

**Synthese und Struktur aromatischer Diamide
für die P_4O_{10} -vermittelte Bildung kovalenter
Triazin-Netzwerke**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Abdulrahman Mohabbat
aus Mönchengladbach

Düsseldorf, Dezember 2025

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

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

Berichtersteller:

1. Univ.-Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2025

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Abdulrahman Mohabbat, versichere an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Inhalte wurden 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.

Düsseldorf, der 15. Dezember 2025



Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit, meine Promotion an seinem Lehrstuhl durchführen zu dürfen. Ich schätze die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit ebenso wie die stets konstruktiven Diskussionen und fachlichen Anregungen. Besonders dankbar bin ich auch für die gemeinsame, erlebnisreiche Reise zu den Kooperationspartnern in Bangladesch, die sowohl fachlich als auch persönlich bereichernd war.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Christian Ganter für die freundliche Übernahme des Korreferats. Darüber hinaus bin ich ihm für die ausgezeichnete Lehre dankbar, die mich während meiner Studienzeit nachhaltig inspiriert hat. Mein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis für die angenehme Zusammenarbeit, die Unterstützung im Laboralltag und das kollegiale Miteinander. Den Co-Autoren danke ich für ihre engagierte Mitwirkung und die wertvollen Beiträge zu den entstandenen Publikationen.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. István Boldog, dessen fachliche Expertise und persönliche Unterstützung mich während der gesamten Promotionszeit in besonderer Weise begleitet und motiviert haben.

Der NMR-Abteilung CeMSA@HHU danke ich für die zahlreichen NMR-Messungen sowie der Abteilung für Massenspektrometrie und insbesondere der Glasbläserei für ihre tatkräftige Unterstützung. Für die Durchführung der IR-Messungen danke ich Frau Birgit Tommes herzlich. Mein Dank gilt ebenso meinen Studierenden Jasmin Salama und Nils Reistel für ihr Engagement und ihre Anregungen während ihrer Zeit unter meiner Betreuung. Frau Jutta Bourgeois, Frau Annette Ricken und Herrn Marcell Demandt danke ich für ihre stets verlässliche Unterstützung und Ansprechbarkeit im administrativen und technischen Bereich.

Nicht zuletzt danke ich meinen Bürokolleginnen und -kollegen sowie allen Mitgliedern des Arbeitskreises, einschließlich der zahlreichen internationalen Gäste, für den fachlichen Austausch und die persönliche Verbundenheit. Die gemeinsame Zeit mit euch war bereichernd und hat diese Jahre besonders gemacht.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich seit meiner Kindheit in jeder Lebensphase mit bedingungsloser Liebe, Vertrauen und unermüdlicher Unterstützung begleitet haben. Ebenso danke ich meinen Geschwistern und Schwiegereltern, die stets an mich geglaubt und mir mit aufrichtiger Ermutigung zur Seite gestanden haben. Ohne euch hätte ich diesen Weg nicht gehen können.

Mein tief empfundener Dank gilt auch meiner Liebe Schabnam Sermelwall. In Zeiten großer Anspannung warst du für mich eine unverzichtbare Quelle der Ruhe, Kraft und Zuversicht. Deine Hilfe im Alltag und deine mentale Unterstützung haben mir entscheidend dabei geholfen, selbst die schwierigsten Phasen dieser Arbeit zu überstehen.

Euch allen danke ich von Herzen.

Für meine Familie.

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste.....	I
Kurzzusammenfassung	III
Abstract.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1 Einleitung	1
1.1 Strukturbildung durch supramolekulare und retikuläre Chemie	1
1.2 Grundlegende chemische Bindungstypen	2
1.2.1 Kovalente Bindungen	2
1.2.2 Koordinative Bindungen	2
1.2.3 Ionische Bindungen.....	3
1.2.4 Wasserstoffbrückenbindungen	3
1.2.5 Weitere Wechselwirkungen.....	5
1.3 Amidgruppen als strukturgebende Bausteine in der supramolekularen und retikulären Chemie.....	5
1.3.1 Amidgruppe und ihre Anwendung	5
1.3.2 Amide als Baustein in der supramolekularen Verknüpfung.....	6
1.3.3 Dicarboxamide als Modellverbindungen.....	6
1.3.4 Amide als Baustein in der retikulären Verknüpfung	7
1.4 Kovalente triazinbasierte Gerüstverbindungen (CTFs).....	7
1.4.1 Einordnung der CTFs in die Klasse der porösen organischen Polymere (POPs) 7	
1.4.2 Konventionelle Syntheserouten für CTFs: Methoden und Limitationen.....	8
1.4.3 P ₄ O ₁₀ -vermittelte CTF-Synthese.....	9
1.5 CTFs in der Gasadsorption	11
1.5.1 Adsorption von Schwefeldioxid (SO ₂)	11
1.5.2 Adsorption von Wasserdampf (H ₂ O)	12
2 Motivation	14
3 Kumulative Arbeit.....	16

3.1	Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups.....	16
3.2	Hydrogen-Bonded Ladder Motifs in Naphthalene Dicarboxamides: Influence of Linear vs. Angular Amide Orientation.....	55
3.3	P ₄ O ₁₀ -mediated synthesis of polar covalent triazine framework composites from aromatic amides for improved water and SO ₂ sorption. (in Revision) Fehler! Textmarke nicht definiert.	
3.4	Co-Autor Veröffentlichungen	132
4	Unveröffentlichte Arbeiten	137
4.1	Ausblick für weitere CTF-Monomere mittels P ₄ O ₁₀ -Synthese	137
4.2	Ausblick für weitere Kristallstrukturen von Dicarboxamiden	140
4.3	Experimenteller Teil	149
4.3.1	Geräte und Methoden	149
5	Zusammenfassung	151
6	Literaturverzeichnis	158

Publikationsliste

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde zwischen April 2022 und Juli 2025 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Betreuung von Prof. Dr. Christoph Janiak angefertigt.

Veröffentlichungen als Erst-Autor

- (1) Mohabbat, A.; Salama, J.; Seiffert, P.; Boldog, I.; Janiak, C. Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups. *Crystals* **2024**, *14*, 811. DOI: 10.3390/cryst14090811
- (2) Mohabbat, A.; Boldog, I.; Sohi, T.H.H.; Reistel, N.; Seiffert, P.; Janiak, C. Hydrogen-Bonded Ladder Motifs in Naphthalene Dicarboxamides: Influence of Linear vs. Angular Amide Orientation. *Crystals* **2025**, *15*, 406. DOI: 10.3390/cryst15050406
- (3) Mohabbat, A.; Boldog, I.; Reistel, N.; Limon A.; Seiffert, P.; Janiak, C. P₄O₁₀-mediated synthesis of polar covalent triazine framework composites from aromatic amides for improved water and SO₂ sorption. *ChemComm*, (in Revision)

Veröffentlichungen als Co-Autor

- (4) Mim, A.; Enamullah, M.; Haque, I.; Mohabbat, A.; Janiak, C. Synthesis, molecular structure, mesomorphism and DFT/TD-DFT calculations of square-planar bis [1-((p-toylimino) methyl) naphthalen-2-olato- κ^2 N, O] nickel and copper (II) complexes. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1291*, 135669. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135669

- (5) Enamullah, M.; Aziz, T.; Haque, I.; Mohabbat, A.; Kacperkiewicz, A.; Herbert, D.E.; Janiak, C. Square-planar nickel/copper (II) complexes of (E)-2-(((2-ethylphenyl) imino)(phenyl) methyl) phenol: Supramolecular analysis, keto-enol tautomerism, polymorphism and antibacterial activities. *J. Mol. Struct.* **2024**, *1312*, 138509. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.138509

- (6) Haque, I.; Enamullah, M.; Resma, A.K.; Jhumur, N.T.; Woschko, D.; Mohabbat, A.; van Leusen, J.; Kögerler, P.; Janiak, C. Cold and Liquid Crystal Properties of Square-Planar Copper (II) Versus Nickel (II)-Iminophenolate/Naphthalen-2-Olate Schiff Base Complexes. *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202400915. DOI: 10.1002/asia.202400915

- (7) Xing, S.; Mohabbat, A.; Boldog, I.; Möllmer, J.; Lange, M.; Haiduk, Y.; Heinen, T.; Pankov, V.; Weingart, O.; Janiak, C. Rational Fine-Tuning of MOF Pore Metrics: Enhanced SO₂ Capture and Sensing with Optimal Multi-Site Interactions. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, 2503013. DOI: 10.1002/adfm.202503013

- (8) Taquiete, I.K.; Tamaguelon, H.D.; Shikuku, V.; Tome, S.; Njouond, D.K.; Dongmo, M.F.; Othman, H.; Vollrath, A.; Mohabbat, A.; Janiak, C. Synthesis and characterization of lignin-modified geopolymer composites for aqueous phase sequestration of methyl orange dye in a fixed-bed column. *Mater. Adv.* **2025**. DOI: 10.1039/D5MA00248F

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese amidbasierter Monomere ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$, R beschreibt den aromatischen Kern) und deren Umsetzung in kovalente triazinbasierte Gerüstverbindungen (CTFs) mit dem Ziel, deren Eignung für die Adsorption von SO_2 und Wasserdampf gezielt zu verbessern. Ergänzend wurden im Vorfeld der CTF-Synthese die supramolekularen Eigenschaften der amidbasierten Monomere mittels Einkristallstrukturanalysen untersucht. Im Fokus stand dabei der Einfluss struktureller Variationen innerhalb der Monomere auf die Ausbildung charakteristischer Wasserstoffbrückenmotive sowie auf das Kristallpackungsverhalten auf molekularer Ebene.

Im ersten Teil der Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung des Einflusses verschiedener Heteroatome im aromatischen Kern der Monomere ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$) auf die Ausbildung charakteristischer Wasserstoffbrückenmotive und das Kristallpackungsverhalten. Dabei wurden die Einkristallstrukturdaten von 3,5-Pyridindicarboxamid (PDC), 2,5-Thiophendicarboxamid (TDC) und 2,5-Furandicarboxamid (FDC-solv und FDC-subl) untersucht. Die Kristallstrukturen dieser Monomere wurden aus Methanol durch solvothermale Kristallisation und für FDC-subl durch Sublimation erhalten. Die Wasserstoffbrückenbindungen wurden mithilfe der Etter-Notation systematisch beschrieben. Es zeigte sich, dass nur im Fall von PDC das Heteroatom (Stickstoff) direkt als Wasserstoffbrückenakzeptor fungiert und an der Ausbildung einer $\text{C}_1^1(6)$ -Kette beteiligt ist. In TDC (Heteroatom = Schwefel) und FDC (Heteroatom = Sauerstoff) hingegen interagieren die Heteroatome nicht mit den Amidgruppen. Die ermittelten Winkel zwischen den Carbonylkohlenstoffen der Amidgruppen und dem jeweiligen Ringzentrum betragen 121° (PDC), 151° (TDC), 137° (FDC-solv) und 135° (FDC-subl).

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Einkristallstrukturen von Naphthalindicarboxamiden (NDA) mit linearer (1,4- und 2,6-) sowie gewinkelter (2,7-) Anordnung der Amidgruppen zueinander ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$) systematisch untersucht. Die Kristallstrukturen dieser Monomere wurden ebenfalls aus Methanol durch solvothermale Kristallisation erhalten. Alle NDA-Monomere zeigen hohe thermische Stabilitäten bis über 300°C und eine dichte Packung ($\rho = 1,43\text{--}1,47\text{ g cm}^{-3}$) auf. In allen Fällen bilden Kombinationen aus $\text{C}_1^1(4)$ -Ketten und $\text{R}_2^2(8)$ -Ringmotiven wasserstoffbrückenverknüpfte „Leitermotive“. Die Amidgruppen stehen in Dihedralwinkeln von 22° bis 40° zur Naphthalin-Ebene. Während in den linearen Isomeren 1,4- und 2,6-NDA die Leitermotive parallel verlaufen und zu zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerken (sql-Topologie) verknüpft sind, führt die gewinkelte Geometrie von 2,7-NDA zu einer cds-Topologie. π - π - oder $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen sind, abgesehen von einer schwachen Wechselwirkung in 1,4-NDA, nicht ausgeprägt. Zusätzliche Analysen

über Hirshfeld-Oberflächen und NCI-Plots lieferten detaillierte Einblicke in die intermolekularen Wechselwirkungen.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die amidbasierten Monomere mittels einer neuartigen, P_4O_{10} -vermittelten Kondensationsreaktion bei 400 °C zu CTFs umgesetzt. Diese Synthese führt zur Ausbildung kovalenter triazinbasierter Netzwerke mit strukturell eingebetteten Polyphosphorsäureresten (POF-CTFs), die im Vergleich zu ionothermal hergestellten CTFs eine deutlich höhere Polarisierbarkeit der Gerüstoberfläche aufweisen. Insgesamt wurden zwölf Di- und ein Triamid mit unterschiedlichen aromatischen und heteroaromatischen Kernstrukturen umgesetzt, darunter symmetrisch para-substituierte Benzol-, Biphenyl- und Terphenyl-Diamide (CTF-1, -2 und -3), ortho- und meta-substituierte Benzole (CTF-Phth, CTF-Isoph), anellierte Ringsysteme wie Naphthalin und Anthracen (CTF-Naph, CTF-Anth), sowie stickstoffhaltige Pyridin-, Bipyridin- und Pyrazinkerne (CTF-2,4-Py, CTF-2,5-Py, CTF-2,6-Py, CTF-Bipy und CTF-Pyr) und ein triazinbasiertes Triamid (CTF-1(Trz)). Im Vergleich zu konventionellen ionothermalen Synthesen bei gleicher Temperatur zeigte die P_4O_{10} -vermittelte Methode eine deutlich höhere Stickstoffausbeute infolge reduzierter Karbonisierung durch kürzere Reaktionszeit. Dies resultierte in erhöhten spezifischen SO_2 -Aufnahmen sowie verbesserten SO_2/CO_2 -Selektivitäten bei niedrigen Drücken. Zudem konnten aufgrund der polaren strukturell integrierten Polyphosphatnetzwerke eine gesteigerte Wasserdampfadsorption erzielt werden, wodurch das Anwendungspotenzial der CTF-Materialklasse im Bereich der atmosphärischen Wassergewinnung erweitert werden konnte.

