotherm for the amorphous form of **1** (the adsorption branch is represented by filled symbols and the desorption branch by empty symbols).

The crystalline sample of **1** was mechanically ground without further treatment. For the second sample, **1** was transferred to a solution of dichloromethane. The solution was then rapidly evaporated to obtain an amorphous sample to avoid possible crystal formation. The aim was to maximize the residual spaces between the clusters, allowing the manifestation of the porosity. It is worth noting that the propensity of the compound towards crystallization is low. From the evaporation of this CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution the resulting amorphous residue demonstrates an  $S_{\text{BET}}$  of 16 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> after mild activation in a high vacuum at 80° C as described below. The residual surface area in the amorphous phase of **1** is observed due to less dense packing of the molecules compared to the crystalline state.

The samples were then activated under < 10<sup>-6</sup> mbar vacuum at 80°C for more than 8 hours before the nitrogen sorption measurement to remove possible solvent residues. The nitrogen sorption measurements were performed at 77 K on a BELSORP MAXII high precision gas/vapor adsorption measurement instrument by MicrotracBEL Corporation (Osaka, Japan) and evaluated with the BELMaster MAXII software (version 7.3.2.0). For the crystalline **1** no measurable adsorption could be found, indicating a nonporous sample. Sample two, which was dissolved in dichloromethane prior to the measurement, showed slight porosity accessible to nitrogen giving a low BET surface area of 16 m<sup>2</sup>/g.

## 11. Surface area estimations for **1**

Estimations of the surface areas for **1** were performed using a program by Tina Duren's group, NonorthoSA<sup>11</sup> (Table S4). Two probe-sizes were used, 3.68 and 2.40 Å corresponding to N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules. Regularized defects were created for a structure in *P1* symmetry: one or two adamantyl moieties were removed for each molecule of **1** in such a way that the removed adamantyl groups should not be either inter- or intramolecular neighbors. In all cases the voids were not accessible to the probe (for a contiguous pore system more than one or two defects for 12 ligands per molecule of **1** are needed).

**Table S4** Data and results of the porosity estimate of **1**.

	<b>1,</b> <b>no-defects</b>	<b>1,</b> <b>1 defect out of 12</b>	<b>1,</b> <b>2 defect out of 12</b>
<b>Total surf. area [m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>]</b>			
for probe 3.68 Å (eq. to N <sub>2</sub> )	0	42.8	170
<b>Total surf. area [m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>]</b>			
for probe 2.4 Å (eq. to H <sub>2</sub> O)	81.7	320	630

The pores are not accessible in all cases ('pocket-pores').

## 12. References

- 1 Rigaku, OD, CrysAlis PRO. Rigaku Oxford Diffraction Ltd, 2020, Yarnton, England.
- 2 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C*, 2015, 71, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- 3 O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- 4 A. Einbu and K. M. Vårum, Depolymerization and de-N-acetylation of chitin oligomers in hydrochloric acid. *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 309–314. <https://doi.org/10.1021/bm0608535>.
- 5 L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1700–1718. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>.
- 6 M. A. Hasan, M. I. Zaki and L. Pasupulety, A spectroscopic investigation of isopropanol and methylbutynol as infrared reactive probes for base sites on polycrystalline metal oxide surfaces. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2002, **178**, 125–137. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00283-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00283-7).
- 7 H. N. Abdelhamid, UiO-66 as a catalyst for hydrogen production via the hydrolysis of sodium borohydride. *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 10851–10857. <https://doi.org/10.1039/D0DT01688H>.
- 8 Q. Yang, H.-Y. Zhang, L. Wang, Y. Zhang and J. Zhao, Ru/UiO-66 Catalyst for the Reduction of Nitroarenes and Tandem Reaction of Alcohol Oxidation/Knoevenagel Condensation. *ACS Omega*, 2018, **3**, 4199–4212. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00157>.
- 9 W. Xiang, Y. Zhang, Y. Chen, C.-J. Liu and X. Tu, Synthesis, characterization and application of defective metal–organic frameworks: current status and perspectives. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 21526–21546. <https://doi.org/10.1039/D0TA08009H>.
- 10 G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye and K. P. Lillerud, Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3749–3761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00602>.
- 11 T. Dören, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15350–15356. <https://doi.org/10.1021/jp074723h>.

## 4 Beiträge zu Publikationen als Koautor

### **Antimicrobial Properties of *Strychnos phaeotricha* (Loganiaceae) Liana Bark Secondary Metabolites at the Interface of Nanosilver Particles and Nanoencapsulation by Chitosan Transport Vehicles**

A. F. T. Njiemou, A. P. Gbambie, S. V. Fannang, A. V. Manaoda, V. Gvilava, A. Spieß, G. F. Nyuyfoni, N. A. Mepoubong Kegne, A. A. Ntumba, P. B. E. Kedi, B. S. Enone, F. Ngolsou *et al.*

*J. Nanomater.* **2022**, 2022, 1-14.

#### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde Extrakt von *Strychnos phaeotricha*-Lianenrinde als Metaboliten-Behälter verwendet, und zwar sowohl auf der Oberfläche von metallischem Nanosilber als auch eingekapselt in einem Chitosan-Polymer. Dabei erwies sich der Pflanzenextrakt als wirksam bei der Reduktion von  $Ag^+$  zu  $Ag^0$ , und die Verkapselungsrate konnte bestimmt werden. Die synthetisierten Nanoderivate wurden durch verschiedene Methoden wie UV/Vis-Spektrophotometrie (UV/Vis), Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), Pulver-Röntgenbeugung (PXRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert, um Korngröße, Elementzuordnung, Form und das Vorhandensein von Sekundärmetaboliten an der Grenzfläche des Silbers zu bestimmen. Zudem wurden die antimikrobiellen Eigenschaften und orale akute Toxizität der erzeugten Nanoderivate an Wistar-Ratten beurteilt.

Die Charakterisierungsanalysen ermöglichten es, den Durchmesser der Silbernanopartikel auf 13,5 nm festzulegen; die Verkapselungsraten betragen 73,5 % bzw. 69,3 % für wässrige und Methanolextrakte. Es wurde gezeigt, dass pulverisierte Lianenrindenextrakte in der Lage sind, Silbernanopartikel und Chitosan-Nanokapseln mit starker antimikrobieller Aktivität gegen *Salmonella spp*, *Echerichia coli* und *Candida spp* zu erzeugen. Dabei erwiesen sich Silbernanopartikel bei der Hemmung und/oder Zerstörung der Mikroorganismen wirksamer als Chitosan-Nanokapseln. Sowohl die Nanosilberpartikel als auch die Nanokapseln zeigten sich in den getesteten Mengen als ungiftig und stellen damit potenzielle Vorläufer zur Bekämpfung mikrobieller Resistenz dar.

#### Geleisteter Beitrag zur Veröffentlichung

- Aufnahme von REM-Bildern, Analyse der Proben mit EDX / EDX-Mapping
- Revision des Manuskripts

## **Pd(/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-)MOFs from ionic liquids**

O. Koikolainen, L. Sondermann, S. Roitsch, I. Simon, D. Dietrich, V. Gvilava, J. Barthel, J. Thomas, C. Janiak, I. Boldog

*J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 11955-11970.

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ionische Flüssigkeiten (IL) als Medium für die Ablagerung von Metallnanopartikeln (MNP) auf nano- oder mikropartikulierten ZIF-Trägern eingesetzt, was zu gut ausgebildeten MNP-on-ZIF(-NP)s führte. Dabei wurden gut definierte sphärische Pd-NPs (~6-12 nm Größe, 4-17% Gewichtsanteil) effizient auf Nano- oder Mikrokristallen (~100-2500 nm) von Zeolith-Imidazolat-Gerüstverbindungen (ZIFs) aus verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (typischerweise [BMIm]NTf<sub>2</sub>) unter Mikrowellenerwärmung (180-230 °C für 1-10 min) abgeschieden. Die feste, fast ausschließlich auf der Oberfläche stattfindende Abscheidung wurde durch Größenausschluss des in der IL gelösten PdCl<sub>2</sub>-Precursors erreicht. Der Nachweis erfolgte durch die ausführlichen TEM-Untersuchungen an sechs Kompositen mit unterschiedlichen Trägern. Die hochwertige "one-pot"-Nanopartikel-Abscheidung aus teilstabilisierenden IL-Medien führte zu besonders gut definierten Metall-Nanopartikeln auf metallorganischen Gerüsten (MNP-on-MOF(NP)s). Diese stehen damit in Kontrast zu den MNP@MOFs oder auch unspezifischen MNP/MOFs und werden als eine Erweiterung von MNPs aus ionischen Flüssigkeiten verstanden. Sie gewährleisteten Schutz vor MNP-Agglomeration nach Entfernung der IL und reversibler Redispersion. Zudem bieten sie die Funktionalität des porösen Trägers. Pd-on-ZIF-8-NP wies die höchste Stabilität und morphologische Qualität auf, während die ZIF-90-Analoga mit derselben **sod**-Topologie oder das Triazolot MAF-66 mit **dia**-Topologie eine geringere Stabilität zeigten. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass morphologisch ähnliche ferromagnetische Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-on-ZIFs und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd-on-ZIFs durch sequentielle "one-pot"-Abscheidung erhalten werden konnten. Der Ansatz demonstrierte somit die Machbarkeit der "one-pot"-Multispezies-Abscheidung von NPs auf ZIF-Trägern. Reduktion von 4-Nitrophenol durch NaBH<sub>4</sub> in Wasser wurde als katalytische Benchmark-Reaktion verwendet. Hierbei zeigten die Pd-on-ZIF-Komposite eine hohe katalytische Aktivität, die der Effizienz von Pd/C (10 Gew.-%) entsprach (ZIF-8-Träger) oder diese deutlich übertraf (ZIF-90-NH<sub>2</sub> und MAF-66 aminofunktionalisierte Träger). Die Reduktion desselben Substrats mit H<sub>2</sub> in apolaren Medien war bei den Komposit-Katalysatoren im Vergleich zu Pd/C (10 Gew.-%) aufgrund einer möglichen Vergiftung durch die verbleibende IL viel langsamer.

#### Geleisteter Beitrag zur Veröffentlichung

- Aufnahme von REM-Bildern, Analyse der Proben mit EDX-Mapping
- Revision des Manuskripts

#### **Cucurbituril–Encapsulating Metal–Organic Framework via Mechanochemistry: Adsorbents with Enhanced Performance**

J. Liang, V. Gvilava, C. Jansen, S. Öztürk, A. Spieß, J. Lin, S. Xing, Y. Sun, H. Wang, C. Janiak  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15365-15370.

#### Zusammenfassung

In der vorgelegten Studie wurden erste Beispiele für monolithische kristalline Wirt-Gast-Hybridmaterialien vorgestellt. Durch die Reaktion von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H<sub>3</sub>BTC) und Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O in Gegenwart von Decamethylcucurbit[5]uril-Ammoniumchlorid (MC5 · 2 NH<sub>4</sub>Cl · 4 H<sub>2</sub>O) entstanden direkt MC5@MIL-100(Fe)-Hybridmonolithen mit hierarchischen Mikro-, Meso- und Makroporen. Dabei führte die Kombination von Chemie und Mechanik zur Ausbildung von hygroskopischen Eisen-Chlorid-Spezies, die für die Ausbildung eines neuen fließendes MC5-Fe-Gels entscheidend waren. So konnte es erfolgreich zur Herstellung von MC5@MIL-100(Fe)-Hybridmaterialien verwendet werden.

Im Vergleich zu MIL-100(Fe) und MC5 · 2 NH<sub>4</sub>Cl · 4 H<sub>2</sub>O zeigte das neu entwickelte MC5@MIL-100(Fe)-Hybridmaterial mit seinen MC5-Molekülen als aktiven Domänen eine verbesserte CH<sub>4</sub>- und Blei(II)-Aufnahmeleistung sowie eine selektive Aufnahme von Blei(II)-Kationen bei niedrigen Konzentrationen. Die verbesserte Leistung wurde aufgrund der Verkapselung der MC5-Moleküle in der porösen Matrix möglich. Damit konnte der Nachteil des MC5-Feststoffs mit "nichtporöser" Struktur und der Mangel an funktionellen Gruppen im MIL-100(Fe)-Gerüst wirksam vermieden werden. Dieses Ergebnis demonstrierte, dass Host-Guest-Hybridmaterialien synergetische Eigenschaften aufweisen können, die Materialien auf der Basis von Einzelkomponenten übertreffen.

#### Geleisteter Beitrag zur Veröffentlichung

- Aufnahme von REM-Bildern, Analyse der Proben mit EDX / EDX-Mapping
- Revision des Manuskripts

## **SURMOF Devices Based on Heteroepitaxial Architectures with White-Light Emission and Luminescent Thermal-Dependent Performance**

D.-H. Chen, A. E. Sedykh, G. E. Gomez, B. L. Neumeier, J. C. C. Santos, V. Gvilava, R. Maile, C. Feldmann, C. Wöll, C. Janiak, K. Müller-Buschbaum, E. Redel

*Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000929.