Abstract

This thesis deals with the synthesis of amide-based monomers ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$, R describes the aromatic core) and their conversion into covalent triazine-based framework compounds (CTFs) with the aim of specifically improving their suitability for the adsorption of SO_2 and water vapor. In addition, the supramolecular properties of the amide-based monomers were investigated by means of single-crystal structure analyses prior to CTF synthesis. The focus was on the influence of structural variations within the monomers on the formation of characteristic hydrogen bond motifs and on the crystal packing behavior at the molecular level. The first part of the work focused on investigating the influence of various heteroatoms in the aromatic core ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$) of the monomers on the formation of characteristic hydrogen bond motifs and crystal packing behavior. The single crystal structure data of 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC), 2,5-thiophene dicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC-solv and FDC-subl) were investigated. The crystal structures of these monomers were obtained from methanol by solvothermal crystallization. The hydrogen bonds were systematically described using Etter notation. It was found that only in the case of PDC the heteroatom (nitrogen) acts directly as a hydrogen bond acceptor and participates in the formation of a $\text{C}_1^1(6)$ -chain. In TDC (heteroatom = sulfur) and FDC (heteroatom = oxygen), on the other hand, the heteroatoms do not interact with the amide groups. The angles determined between the carbonyl carbons of the amide groups and the respective ring center are 121° (PDC), 151° (TDC), 137° (FDC-solv) and 135° (FDC-subl).

In the second part of the work, single-crystal structures of naphthalene dicarboxamides (NDA) with linear (1,4- and 2,6-) and angled (2,7-) arrangements of the amide groups relative to each other ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$) were systematically investigated. The crystal structures of these monomers were also obtained from methanol by solvothermal crystallization. All NDA monomers exhibit high thermal stability up to over 300°C and dense packing ($\rho = 1.43\text{--}1.47\text{ g cm}^{-3}$). In all cases, combinations of $\text{C}_1^1(4)$ -chains and $\text{R}_2^2(8)$ -ring motifs form hydrogen-bonded 'ladder motifs'. The amide groups are at dihedral angles of 22° to 40° to the naphthalene plane. While in the linear isomers 1,4- and 2,6-NDA the ladder motifs run parallel and are linked to form two-dimensional hydrogen bond networks (sql topology), the angled geometry of 2,7-NDA leads to a cds topology. π - π or $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions are not pronounced, apart from a weak interaction in 1,4-NDA. Additional analyses using Hirshfeld surfaces and NCI plots provided detailed insights into the intermolecular interactions.

In the last part of the work, the amide-based monomers were converted to CTFs by means of a novel P_4O_{10} -mediated condensation reaction at 400°C . This synthesis leads to the formation of covalent triazine-based networks with structurally embedded polyphosphoric acid residues (POF-CTFs), which exhibit significantly higher polarizability of the framework surface

compared to ionothermally produced CTFs. A total of twelve diamides and one triamide with different aromatic and heteroaromatic core structures were converted, including symmetrically para-substituted benzene, biphenyl and terphenyl diamides (CTF-1, -2 and -3), ortho- and meta-substituted benzenes (CTF-Phth, CTF-Isoph), anellated ring systems such as naphthalene and anthracene (CTF-Naph, CTF-Anth), and nitrogen-containing pyridine, bipyridine and pyrazine cores (CTF-2,4-Py, CTF-2,5-Py, CTF-2,6-Py, CTF-Bipy and CTF-Pyr) and a triazine-based triamide (CTF-1(Trz)). Compared to conventional ionothermal syntheses at the same temperature, the P_4O_{10} -mediated method showed a significantly higher nitrogen yield due to reduced carbonization as a result of shorter reaction times. This resulted in increased specific SO_2 uptake and improved SO_2/CO_2 selectivities at low pressures. In addition, the polar structurally integrated polyphosphate networks led to increased water vapor adsorption, which expands the application potential of the CTF material class in the field of atmospheric water harvesting.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen chemischer Verbindungen

Abkürzung	Ausgeschriebene Form
1,4-NDA	1,4-Naphthalendicarboxamid
2,6-NDA	2,6-Naphthalendicarboxamid
2,7-NDA	2,7-Naphthalendicarboxamid
AlCl_3	Aluminiumchlorid
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Trifluormethansulfonsäure
CMPs	Konjugierte mikroporöse Polymere (engl. Conjugated Microporous Polymers)
CO_2	Kohlendioxid
COFs	Kovalente organische Gerüstverbindungen (engl. Covalent Organic Frameworks)
CTF	Kovalente Triazin-basierte Gerüstverbindungen (engl. Covalent Triazine Frameworks)
CTF-1	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit Terephthalamid als Monomer
CTF-1(400)- ZnCl_2	CTF-1, ionothermal bei 400 °C mit Zinkchlorid und 1,4-Dicyanbenzol als Monomer
CTF-1(600)- ZnCl_2	CTF-1, ionothermal bei 600 °C mit Zinkchlorid und 1,4-Dicyanbenzol als Monomer
CTF-1(Trz)	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit Tri(phenyl)triazinetricarboxamid als Monomer
CTF-2	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit Biphenyl-4,4'-dicarboxamid als Monomer
CTF-2,4-Py	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit 2,4-Pyridine-dicarboamid als Monomer
CTF-2,5-Py	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit 2,5-Pyridine-dicarboamid als Monomer
CTF-2,6-Py	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit 2,6-Pyridine-dicarboamid als Monomer
CTF-3	P_4O_{10} synthetisiertes CTF mit p-Terphenyl-4,4''-dicarboxamid als Monomer

CTF-Anth	P ₄ O ₁₀ synthetisiertes CTF mit 9,10-Anthracendicarboxamid als Monomer
CTF-Bipy	P ₄ O ₁₀ synthetisiertes CTF mit Biphenyl-4,4'-dicarboxamid als Monomer
CTF-Isoph	P ₄ O ₁₀ synthetisiertes CTF mit Isophthalamid als Monomer
CTF-Naph	P ₄ O ₁₀ synthetisiertes CTF mit 2,7-naphthalendicarboxamid als Monomer
CTF-Phth	P ₄ O ₁₀ synthetisiertes CTF mit Phthalamid als Monomer
CTF-Pyr	P ₄ O ₁₀ synthetisiertes CTF mit 2,5-Pyrazindicarboxamid als Monomer
DMF	Dimethylformamid
FDC	2,5-Furandicarboxamid
H ₂ O	Wasser
HCPs	Hypervernetzte Polymere (engl. Hyper-Crosslinked Polymers)
HOFs	Wasserstoffbrücken-gebundene organische Gerüste (engl. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks)
MOFs	Metall-organische Gerüstverbindungen (engl. Metal-Organic Frameworks)
N ₂	Stickstoff
P ₄ O ₁₀	Phosphorpentoxid
PAFs	Poröse aromatische Gerüste (engl. Porous Aromatic Frameworks)
PDC	3,5-Pyridindicarboxamid
PIMs	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (engl. Polymers of Intrinsic Microporosity)
POF-CTFs	CTFs, die mit einem Polyphosphorsäure-Gerüst verwachsen sind
POPs	Poröse organische Polymere (engl. Porous Organic Polymers)
SO ₂	Schwefeldioxid
TDC	2,5-Thiophendicarboxamid
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Physikalische Einheiten

Abkürzung	Ausgeschriebene Form
°C	Grad Celsius
2θ	Beugungswinkel (in der Röntgendiffraktometrie)
Å	Ångström (10^{-10} m)
bar	Bar (Druckeinheit)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
cm	Zentimeter (10^{-2} m)
deg	Grad (Winkelmaß)
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
K	Kelvin
K_1, K_2	Affinitätskonstanten in Langmuir-Modellen
kcal	Kilokalorie
kJ mol^{-1}	Kilojoule pro Mol (Energie / Enthalpie)
kV	Kilovolt
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis (Massenspektrometrie)
mA	Milliampere
MHz	Megahertz (Frequenzangabe in NMR, z. B. 300 MHz für ^1H)
min	Minute
mm	Millimeter (10^{-3} m)
mmol	Millimol (Stoffmenge)
mol	Stoffmenge
nm	Nanometer (10^{-9} m)
p/p_0	Relativer Druck

ppmv	Volumenanteile in Millionstel (engl. Parts per Million by Volume)
RDG	Reduzierter Dichtegradient (engl. Reduced Density Gradient)
S	Selektivität (z. B. SO ₂ /CO ₂ in IAST)
S _{BET}	BET-spezifische Oberfläche
Torr	Druckeinheit (1 Torr = 0,001333 bar)
V	Volumen
W	Watt
α , β , γ	Gitterwinkel eines Kristalls
λ	Wellenlänge

Sonstige Abkürzungen

Abkürzung	Ausgeschriebene Form
AIM	Atome in Molekülen (engl. Atoms in Molecules)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. Attenuated Total Reflection)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cds	CdSO ₄ -Topologie
CHNS	Elementaranalyse für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel
Cu K α	Kupfer-K-Alpha-Strahlung (Röntgenquelle)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. Density Functional Theory)
DSC	Differenz-Scanning-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry)
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
ESI	Electronic Supplementary Information

FGD	Rauchgasentschwefelung (engl. Flue Gas Desulfurization)
FT-IR	Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie
HSAB	Harte und weiche Säuren und Basen (engl. Hard and Soft Acids and Bases)
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory (Modell zur Selektivitätsberechnung)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NCI	Nichtkovalente Wechselwirkungen (engl. Non-Covalent Interaction)
NLDFT	Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie (engl. Nonlocal Density Functional Theory)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance)
OLEX2, SHELXT, SHELXL, Diamond, Mercury	Software-Programme (Strukturlösung/Visualisierung)
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie (engl. Powder X-ray Diffraction)
SCXRD	Einkristallröntgendiffraktometrie (engl. Single-Crystal X-Ray Diffraction)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. Scanning Electron Microscopy)
sql	Quadratnetz-Topologie (engl. square lattice)
TGA	Thermogravimetric Analysis (engl. Thermogravimetrische Analyse)
UV/Vis	Ultraviolett-/Sichtbares Spektrum (nur indirekt erwähnt)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

1 Einleitung

1.1 Strukturbildung durch supramolekulare und retikuläre Chemie

Die kontrollierte Verknüpfung chemischer Bausteine zu geordneten Netzwerkstrukturen bildet die Grundlage für das Design funktionaler Materialien.^{1,2} Solche Netzwerke treten sowohl in natürlichen Systemen wie biologischen Makromolekülen als auch in modernen synthetischen Materialien auf.^{3,4,5,6,7,8} Die Art der chemischen Bindung bestimmt dabei maßgeblich Struktur, Stabilität und Dynamik der entstehenden Netzwerke.^{9,10,11,12,13} Wechselwirkungen durch schwache, nicht kovalente Bindungen haben sich beispielsweise in biologischen Systemen wie der DNA-Doppelhelix als vorteilhaft erwiesen, da sie reversible, fehlerkorrigierende Verknüpfungen ermöglichen.^{14,15,16} Gleichzeitig begrenzt die geringe Bindungsstärke die strukturelle Robustheit und somit ihre Anwendungsgebiete. Dagegen bieten starke kovalente Bindungen eine größere Robustheit, wiederum aber geringere Reversibilität und Dynamik.^{11,12,13} Um gezielt die Eigenschaften von Netzwerkstrukturen zu steuern, ist es daher zunächst unerlässlich, eine systematische Betrachtung der grundlegenden chemischen Bindungsarten und ihre Charakteristika vorzunehmen (Kapitel 1.2).

Je nach Stärke der zugrunde liegenden Wechselwirkung wird in dieser Arbeit zwischen zwei konzeptionell etablierten Disziplinen unterschieden: der supramolekularen Chemie, die dabei auf reversible, nicht kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Kapitel 1.2.4), π - π - oder van-der-Waals-Kräfte setzt, sowie der retikulären Chemie, die auf den Aufbau kristalliner Netzwerke mittels starker kovalenter oder koordinativer Bindungen baut.^{17,18,19}

Die supramolekulare Chemie eröffnet aufgrund ihrer Charakteristika vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel in der Arzneimittelverabreichung, wo Wirkstoffe über schwache Bindungen in einem Trägersystem eingeschlossen und transportiert werden, während veränderte äußere Bedingungen am Wirkort eine reversible Auflösung dieser Bindungen und damit die gezielte Freisetzung ermöglichen.²⁰

Die retikuläre Chemie findet bei der Entwicklung von porösen Materialien wie beispielsweise metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. MOFs) oder kovalent-organischen Gerüstverbindungen (engl. COFs) Anwendung, wo starke, gerichtete chemische Bindungen zur Entstehung von stabilen, kristallinen Netzwerkstrukturen führen. Dabei lassen sich die Poreneigenschaften durch die Wahl geeigneter Linker beeinflussen.²¹ Dadurch eignen sich MOFs und COFs besonders für Anwendungen wie Gas- und Dampfsorption, Katalyse oder Sensorik, bei denen selektive Bindung, Stabilität und definierte Porenarchitektur entscheidend sind.²²

Trotz der konzeptionellen Unterschiede beider Disziplinen (supramolekular und retikulär) ist das Zusammenspiel beider beim Design funktionaler Materialien von zentraler Bedeutung. Ein Paradigmenwechsel zeichnet sich zunehmend ab, bei dem die bislang getrennte Betrachtung

von supramolekularer und retikulärer Chemie zunehmend durch ein integratives Verständnis ersetzt wird.^{19,21,23} Auch in dieser Arbeit können aus den supramolekularen Wechselwirkungen der CTF-Monomere Rückschlüsse auf die retikuläre Synthese der CTFs gezogen werden. So lässt sich unter anderem aus der Anordnung der Monomere vor der CTF-Synthese, gegeben durch ihre Wasserstoffbrückenbindungen vor ihrer P_4O_{10} -basierten Umwandlung, ableiten, ob die Netzwerkbildung erfolgreich verlaufen kann. Die supramolekulare „Vorordnung“ liefert also wichtige Erkenntnisse über den Mechanismus und die Effizienz der retikulären Umwandlung.

1.2 Grundlegende chemische Bindungstypen

1.2.1 Kovalente Bindungen

Die chemische Verknüpfung durch eine kovalente Bindung ist charakterisiert durch die gemeinsame Nutzung von Elektronenpaaren zwischen Atomen, wobei die Atomkerne gleichzeitig das gemeinsame Elektronenpaar anziehen. Bei diesem Prozess verlieren die beteiligten Atome ihre isolierte Identität zugunsten eines gemeinsamen elektronischen Zustands, wodurch ein stabiles Molekül entsteht. Kovalente Bindungen können entweder zwischen gleichen Atomen oder zwischen unterschiedlichen Atomen auftreten. Die Anzahl möglicher Bindungen ergibt sich aus der Valenz eines Atoms. Argon, bekannt als Inertgas, besitzt eine Valenz von null und kann folglich keine kovalenten Bindungen eingehen. Die gerichtete Natur und die definierten Bindungswinkel der kovalenten Bindung machen sie besonders relevant in der Ausbildung strukturierter Moleküle und kristalliner Netzwerke. Ein weiteres Merkmal ist die Rotationsfreiheit, beispielsweise die Möglichkeit zur Rotation um die Bindungsachse einer Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Bei Doppel- oder Dreifachbindungen ist diese jedoch nicht möglich. Kovalente Kräfte wirken nur über sehr kurze Distanzen im Bereich von etwa 0,1 bis 0,2 Nanometern, was vergleichbar mit typischen Atomabständen ist.^{24,25}

1.2.2 Koordinative Bindungen

Koordinative Bindungen, bei denen beide Elektronen des Bindungspaares von einem einzigen Bindungspartner, dem Elektronendonator, kommen, stellen eine besondere Form chemischer Bindungen dar, da die Bindung auf einen einseitigen Elektronenbeitrag beruht. Dieser Elektronendonator wird als Ligand bezeichnet und fungiert als Lewis-Base. Dabei kann es sich um neutrale Moleküle oder Anionen handeln. Die Elektronen werden in ein unbesetztes Orbital des Elektronenakzeptors (Lewis-Säure), meist Metallzentren, überführt. Ihre Stärke kann abhängig von den Bindungspartnern (Metallzentrum und Ligand) zwischen klassischen kovalenten und schwächeren Wechselwirkungen liegen.^{26,27,28} Ein zentrales Konzept zur Einordnung der Bindungsstärke liefert das HSAB-Prinzip (engl. hard and soft acids and bases). Demnach bilden harte Metallionen wie Zr^{4+} oder Al^{3+} bevorzugt eine stabile Bindung mit harten Basen, wie O-Donoren, während weichere Metalle, wie Cu^{2+} oder Zn^{2+} stabilere Bindungen mit weicheren N-Donoren eingehen.^{29,30,31,32,33} Die Wahl der Bindungspartner prägt letztendlich somit

die Geometrie, Stabilität und Funktionalität der entstehenden Verbindungen. Merkmale, wie strukturelle Vielfalt, reversible Bindungseigenschaften und einstellbare Wechselwirkungsstärken der koordinativen Bindungen bilden die Grundlage für die retikuläre Chemie insbesondere bei der Herstellung und gezielten Entwicklung von MOFs für spezifische Anwendungen.²²

1.2.3 Ionische Bindungen

Bei einer ionischen Bindung handelt es sich um eine vollständige Elektronenübertragung zwischen den Bindungspartnern aufgrund eines starken Elektronegativitätsunterschieds. Das elektropositive Atom überträgt dabei die Elektronen zu einem elektronegativeren Atom, wobei Kationen und Anionen gebildet werden. Diese ziehen sich durch starke elektrostatische ungerichtete Wechselwirkungen, den sogenannten Coulomb-Kräften an. Neben ihren klassischen Rollen in Salzen werden ionische Wechselwirkungen auch zunehmend in supramolekularen Materialien gezielt eingesetzt, um mechanische Stabilität zu verstärken, ohne ihre Selbstheilungsfähigkeit zu beeinträchtigen.^{34,35}

1.2.4 Wasserstoffbrückenbindungen

Eine weitere, in dieser Arbeit genauer betrachtete, nicht-kovalente Wechselwirkung ist die Wasserstoffbrückenbindung. Diese liegt vor, wenn ein Wasserstoffatom, das kovalent an ein elektronegatives Atom (D) gebunden ist, mit einem weiteren elektronegativen Atom (A) in elektrostatischer Wechselwirkung tritt und dabei einen D–H...A-Kontakt bildet, der inter- oder auch intramolekular auftreten kann.^{36,37} Die hohe Ladungsdichte des kleinen Wasserstoffatoms erlaubt dabei eine starke Annäherung an das Akzeptoratom. Abhängig von der Elektronegativität der beteiligten Atome, dem Bindungswinkel und weiteren äußeren Bedingungen (Temperatur und Druck) erstrecken sich Bindungsstärken von schwachen (<4 kcal/mol) bis hin zu starken Wechselwirkungen (15–40 kcal/mol), siehe Tabelle 1.^{38,39,40,41}

Tabelle 1: Klassifizierung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen. Tabelle angelehnt an die Literatur.^{41,34,42,43}

Eigenschaften	schwach	stark	sehr stark
D...A [Å]	3,0–4,0	2,5–3,2	2,2–2,5
H...A [Å]	2,0–3,0	1,5–2,2	1,2–1,5
D–H...A [deg]	90–180	130–180	175–180
Bindungsenergie [kcal/mol]	<4	4–15	15–40
Weitere Bindungsarten	kovalent	koordinativ	ionisch
Bindungsenergie [kcal/mol]	50–150	15–50	140–360

Bekannterweise sind Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der zuvor genannten Eigenschaften ein zentrales Werkzeug in der supramolekularen Chemie. Sie ermöglichen das Design und Verstehen von Struktur und Selbstassemblierung, wie beispielsweise bei der Ausbildung von Helices oder gewährleisten selektive molekulare Erkennung, wie sie in Enzym-Substrat-Komplexen vorkommt. Letztlich wird im Bereich des sogenannten Crystal Engineering versucht, Wasserstoffbrückenbindungen als vorhersehbare und steuerbare Wechselwirkung zu nutzen, um Molekülpackung oder die Bildung von Ko-Kristallen gezielt zu steuern.^{20,44,45,46} Dabei folgen diese Wechselwirkungen bestimmten Regeln, aus denen sich typische Bindungsmuster oder Motive ableiten lassen. Etter formulierte dazu drei grundlegende Prinzipien für die Vorhersage dieser Motive. Zum einen werden alle Protonendonatoren und -akzeptoren für die Wasserstoffbrückenbindung genutzt. Zum anderen werden in Sechsringen intramolekulare gegenüber intermolekulare Wechselwirkungen bevorzugt. Nach Ausbildung intramolekularer Bindungen bilden die verbleibenden besten Donatoren und Akzeptoren intermolekulare Wasserstoffbrücken zueinander. Zur Darstellung dient eine standardisierte Notation nach Etter, nach dem Schema $G_d^a(n)$. Dabei beschreibt G den Typ des Musters (Ketten = C, Ringe = R, intramolekulare Bindungen = S, oder andere endliche Muster = D). Die Indizes *d* und *a* bezeichnen die Anzahl der Wasserstoffbrückendonoren bzw. -akzeptoren, während die Zahl in Klammern die Gesamtzahl der an dem Muster beteiligten Atome angibt.^{47,48,49,50}

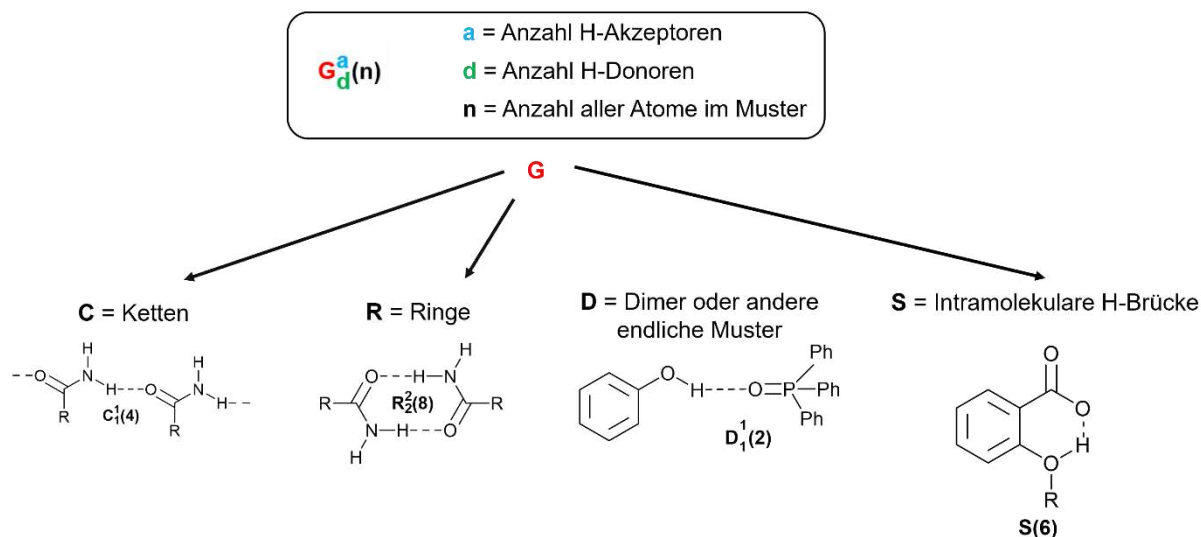


Abbildung 1: Klassifikation von Wasserstoffbrückenbindungsmustern anhand der Etter-Notation. Abbildung angelehnt an Etter.⁴⁷

Zunehmend rückt die Bedeutung der Wasserstoffbrücken in der retikulären Chemie insbesondere bei der Entwicklung von Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs) in den Fokus. Im Gegensatz zu den kovalenten Bindungen (bei COFs) oder koordinativen Bindungen (bei MOFs) erweisen sich Wasserstoffbrückenbindungen für stabile und gezielte Gerüstverbindungen als herausfordernd.^{51,52,53}

1.2.5 Weitere Wechselwirkungen

Weitere Wechselwirkungen, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, umfassen π - π -Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und van-der-Waals-Kräfte. π - π -Wechselwirkungen können zwischen aromatischen Ringen in gestapelter (face-to-face) oder auch als T-förmige (edge- oder point-to-face, C-H... π) Anordnung auftreten.^{54,55} Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen zwischen permanenten Dipolen, aufgrund inhomogener Elektronenverteilungen infolge unterschiedlicher Elektronegativitäten und sind elektrostatischer Natur.^{24,56} Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhen auf temporären oder induzierten Dipolen und zeichnen sich durch ihre Kurzreichweite aus, da ihre Wechselwirkungsenergie mit der sechsten Potenz des Abstands abnimmt.^{24,57,58}