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine neue Reihe von Ln-MOF (Lanthanoid-MOF) in Form von dünnen Schichten, bekannt als Ln-SURMOFs (*surface-supported MOFs*, dt. oberflächengestützte), mit einer *layer-by-layer*-Methode (dt. Schicht-für-Schicht) hergestellt, mit dem Ziel Festkörper-Weißlichtgeräte zu realisieren. Um Weißlicht-Emission zu erreichen, wurde ein Drei-Komponenten-Ansatz mit einer Kombination aus rot, grün und blau (RGB) emittierenden Schichten angewendet, die  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  und  $\text{Gd}^{3+}$  enthaltenden. Dabei konnten homogene Strukturen mit einer Dicke von 200 nm Dicke erhalten werden. Das Tb/Eu/Gd-SURMOF-Element wies CIE x,y-Koordinaten auf, die bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 360 nm dem Idealwert für weißes Licht (0.331, 0.329) sehr nach kamen. Zudem wurde der CCT-Wert (*Controlled Color Temperature*, dt. kontrollierte Farbtemperatur) als augenfreundlich für Potentielle Anwendungen bewertet. Weitere Charakterisierung der Ln-SURMOFs erfolgte durch das PXRD, IRRAS (*infrared reflection-absorption spectroscopy*, dt. Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie), REM und Photolumineszenz-Spektroskopie. Darüber hinaus wurde die temperaturabhängige Leistung der RGB-SURMOFs bei Raumtemperatur und bei 77 K bewertet, wodurch sich verschiedene Farbleistungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anregungsenergie ergeben, was eine Schlüsseleigenschaft für die Entwicklung von Thermosensoren in kryogenen Bereichen darstellt.

### Geleisteter Beitrag zur Veröffentlichung

- Aufnahme von REM-Bildern, Analyse der Proben mit EDX / EDX-Mapping
- Revision des Manuskripts

## **Phytofabricated silver nanoparticles using *Vernonia conferta* aqueous leaves extract enhance wound healing in experimental rats**

M. H. J. Nko'o, P. B. E. Kedi, S. V. Fannang, M. D. K. Y. K. Modi, V. Gvilava, A. Spieß, A. A. Ntomba, F. E. Meva, C. Janiak, N. N. Emmanuel, E. A. M. Mpondo

*IJGHC* 2020, 9, 578-591.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Studie liefert wissenschaftliche Beweise für die Verwendung von *Vernonia conferta*-Nanohybriden zur Behandlung von Wunden. Zur Untersuchung wurden ein Rohextrakt (AEVC) sowie Silbernanopartikeln (AgNPs-VC), aus den Blättern von *Vernonia conferta* synthetisiert und auf ihre Wundheilungseigenschaften untersucht.

Die Rohextraktion erfolgte mit destilliertem Wasser und die AgNPs-VC wurden durch Mischen des Pflanzenextrakts mit Silbernitratlösung (10:50 v/v) gewonnen. Zur Charakterisierung der synthetisierten AgNPs-VC wurden UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis), Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), Pulver-Röntgenbeugung (PXRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt. AEVC und AgNPs-VC wurden als 5%ige (v/v) Lösung bzw. Suspension hergestellt und anhand eines Exzisionswunden-Modells bei Ratten auf ihre Wundheilungsaktivität untersucht. Der Farbwechsel des Reaktionsgemischs sowie das UV-Vis-Extinktionsspektrum (mit einem sichtbaren charakteristischen Peak bei 465 nm) belegten die Bildung von AgNPs-VC. Das Spektrum der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) wies darauf hin, dass die Grenzfläche der Partikel mit organischen Stoffen beschichtet war, während das Röntgenbeugungsmuster Nanokristallite aus reinem Silber mit einem mittleren Durchmesser von 16.25 nm ergab. In den REM-Aufnahmen waren Hochaggregierte kugelförmige/quaderförmige Silberkörner sichtbar. Die EDX-Analyse bestätigte das Vorliegen von Silber als Hauptelement in den Partikeln. Im Vergleich zur Kontrollgruppe erhöhten sowohl die AEVC- als auch die AgNPs-VC-Rezepturen signifikant ( $P < 0.01$ ) die Wundkontraktionsrate und verkürzten die Epithelisierungszeit. Die Wundheilungsaktivität bei der Behandlung mit AgNPs-VC war höher als bei der Behandlung mit AEVC und Trolamin, das als Standard verwendet wurde. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die aus *Vernonia conferta* gewonnenen Silbernanopartikel die Wundheilungseigenschaften der Pflanze verbessern. Die potenziellen Vorteile der Phytopharmakologie und der Nanopharmakologie können somit kombiniert werden und zu einem neuen Gebiet der Arzneimittelforschung führen.

#### Geleisteter Beitrag zur Veröffentlichung

- Aufnahme der PXRDs der Silbernanopartiken
- Revision des Manuskripts

#### **Encapsulation of a Porous Organic Cage into the Pores of a Metal-Organic Framework for Enhanced CO<sub>2</sub> Separation**

J. Liang, A. Nuhnen, S. Millan, H. Breitzke, V. Gvilava, G. Buntkowsky, C. Janiak

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6068-6073.

#### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein einfacher Ansatz zur Verkapselung funktioneller poröser organischer Käfige (POCs) in ein robustes MOF durch eine IW-Imprägnierungsmethode (incipient wetness) angewendet. Dabei wurden poröse Cucurbit[6]uril (CB6)-Käfige mit hoher CO<sub>2</sub>-Affinität erfolgreich in den Nanoraum von MIL-101 auf Cr-Basis eingebettet. Sowohl das Kristallgerüst, die Morphologie als auch die hohe Stabilität von MIL-101 blieben erhalten. Die CV6-Menge war dabei steuerbar. Da das CB6-Molekül mit seinen intrinsischen Mikroporen kleiner ist als die inneren Mesoporen von MIL-101, wurden in den resultierenden CB6@MIL-101-Kompositen mehr Affinitätsstellen für CO<sub>2</sub> erzeugt, was zu einer verbesserten CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität und einer erhöhten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Trennleistung bei niedrigen Drücken führte. Mit dieser POC@MOF-Verkapselungsstrategie konnte eine einfache Möglichkeit demonstriert werden, funktionelle POCs in stabile MOFs für verschiedene potenzielle Anwendungen einzubringen. Es ist vorstellbar diesen Ansatz um eine breite Palette von POCs zu erweitern, um sie in poröse kristalline Materialien wie MOFs einzukapseln.

#### Geleisteter Beitrag zur Veröffentlichung

- Aufnahme von REM-Bildern
- Revision des Manuskripts

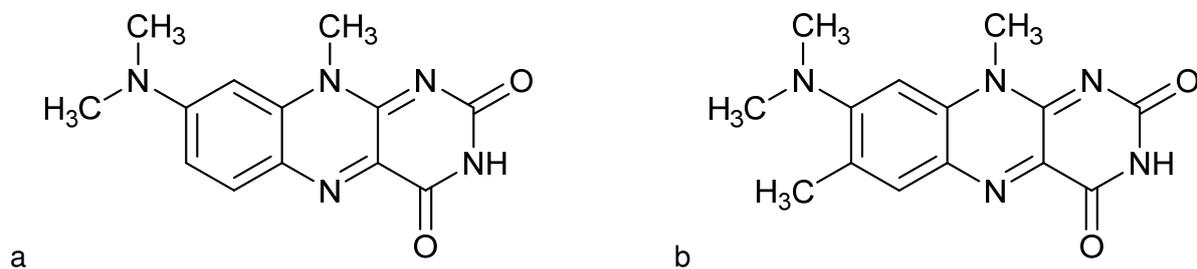
## 5 Unveröffentlichte Ergebnisse

In dem folgenden Kapitel werden Ergebnisse präsentiert, die nicht in den wissenschaftlichen Artikeln im Rahmen dieser Dissertation veröffentlicht wurden.

Nummerierung von Literaturquellen, Abbildungen und Tabellen wurde aus dem Kapitel 1 fortgesetzt.

### 5.1 Einlagerung von Flavin-Farbstoffen in MOFs

Im Rahmen dieses Projektes wurden die Einlagerung von Flavin-Farbstoffen in Zr- und Al-basierten MOFs und ihr Fluoreszenzverhalten in den Farbstoff@MOF-Proben untersucht. Durch die Kooperation mit dem AK von Prof. Dr. Constantin Czekelius von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf wurden hierfür zwei Farbstoffe 8-Dimethylamino-10-methyl-isoalloxazin (im Folgenden mit RF1 abgekürzt) und 8-Dimethylamino-7,10-dimethyl-isoalloxazin (im Folgenden mit RF2 abgekürzt) bereitgestellt, die in der folgenden Abbildung 13 dargestellt sind. Bei diesen beiden Farbstoffmolekülen liegt an der C8-Position eine Dimethylaminogruppe ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) vor, was für die Einlagerung vom besonderen Interesse ist, denn die Stellung dieser Gruppe in Relation zu dem restlichen Molekül (planar oder senkrecht verdreht) kann die Fluoreszenz der Farbstoffe beeinflussen.<sup>123</sup>

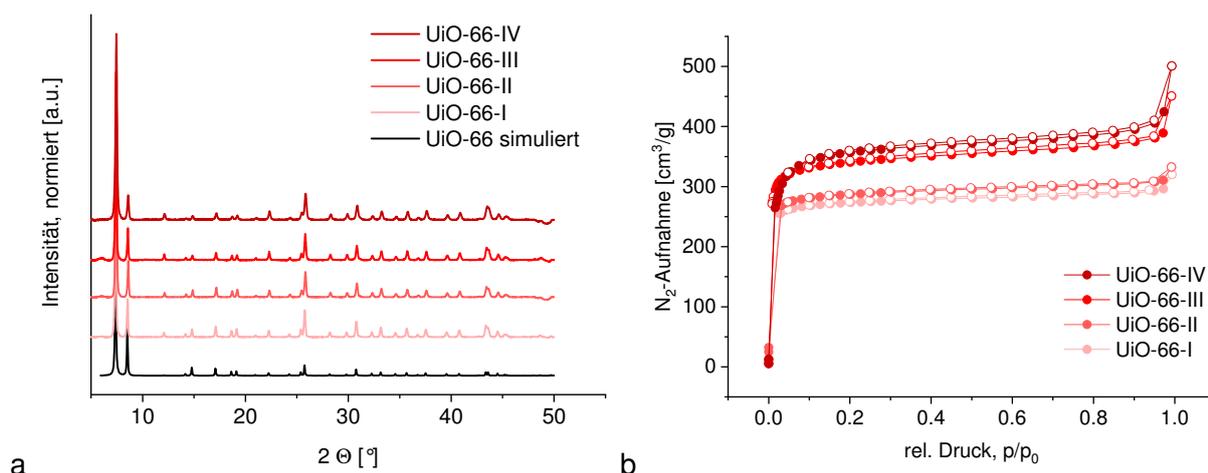


**Abbildung 13** Strukturformel der für die Einlagerung verwendeten Flavin-Farbstoffe: (a) RF1 = 8-Dimethylamino-10-methyl-isoalloxazin und (b) RF2 = 8-Dimethylamino-7,10-dimethyl-isoalloxazin.

Für die Einlagerung wurden insgesamt 7 MOFs ausgewählt: 4 UiO-66-Proben sowie Aluminium-MOFs MIL-53, DUT-4 und DUT-5. Die UiO-66 Proben wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt, um die Anzahl von Defekten per SBU zu variieren. Verwendete Aluminium-MOFs MIL-53, DUT-4 und DUT-5 unterscheiden sich voneinander in der Länge der jeweiligen Liganden (1,3-BDC, 2,6-NDC, BPDC). Damit ändert sich auch die Größe der Kanäle innerhalb dieser MOF-Strukturen. Es sollte untersucht werden, wie unterschiedliche MOF-Strukturen die Einlagerung sowie das Fluoreszenz-Verhalten der Farbstoffe beeinflussen.

Die UiO-66 Proben (I-IV) wurden unter Solvothermalbedingungen synthetisiert, wobei unter anderem die Temperatur, die Synthesedauer und die Menge vom Modulator variiert wurden (Kapitel 5.1.1.1). Die Proben wurden durch PXRD charakterisiert und zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm von UiO-66 (Abbildung 14a). Des Weiteren wurden Stickstoffsorptionsmessungen sowie TGA durchgeführt. Anhand der TGA

wurden anschließend Defektstellen berechnet (Kapitel 5.1.1.4). Bei UiO-66(I-IV) zeigt sich eine gute Korrelation zwischen der BET-Oberfläche und der Anzahl von Defektstellen: mit steigender Anzahl an Defekten nimmt die Oberfläche zu (Abbildung 14b und Tabelle 1). Aufgrund der Defekte, die sowohl als fehlende Linker als auch fehlende Cluster vorliegen können, ist zudem die Porenzugänglichkeit erleichtert, was sich positiv auf die Farbstoffaufnahme auswirken sollte.



**Abbildung 14** (a) PXRDS von UiO-66 Proben (I-IV) im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von UiO-66 (CSD-Refcode RUBTAK02, Ref. 65); (b) N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von UiO-66 Proben (I-IV), volle Punkte beschreiben die Adsorption, leere Punkte die Desorption.

**Tabelle 1** BET-Oberfläche der UiO-66 Proben (I-IV) in Korrelation mit der Anzahl von Defekten in den jeweiligen Proben (Anzahl von Defekten gerundet auf eine Nachkommastelle).