1.3 Amidgruppen als strukturgebende Bausteine in der supramolekularen und retikulären Chemie

1.3.1 Amidgruppe und ihre Anwendung

Die Amidgruppe (RCO-NR'R'') nimmt eine zentrale Rolle in unserem alltäglichen Leben ein, die sich von der Biologie über die Materialwissenschaft bis hin zur Chemie erstreckt. In der Biologie bildet die Amidbindung das Rückgrat von Peptiden und Proteinen und nimmt daher Einfluss auf die Struktur und Funktion von Biomolekülen. Darüber hinaus unterstreicht die Allgegenwart der Amidgruppe durch ihre pharmazeutische Relevanz wieder.^{59,60,61,62,63,64,65} Ein

bekanntes Beispiel stellt Paracetamol dar.⁶⁶ Darüber hinaus machen ihre Kombinationen von Eigenschaften, wie mechanische Festigkeit, thermische Stabilität, hohe Polarität und Flexibilität ihrer Konformation, sie besonders attraktiv für die Entwicklung moderner Materialien. So zählen Polyamide zu den wichtigsten technischen Kunststoffen und finden breite Anwendung in der Öl- und Automobilindustrie, Maschinenbau usw.⁶⁷ Darüber hinaus eröffnen sich neue Perspektiven in der Koordinationschemie, da ihre Fähigkeiten koordinative Bindungen mit Übergangsmetallen einzugehen, den Aufbau funktionaler Materialien mit Anwendungen in der Katalyse, Sensorik oder Metallionenerkennung ermöglichen.^{68,69,70}

1.3.2 Amide als Baustein in der supramolekularen Verknüpfung

Ein Vergleich zu klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in reinem Wasser ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ -Bindung) zeigt, dass die Bindungsenergie einer Amid-Amid-Bindung ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$) höher ist. Dabei lässt sich die relative Bindungsstärke wie folgt einordnen: (1) Amid–Amide $\Delta E(\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}) = 9,4 \text{ kcal/mol}$; (2) Amid–Wasser $\Delta E(\text{N}-\text{H} \cdots \text{OH}_2) = 7,4 \text{ kcal/mol}$; (3) $\Delta E(\text{Wasser}-\text{Wasser}) \approx 6,5 \text{ kcal/mol}$. Diese Stärke und Stabilität der Amid-Amid-Bindung ergibt sich aus der chemischen Struktur, die eine synergistische Kombination von elektronischer Delokalisierung und struktureller Polarität aufweist. Dadurch werden ihre Donor- und Akzeptoreigenschaften verstärkt. Der Carbonylsauerstoff der Amidgruppe stellt beispielsweise im Vergleich zu anderen einfachen Carbonylverbindungen, wie Formaldehyd, eine stärkere Akzeptorfähigkeit dar. Während die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke zwischen Formaldehyd und Wasser $\Delta E(\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HOH})$ bei $3,4 \text{ kcal/mol}$ liegt, beträgt sie im Falle von Formamid $\Delta E(\text{H}_2\text{NCHO} \cdots \text{HOH}) = 6,4 \text{ kcal/mol}$. Gleichzeitig weist die N-H-Gruppe eine stärkere Donorfähigkeit als beispielsweise Amine mit einer Bindungsenergie von $\Delta E(\text{H}_2\text{NH} \cdots \text{OH}_2) = 4,3 \text{ kcal/mol}$, während Amide mit $\Delta E(\text{CHONH}_2 \cdots \text{OH}_2) = 7,4 \text{ kcal/mol}$. Ihre Resonanzstruktur mit ihrer partiellen Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff ($\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$) verstärkt die Polarität der Gruppe und somit ihre Fähigkeit zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen.^{71,72}

1.3.3 Dicarboxamide als Modellverbindungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Dicarboxamide ($\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$) zeigen im Vergleich zu einfachen, sekundären monosubstituierten Amid en ein komplexeres Selbstassemblierungsverhalten. Während sekundäre Amide ein 1:1 Verhältnis von Wasserstoffbrückendonator (NH) zu Akzeptor (C=O) aufweisen, verfügen primäre Amide durch ihre zwei NH-Donoren, aber nur einen Akzeptor, über ein 2:1 Verhältnis. Im Vergleich zu primären Amid en führt dies bei den sekundären zu einer Vielzahl möglicher Assemblierungsmuster und Verzweigungen von Wasserstoffbrückennetzwerken. Im Fall der Dicarboxamide mit zwei Amidgruppen pro Molekül ergibt sich potenziell das Vorhandensein von vier Wasserstoffbrückenbindungen. Vor diesem Hintergrund dienen sie als Modellverbindungen zur systematischen Untersuchung des

Wasserstoffbrückenbindungsverhaltens. Die gezielte Modifikation des aromatischen Kerns hinsichtlich Heteroatomen und Anordnung der Amidgruppen zueinander erlaubt Rückschlüsse auf deren Einfluss auf die Wasserstoffbrückenbildung.^{41,73}

1.3.4 Amide als Baustein in der retikulären Verknüpfung

Neben der Analyse der supramolekularen Verknüpfungseigenschaften können Dicarboxamide auch in der retikulären Chemie als Bausteine für poröse Materialien untersucht werden.^{74,75} In den letzten Jahrzehnten hat sich ein breites Spektrum neuartiger poröser Materialien etabliert, das sich grob in drei Klassen unterteilen lässt. Dazu zählen die klassischen anorganischen Materialien, wie Zeolithe und Aktivkohle, organisch-anorganische Hybridsysteme, wie MOFs, sowie rein organische Materialien, wie poröse organische Polymere (POPs). Nach der IUPAC-Definition lassen sich ihre Porengrößen in drei Klassen unterteilen: Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2–50 nm) und Makroporen (> 50 nm).^{76,77,78}

1.4 Kovalente triazinbasierte Gerüstverbindungen (CTFs)

1.4.1 Einordnung der CTFs in die Klasse der porösen organischen Polymere (POPs)

Die CTFs lassen sich den POPs unterordnen. POPs bestehen aus rein organischen, metallfreien Elementen, wie C, H, N, O und B. Sie zeichnen sich durch eine geringe Dichte, hohe chemische und thermische Stabilität sowie große spezifische Oberflächen aus. Abhängig vom Grad der Fernordnung unterscheidet man zwischen kristallinen und amorphen POPs. Zu den kristallinen POPs zählen COFs, während zu den amorphen POPs poröse aromatische Netzwerke (engl. Porous Aromatic Frameworks, PAFs), hypervernetzte Polymere (engl. Hyper-Crosslinked Polymers, HCPs), konjugierte mikroporöse Polymere (engl. Conjugated Microporous Polymers, CMPs) sowie Polymere intrinsischer Mikroporosität (engl. Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs) gehören.^{77,79,80}

Eine besondere Unterklasse der amorphen POPs bilden die kovalenten Triazin-basierten Gerüstverbindungen (engl. Covalent Triazine-based Framework, CTF) und stehen im Fokus dieser Arbeit. Die idealisierte Betrachtung der CTF-Strukturen basiert auf periodischen Netzwerken, die drei miteinander verbundene 1,3,5-Triazin-Einheiten als Knotenpunkte aufweisen. In der Realität sind CTFs jedoch meist teilkristallin, da die bei ihrer Synthese wirkenden irreversiblen Bindungsmechanismen eine geordnete Ausbildung verhindern und zu einem hohen Grad an Amorphizität führen. Strukturell dominieren lineare Verknüpfungen, die planare, hexagonal angeordnete Schichten ausbilden, welche sich zur Maximierung von π – π -Stapelwechselwirkungen überlagern.^{81,82,83} Die Kombination aus großer spezifischer Oberfläche und hohem Stickstoffanteil macht CTFs besonders geeignet für Gasadsorption und -trennung, Schadstoffentfernung, heterogene Katalyse, Füllstoffe in Mixed-Matrix-Membranen,

Trägermaterialien für Metallnanopartikel sowie für Energiespeicher wie Superkondensatoren.^{81,84,85,86,87,88,89,90}

1.4.2 Konventionelle Syntheserouten für CTFs: Methoden und Limitationen

Die gebräuchlichsten Synthesemethoden sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Die erste CTF-Synthese durch *Kuhn et al.* basiert auf einer ZnCl_2 -vermittelten ionothermalen Polymerisation, bei der Nitrilmonomere oberhalb von 400 °C zu Triazin-Einheiten trimerisieren. Dieses Verfahren gilt bis heute als Standardmethode zur Herstellung von CTFs. Die hohen Reaktionstemperaturen führen neben hohen spezifischen Oberflächen zwangsläufig zu partieller Karbonisierung, wodurch Stickstoff- und Wasserstoffanteile verloren gehen.^{91,92} Mit steigender Temperatur nimmt dieser Effekt zu und nähert sich in seinen Eigenschaften zunehmend Aktivkohle an. Um diese Einschränkungen zu umgehen, wurden alternative Synthesewege entwickelt.⁸¹

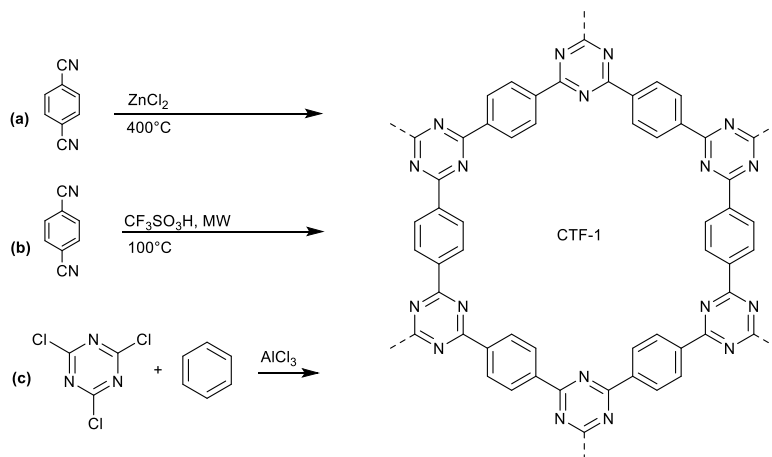


Abbildung 2: Übersicht etablierter CTF-Synthesemethoden: **(a)** Ionothermale Polymerisation mit ZnCl_2 , **(b)** Supersäure-katalysierte Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter Mikrowellenbestrahlung, **(c)** Friedel–Crafts-Polymerisation mit AlCl_3 . Die Abbildung zeigt ein idealisiertes Modell von CTF-1, wobei Karbonisierungsprozesse nicht berücksichtigt sind. Die Abbildung ist angelehnt an *Liao et al.*⁸¹

Eine weitere zentrale Synthesemethode ist die Brønsted-Supersäure-katalysierte Polymerisation, bei der Trifluormethansulfonsäure unter Mikrowellenbestrahlung die Umsetzung von Nitrilen bei deutlich niedrigeren Temperaturen ermöglicht wird.^{93,94} Des Weiteren stellt die Friedel-Crafts-Polymerisation eine weitere etablierte Synthesemethode dar, bei der Cyanurchlorid mit aromatischen Bausteinen an aktivierten Kohlenstoffpositionen reagiert, wobei wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator dient.⁹⁵

Jede dieser Methoden hat erhebliche Nachteile. Wie bereits beschrieben, erfordert die ionothermale Polymerisation aufgrund des Schmelzpunktes von ZnCl_2 bei 290 °C hohe Temperaturen und führt zwangsläufig zur Karbonisierung und damit zu strukturellen Defekten. Zusätzlich werden große Überschüsse an ZnCl_2 (typischerweise im zehnfachen) eingesetzt, deren

Entfernung aus den Poren äußerst schwierig ist. Infolgedessen verbleiben meist Rückstände, die zu metallhaltigen Verunreinigungen führen.^{83,91}

Der Supersäure-Ansatz führt typischerweise zu CTFs mit geringer Porosität, was auf das Fehlen eines Porogens während der Synthese zurückzuführen ist. Darüber hinaus gibt es Faktoren, die eine potenzielle industrielle Nutzung behindern, wie die korrosive Natur und der hohe Preis der verwendeten Lewis-Säuren, unerwünschte Nebenprodukte sowie Probleme bei der Skalierbarkeit.^{93,94} Auch die Friedel-Crafts-Polymerisation ist durch irreversible Reaktionsschritte sowie durch eine insgesamt ungünstige wirtschaftliche und ökologische Rentabilität limitiert.⁸³ Angesichts dieser Einschränkungen der beschriebenen Synthesemethoden besteht weiterhin ein dringender Bedarf an neuen Methoden zur Herstellung von CTFs.

1.4.3 P_4O_{10} -vermittelte CTF-Synthese

Yu et al. entwickelten kürzlich eine neuartige Synthesestrategie für CTFs, bei der Phosphor-pentoxid (P_4O_{10}) als Dehydratisierungsmittel und Katalysator eingesetzt wird. Dieser Ansatz basiert auf der direkten Kondensation aromatischer primärer Amidgruppen zur Bildung von s-Triazinringen. Neben der möglichen schrittweisen Kondensation von Amiden wird oft angenommen, dass die aromatischen primären Amide unter dem Einfluss von P_4O_{10} zunächst in Nitrile umgewandelt werden (Abbildung 3).^{74,75}

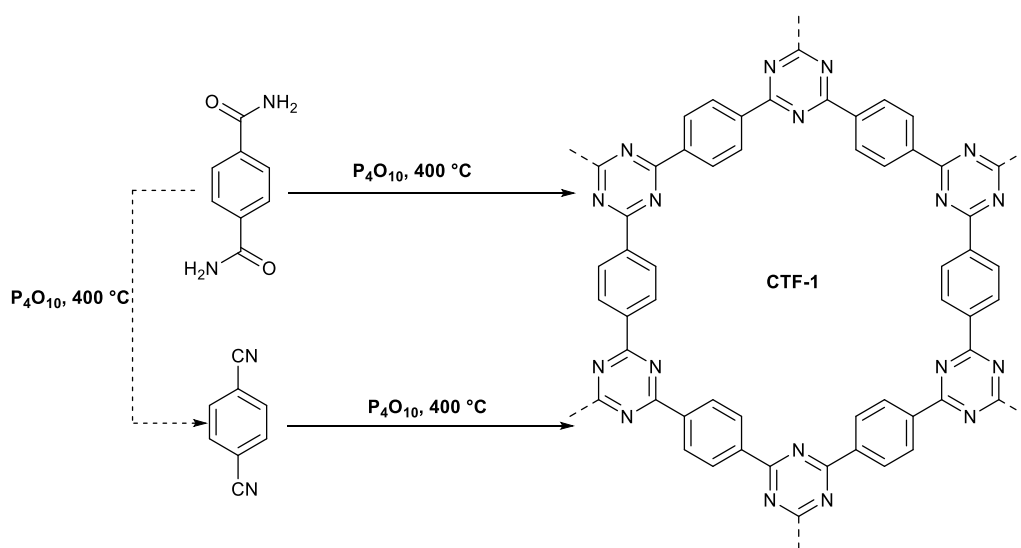


Abbildung 3: Die durch P_4O_{10} vermittelte Kondensation von Terephthalamid zu CTF-1. Die Abbildung zeigt ein idealisiertes Modell von CTF-1, wobei Karbonisierungsprozesse nicht berücksichtigt sind. Die Abbildung ist angelehnt an die Literatur.^{74,75}

Es wurde beobachtet, dass CTF-1, das mittels P_4O_{10} -basierter Methode synthetisiert wurde, im Vergleich zu dem ionothermal hergestellten CTF eine deutlich höhere Kristallinität sowie eine vergrößerte spezifische Oberfläche ($2034\text{ m}^2/\text{g}$ vs. $791\text{ m}^2/\text{g}$) zeigt.^{74,91} Im Vergleich zu den etablierten Synthesetechniken erweitert das P_4O_{10} -Verfahren den Synthesebereich, da Amide als Monomere für die Synthese von CTFs verwendet werden können. Darüber hinaus weist die P_4O_{10} -Methode potenziell ökologische Vorteile auf, da sie ohne den großvolumigen

Einsatz von Metallsalzen oder Supersäuren auskommt. Zu erwähnen ist jedoch, dass auch hier Reaktionstemperaturen über 400 °C erforderlich sind und mit einer gewissen Karbonisierung einhergehen, wenn auch möglicherweise weniger ausgeprägt als bei ZnCl_2 . Der Reaktionsmechanismus ist bislang nicht vollständig verstanden, bietet jedoch Optimierungspotenzial. Insbesondere die Rolle von P_4O_{10} , sowohl während der Synthese als auch hinsichtlich des Einflusses auf die Materialeigenschaften des Produkts, ist im Vergleich zu den bisherigen Methoden weiter zu untersuchen. Die spezifischen Eigenschaften der P_4O_{10} -Schmelze und ihrer Umwandlungsprodukte wirken sich dabei maßgeblich auf die Struktur- und Porenbildung der entstehenden CTFs aus. Ein P_4O_{10} -basiertes Schmelzsystem mit Beimischungen von Polyphosphorsäuren verhält sich wie ein typischer Glasbildner. Während reines P_4O_{10} ein dreidimensionales Netzwerk aus überwiegend über Ecken verknüpften PO_4 -Tetraedern bildet, entsteht durch das freigesetzte Wasser während der P_4O_{10} -basierten CTF-Synthese, Polyphosphorsäure. Diese senkt den Schmelzpunkt signifikant und erhöhen die Zahl terminaler OH-Gruppen und führt zu weniger vernetzten Strukturen mit Q^3 -, Q^2 - und Q^1 -Einheiten (vgl. Abbildung 4). Bei hohen Temperaturen bleiben diese Netzwerke durch reversible Kondensations- und Hydrolyseprozesse strukturell dynamisch. Es kann also vermutet werden, dass im Kontext der CTF-Synthese P_4O_{10} nicht nur als Reagenz, sondern auch als porenbildendes Mittel mit möglicher Template-Wirkung auf die Gerüstbildung fungiert. Das entstehende Material kann als hybrides Netzwerk betrachtet werden. Beim Kontakt mit Wasser werden die meisten Säurerückstände entfernt, jedoch verbleiben geringe Anteile im Netzwerk, was zu spezifischen strukturellen Eigenschaften führen kann und potenziell neue Anwendungsfelder erschließen könnte.^{96,97,98,99,100,101,102}

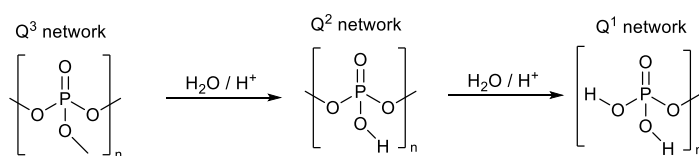


Abbildung 4: Schematische Darstellung der säurekatalysierten, schrittweisen Depolymerisation eines Q^3 -dominierten Polyphosphatnetzwerks. Durch Hydrolyse der P–O–P-Bindungen entstehen schrittweise Q^2 - und Q^1 -Phosphateinheiten. Die Abbildung ist angelehnt an die Literatur.⁹⁶⁻¹⁰²

1.5 CTFs in der Gasadsorption

Ein vielversprechendes Anwendungsfeld von CTFs ist die Gasadsorption. Besonders relevant ist in diesem Zusammenhang die Aufnahme des umweltschädlichen SO_2 . Materialien mit hohem Stickstoffgehalt zeigen hierbei eine ausgeprägte Affinität. Im Vergleich zu MOFs, die bereits für die SO_2 -Adsorption untersucht wurden, zeichnen sich CTFs zudem durch eine höhere Stabilität aus und sind somit weniger anfällig für Degradationsprozesse. Darüber hinaus ist die Wasserdampfadsorption an den in dieser Arbeit untersuchten phosphorhaltigen CTFs von besonderem Interesse. Aufgrund der bekannten Hygroskopizität von Phosphorverbindungen ist eine erhöhte Affinität dieser Materialien gegenüber Wassermolekülen zu erwarten.^{86,103,104}

1.5.1 Adsorption von Schwefeldioxid (SO_2)

Der Großteil der SO_2 -Emissionen ist anthropogenen Ursprungs und entsteht durch die Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe (z. B. Kohle und Öl) sowie durch industrielle Prozesse (z. B. Erdölraffination, Schwefelsäureproduktion, Verhüttung von Mineralerzen).^{105,106,107} Vergleichbare Mengen an SO_2 -Emissionen in der Natur entstehen in erster Linie durch Vulkanausbrüche und den Abbau organischer Stoffe.^{108,109} In der Atmosphäre wird SO_2 überwiegend durch Reaktion mit Hydroxylradikalen ($\cdot\text{OH}$) und Criegee-Zwischenprodukten oxidiert, was letztlich zur Bildung von schwefliger Säure führt. Diese Oxidationsprodukte sind maßgeblich an der Entstehung von saurem Regen beteiligt, der schwerwiegende ökologische Folgen nach sich zieht, darunter Bodenversauerung, Entwaldung, Schädigung aquatischer Lebensräume und ein Rückgang der biologischen Vielfalt.^{110,111,112,113,114} Eine längere Exposition gegenüber SO_2 steht im Zusammenhang mit einer erhöhten Inzidenz respiratorischer Erkrankungen, darunter Asthma, Atemwegsinfektionen und chronisch obstruktive Lungenerkrankungen. In schweren Fällen kann es auch zu Lungenkrebs oder irreversiblen Lungenschäden kommen.^{115,116,117,118}

Die Entfernung von SO_2 aus Rauchgasen erfolgt in der Regel durch Nasswäscheverfahren unter Einsatz von kalkstein- oder aminbasierten Absorptionsmitteln.¹¹⁹ Diese Verfahren sind energieintensiv, verursachen erhebliche Mengen an Abwasser und/oder festen Nebenprodukten von begrenztem Wert und gewährleisten dennoch keine vollständige Entfernung von SO_2 . Rückstände können sich negativ auf die nachfolgende Gasaufbereitung auswirken.^{119,120,121,122,123,124,125} Ein typisches Beispiel ist die Rauchgasentschwefelung (engl. Flue Gas Desulfurization, FGD) mittels nasser Kalksteinwäsche, die zwar Entfernungsraten von 90–95 % erzielt, jedoch Austrittskonzentrationen von 100–200 ppmv SO_2 hinterlässt.¹²⁶ Um diese Limitierungen zu überwinden, rückt die selektive Adsorption von SO_2 an festen sorptionsfähigen Materialien zunehmend in den Fokus der Forschung.

In diesem Zusammenhang erweisen sich mikroporöse Materialien, insbesondere MOFs mit großer spezifischer Oberfläche, als vielversprechend.¹²⁷ Auch COFs wurden als geeignete

Materialien identifiziert.¹²⁸ Ein effektives Adsorptionsmaterial für die Entfernung von SO₂ aus Rauchgasen muss mehreren Kriterien genügen. Neben einer hohen reversiblen (hysteresefreien) Einzelgas-Adsorptionskapazität ist insbesondere eine ausgeprägte Selektivität gegenüber den Hauptbestandteilen von Rauchgasen wie N₂ und CO₂ erforderlich. Zudem muss die Adsorption bei den typischerweise niedrigen SO₂-Partialdrücken im Bereich von 500–3000 ppmv erfolgen. Für mikroporöse Materialien gelten Porengrößen zwischen 4 und 8 Å als optimal, um physikalisch-adsorptive Wechselwirkungen mit SO₂ effizient zu ermöglichen. Mehrere Arbeiten haben den Einfluss stickstoffhaltiger Materialien auf die SO₂-Adsorption untersucht und dabei gezeigt, dass diese aufgrund ihrer hohen Affinität zu SO₂ gezielte physikalisch-adsorptive Wechselwirkungen ermöglichen. Vor diesem Hintergrund erscheinen CTFs mit hohem Stickstoffgehalt und struktureller Robustheit als besonders vielversprechende Kandidaten.^{129,130,131,132}

1.5.2 Adsorption von Wasserdampf (H₂O)

Angesichts zunehmender globaler Wasserknappheit gewinnt die Gewinnung von Wasser aus der Atmosphäre zunehmend an Bedeutung. Die verfügbaren Wasserressourcen, die bereits durch klimabedingte Veränderungen belastet sind, reichen in vielen Regionen nicht mehr aus, um den steigenden Bedarf zu decken.^{133,134,135,136} Die Atmosphäre enthält rund 10²¹ Liter Wasser, das durch natürliche Verdunstung kontinuierlich erneuert wird. Während konventionelle Methoden bei Nebel- und Tau (typischerweise > 90 % relative Luftfeuchtigkeit) bereits effektiv sind, bieten poröse Materialien durch Sorption eine energieeffiziente Alternative für aride Regionen (relative Luftfeuchtigkeit < 10 %). Dabei adsorbieren sie Wasserdampf unter trockenen Bedingungen und ermöglichen dessen Freisetzung bei mildem Temperaturanstieg. Neben der Wassergewinnung eignet sich dieses Prinzip auch für Wärmetransformationsprozesse, etwa in adsorptionsbasierten Wärmepumpen oder Kältemaschinen.^{137,138,139,140,141,142,143} Für effiziente Adsorbenzien gelten vor allem die Hauptanforderungen: hohe Wasseraufnahme bei niedriger relativer Luftfeuchtigkeit sowie eine schnelle, reversible Desorption bei niedrigen Temperaturen. Klassische poröse Materialien zeigen allerdings Schwächen. Aktivkohle ist zu hydrophob für effektive Wasseraufnahme bei niedriger Luftfeuchtigkeit, Silikagel weist aufgrund geringer Diffusion nur geringe Beladung und langsame Kinetik auf und Zeolithe binden Wasser so stark, dass hohe Regenerationstemperaturen erforderlich sind. MOFs können durch gezieltes Tuning verbesserte Sorptionseigenschaften erreichen, sind jedoch häufig nicht langzeitstabil. Chemisch robustere COFs rücken daher zunehmend in den Fokus. Durch funktionelle Modifikation der Porenwände mit polaren Gruppen lassen sich sowohl Sorptionskapazität als auch Kinetik deutlich verbessern. Trotz ihres frühen Entwicklungsstands bieten COFs großes Potenzial für die energieeffiziente Wasserdampfgewinnung.¹³⁷ Bislang existieren nur wenige Studien zu den Wassersorptionseigenschaften von CTFs. Aufgrund ihres aromatisch-

kohlenstoffreichen Aufbaus könnte man eine ähnliche, eher hydrophobe Charakteristik wie bei Aktivkohle vermuten. Allerdings lässt sich die Polarität von CTFs gezielt über die Wahl funktionalisierter Monomere steuern, wodurch sich die Wechselwirkungen mit Wassermolekülen deutlich verbessern lassen.¹⁴⁴ Die in dieser Studie untersuchten polyphosphorsäurebasierten CTFs lassen aufgrund der integrierten Polyphosphorsäureeinheiten eine deutlich erhöhte Hydrophilie vermuten.¹⁴⁵