MOF	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Anzahl von Defektstellen
UiO-66-I	1086	0.5
UiO-66-II	1143	0.6
UiO-66-III	1351	0.8
UiO-66-IV	1492	1.8

MIL-53, DUT-4 und DUT-5 wurden ebenfalls unter Solvothermalbedingungen synthetisiert (Kapitel 5.1.1.2). Charakterisierung erfolgte durch PXRD und N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen, wobei die Pulverröntgendiffraktogramme bei allen drei MOFs gute Übereinstimmung mit den Simulationen zeigten (Kapitel 5.1.1.6).

Für die Einlagerung wurden gesättigte Farbstofflösungen in Chloroform hergestellt, wobei die genaue Konzentration durch die UV/VIS-Messungen ermittelt wurde. Mit 134.4 mg/L ist die

ges. RF2-Lösung ungefähr um Faktor 10 höher konzentriert als die ges. RF1-Lösung (13.1 mg/L). Die MOF-Proben wurden vor der Einlagerung aktiviert, indem sie unter Vakuum ausgeheizt wurden. Für die Farbstoffeinlagerung wurden die MOF-Proben in den jeweiligen Farbstofflösungen gerührt, wobei die Farbstoffmoleküle in die MOF-Proben hineindiffundierten (für die genaue Beschreibung der Farbstoffeinlagerung siehe Kapitel 5.1.1.3).

Nach der Farbstoffeinlagerung wurden die Farbstoff@MOF-Proben von den Lösungen getrennt und nach dem Trocknen erneut durch PXRD und Stickstoffsorptionsmessungen charakterisiert (Kapitel 5.1.1.6). Die PXRD-Ergebnisse bei allen Farbstoff@MOF-Proben zeigen eine gute Übereinstimmung sowohl mit den simulierten Daten als auch mit den Pulverröntgendiffraktogrammen der jeweiligen MOFs in reinem Zustand. Dieses Ergebnis zeigt, dass die MOF-Proben nach dem Einlagerungsprozess ihre Kristallinität behalten haben. Zudem liegen keine zusätzlichen Reflexe vor, was darauf hindeutet, dass kein Farbstoff sich auf der MOF-Oberfläche der Proben in relevanten Mengen auskristallisiert hat. Die Werte der BET-Oberfläche sind in den nachfolgenden Tabelle 2 und Tabelle 3 dargestellt, wobei in Klammern BET-Oberfläche von reinen MOFs zum Vergleich steht. Bis auf eine Ausnahme (UiO-66-II) erkennt man bei allen Proben eine leichte Abnahme nach der Einlagerung der Farbstoffe. Damit bleibt die Porosität der MOFs nach der Einlagerung bestehen, wobei die Abnahme auf die zusätzlichen Farbstoffmoleküle in den MOF-Poren zurückzuführen ist.

Ein Vergleich der durch MOFs aufgenommenen Farbstoffmenge zeigt deutlich, dass bei RF1 alle Proben beinahe die gleiche Menge an Farbstoff aufnehmen. Das lässt sich durch die relativ geringe Konzentration von RF1 in der gesättigten Lösung erklären, womit bei den Proben die maximale Aufnahmekapazität nicht erreicht wird. Bei RF2 wird der Unterschied deutlicher: aufgrund der relativ hohen Farbstoffkonzentration, erreichen einige Proben (RF2@UiO-66-I,-II und RF2@MIL-53) schneller ihre maximale Aufnahmekapazität für RF2 als die anderen. An dieser Stelle bietet sich der Vergleich zwischen UiO-66-I,-II und UiO-66-III,-IV an. Es ist deutlich erkennbar, dass die letzteren beiden MOFs mehr Farbstoff aufnehmen können. Zurückzuführen ist es auf den hohen Defektstellenanteil von UiO-66-III,-IV, womit höhere BET-Oberfläche und zusätzliche Aufnahmekapazität in der MOF-Struktur generiert werden können. Dieses Ergebnis liefert damit indirekt auch eine Bestätigung dafür, dass die Farbstoffaufnahme in den Poren und nicht auf der äußeren Oberfläche stattfindet.

**Tabelle 2** Eingelagerte Farbstoffmenge von RF1 in UiO-66 (I-IV), MIL-53, DUT-4 und DUT-5. BET-Oberflächen von RF1@MOF, in Klammern Oberflächenwerte von reinen MOFs.

<b>RF1@MOF</b>	<b>eingelagerte Farbstoffmenge [%]</b>	<b>BET-Oberfläche [m<sup>2</sup>/g] (reines MOF)</b>
RF1@UiO-66-I	0.056	1015 (1086)

RF1@UiO-66-II	0.052	1225 (1143)
RF1@UiO-66-III	0.065	1210 (1351)
RF1@UiO-66-IV	0.065	1458 (1492)
RF1@MIL-53	0.063	1428 (1506)
RF1@DUT-4	0.064	1409 (1555)
RF1@DUT-5	0.064	712 (1324)

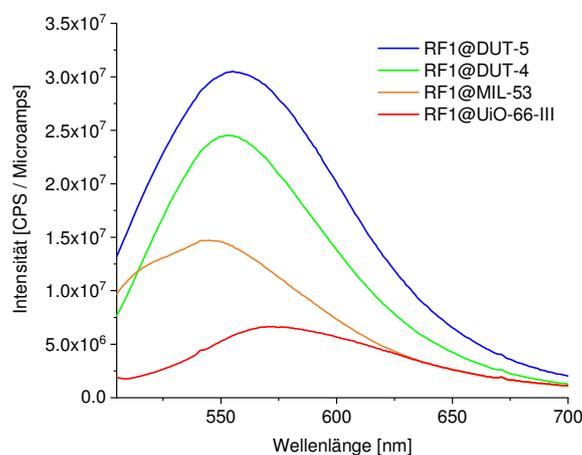
**Tabelle 3** Eingelagerte Farbstoffmenge von RF2 in UiO-66 (I-IV), MIL-53, DUT-4 und DUT-5. Oberflächen von RF1@MOF, in Klammern Oberflächenwerte von reinen MOFs.

<b>RF2@MOF</b>	<b>eingelagerte Farbstoffmenge [%]</b>	<b>BET-Oberfläche [m<sup>2</sup>/g] (reines MOF)</b>
RF2@UiO-66-I	0.365	1028 (1086)
RF2@UiO-66-II	0.299	1177 (1143)
RF2@UiO-66-III	0.667	1309 (1351)
RF2@UiO-66-IV	0.667	1414 (1492)
RF2@MIL-53	0.379	1383 (1506)
RF2@DUT-4	0.618	1481 (1555)
RF2@DUT-5	0.651	687 (1324)

Alle hergestellten Farbstoff@MOF-Proben wurden auf das Vorliegen von Fluoreszenz untersucht (als reine Feststoffe zeigen RF1 und RF2 keine Fluoreszenz). Hierzu wurden sie im festen Zustand an einem Fluorometer vermessen. Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen RF1- und RF2-Proben, da letztere eine merklich schwächere Fluoreszenz aufwiesen (Vermutung, wonach es mit der hohen Konzentration von RF2 zusammenhängen könnte, wurde überprüft. Es wurden einige Testproben mit einer verdünnten (1/10) RF2-Lösung erstellt, womit die eingelagerte RF2-Menge deutlich geringer war. Dennoch blieben die Fluoreszenzwerte schwach). Die Entsprechenden Fluoreszenzspektren von RF1@MOF und RF2@MOF sind im Kapitel 5.1.1.7 dargestellt.

Die besten Ergebnisse aus den Fluoreszenzmessungen liegen für die Proben RF1@DUT-5, RF1@DUT-4, RF1@MIL-53 und RF1@UiO-66-III vor. Aus diesem Grund wurden diese

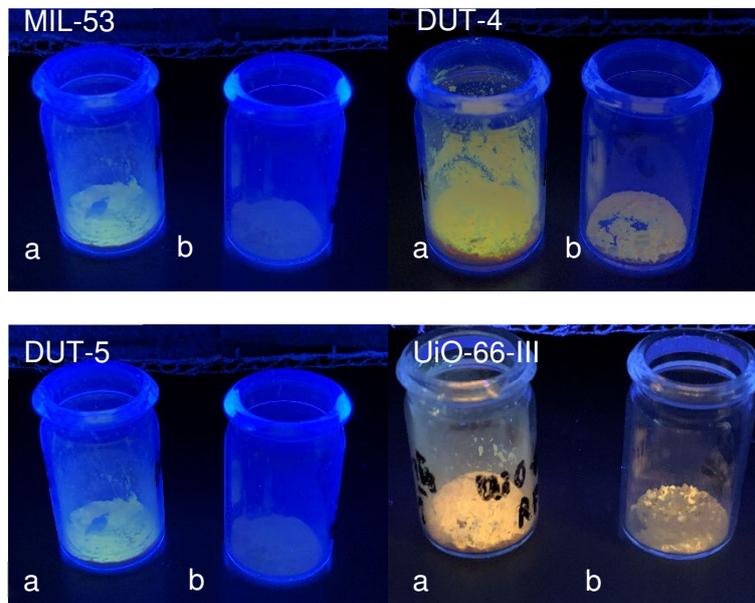
Proben für weitere Tests und Untersuchungen, auch im Hinblick auf potentielle Anwendung als Sensoren, ausgewählt. In der folgenden Abbildung 15 werden die Fluoreszenzspektren der vier Proben miteinander verglichen. Dabei fluoreszieren die DUT-Proben deutlich stärker, wogegen die Fluoreszenz bei UiO-66 am schwächsten ausfällt. Da annähernd die gleiche Menge an Farbstoff in allen vier Proben eingelagert wurde, lassen sich die Unterschiede mit spezifischen Farbstoff-MOF-Wechselwirkungen erklären, die für die Abschwächung der Fluoreszenz verantwortlich sind. Es ist auch erkennbar, dass die Fluoreszenzschulter z.B. bei RF1@MIL-53 zur kürzeren Wellenlänge verschoben ist. Eine mögliche Erklärung kann in der Struktur von RF1 liegen. Es ist denkbar, dass die Dimethylaminogruppe aufgrund unterschiedlicher Porengröße je nach MOF eine leicht andere Position annimmt, womit das Fluoreszenzverhalten sich ändert.



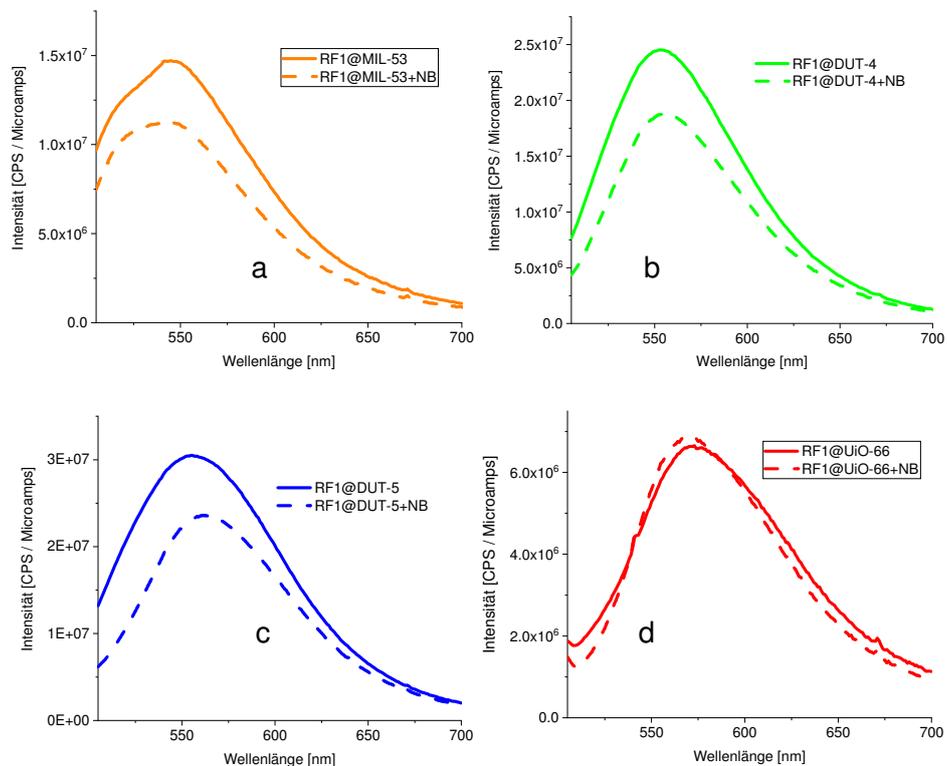
**Abbildung 15** Fluoreszenzspektren bei RT von RF1@UiO-66-III, RF1@MIL-53, RF1@DUT-4 und RF1@DUT-5

Die vier RF1@MOF-Proben wurden auf ihre potentielle Anwendung als Sensoren für Nitrobenzol untersucht. Hierzu wurden die Proben Nitrobenzol-Dämpfen für 48h ausgesetzt. Der Versuchsaufbau sah wie folgt aus: in größere Glasgefäße wurde eine kleine definierte Menge von Nitrobenzol (bei allen Proben gleich) eingeführt. Farbstoff@MOF-Proben in kleineren offenen Glasgefäßen wurden in das größere (mit Nitrobenzol am Glasboden) Glasgefäß gestellt. Das große Glasgefäß wurde dicht verschlossen, wodurch sich nach einer gewissen Zeit darin eine mit Nitrobenzol angereicherte Atmosphäre ausbildete (siehe Abbildung 26). Nach 48h wurden die kleinen Glasgefäße mit den Proben rausgenommen und untersucht. Bereits unter der UV-Lampe ließ sich ein deutlicher Unterschied erkennen, wonach mit Nitrobenzol behandelten Proben (vor allem RF1@MIL-53, RF1@DUT-4 und RF1@DUT-5) eine sichtbar schwächere Fluoreszenz aufwiesen (Abbildung 16). Fluoreszenzmessungen bestätigten diese Beobachtungen. Bei den Proben RF1@MIL-53, RF1@DUT-4 und

RF1@DUT-5 konnte eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet werden (Abbildung 17).