2 Motivation

Das weltweite Bevölkerungswachstum, die Urbanisierung und das wirtschaftliche Wachstum führen zu einem stark steigenden Energie- und Ressourcenbedarf in Industrie und Haushalten. Gleichzeitig resultieren die zunehmenden industriellen Aktivitäten in einer verstärkten Emission von Schadstoffen. Einer dieser Schadstoffe ist SO_2 , das schwerwiegende ökologische Folgen verursacht. Zugleich nimmt der Wasserbedarf erheblich zu, sowohl durch Industrie und Landwirtschaft als auch durch den steigenden Verbrauch in urbanen Haushalten. Die verfügbaren Wasserressourcen, die bereits durch klimabedingte Veränderungen belastet sind, können den Bedarf in vielen Regionen somit nicht mehr decken. Bestehende Aufbereitungstechnologien zur Linderung der Wasserknappheit sind auf natürliche Wasserquellen angewiesen und in trockenen Regionen nur eingeschränkt nutzbar. Da die Atmosphäre bis zu 10 % der globalen Süßwasservorräte enthält, gilt die Gewinnung von Wasser aus der Atmosphäre zunehmend als vielversprechende weltweit verfügbare Alternative.^{105-107,133-136}

Im Hinblick auf die gezielte Entfernung von Schadstoffen sowie die alternative Gewinnung von Wasser aus der Atmosphäre rücken mikroporöse Materialien zunehmend in den Fokus. Ihre strukturelle Vielfalt und ihr gezieltes Design ermöglichen eine selektive Adsorption von Gasen wie SO_2 und Wasserdampf. Besonders stabile Vertreter mikroporöser Materialien sind kovalente triazinbasierte Gerüstverbindungen (CTFs), die eine Unterkategorie poröser organischer Polymere (POPs) darstellen. CTFs bestehen aus organischen Monomeren, die über Triazin-Einheiten kovalent zu einem stabilen Netzwerk verknüpft sind. Auf der einen Seite begünstigt ihr hoher Stickstoffgehalt, der aus den Triazineinheiten resultiert,^{77,79-83} eine ausgeprägte Affinität und Selektivität gegenüber SO_2 .¹²⁹⁻¹³² Auf der anderen Seite hingegen führt der aromatisch-kohlenstoffreiche Gerüstaufbau der CTFs zu einer hydrophoben Natur, was ihre Eignung zur Wasserdampfadsorption zunächst einschränkt.¹⁴⁴ Hinzu kommt, dass konventionelle CTF-Syntheserouten, wie die ionothermale Polymerisation mit ZnCl_2 , extreme Reaktionsbedingungen erfordern. Diese führen zu strukturellen Defekten im Material und gehen mit einem reduzierten Stickstoffgehalt einher.^{91,92} Eine vielversprechende Alternative stellt die neuartige P_4O_{10} -vermittelte Amid-Kondensation dar, die unter milderen Bedingungen erfolgt und höhere Porositäten sowie Stickstoffanteile ermöglicht. Zudem ist ein hydrophiles Polyphosphorsäuregerüst strukturell in das Netzwerk integriert, wodurch trotz der typischerweise hydrophoben Natur der CTFs eine verbesserte Wasseraufnahme erzielt werden kann.^{74,75}

Ziel dieser Arbeit ist es, systematisch zu untersuchen, unter welchen strukturellen Voraussetzungen Amid-Monomere mittels P_4O_{10} -vermittelter Kondensation zu porösen CTFs umgesetzt werden können. Durch die gezielte Variation von Amid-Monomeren hinsichtlich Kettenlänge, räumlicher Anordnung der Amidgruppen und dem Einbau von Heteroatomen sollen die

Auswirkungen auf die resultierenden Poreneigenschaften sowie das Adsorptionsverhalten gegenüber SO_2 und Wasserdampf umfassend analysiert werden.

Um die Umsetzung der Amid-Monomere in CTFs besser nachvollziehen zu können, wird ergänzend anhand von Einkristallstrukturdaten das selbstorganisierende Verhalten der Monomere vor der CTF-Synthese untersucht. Die verwendeten Monomere tragen primäre Amidgruppen (RCO-NH_2), die eine ausgeprägte Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen.⁷¹⁻⁷² Diese Eigenschaft verleiht Amiden über ihre Funktion in der CTF-Synthese hinaus eine zentrale Bedeutung in biologischen Systemen, der pharmazeutischen Wirkstoffentwicklung und der supramolekularen Chemie.⁶⁰⁻⁷⁰

Typischerweise bilden sie charakteristische Wasserstoffbrückenmotive wie lineare Ketten oder zyklische Ringstrukturen aus, die eine weitgehend vorhersehbare Selbstorganisation auf molekularer Ebene ermöglichen.⁴⁷⁻⁵⁰ Inwieweit strukturelle Variationen, beispielsweise durch Heteroatome oder unterschiedliche räumliche Anordnungen der Amidgruppen, diese Selbstorganisationsprozesse beeinflussen, soll auch im Rahmen dieser Arbeit gezielt untersucht werden. Zu diesem Zweck sollen Einkristallstrukturen verschiedener Amid-Monomere ($\text{H}_2\text{N-OC-R-CO-NH}_2$, R beschreibt den aromatischen Kern) untersucht werden. Dabei umfasst die Auswahl einerseits Monomere mit unterschiedlichen Heteroatomen im aromatischen Kern (**R** = Pyridin, Thiophen und Furan) und andererseits Monomere mit identischem Naphthalin-Kern (**R**), jedoch variierender Anordnung der Amidgruppen ($\text{H}_2\text{N-OC-R-CO-NH}_2$) zueinander (linear vs. gewinkelt). Dabei soll untersucht werden, inwiefern sich diese strukturellen Variationen der Monomere auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenmotiven, das Packungsverhalten sowie die daraus resultierenden Kristalltopologien auswirken.

3 Kumulative Arbeit

Die Kapitel 3.1 bis 3.3 beinhalten die im Rahmen der Promotion selbstständig durchgeführten und publizierten Forschungsarbeiten in chronologischer Reihenfolge als auch Veröffentlichungen als Co-Autor. Dabei wurden Seitenzählung, Literaturangaben sowie die Nummerierung von Abbildungen, Tabellen und Formeln originalgetreu belassen. Unveröffentlichte Ergebnisse sind im darauffolgendem Kapitel 4 dargestellt.

3.1 Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups

Abdulrahman Mohabbat, Jasmin Salama; Philipp Seiffert; István Boldog, Christoph Janiak, *Crystals*, **2024**, *14*, 811. DOI: 10.3390/cryst14090811.

Lizensierung: (CC BY 4.0)

Kurzfassung

Diese Forschungsarbeit untersucht, wie Heteroatome in einem sechs- oder fünfgliedrigen Pyridin-, Thiophen- oder Furanring-Spacer zwischen zwei Carboxamidgruppen die Wasserstoffbrückenbindung beeinflussen, um Fortschritte in der supramolekularen Chemie und der Arzneimittelentwicklung zu erzielen. Die lösungsmittelfreien Kristallstrukturen von 3,5-Pyridindicarboxamid (PDC), 2,5-Thiophenedicarboxamid (TDC) und 2,5-Furandicarboxamid (FDC-subl, durch Sublimation kristallisiert) sowie die Monohydratstruktur von FDC-solv (aus Methanol kristallisiert) werden beschrieben, wobei die Wasserstoffbrückenbindungen mithilfe der Etter-Graph-Set-Notation analysiert werden. Die Kohlenstoffatome der Amidgruppen bilden einen Winkel von 121° in PDC, 151° in TDC, 137° in FDC-solv und 135° in FDC-subl mit dem Ringzentrum. Nur in der Struktur von PDC fungiert das Heteroatom als H-Bindungsakzeptor als Teil einer $C_1^1(6)$ Kette. In TDC und FDC interagieren die Heteroatome nicht mit den Amid-NH₂-Gruppen.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Planung und Konzeption des Forschungsvorhabens (Idee, Zielsetzung, wissenschaftliche Fragestellung)
- Synthese und Charakterisierung der Verbindungen PDC, TDC und FDC (mit Unterstützung von Frau Jasmin Salama)
- Kristallisation von PDC, TDC und FDC
- Eigenständige Durchführung der SCXRD-Messungen
- Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen in Zusammenarbeit mit Dr. Boldog
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Philipp Seiffert
- Auswertung und Interpretation aller experimentellen Ergebnisse
- Verfassen des Manuskripts inklusive Erstellung von Abbildungen, Tabellen und Diagrammen
- Überarbeitung des Manuskripts nach Kommentaren der Co-Autoren
- Gemeinsame Überarbeitung mit Prof. Dr. Christoph Janiak nach Revision
- Einreichung der finalen Publikation im Journal *Crystals* (gemeinsam mit Prof. Dr. Christoph Janiak)

Article

Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups

Abdulrahman Mohabbat , Jasmin Salama, Philipp Seiffert , István Boldog and Christoph Janiak * 

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, 40204 Düsseldorf, Germany; abdulrahman.mohabbat@uni-duesseldorf.de (A.M.); jasmin.salama@uni-duesseldorf.de (J.S.); philipp.seiffert@uni-duesseldorf.de (P.S.); boldogi@uni-duesseldorf.de (I.B.)

* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de

Abstract: This research examines how heteroatoms in a six- or five-membered pyridine, thiophene or furan ring spacer between two carboxamide groups influence the hydrogen bonding for advancements in supramolecular chemistry and drug development. The solvent-free crystal structures of 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC), 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC-subl, crystallized by sublimation), and the monohydrate structure of FDC-solv (crystallized from methanol) are described with the hydrogen-bonding analyzed by the Etter graph-set notation. The carbon atoms of the amide groups form an angle of 121° in PDC, 151° in TDC, 137° in FDC-solv and 135° in FDC-subl with the ring centroid. Only in the structure of PDC does the heteroatom act as an H-bond acceptor as part of a $C_1^1(6)$ chain. In TDC and FDC, the heteroatoms do not interact with the amide -NH₂ groups.

Keywords: dicarboxamides; hydrogen bonding; Etter graph set; heteroatoms



Citation: Mohabbat, A.; Salama, J.; Seiffert, P.; Boldog, I.; Janiak, C. Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups. *Crystals* **2024**, *14*, 811. <https://doi.org/10.3390/cryst14090811>

Academic Editor: Maciej Kubicki

Received: 5 August 2024

Revised: 4 September 2024

Accepted: 9 September 2024

Published: 14 September 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The amide group (R-C(=O)-NH-R') is an essential functional synthon and contributes significantly to the functionality of biologically relevant compounds, including peptides, proteins and active pharmaceutical ingredients [1]. The amide bond has become increasingly important in drug design and development. Several top-selling drugs contain an amide functional group as part of their pharmacophore or auxophore [2]. The functionality of the amide group is due to its role in the formation of hydrogen bonds [3]. For example, amide groups are used in the pharmaceutical industry to engage an active pharmaceutical ingredient with a coformer or to modify drug properties [4]. In order to transport the pharmaceutical ingredient to the desired location and achieve the intended effect, drug delivery systems have become established in many medical fields [5,6]. These systems increase efficacy, control the release of the active ingredient and reduce the required dose [7]. Moreover, amides have additional applications in coordination chemistry [8], playing a crucial role in stabilizing reactive species or used for sensing applications, particularly in the development of fluorescent and colorimetric sensors with high selectivity and sensitivity for the detection of heavy metal ions [9,10]. In this context, research into supramolecular interactions is crucial to understand the relationships between materials, drugs and organisms and to advance the development of these systems [11–15].