**Abbildung 16** RF1@MOF Proben (mit MIL-53, DUT-4, DUT-5 und UiO-66-III) unter UV-Licht; (a) vor der Behandlung mit Nitrobenzol, (b) nach der Behandlung mit Nitrobenzoldämpfen über eine Dauer von 48 h



**Abbildung 17** Fluoreszenzspektren bei RT von (a) RF1@MIL-53, (b) RF1@DUT-4 und (c) RF1@DUT-5 (d) RF1@UiO-66-III (ganze Linie: vor der Behandlung mit Nitrobenzol; gestrichelte Linie: nach der Behandlung mit Nitrobenzoldämpfen über eine Dauer von 48 h)

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Farbstoffmoleküle 8-Dimethylamino-10-methyl-isoalloxazin (RF1) und 8-Dimethylamino-7,10-dimethyl-isoalloxazin (RF2) erfolgreich in Zr- und Al-MOFs eingelagert werden konnten, wobei RF1 ein besseres Fluoreszenzverhalten zeigte und damit besser für weitere Tests und Untersuchungen geeignet wäre. Bei UiO-66-MOFs konnte ein Zusammenhang zwischen eingelagerter Farbstoffmenge und den Defekten gezeigt werden. Besonders mit Al-MOFs und RF1 konnten Proben hergestellt werden, die sehr gute Werte für Fluoreszenz zeigten. Erste Tests mit Nitrobenzol lieferten vielversprechende Ergebnisse, wonach potentielle Anwendung als Sensoren möglich wäre.

### 5.1.1 Experimentalteil

#### 5.1.1.1 Synthese von Zr-MOFs: UiO-66 (I-IV)

Es wurden insgesamt vier unterschiedliche UiO-66 Proben (I-IV) synthetisiert, die sich voneinander in der Anzahl von Defektstellen unterscheiden.

Die Synthese von UiO-66-I erfolgte nach der Literaturvorlage von Shearer *et al.*<sup>124</sup>

0.76 g / 3.24 mmol Zirconium(IV)-Chlorid ( $ZrCl_4$ ) und 1.08 g / 6.49 mmol Terephthalsäure ( $C_8H_6O_4$ ) wurden in 19,5 mL DMF gelöst. Die entstandene Lösung wurde in einen Stahlautoklaven mit Teflon-Inlay überführt. Im Anschluss wurde Solvothermalsynthese bei 220 °C und 20 h durchgeführt (Heizrampe 3 h; Kühlrampe 3 h).

Der entstandene weiße Feststoff wurde durch das Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt und anschließend 3 Mal mit jeweils 40 mL DMF gewaschen (zwischen jedem Waschschrift wurde erneut zentrifugiert). Das Produkt wurde bei 80 °C für 28 h getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

Die Synthese von UiO-66-II erfolgte nach der Literaturvorlage von Shearer *et al.*<sup>124</sup>

0.76 g / 3.24 mmol Zirconium(IV)-Chlorid ( $ZrCl_4$ ) und 1.08 g / 6.49 mmol Terephthalsäure ( $C_8H_6O_4$ ) wurden in 19.5 mL DMF suspendiert. Der entstandenen Suspension wurden 0.572 mL HCl (konz.) hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei RT gerührt und danach in einen Stahlautoklaven mit Teflon-Inlay überführt. Im Anschluss wurde Solvothermalsynthese bei 160 °C und 20 h durchgeführt (Heizrampe 3 h; Kühlrampe 3 h).

Der entstandene weiße Feststoff wurde durch das Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt und anschließend 3 Mal mit jeweils 30 mL DMF gewaschen (zwischen jedem Waschschrift wurde erneut zentrifugiert). Das Produkt wurde bei 80 °C für 28 h getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

Die Synthese von UiO-66-III erfolgte nach der Literaturvorlage von Shearer et al.<sup>124</sup>

0.76 g / 3.24 mmol Zirconium(IV)-Chlorid ( $ZrCl_4$ ) und 1.08 g / 6.49 mmol Terephthalsäure ( $C_8H_6O_4$ ) wurden in 19.5 mL DMF suspendiert. Der entstandenen Suspension wurden 0.572 mL HCl (konz.) hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei RT gerührt und danach in ein 50 mL-Pyrex-Reaktionsgefäß überführt und verschlossen. Im Anschluss wurde Solvothermalsynthese bei 100 °C und 20 h durchgeführt (Heizrampe 3 h; Kühlrampe 3 h).

Der entstandene weiße Feststoff wurde durch das Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt und anschließend 3 Mal mit jeweils 30 mL DMF gewaschen (zwischen jedem Waschschrift wurde erneut zentrifugiert). Das Produkt wurde bei 80 °C für 28 h getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

Die Synthese von UiO-66-IV erfolgte nach der Literaturvorlage von Katz et al.<sup>125</sup>

Es wurden zwei Lösungen erstellt: a) 0.23 g / 1 mmol Zirconium(IV)-Chlorid ( $ZrCl_4$ ) und 2 mL HCl (konz.) wurden in 15 mL DMF gelöst. b) 0.23 g / 1.4 mmol Terephthalsäure ( $C_8H_6O_4$ ) wurde in 15 mL DMF gelöst. Beide Lösungen a und b wurden anschließend vereint und in ein 50 mL-Pyrex-Reaktionsgefäß überführt und verschlossen. Im Anschluss wurde Solvothermalsynthese bei 80 °C und 2 h durchgeführt (Heizrampe 0.5 h; Kühlrampe 0.5 h).

Der entstandene weiße Feststoff wurde durch das Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt und anschließend 3 Mal mit jeweils 20 mL DMF und 1 Mal mit 10 mL und danach 1 weiteres Mal mit 20 mL EtOH gewaschen (der Feststoff wurde über Nacht in EtOH stehen gelassen). Zwischen jedem Waschschrift wurde erneut zentrifugiert). Das Produkt wurde vom LM getrennt und an der Luft über Nacht getrocknet. Danach wurde es bei 80 °C für 24 h getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

#### 5.1.1.2 Synthese von Al-MOFs: MIL-53, DUT-4 und DUT-5

Die Synthese von MIL-53 erfolgte nach der Literaturvorlage von Zi et al.<sup>126</sup>

5.20 g / 13.87 mmol Aluminiumnitrat Nonahydrat ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) und 1.15 g / 6.93 mmol Terephthalsäure ( $C_8H_6O_4$ ) wurden in 20 mL  $H_2O$  suspendiert und 1 min gerührt. Die entstandene Suspension wurde in einen Stahlautoklaven mit Teflon-Inlay überführt. Im Anschluss wurde Solvothermalsynthese bei 200 °C und 72 h durchgeführt (Heizrampe 6 h; Kühlrampe 6 h).

Der entstandene weiße Feststoff wurde durch das Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt. Es folgten folgende Waschvorgänge:

- 2 Mal mit jeweils 40 mL H<sub>2</sub>O gewaschen
- 1 Mal bei RT in 40 mL H<sub>2</sub>O gerührt
- 2 Mal in 100 mL DMF bei 150 °C für jeweils 24 h gerührt
- 1 Mal in 100 mL MeOH bei 65 °C für 24 h gerührt

Das Lösemittel wurde vom Produkt getrennt und der weiße Feststoff über Nacht bei RT getrocknet. Anschließend wurde das Produkt für 24 h bei 80 °C getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

Die Synthese von DUT-4 erfolgte nach der Literaturvorlage von *Senkovska et al.*<sup>62</sup>

390 mg / 1.04 mmol Aluminiumnitrat Nonahydrat (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O) und 195 mg / 0.90 mmol Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) wurden in 30 mL DMF gelöst. Die entstandene Lösung wurde in ein 50 mL-Pyrex-Reaktionsgefäß überführt und verschlossen. Im Anschluss wurde Solvothermalsynthese bei 120 °C und 24 h durchgeführt (Heizrampe 2 h; Kühlrampe 2 h).

Der entstandene gelbliche Feststoff wurde 3 Mal mit jeweils 30 mL DMF gewaschen (bei jedem Waschvorgang wurde die Suspension kräftig geschüttelt und für 24 h verschlossen stehen gelassen). Danach wurde das Produkt vom Lösemittel getrennt und bei 80 °C für 24 h getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

Die Synthese von DUT-5 erfolgte nach der Literaturvorlage von *Nießing et al.*<sup>127</sup>

360 mg / 1.49 mmol der Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) wurden in 40 mL DMF suspendiert und anschließend auf 120 °C erwärmt. 765 mg / 3.17 mmol Aluminiumchlorid Hexahydrat (AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) wurden in 20 mL gelöst und anschließend der Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure-Suspension über eine Stunde lang zugetropft.

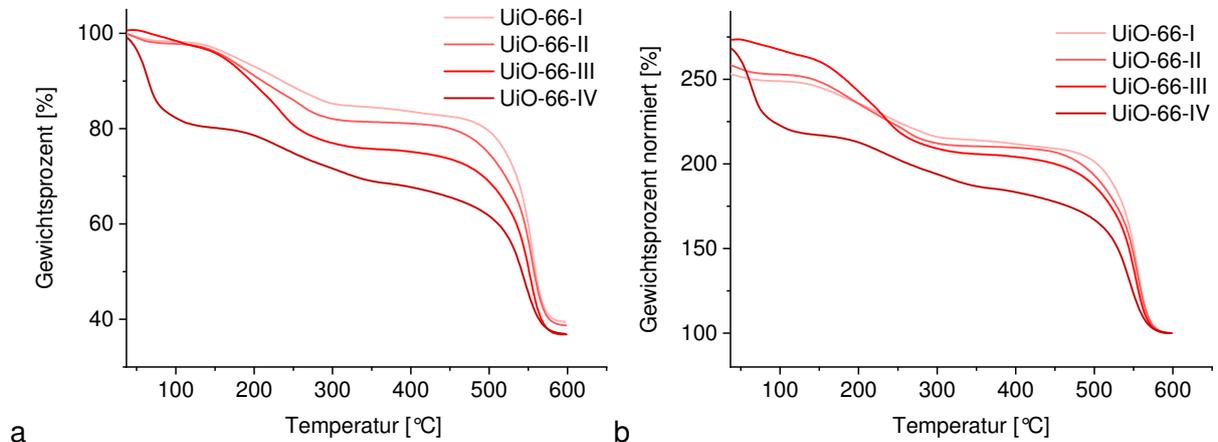
Die Reaktion wurde bei 120 °C für 26 h durchgeführt. Der entstandene weiße Feststoff wurde mittels Zentrifuge vom LM getrennt und anschließend 3 Mal mit je 40 mL DMF gewaschen (1. Mal für 24 h bei RT gerührt; 2. Und 3. Mal kurzes Waschen und Zentrifugieren). Danach wurde das Produkt vom Lösemittel getrennt und bei 80 °C für 4 Tage getrocknet. Abschließend folgte ein weiterer Trocknungsschritt bei 80 °C unter Vakuum für 20 h.

### 5.1.1.3 Einlagerung der Farbstoffe

Die Einlagerung der beiden Farbstoffe wurde in 4 UiO-66 (I-IV) Proben mit unterschiedlicher Anzahl an Defekten sowie in MIL-53(Al), DUT-4 und DUT-5 durchgeführt. Hierzu wurden alle MOFs aktiviert (120 °C für 24 h unter Vakuum). Die Einlagerung wurde in Pyrex-Gefäßen durchgeführt (20 mL). Von jedem MOF wurden jeweils 200 mg in die Röhrchen eingewogen und anschließend wurden 10 mL der Farbstofflösungen hinein pipettiert. Die Röhrchen wurden nach der Probenvorbereitung dicht verschlossen, um das Entweichen des LM zu verhindern. Die Suspensionen wurden bei RT für 36 h gerührt. Anschließend wurden die Lösungen vom MOF durch Zentrifugation getrennt und abpipettiert.

Für die Einlagerung wurden von beiden Farbstoffen (RF1 und RF2) gesättigte Chloroform-Lösungen hergestellt (RF1 Konz. = 13.1 mg/L und RF2 Konz. = 134.4 mg/L). Um die eingelagerte Farbstoffmenge zu ermitteln, wurde die Farbstoffkonzentration der Lösungen nach der Einlagerung mit der UV/VIS-Spektroskopie bestimmt und anschließend die Differenz zu der gesättigten Lösung berechnet.

### 5.1.1.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA) von UiO-66-Proben und Berechnung der Defektstellen



**Abbildung 18** TGA-Kurven von UiO-66 (I-IV): (a) Diagramm ist auf den Anfangswert mit 100% normiert. (b) Diagramm ist auf den finalen Wert mit 100 % normiert.

Die Berechnung der Defektanteile wurde anhand der Literaturvorgaben von *Shearer et al.*<sup>128</sup> und *Gökpınar et al.*<sup>129</sup> durchgeführt. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die thermische Zersetzung des defektfreien und dehydroxylierten UiO-66 unter der Annahme, wonach bei jedem TGA-Versuch lediglich  $ZrO_2$  als Rückstand übrigbleibt.



Die Kalkulation der Defektanteile wurde zur besseren Übersicht in mehreren Schritten dargestellt und ist wie folgt durchzuführen:

Ermittlung des theoretischen TGA-Plateaus

$$W_{theo.Platt.} = \frac{M_{MOF\ theo.}}{M_{6xZrO_2}} \cdot W_{fin.} \quad (1)$$

$W_{theo.Platt.}$ : theoretisches TGA-Plateau

$M_{MOF\ theo.}$ : molare Masse des dehydroxylierten MOFs

$M_{6xZrO_2}$ : sechsfache molare Masse von  $ZrO_2$

$W_{fin.}$ : finales Gewicht nach der TGA-Durchführung (100 % aufgrund der Normierung)

$M_{theo.}(UiO-66) = 1628.0\ g/mol$

Damit ergeben sich für die Berechnung des theoretischen TGA-Plateaus folgende Werte

$W_{theo.Platt.}(UiO-66) = 220.2\ \%$

Der durchschnittliche prozentuelle Gewichtsbeitrag pro Linker  $Wt.\ pL_{theo.}$

$$Wt.\ pL_{theo.} = \frac{W_{theo.Platt.} - W_{fin.}}{NL_{ideal}} \quad (2)$$

$NL_{ideal}$ : ideale Anzahl der Linker: 6

$Wt.\ pL_{theo.}(UiO-66) = 20.0\ \%$

Die Anzahl der Linker pro  $Zr_6$ -SBU sowie die Anzahl der der Defektstellen pro  $Zr_6$ -SBU

Die experimentell ermittelte Anzahl der Linker pro  $Zr_6$ -SBU lässt sich anhand der folgenden Formel ermitteln.

$$NL_{ideal} = 6 - X = \frac{W_{exp.Platt.} - W_{fin.}}{Wt.\ pL_{theo.}} \quad (3)$$

X ist die Anzahl der Defektstellen pro  $Zr_6$ -SBU und lässt sich durch die Umstellung der Formel (3) bestimmen.

$$X = 6 - NL_{ideal} = 6 - \left( \frac{W_{exp.Platt.} - W_{fin.}}{Wt.\ pL_{theo.}} \right) \quad (4)$$

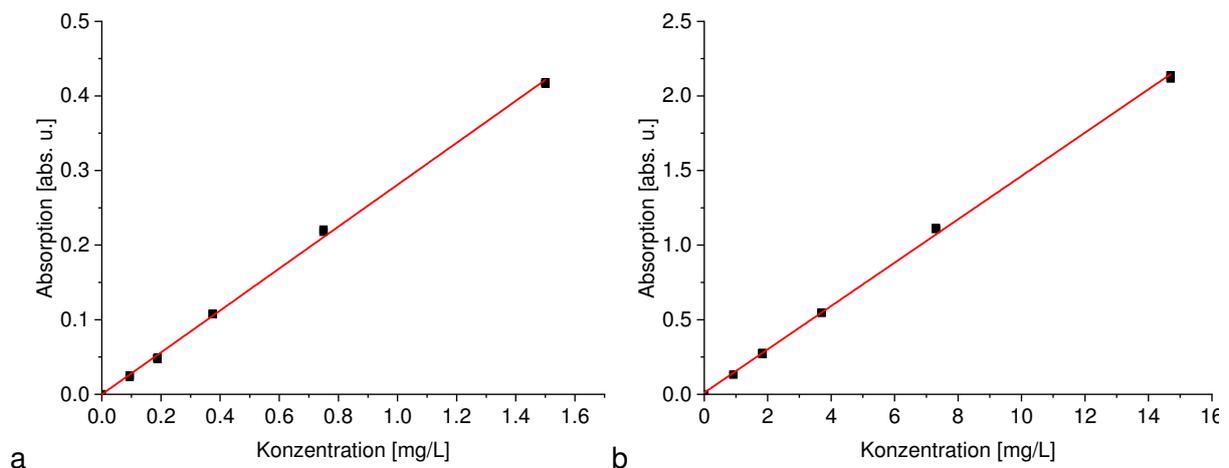
**Tabelle 4** Berechnete Defekte für UiO-Proben (I-IV)

Probe	$W_{exp.Platt.}$ [%]	Anzahl von Defekten
UiO-66-I	211	0.46
UiO-66-II	209	0.56
UiO-66-III	205	0.76
UiO-66-IV	185	1.76

### 5.1.1.5 UV/VIS-Messungen zur Ermittlung von Konzentration der gesättigten Farbstofflösungen

Um die Konzentrationen der Farbstofflösungen vor und nach der Einlagerung ermitteln zu können, wurden Kalibriergeraden erstellt wofür im Voraus Messungen mit Lösungen bekannter Konzentration vermessen wurden. Die Konzentrationen der Standards und die Absorptionswerte sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefasst. Die R-Werte der Kalibriergeraden liegen in beiden Fällen bei 0.9995

Um die Konzentrationen der gesättigten Lösungen zu ermitteln wurde verdünnte Proben davon vermessen und daraus wurde im Anschluss die Konzentration berechnet.



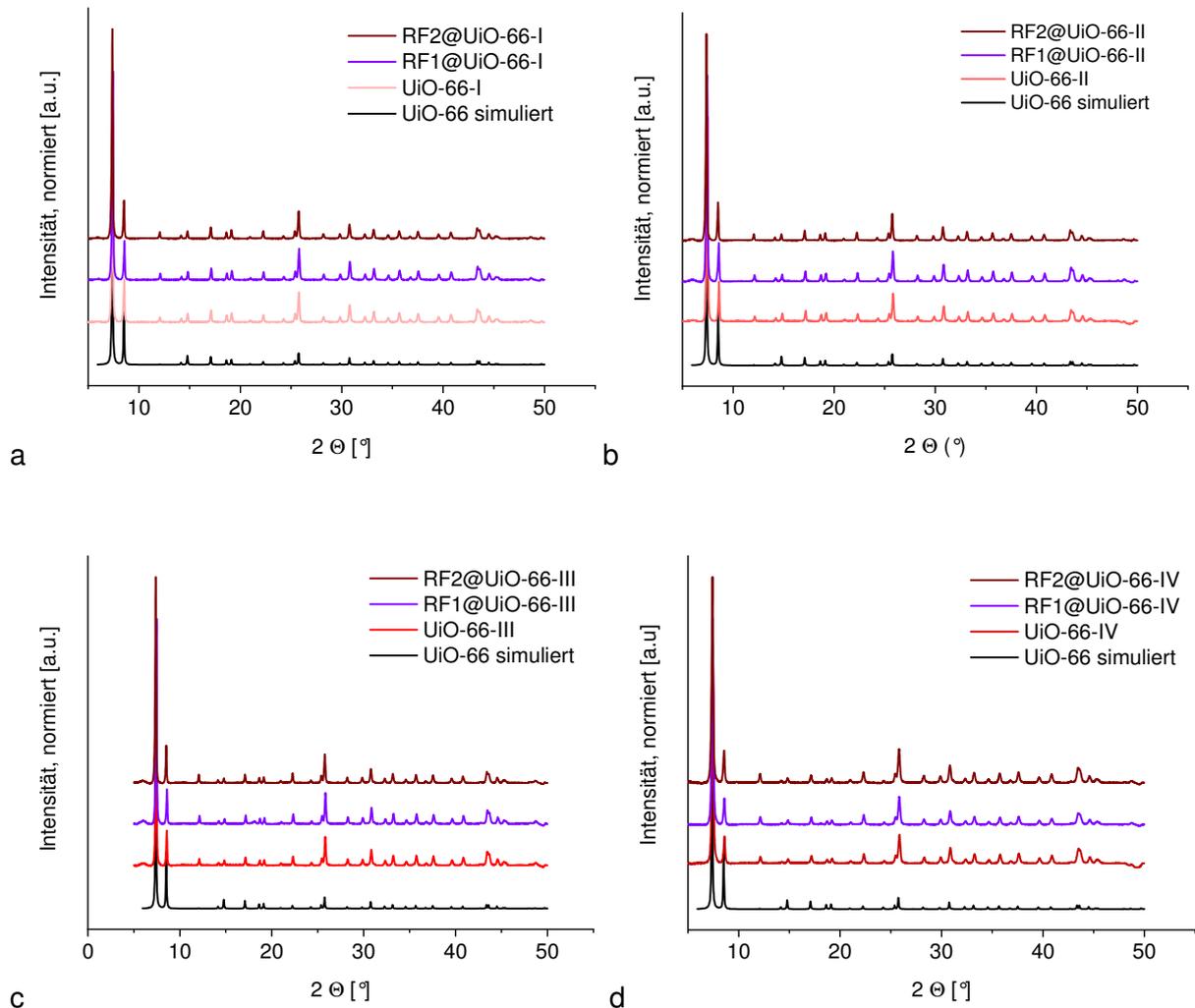
**Abbildung 19** Kalibriergeraden der Farbstoff-Chloroform-Lösungen für (a) RF1 und (b) RF2.

**Tabelle 5** Kalibrierdaten der Farbstoff-Chloroform-Lösungen für von RF1 und RF2 sowie berechneten Konzentrationen der Gesättigten Chloroform-Lösungen für beide Farbstoffe.

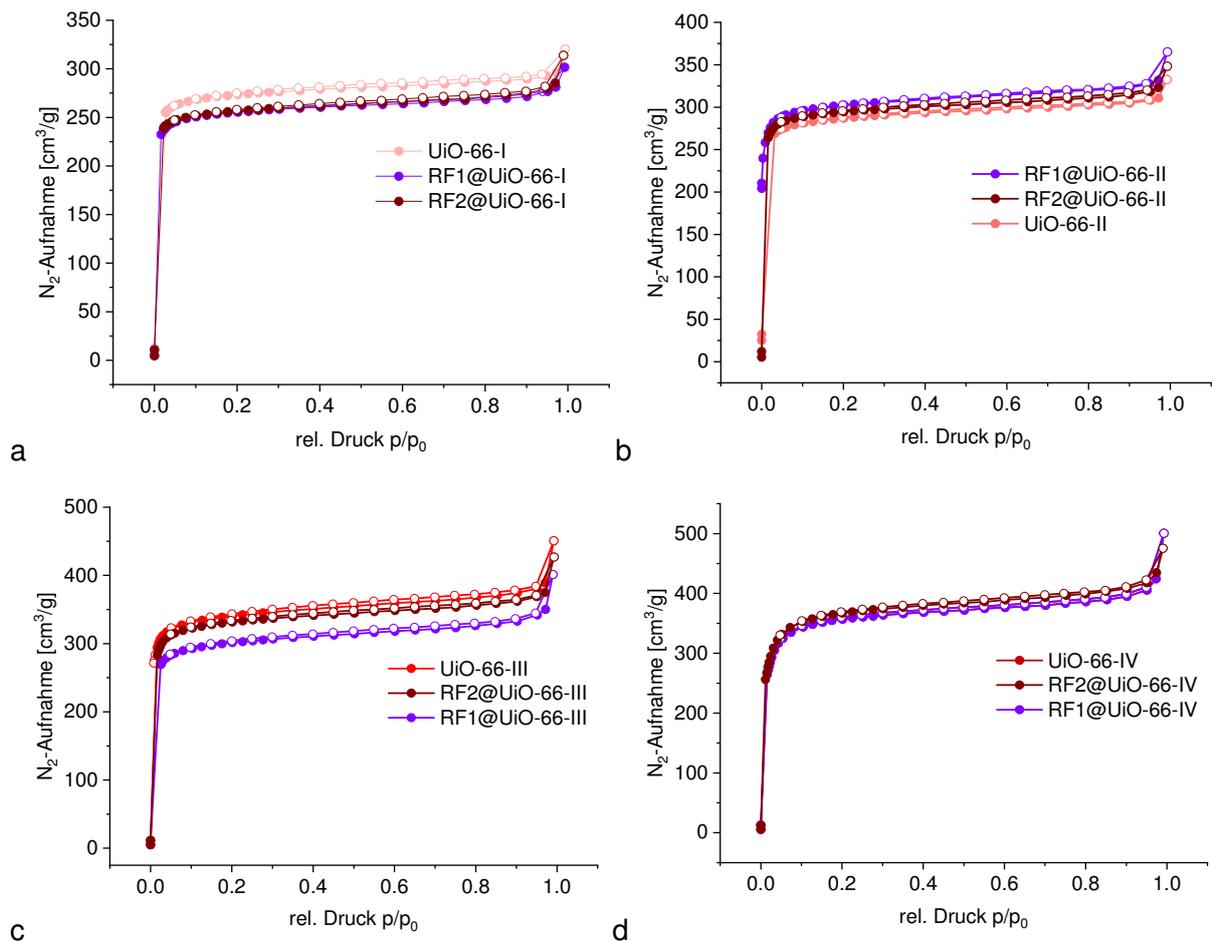
RF1		RF2	
Konzentration [mg/L]	Absorption	Konzentration [mg/L]	Absorption
0.094	0.02513	0.915	0.13173
0.094	0.02347	0.915	0.13173
0.188	0.04888	1.830	0.27028
0.188	0.04749	1.830	0.27747
0.375	0.10807	3.700	0.54685
0.375	0.10746	3.700	0.54804
0.750	0.21782	7.300	1.10688
0.750	0.22065	7.300	1.1147
1.500	0.41637	14.700	2.11722