Research in the field of supramolecular chemistry focuses on the construction of complex chemical systems by using hydrogen bonds [16]. Due to the directionality of non-covalent hydrogen bonds, they significantly influence phenomena such as crystal growth and the structural stabilization of proteins and thus the physical properties of the materials [17]. The use of so-called supramolecular synthons is a common approach here. Synthons have molecular complementarity and occur either between identical functional groups (homosynthons) or between non-identical functional groups (heterosynthons).

Hydrogen bonds occur when a hydrogen atom attached to an electronegative atom (D) interacts with a second electronegative atom (A) to form a D-H...A contact [17]. The electrostatic interaction between the H-bond donor (D-H) and the acceptor atom (A) can occur between atoms within the same molecule (intramolecular) or between atoms in different molecules (intermolecular) [18,19]. An amide group typically contains two types of hydrogen bonds, where the carbonyl group acts as an acceptor and the NH group as a hydrogen bond donor [4].

A systematic approach to characterize hydrogen bonding between molecules was originally developed by M. C. Etter, who applied graph-set theory to identify patterns of hydrogen bonding and then used them to understand and design molecular crystals [20–22]. This notation is still commonly used in publications to describe hydrogen-bonding interactions [23–28]. Etter presented the combination of four basic patterns, each identified by a designator: chains (C), rings (R), intramolecular hydrogen bonds (S) and other finite patterns (D). The graph-set descriptor is specified according to the following syntax: $G_d^a(n)$, where G represents one of the four possible designators. A pattern is characterized by a subscript d for the number of hydrogen bond donors and a superscript a for the number of hydrogen bond acceptors. The number of atoms n in the pattern is given in brackets as the degree of the pattern [29] (Figure 1).

In crystals of primary amides, the orientation of the two H atoms of the primary amide NH_2 group can be differentiated as syn or anti to the carbonyl-O atom (Figure 1a). The H bonding interactions between amide–amide homosynthons can occur through complementary head-to-tail orientation and lead to the $R_2^2(8)$ ring hydrogen-bond motif, involving syn-oriented hydrogen atoms relative to the adjacent C=O bond (Figure 1b). Furthermore, the hydrogen bonding interaction between the C=O bond and the anti-oriented hydrogen atom results in the formation of the $C_1^1(4)$ chain hydrogen-bond motif (Figure 1c).

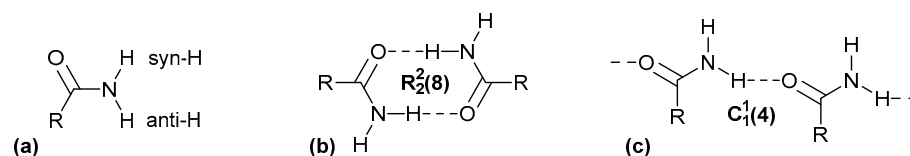


Figure 1. (a) Differentiation of the anti- and syn-H atom in primary amides. Classical hydrogen-bonding interactions between amide groups with the Etter notation for a ring (b) and chain (c) motif.

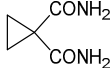
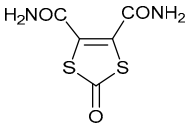
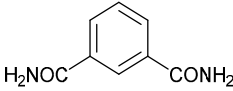
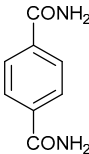
Hydrogen bonds can be classified into weak, strong and very strong hydrogen bonds based on their energetic properties and are shown in Table 1 [30].

Table 1. Classification of hydrogen bond strength.

Properties	Very Strong	Strong	Weak
Bond energy [kcal/mol]	15–40	4–15	<4
D...A [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	3.0–4.0
H...A [Å]	1.2–1.5	1.5–2.2	2.0–3.0
D-H...A [°]	175–180	130–180	90–180

Structurally authenticated primary dicarboxamides of small molecules have been extensively analyzed in terms of their packing modes with respect to the ideal hydrogen bonds of the amide groups and are shown in Table 2 [31].

Table 2. Literature examples of primary dicarboxamides of small molecules. The graph-set notation depicts only the level 1 units with the shortest rings and chains as calculated by Mercury [32].

Compounds	Name	Graph-Set	Reference
	Cyclopropane-1,1-dicarboxamide	$R_2^2(8)$ $C_1^1(6)$	[33]
	4,5-Dicarbamoyl-1,3-dithiol-2-one	$R_2^2(8)$ $C_1^1(7)$ $R_2^2(14)$	[34]
	1,3-Benzenedicarboxamide	$R_2^2(8)$ $C_1^1(4)$	[35]
	Terephthalamide	$R_2^2(8)$ $C_1^1(9)$ $C_1^1(4)$	[36]

To the best of our knowledge, the earliest reports on synthesis of the dicarboxamides, which were investigated in our study, are for 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC) by Meyer et al. [37], for 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) by Oussaid et al. [38] and for FDC by Klinkhardt [39]. In these pioneering studies, the synthesis routes were described, and the melting points and solubility properties of these compounds were investigated. Surprisingly, the solid-state crystal structures of the dicarboxamides 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC), 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC) had not yet been reported. Hence, we analyze their crystal structures to assess the influence of the heteroatoms in the aromatic ring spacer between the carboxamide groups on the formation of intermolecular hydrogen bonds between the carboxamide groups.

2. Materials and Methods

All chemicals were commercially obtained and were used without any further purification (see Supplementary Materials, Section S1). The water used was deionized.

FT-IR measurements were performed on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) in ATR mode (Platinum ATR-QL, Diamond) in the range 500–4000 cm^{-1} . NMR measurements were carried out on a Bruker Avance III—300 (Bruker, Billerica, MA, USA) (^1H : 600 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 75 MHz). EI mass spectra were recorded using a Thermo Finnigan Trace DSQ spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Thermogravimetric analyses were performed on a Netzsch TG209 F3 Tarsus (Netzsch, Selb, Germany) in a synthetic air atmosphere with a ramp of 10 K min^{-1} up to 1000 $^\circ\text{C}$. Melting points were measured using a Büchi Melting Point B-540 apparatus (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland). X-ray powder patterns were obtained by using a Rigaku Mini-Flex600 (Rigaku, Tokyo, Japan) (600 W, 40 kV, 15 mA) at room temperature with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). The highest reflex was normalized to 1, and the simulated powder patterns were derived from the single crystal data using MERCURY 2020.3.0 software [32].

Sublimation has proven to be an effective method for obtaining crystal polymorphs and to enable the (solvent-free) crystallization of compounds that are not accessible by other techniques [40]. In several cases, this method has led to the discovery of completely new solid-state (polymorphic) forms [41,42]. For this reason, the method was also employed in this work. The single crystal diffraction measurement for the materials were carried out on a Rigaku XtaLAB Synergy S diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) with a hybrid pixel array detector and a micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet copper X-ray source ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$).

Under a polarized-light Leica M80 microscope (Leica, Wetzlar, Germany), suitable single crystals were chosen and covered with oil on a cryo-loop. CRYSLISPRO was used for cell refinement, data reduction and absorption correction [43]. The crystal structures for compounds were solved using OLEX2 with SHELXT and refined with SHELXL [44–46]. The graphics were drawn using DIAMOND 4.0 software [47].

The software package MultiWFN [48] was employed for AIM calculations, using .wfn files that were derived from the molecular geometries based on crystal structure data. These .wfn files were produced by a density functional theory (DFT) method implemented in Gaussian16 [49], at the B3LYP/6-31G** level of theory.

Synthesis of the Dicarboxamides

The dicarboxamides 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC), 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC) were synthesized according to a route described in the literature as shown in Figure 2 [50]. Briefly, a solution of 10.00 mmol of the corresponding dicarboxylic acid in 25 mL of thionyl chloride was refluxed at 90 °C for 12 h with the addition of a catalytic amount (1 mmol) of dimethylformamide (DMF). The resulting light green solution was cooled to room temperature and the excess thionyl chloride was removed under reduced pressure. The residue was washed with 3 × 15 mL hexane and dried under vacuum. To this residue, 5 mL of a 25% aqueous ammonia solution was slowly added dropwise. The reaction was carried out for one hour under stirring in an ice bath. The solvents were evaporated under reduced pressure, and the residue was washed with water and ethanol. The solid product was collected and dried. Colorless single crystals of PDC and TDC suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained under solvothermal conditions. The product was introduced into a Pyrex® tube containing methanol, which was sealed with a silicon cap. The sealed tube was then heated in an oven at 100 °C for 12 h. After heating, the tube was cooled to room temperature over a period of 96 h.

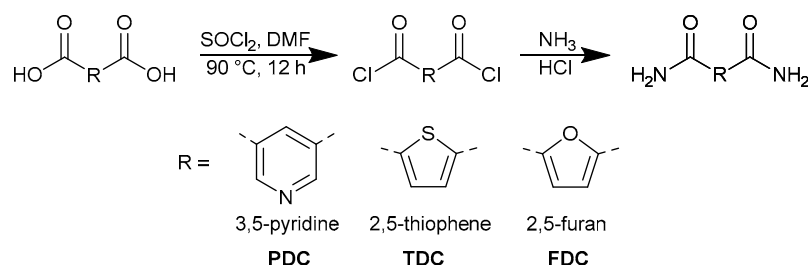


Figure 2. Common synthesis scheme for 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC), 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC).

Colorless crystals of FDC were either grown from a warm concentrated methanol solution upon cooling to room temperature or by sublimation. The sublimation was carried out by placing FDC at the bottom of a Schlenk tube which was equipped with an inner water-cooled cold finger. The Schlenk tube was evacuated and heated in an oil bath at 160 °C, resulting in the crystallization of FDC on the cold finger. The two FDC crystal samples are differentiated as FDC-solv and FDC-subl. In both cases only a small amount of crystalline material could be obtained in the crystallization from solution and by sublimation. Thus, the NMR, IR, mass spectrometric and thermogravimetric analyses were conducted with the dried powder materials as obtained from the FDC synthesis.

3. Results and Discussion

The dicarboxamides 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC), 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC) were obtained from the respective dicarboxylic acids through transformation into the acyl chlorides followed by amidation [50]. After synthesis, the materials were authenticated and their purity assessed by ^1H , ^{13}C NMR, IR and mass spectroscopy (see Supplementary Materials, Sections S3–S5).

The IR spectra of the dicarboxamides (see Supplementary Materials, Section S4) show the indicative bands for the characteristic CONH₂ band at around 1650 cm^{−1} for δ(N-H) and 3050–3500 cm^{−1} for ν(N-H).

3.1. Crystal Structures of the Dicarboxamides PDC, TDC, FDC-Solv and FDC-Subl

The solid-state crystal structures of the three dicarboxamides had not yet been investigated prior to our study. The compounds PDC, TDC and FDC-solv could be crystallized from methanol, whereas the crystals of FDC-subl were obtained by sublimation. The simulated powder X-ray diffraction patterns of the subsequently determined crystal structures were positively matched to the experimental powder patterns, which confirmed a high phase purity for the crystalline part of each compound (see Supplementary Materials, Section S6). The crystallographic parameters for the crystal structures of the dicarboxamides are given in Table 3.

Table 3. Crystal data for PDC, TDC and FDC.

	PDC	TDC	FDC-Solv	FDC-Subl
empirical formula	C ₇ H ₇ N ₃ O ₂	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂ S	C ₆ H ₈ N ₂ O ₄	2(C ₆ H ₆ N ₂ O ₃)
mol wt (g mol ^{−1})	165.16	170.19	172.14	308.26
temperature (K)	150	150	150	150
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	C2/c	P2 ₁ /c
a (Å)	3.7819 (1)	18.0336 (5)	7.4163 (1)	13.3086 (3)
b (Å)	15.3344 (7)	3.8429 (1)	12.8942 (2)	10.1634 (1)
c (Å)	12.1314 (5)	10.2084 (3)	7.8045 (1)	10.5981 (2)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	96.023 (4)	102.507 (3)	96.290 (2)	106.399 (2)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
Volume, V (Å ³)	699.65 (5)	690.67 (3)	741.83 (2)	1375.19 (4)
Z, Z′	Z = 4, Z′ = 1	Z = 4, Z′ = 1	Z = 4, Z′ = 1	Z = 8, Z′ = 2
D _{calc} (g/cm ³)	1.568	1.637	1.541	1.489
μ (mm ^{−1})	1.007	3.746	1.14	1.048
F(000)	344	352	360	640
crystal size [mm ³]	0.47 × 0.09 × 0.04	0.34 × 0.18 × 0.08	0.14 × 0.05 × 0.05	0.09 × 0.05 × 0.04
wavelength (Å)	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
No. of unique reflections	1284	13,941	2801	797
No. of total reflections	6472	13,941	16,323	23,894
No. of parameters	125	117	231	68
R _{int}	0.0789	— ^(c)	0.0306	0.0376
R ₁ [F ² > 2σ(F ²)] ^(a)	0.0603	0.0548	0.0323	0.0305
wR ₁ [F ² > 2σ(F ²)] ^(a)	0.1585	0.1725	0.0818	0.0846
R ₂ , wR ₂ (F ²) [all data] ^(a)	0.0669, 0.1651	0.0572, 0.1740	0.0390, 0.0858	0.0317, 0.0854
S [all data] ^(a)	1.111	1.148	1.047	1.081
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e [−] Å ^{−3}) ^(b)	0.39, 0.44	0.98, −0.69	0.15, −0.26	0.19, −0.21
CCDC no.	2374614	2374615	2374616	2374617

^(a) R₁ = [Σ(|F_o − F_c|)/Σ|F_o|]; wR₂ = [Σ[w(F_o² − F_c²)²]/Σ[w(F_o²)²]]^{1/2}. Goodness-of-fit S = [Σ[w(F_o² − F_c²)²]/(n − p)]^{1/2}. ^(b) Largest difference peak and hole. ^(c) This measurement is based on a non-merohedrally twinned structure. For non-merohedral twinning, data must not be merged, and therefore, the R_{int} value is not defined.