1.500	0.4184	14.700	2.13822
Steigung: 0.28		Steigung: 0.14525	
R-Wert: 0.9995		R-Wert: 0.9995	
<b>Gesättigte Lösung (verd. 1/10)</b>		<b>Gesättigte Lösung (verd. 1/15)</b>	
<b>Konzentration [mg/L]</b>	<b>Absorption</b>	<b>Konzentration [mg/L]</b>	<b>Absorption</b>
1.2853	0.361562	8.6491	1.257221
1.3256	0.372901	9.2698	1.34744
<b>Konz. der ges. Lösung: 13.1 mg/L</b>		<b>Konz. der ges. Lösung: 134.4 mg/L</b>	

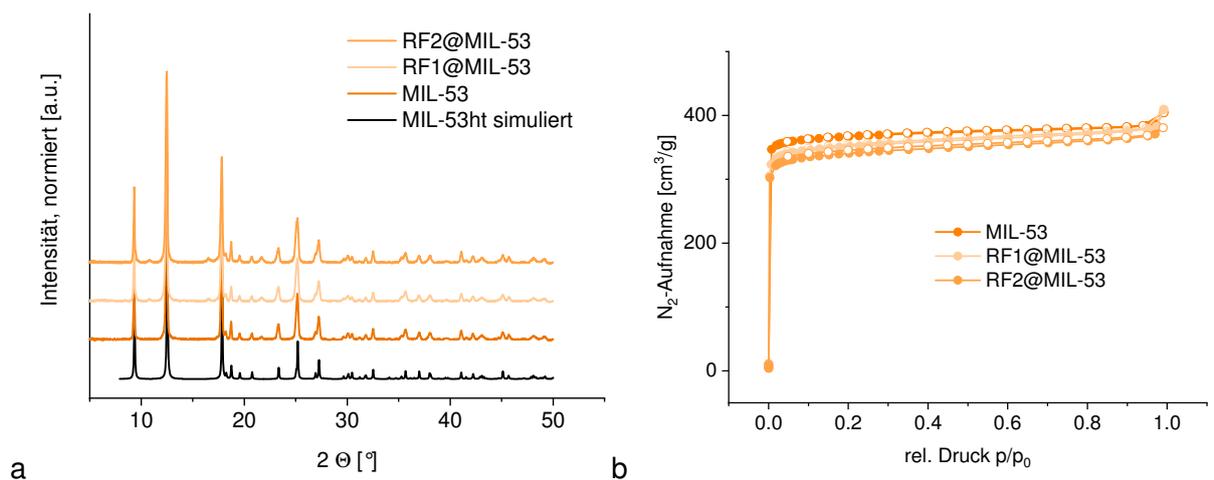
5.1.1.6 Ergebnisse der PXRD Messungen, sowie Stickstoffsorptionsisothermen von MOF-Proben vor und nach der Einlagerung der Farbstoffe



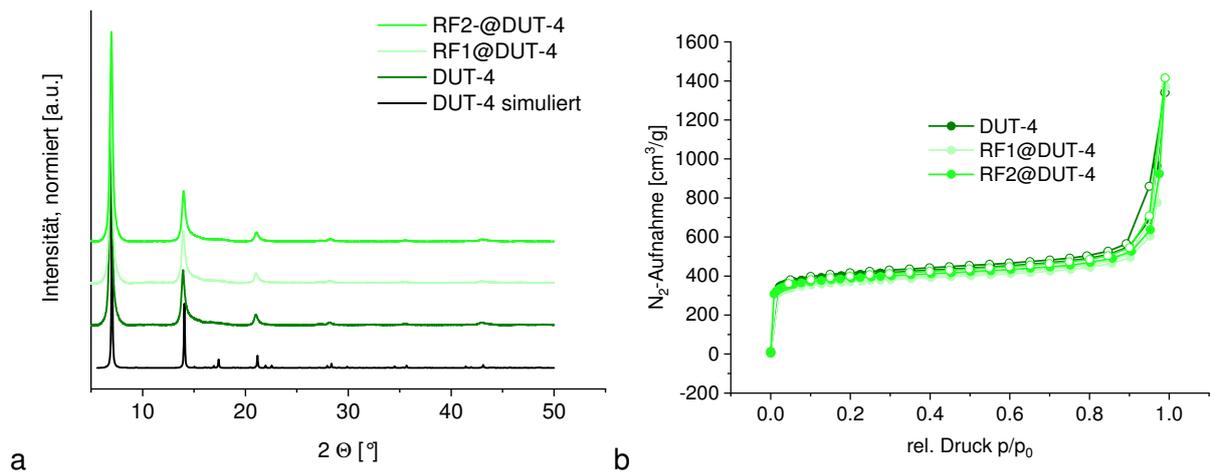
**Abbildung 20** (a) PXRDs von UiO-66-I, RF1@UiO-66-I, RF2@UiO-66-I; (b) PXRDs von UiO-66-II, RF1@UiO-66-II, RF2@UiO-66-II; (c) PXRDs von UiO-66-III, RF1@UiO-66-III, RF2@UiO-66-III; (d) PXRDs von UiO-66-IV, RF1@UiO-66-IV, RF2@UiO-66-IV. (a)-(d): im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von UiO-66 (CSD-Refcode RUBTAK02, Ref. 65).



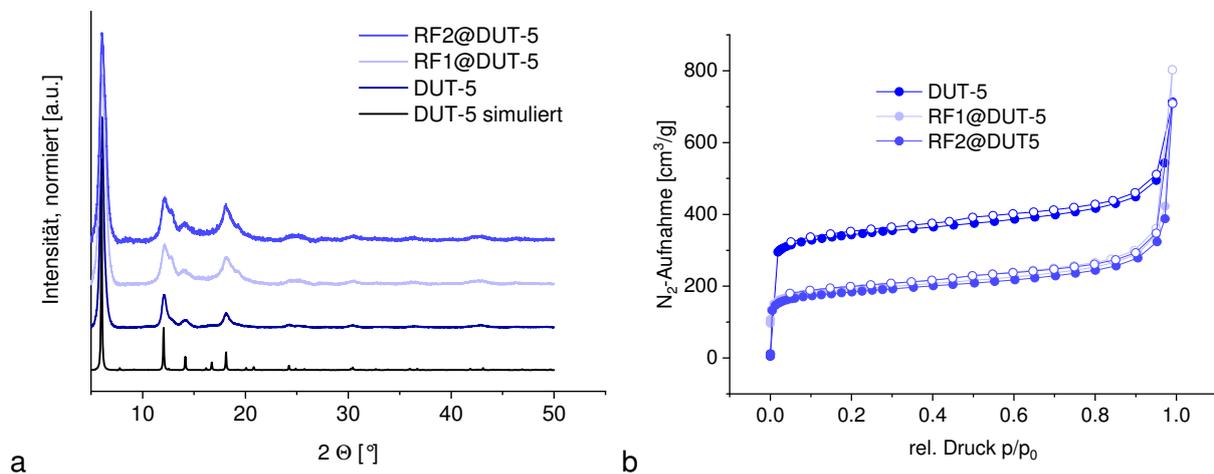
**Abbildung 21** N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von (a) UiO-66-I, RF1@UiO-66-I, RF2@UiO-66-I; (b) UiO-66-II, RF1@UiO-66-II, RF2@UiO-66-II; (c) UiO-66-III, RF1@UiO-66-III, RF2@UiO-66-III; (d) UiO-66-IV, RF1@UiO-66-IV, RF2@UiO-66-IV. Volle Punkte beschreiben die Adsorption, leere Punkte die Desorption.



**Abbildung 22** (a) PXRDs von MIL-53, RF1@MIL-53 und RF2@MIL-53 im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von MIL-53 (CSD-Refcode SABWU, Ref. 61); (b) N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von MIL-53, RF1@MIL-53 und RF2@MIL-53, volle Punkte beschreiben die Adsorption, leere Punkte die Desorption.

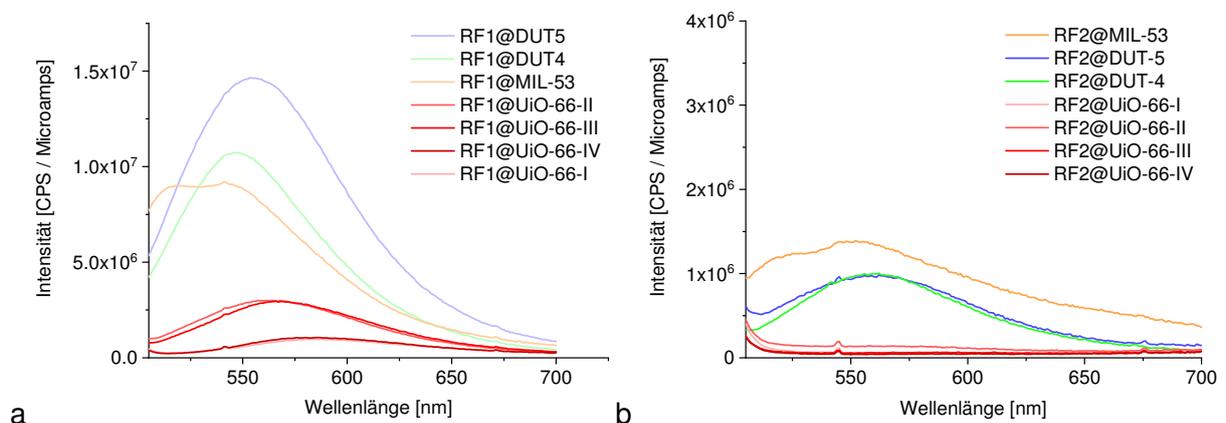


**Abbildung 23** (a) PXRDs von DUT-4, RF1@DUT-4 und RF2@DUT-4 im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von DUT-4 (Ref. 62); (b) N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von DUT-4, RF1@DUT-4 und RF2@DUT-4, volle Punkte beschreiben die Adsorption, leere Punkte die Desorption.

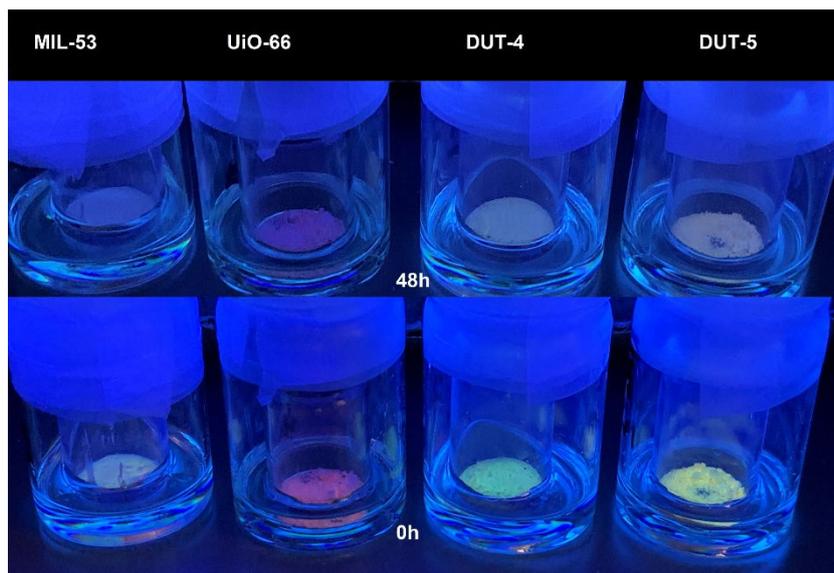


**Abbildung 24** (a) PXRDs von DUT-5, RF1@DUT-5 und RF2@DUT-5 im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von DUT-5 (Ref. 62); (b) N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von DUT-5, RF1@DUT-5 und RF2@DUT-5, volle Punkte beschreiben die Adsorption, leere Punkte die Desorption.

### 5.1.1.7 Fluoreszenzspektren von RF1@MOF und RF2@MOF, Abbildung der ausgewählten Proben unter UV-Licht



**Abbildung 25** Fluoreszenzspektren bei RT von (a) RF1@MOF und (b) RF2@MOF



**Abbildung 26** RF1@MOF Proben (mit MIL-53, UiO-66-III, DUT-4 und DUT-5) unter UV-Licht; untern: vor der Behandlung mit Nitrobenzol, oben: nach der Behandlung mit Nitrobenzoldämpfen über eine Dauer von 48 h

#### 5.1.1.8 Verwendete Geräte und analytische Methoden

##### Öfen zur Synthese

Die MOF-Synthesen wurden in Autoklaven in programmierbaren Öfen der Firma Memmert durchgeführt.

##### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit der Netzsch TG209 F3 der Firma Tarsus durchgeführt. Die TGA-Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, unter Sauerstoff. (Heizrate von 5 °C/min; Verwendung eines Aluminiumoxid-Probenhalters).

##### Sorptionsmessungen

Die N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen wurden an einem Gassorptionsanalyser Autosorb-6 der Firma Quantachrome bei 77 K durchgeführt (Stickstoff: 99.9990 % Reinheit). Die Proben wurden an dem Autosorb Degasser der Firma Quantachrome für 5 h bei 140 °C ausgeheizt.

##### Pulverröntgendiffraktometrie

PXRD wurde an einem MiniFlex 600 der Firma RIGAKU mit einer Cu-Kathode (Cu K<sub>α1</sub> λ = 1.54182 Å) bei 40 kV und 15 mA durchgeführt.

##### Zentrifuge

Das Trennen der Feststoffe von den Lösemitteln erfolgte mit der Zentrifuge Rotina 46 der Firma Hettich. Hierbei wurde stets die maximale Drehzahl von 2000 RPM eingestellt.

### UV/VIS-Spektroskopie

Die Messung erfolgte am UV-VIS SPECORD S600 Analytik Jena

### Fluoreszenzmessung

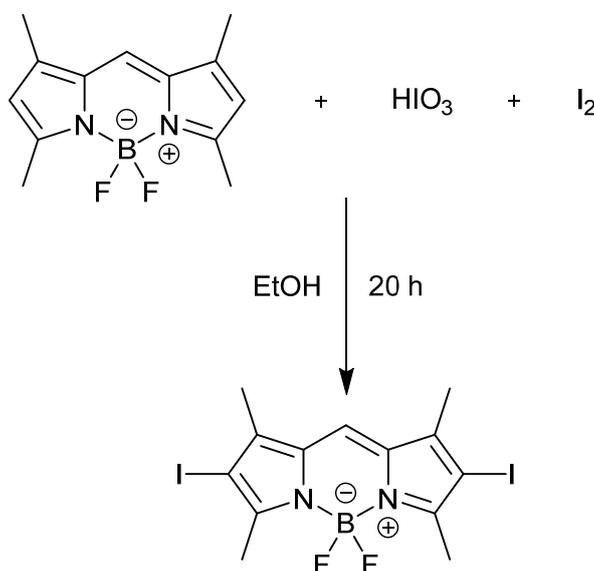
Die Fluoreszenzmessungen wurden am Gerät FluoroMax-4 der Firma Horiba durchgeführt.  
(Spaltbreite 1, Anregungswellenlänge 493 nm (RF1@MOF) und 496 nm (RF2@MOF)).

## 5.2 BODIPY

Das Ziel dieses Projekts lag in der Synthese eines neuen Carboxylat-basierten Liganden mit einem Kern aus fluoreszierendem Farbstoffmolekül BODIPY (steht für Bordipyrrromethen und dessen Derivate), welcher anschließen für die Synthese neuer fluoreszierender MOFs verwendet werden könnte. Für das Projekt wurde das BODIPY-Derivat 4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen verwendet. Aufgrund seiner Struktur mit Substituent-freien 2,6-Positionen eignet es sich gut für elektrophile Substitution an diesen Stellen. Damit lassen sich Halogene wie Iod an diese Positionen substituieren.<sup>130</sup>

Erster Schritt:

Die Iodierung wurde nach der Vorschrift von *Caruso et al.* durchgeführt.<sup>131</sup>



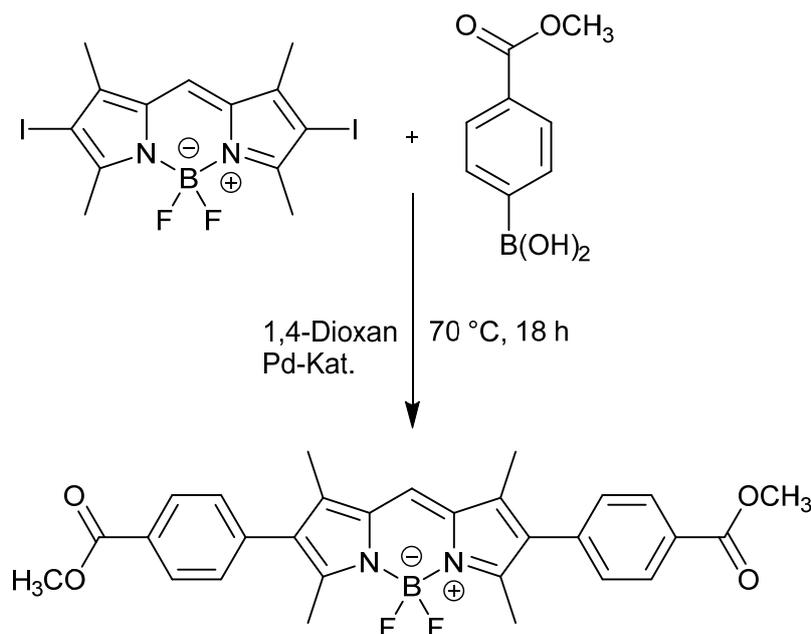
Hierzu wurden 114 mg / 0.46 mmol BODIPY in einen Kolben mit 85 mL EtOH gelöst. Im Anschluss wurden 163 mg / 0.92 mmol Iodsäure und 232 mg / 0.91 mmol Iod hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei RT gerührt (anfangs grüne Lösung änderte bereits nach einer Stunde ihre Farbe zu tiefrot). Der Reaktionsablauf wurde mittels DC (Dünnschichtchromatographie) überwacht und nach 20 h konnte kein Edukt mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Nach dem Reaktionsende wurde die Reaktionslösung mit 100 mL Reinstwasser versetzt und das Produkt wurde dreimal mit jeweils 70 mL Dichlormethan im Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wurde für 72 h über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer eingeeengt. Zum Aufreinigen des Produkts wurde Säulenchromatographie verwendet, um es von den Nebenprodukten zu trennen. Dazu wurde ein Lösemittelgemisch aus N-Hexan und Dichlormethan mit einem 1:1 Volumenverhältnis als Laufmittel verwendet. Nach dem Säulen und dem anschließenden Eindampfen der Reste vom LM, bildeten sich rote, nadelförmige Kristalle.

Ausbeuten: - 85.1 mg (37 %)

- 151 mg (66 %)

Zweiter Schritt:

Suzuki-Kupplung vom iodierten BODIPY nach der Vorschrift von *Tobin et al.*<sup>132</sup>



50 mg / 0.1 mmol vom iodierten BODIPY wurde mit 36 mg / 0.2 mmol 4-(Methoxycarbonyl)phenylborsäure, 132 mg / 0.37 mmol Caesiumcarbonat ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) in einem Pyrex-Reaktionsgefäß eingewogen. Es wurden 5 mg vom Pd-Katalysator ([1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-dichloro-palladium(II)) hinzugegeben. Zu dem Feststoffgemisch wurden 15 mL 1,4-Dioxan hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und unter eine Stickstoff-Atmosphäre gesetzt. Zum Druckausgleich verwendete man ein Aufsatz, bestehend aus einer Kanüle und einem Luftballon, das leicht mit Stickstoff gefüllt war. Die Reaktion wurde unter Rühren bei 70 °C für 18 h durchgeführt (der Reaktionsablauf wurde mittels DC überwacht). Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abgetrennt und dem Gemisch wurden 40 mL Wasser hinzugegeben. Das Produkt wurde dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert und im Anschluss über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat wurde mittels Rotationsverdampfer eingengt. Zum Aufreinigen des Produkts wurde analog zum ersten Schritt Säulenchromatographie verwendet. Es bildeten sich feine Kristalle mit einer pinken Färbung. Die Ausbeute lag bei 14 mg (27 %).

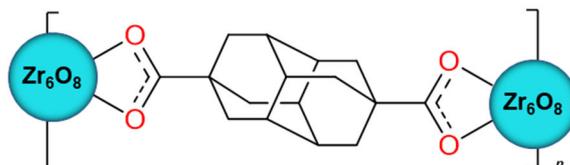
Mehrere Versuche die Ausbeute zu steigern, blieben erfolglos. An dieser Stelle ist anzumerken, dass beim Aufreinigen des Produkts durch Säulenchromatographie die Fraktionstrennung stets eine Herausforderung darstellte, womit angenommen wird, dass erhebliche Mengen vom Produkt durch das Säulen verlorengehen.

Auch der dritte Schritt, die Schutzgruppe zu entfernen, konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden optimierte Synthesen neuer Verbindungen auf Basis von Zr-Oxo-Cluster durchgeführt und ihre Eigenschaften wurden anschließend untersucht.

Im ersten Abschnitt wurde optimierte Synthese und Charakterisierung eines neuen Zr-basierten MOFs mit der Bezeichnung HHUD-3 präsentiert. Hierbei konnte zum ersten Mal erfolgreich ein UiO-66-Analogon mit einem sperrigen, tonnenförmigen Diamantan-4,9-dicarboxylat-Liganden hergestellt werden.



**Abbildung 27** Schematische Darstellung des Diamantan-4,9-dicarboxylat-Liganden in der HHUD-3 Struktur (als Vorlage diente graphische Zusammenfassung aus Ref. 121).

Im Laufe der Syntheseoptimierung wurde festgestellt, dass die erfolgreiche Kristallisation des Produkts von der Verwendung einer ausreichend hohen Konzentration des Liganden abhängig war. Auch der kleine Maßstab der Synthese erwies sich als wichtig. Mehrere Versuche das Produkt in Form von großen Einkristallen zu erhalten blieben ohne Erfolg. Jedoch konnte die Verbindung in Form eines mikrokristallinen Pulvers mit ausgezeichneter Kristallinität erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse wurde somit durch die Rietveld-Verfeinerung der PXRD-Daten durchgeführt.

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit bestand in den Sorptionseigenschaften des synthetisierten MOFs. Da sowohl die Porengröße als auch die damit verbundenen Sorptionseigenschaften in erheblichem Maße von den Defekten abhängig sind, wurde basierend auf Daten der Thermogravimetrische Analyse Berechnung der Defektstellen durchgeführt. HHUD-3 wies 2.1+ fehlende Linker pro  $Zr_6$ -Einheit auf, womit der Anteil an fehlenden Liganden bei ungefähr 35% lag. Sowohl die Stickstoff- als auch die Argon-Adsorptionsisothermen zeigten ein Typ I(b)-Verhalten, was auf ein allgemein mikroporöses Material mit größeren Mikroporen und einem möglichen zusätzlichen Anteil kleiner Mesoporen hinweist. Aus Messdaten der Argon-Sorption berechnete NLDFT-Porengrößenverteilung von HHUD-3 bestätigte dies und zeigte primäre Maxima der Porengrößenverteilung bei 8 und 13 Å. Sekundäre Maxima waren im Vergleich dazu im Allgemeinen klein und entsprachen den Mesoporen mit ungefähr 3.5, 5 und 10 nm Durchmesser. Die höchste für HHUD-3 ermittelte BET-Oberfläche, basierend auf  $N_2$ -Sorptionmessungen, lag bei 869  $m^2/g$ .

Durch Variation der Synthesebedingungen wurde eine Variante von HHUD-3 mit einer stark erhöhten Anzahl von Mesoporen (3.5 nm Durchmesser) erhalten, was auf das Vorliegen von Defekten in Form von fehlenden Clustern hindeuten würde. Zudem wies die Probe eine viel breitere Hysterese auf, was eher auf das Vorhandensein großer Poren mit engen Öffnungen hindeutet und allgemein die starke Abhängigkeit der Materialqualität von den Synthesebedingungen zeigt.

Ein Vergleich mit UiO-66 zeigte bei HHUD-3 eine höhere  $\text{CH}_4$ -, jedoch eine geringere  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Adsorption. Mit dieser relativen Präferenz der Adsorption von Methan ist HHUD-3 sehr gut als Adsorptionsmittelkandidat für die Trennung von Mischungen, die Methan und/oder andere Kohlenwasserstoffe enthalten, geeignet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass HHUD-3 mit seinen Diamantan-Liganden neue Möglichkeiten für potentielle Anwendungen eröffnet, die weiter untersucht werden sollten, jedoch sind auch weitere Optimierung, insbesondere bei der Synthese nötig, um einige Schwierigkeiten zu lösen. Der kleine Maßstab der Synthese erwies sich als besonders nachteilig, um genügend Produkt zu erhalten. Weitere Versuche mit dem Ziel den Maßstab der Synthese zu steigern, sollten daher unternommen werden. Auch Anwendung unterschiedlicher Modulatoren mit dem Ziel der Defektmanipulation und Syntheseoptimierung wäre sinnvoll.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse sollte auch versucht werden MOFs mit weiteren Metallen und verschiedenen Varianten von Liganden auf Adamantan-Basis herzustellen. Da die Präferenz der Adsorption von Methan nachgewiesen wurde, wären Untersuchungen zur Dampfadsorption von unpolaren Verbindungen, z. B. verschiedenen Alkanen, von großem Interesse.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit konnte eine neue Zr-Oxo-Cluster-Verbindung  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AdCA})_{12}]$ , basierend auf tonnenförmigen 1-Adamantancarboxylat-Liganden, synthetisiert werden. Es handelte sich um ein großes nahezu kugelförmiges Molekül mit einem anorganischen Kern, umgeben von einer Schale aus sperrigen organischen Liganden. Bei der Optimierung der Synthese wurde deutlich, dass für die Produktentstehung Ameisensäure als Modulator sowie ein großer Überschuss von Liganden entscheidend waren. Die erhaltene Probe, welche unter den optimierten Bedingungen hergestellt wurde, bestand aus 100-150  $\mu\text{m}$  großen, gut ausgebildeten einzelnen rhomboedrischen Einkristallen. Die Struktur der Verbindung wurde durch die Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt.

Im Laufe der weiteren Charakterisierung konnte das Vorhandensein von Liganden-Defekten in der Cluster-Struktur nachgewiesen werden, wobei Formiate anstelle von

Adamantancarboxylaten vorlagen. Diese Erkenntnis war von großem Interesse, da man durch Defektmanipulation zusätzlichen Einfluss auf extrinsische Porosität ausüben könnte. Basierend auf N<sub>2</sub>-Sorptionmessungen, wurde BET-Oberfläche der Proben berechnet, diese war für die kristallisierte Probe jedoch nahezu inexistent. Verdampfte man jedoch die Lösung aus Cluster-Molekülen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, so bildete sich ein amorpher Rückstand, der nach einer milden Aktivierung im Hochvakuum eine BET-Oberfläche von 16 m<sup>2</sup>/g zeigte; es ist erwähnenswert, dass die Neigung der Verbindung zur Kristallisation gering ist.

Als Ausblick lässt sich festhalten, dass die vorgestellten Ergebnisse eine gute Ausgangsbasis darstellen, um extrinsische Porosität bei Cluster-Verbindungen weiter zu untersuchen. Bei dem synthetisierten Cluster sollten jedoch weitere Syntheseoptimierungen durchgeführt werden, um Ausbeute zu erhöhen und den benötigten Liganden-Überschuss bei der Synthese zu verringern. Da Defektmanipulation bei der extrinsischen Porosität eine wichtige Rolle spielt, sollte dieses Konzept weiterverfolgt werden. Neben der Verwendung von Modulatoren wäre auch Post-synthetischer Ligandenaustausch sinnvoll, um Defekte bei den ZrOCs zu erzeugen.

## Literaturverzeichnis

---

- 1 G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, **2006**.
- 2 U. Schubert. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 575-582.
- 3 S. Gross, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15853-15861.
- 4 J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- 5 Y. Zhang, F. de Azambuja, T.N. Parac-Vogt, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *438*, 213886.
- 6 U. Schubert, *Macromol. Symp.* **2008**, *267*, 1-8.
- 7 Y. Gao, F. R. Kogler, U. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6586-6591.
- 8 T. Koch, F. R. Kogler, S. Seidler, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 293-299.
- 9 U. Schubert, Y. Gao, F. R. Kogler, *Prog. Solid State Chem.* **2007**, *35*, 161-170.
- 10 F. R. Kogler, T. Koch, H. Peterlik, S. Seidler, U. Schubert, *J. Polym. Sci. B* **2007**, *45*, 2215-2231.
- 11 F. Palacio, P. Oliete, U. Schubert, I. Mijatovic, N. Hüsing, H. Peterlik, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1873-1878.
- 12 T. Xu, X. Hou, Y. Wang, J. Zhang, J. Zhanga, B. Liu, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10185-10188.
- 13 A. A. Bezrukov, K. W. Törnroos, E. Le Roux, P. D. C. Dietzel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2735-2738.
- 14 C. Artner, M. Czakler, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *432*, 208-212.
- 15 N. Wiberg, *Anorganische Chemie, Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, De Gruyter, Berlin, **2017**, S. 1793.
- 16 A. Clearfield, P. A. Vaughan, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 555.
- 17 M. Niehues, G. Erker, O. Meyer, R. Fröhlich, *Organometallics* **2000**, *19*, 2813-2815.
- 18 G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 473-478.
- 19 M. Puchberger, F. R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3283-3293.
- 20 B. Nateghi, I. Boldog, K. V. Domasevitch, C. Janiak, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5132-5136.
- 21 C. Hennig, S. Weiss, W. Kraus, J. Kretzschmar, A. C. Scheinost. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2473-2480.
- 22 P. Piszczek, A. Radtke, A. Grodzicki, A. Wojtczak, J. Chojnacki, *Polyhedron* **2007**, *26*, 679-685.
- 23 G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, *130* 473-477.
- 24 P. Walther, M. Puchberger, F. R. Kogler, K. Schwarz, U. Schubert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3640-3647.

- 
- 25 F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3133-3138.
- 26 G. Kickelbick, P. Wiede, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 1-7.
- 27 V. Guillerm, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauerc, G. Ferey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767-769.
- 28 M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omid, M. Khatami, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *118*, 401-425.
- 29 C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366-2388.
- 30 A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Josepha, H.-C. Zhou, *Chem.Soc.Rev.* **2018**, *47*, 8611-8638.
- 31 O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- 32 O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- 33 H.-C. Zhou, S. Kitagawa, *Chem.Soc.Rev.* **2014**, *43*, 5415-5418.
- 34 A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- 35 *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Terminology and Nomenclature Guidelines*, <https://iupac.org/project/2009-012-2-200>
- 36 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keefe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.
- 37 R. A. Fischer, I. Schwedler, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7209-7214.
- 38 J. Fonseca, T. Gong, L. Jiaoa, H.-L. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10562-10611.
- 39 T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1555-1562.
- 40 X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S. L. Hanna, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, P. Li, X. Wang, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7406-7427.
- 41 M. Gayathiri, T. Pulingam, K.T. Lee, K. Sudesh, *Chemosphere* **2022**, *294*, 133764.
- 42 A. A. Abd, M. R. Othman, J. Kim, *Environ Sci Pollut Res* **2021**, *28*, 43329-43364.
- 43 J. Zhou, D. Li, Y. Wang, Y. Tian, Z. Zhang, L. Wei, W. Feng, *Energy Fuels* **2018**, *32*, 12711-12720.
- 44 L. Bacakova, M. Vandrovцова, I. Kopova, I. Jirka, *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 974-989.
- 45 M. Pardakhti, T. Jafari, Z. Tobin, B. Dutta, E. Moharreri, N. S. Shemshaki, S. Suib, R. Srivastava, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 34533-34559.
- 46 E. Alver, A. Ü. Metin, *Chem. Eng. J.* **2012**, *200-202*, 59-67.
- 47 R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher, *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1153-1159.
- 48 S. F. Abdo, S. T. Wilson, "Zeolites in Industrial Catalysis", *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, J. Čejka, R. E. Morris, P. Nachtigall (Editor), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**, S. 310-350.
- 49 A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298-312.

- 
- 50 C.J. Rhodes, *Sci. Prog.* **2010**, *93*, 223-284.
- 51 Z. Song, Y. Huang, W. L. Xu, L. Wang, Y. Bao, S. Li, M. Yu, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13981.
- 52 X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, J. Ran, *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235*, 116213.
- 53 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- 54 Y. Yan, S. Yang, A. J. Blake, M. Schröder, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 296-307.
- 55 M. D. Allendorf, V. Stavila, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 229-246.
- 56 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- 57 B. Civalleri, F. Napoli, Y. Noël, C. Roettia, R. Dovesia, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 364-371.
- 58 M. K. Bhunia, J. T. Hughes, J. C. Fettinger, A. Navrotsky, *Langmuir* **2013**, *29*, 8140-8145.
- 59 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- 60 G. Nickerl, M. Leistner, S. Helten, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 325-330.
- 61 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.
- 62 I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93-98.
- 63 S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- 64 N. Lock, Y. Wu, M. Christensen, L. J. Cameron, V. K. Peterson, A. J. Bridgeman, C. J. Kepert, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181-16186.
- 65 L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700-1718.
- 66 D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
- 67 O. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig *et al.*, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- 68 G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430-1449.
- 69 F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiroc, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088-1110.
- 70 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry. Metal-organic frameworks and covalent organic frameworks*, Wiley, Weinheim, **2019**. S. 57-81.
- 71 G. Férey *et al.*, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.

- 
- 72 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17-26.
- 73 C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695-5697.
- 74 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296-6301.
- 75 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.
- 76 K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034-1054.
- 77 J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795-798.
- 78 M. V. Vasylyev, E. J. Wachtel, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3507-3514.
- 79 G. Kumar, G. Kumarb, R. Gupta, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1334-1373.
- 80 J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001-1033.
- 81 G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver, H. Fei, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6276-6281.
- 82 C. Montoro, F. Linares, E. Quartapelle Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11888-11891.
- 83 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- 84 P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- 85 S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2018**, 1704303.
- 86 T.-H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, O. S. Miljanic, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4322-4325.
- 87 T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127-1136.
- 88 P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17839-17847.
- 89 R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875-3877.
- 90 S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970-1000.
- 91 Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368-12369.
- 92 M. Kalaj, S. M. Cohen, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1046-1057.
- 93 H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108-121.
- 94 Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887-11894.

- 
- 95 P. García-Holley, B. Schweitzer, T. Islamoglu, Y. Liu, Yangyang, L. Lin, S. Rodriguez *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 748-754.
- 96 M. T. Kapelewski, T. Runcevski, J. D. Tarver, H. Z. H. Jiang, K. E. Hurst, P. A. Parilla, A. Ayala, T. Gennett, S. A. FitzGerald, C. M. Brown, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8179-8189.
- 97 T. McDonald, J. Mason, X., Kong *et al.*, *Nature* **2015**, *519*, 303-308.
- 98 I. Skarmoutsos, Y. Belmabkhout, K. Adil, M. Eddaoudi, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27462-27472.
- 99 A. J. Rieth, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3461-3466.
- 100 Y. Belmabkhout, P. M. Bhatt, K. Adil, R. S. Pillai, A. Cadiau, A. Shkurenko, G. Maurin, G. Liu, W. J. Koros, M. Eddaoudi, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 1059-1066.
- 101 E. Hastürk, S.-J. Ernst, C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26-36.
- 102 A. J. Rieth, S. Yang, E. N. Wang, M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 668-672.
- 103 W. Xu, O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1348-1354.
- 104 M. Liu, J. Wu, H. Hou, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2935-2948.
- 105 R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscianska *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23975-24001.
- 106 I. Abánades Lázaro, R. S. Forgan, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 230-259.
- 107 M.-X. Wu, Y.-W. Yang, *Adv. Mater.* **2017**, 1606134.
- 108 Y. Chen, P. Li, J. A. Modica, R. J. Drout, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5678-5681.
- 109 M. Ko, L. Mendecki, K. A. Mirica, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7873-7891.
- 110 D.-H. Chen, A. E. Sedykh, G. E. Gomez, B. Lilli Neumeier, J. C. C. Santos, V. Gvilava, R. Maile, C. Feldmann, C. Wöll, C. Janiak, K. Müller-Buschbaum, E. Redel, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 2000929.
- 111 Q. Li, J. Wu, L. Huang, J. Gao, H. Zhou, Y. Shi, Q. Pan, G. Zhang, Y. Du, W. Liang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 12115-12124.
- 112 Q. Zhang, M. Lei, H. Yan, J. Wang, Y. Shi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7610-7614.
- 113 T. Rasheed, F. Nabeel, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *401*, 213065.
- 114 Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Chem.Soc.Rev.* **2016**, *45*, 2327-2367.
- 115 D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10453-10456.
- 116 L. Feng, J. Pang, P. She, J.-L. Li, J.-S. Qin, D.-Y. Du, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2020**, 2004414.
- 117 J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 1347-1362.

- 
- 118 S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7700-7702.
- 119 H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10525-10532.
- 120 M. Taddei, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 343, 1-24.
- 121 V. Gvilava, M. Vieten, R. Oestreich, D. Woschko, M. Steinert, I. Boldog, R. Bulánek, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, C. Janiak, *CrystEngComm* **2022**, 24, 7530-7534.
- 122 V. Gvilava, M. Vieten, T. Heinen, R. Oestreich, I. Boldog, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, e202300106.
- 123 B. Karasulu, W. Thiel, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 928-943.
- 124 G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4068-4071.
- 125 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.
- 126 G. Zi, Z. Yan, Y. Wang, Y. Chen, Y. Guo, F. Yuan, W. Gao, Y. Wang, J. Wang, *Carbohydr. Polym.* **2015**, 115, 146-151.
- 127 S. Nießing, C. Janiak, *Mol. Catal.* **2019**, 467, 70-77.
- 128 G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 3749-3761.
- 129 S. Gökpinar, T. Diment, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9895-9900.
- 130 G. Ulrich, R. Ziesel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184-1201.
- 131 E. Caruso, M. Gariboldi, A. Sangion, P. Gramatica, S. Banfi, *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* **2017**, 167, 269-281.
- 132 J. M. Tobin, J. Liu, H. Hayes, M. Demleitner, D. Ellis, V. Arrighi, Z. Xu, F. Vilela, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 6662-6670.