The three dicarboxamides crystallize in the monoclinic system. The molecular structures of the asymmetric unit are depicted in Figure 3. The pyridine dicarboxamides PDC have the space group $P2_1/n$, and the asymmetric unit consists of one molecule ($Z = 4$, $Z' = 1$). The thiophene and furan dicarboxamides TDC and FDC-subl have the same space group $P2_1/c$. In FDC-solv, the space group is $C2/c$, the dicarboxamide crystallizes with a water molecule and both the FDC molecule and the crystal water sit in a special position of the C_2 axis passing through O1 and O3. The asymmetric units of PDC, TDC and FDC-solv consist of one molecule ($Z = 4$, $Z' = 1$), but in the asymmetric unit of FDC-subl, two crystallographically independent forms are found ($Z = 8$, $Z' = 2$). It is also worth mentioning that the unit cell volume of FDC-subl ($V = 1375 \text{ \AA}^3$) is relatively large for this type of molecule. In contrast, the cell volumes of TDC ($V = 691 \text{ \AA}^3$), PDC ($V = 700 \text{ \AA}^3$) and FDC-solv ($V = 742 \text{ \AA}^3$) are comparable.

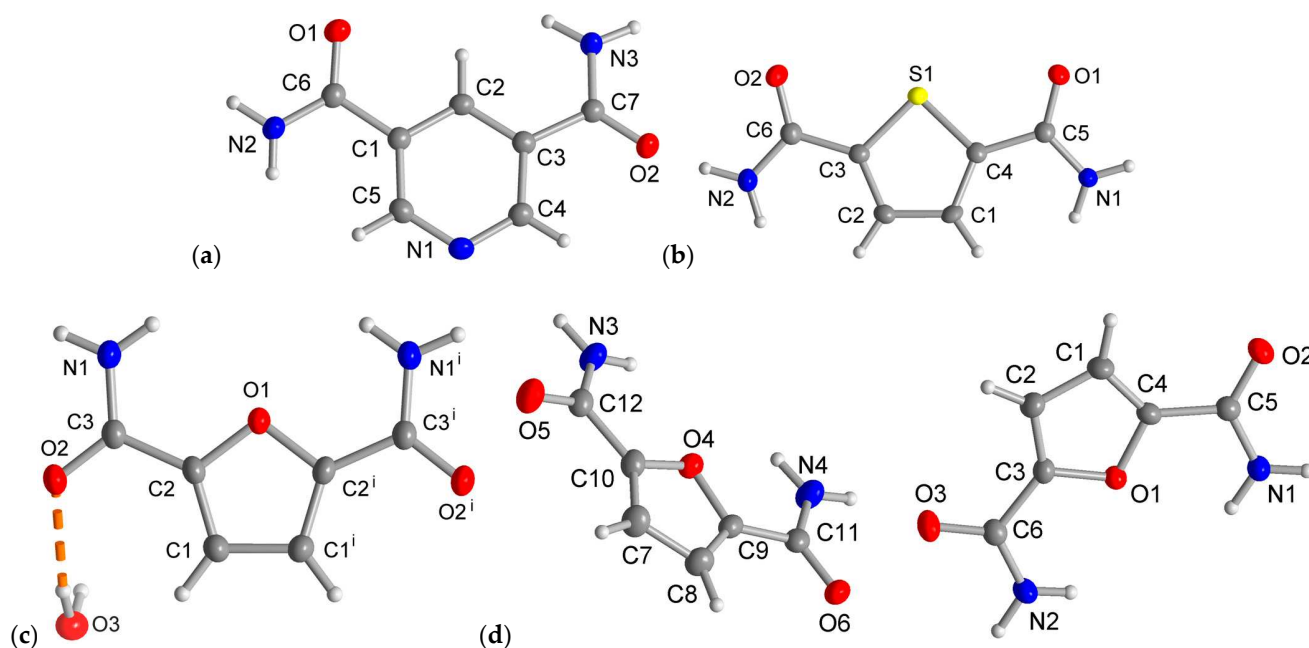


Figure 3. Asymmetric units with molecular structures of (a) PDC, (b) TDC, (c) FDC-solv and (d) FDC-subl (50% thermal ellipsoids, H atoms with arbitrary radii). Symmetry code for (c): (i) $-x + 2, y, -z + 1/2$.

The three dicarboxamides have an angular or V-shaped orientation of the two amide groups. The carbon atoms of the amide groups form an angle of 121° in PDC, 151° in TDC and 137° in FDC with the ring centroid (Figure 4). In their crystal structures, the orientation of the C=O and NH_2 part of the two amide groups is anti in PDC, syn-CO and syn- NH_2 in TDC and FDC. Therefore, in TDC the CO groups are on the side of the sulfur heteroatom, and in FDC the NH_2 groups are on the side of the oxygen heteroatom (Figure 4). This syn- NH_2 orientation to the furan-O atom may be brought about by long and strongly bent intramolecular $\text{N-H} \cdots \text{O}_{\text{furan}}$ bonds ($2.28\text{--}2.41 \text{ \AA}$, $102\text{--}106^\circ$). The syn- NH_2 orientation on the side of the heteroatom in FDC brings the NH_2 groups rather close together and enables a chelating-type $R_2^1(10)$ ring H-bonding interaction with an acceptor group (see below).

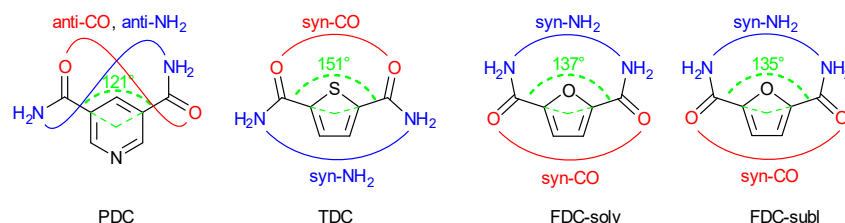


Figure 4. $\text{C}_{\text{amide}}\text{-centroid-C}_{\text{amide}}$ angle (in green) and syn/anti amide-CO (in red) and -NH_2 orientation (in blue) in PDC, TDC and FDC (both-solv and -subl).

3.2. Intermolecular Strong Hydrogen-Bonding Interactions of the Dicarboxamides

We will only present and discuss the N-H...O/N hydrogen bonds. These hydrogen bonds are at the upper limit of the strong H bonds (cf. Table 1). The structure of PDC is the only case among the three carboxamide structures where the heteroatom acts as an H-bond acceptor. The reason may be the basic nature and the open position of the pyridine-N atom in 3,5-pyridinedicarboxamide PDC, which is not flanked by the amide groups. In the analogous 2,6-pyridinedicarboxamide, with the amide groups adjacent to the pyridine-N atom, there are only two long and strongly bent intramolecular N-H...N_{py} bonds so that N_{py} does not accept intermolecular hydrogen bonds anymore [35]. In TDC, FDC-solv and FDC-subl the heteroatoms do not interact with the amide-NH₂ groups. Thus, N-H...X hydrogen bonds exist in these structures only between the amide groups and additionally between amide and crystal water in FDC-solv. The parameters for these strong hydrogen bonds are provided in Tables 4–7.

Table 4. Hydrogen bond parameters of the crystal structure of PDC.

<i>D</i> —H... <i>A</i> ^(a)	<i>D</i> —H [Å]	H... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> ... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> —H... <i>A</i> [deg]	Bond Energy [kcal/mol]
N2—H2A...O1 ⁱⁱ	0.93 (4)	1.88 (4)	2.810 (2)	177 (3)	−24
N2—H2B...O2 ⁱ	0.88 (4)	2.12 (4)	2.968 (2)	161 (4)	−12
N3—H3A...N1 ⁱⁱⁱ	0.93 (4)	2.16 (4)	3.033 (3)	156 (3)	−16
N3—H3B...O2 ^{iv}	0.92 (3)	2.08 (3)	2.978 (2)	165 (3)	−16

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

Table 5. Hydrogen bond parameters of the crystal structure of TDC.

<i>D</i> —H... <i>A</i> ^(a)	<i>D</i> —H [Å]	H... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> ... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> —H... <i>A</i> [deg]	Bond Energy [kcal/mol]
N1—H1A...O1 ⁱⁱ	0.89 (5)	2.15 (5)	3.022 (5)	166 (4)	−12
N1—H1B...O1 ⁱⁱⁱ	0.87 (4)	2.08 (4)	2.944 (4)	172 (3)	−6
N2—H2A...O2 ⁱ	0.90 (7)	2.33 (7)	3.225 (5)	171 (4)	−8
N2—H2B...O2 ^{iv}	0.93 (5)	2.03 (5)	2.927 (4)	162 (4)	−15

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

Table 6. Hydrogen bond parameters of the crystal structure of FDC-solv.

<i>D</i> —H... <i>A</i> ^(a)	<i>D</i> —H [Å]	H... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> ... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> —H... <i>A</i> [deg]	Bond Energy [kcal/mol]
N1—H1A...O3 ^{iv}	0.881 (16)	2.300 (16)	3.1799 (13)	176.7 (14)	−16
N1—H1B...O2 ^v	0.880 (18)	2.058 (19)	2.9269 (14)	169.2 (16)	−16
O3—H3...O2 ⁱⁱ	0.88 (2)	2.10 (2)	2.9395 (13)	160 (2)	−14

^(a) Symmetry codes: ⁱⁱ $-x + 1, y, -z + 1/2$; ^{iv} $x + 1/2, y + 1/2, z$; ^v $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Table 7. Hydrogen bond parameters of the crystal structure of FDC-subl.

<i>D</i> —H... <i>A</i> ^(a)	<i>D</i> —H [Å]	H... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> ... <i>A</i> [Å]	<i>D</i> —H... <i>A</i> [deg]	Bond Energy [kcal/mol]
N1—H1A...O2 ⁱ	0.895 (18)	2.286 (18)	3.1683 (14)	168.3 (15)	−8
N1—H1B...O6 ⁱⁱⁱ	0.882 (18)	2.026 (19)	2.9040 (14)	173.8 (16)	−17
N2—H2A...O6 ⁱⁱ	0.914 (19)	2.061 (18)	2.8498 (14)	143.7 (15)	−15
N2—H2B...O2 ⁱ	0.845 (18)	2.125 (19)	2.9545 (14)	167.3 (16)	−14
N3—H3A...O3 ^{iv}	0.903 (19)	1.974 (19)	2.8761 (15)	178.5 (16)	−19
N3—H3B...O5 ^v	0.904 (18)	2.270 (19)	3.1645 (15)	169.8 (15)	−8
N4—H4A...O5 ^v	0.893 (19)	2.269 (19)	3.1433 (16)	166.1 (16)	−9
N4—H4B...O3	0.90 (2)	1.95 (2)	2.8406 (14)	168.7 (18)	−18

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

The strong hydrogen bonds occurring in each dicarboxamide are shown and described using the Etter graph-set notation in Figures 5–8. The graph-set notation depicts only the level 1 units with the shortest rings and chains as calculated by Mercury [32].

The crystal structure of PDC consists of molecules held together by hydrogen-bonded $R_2^2(8)$ rings (Figure 5). Both symmetry independent amide groups form these $R_2^2(8)$ rings and in both cases to their inversion-symmetric counterparts. The N–C and/or C=O bond of these rings coincide with either the $C_1^1(8)$ chains or with both $C_1^1(6)$ and $C_1^1(8)$ chains. The latter are the two shortest chains in the structure of PDC (longer ones from level 2 are not discussed here). The $C_1^1(6)$ chain includes $\cdots N_{\text{pyr}}\text{--C--C--N--H}\cdots$. The $C_1^1(8)$ chain runs along $\cdots \text{O=C--C--O--C--N--H}\cdots$. These chains involve the anti-H atoms of the NH_2 groups, with the cis-H atoms being engaged in the $R_2^2(8)$ rings.

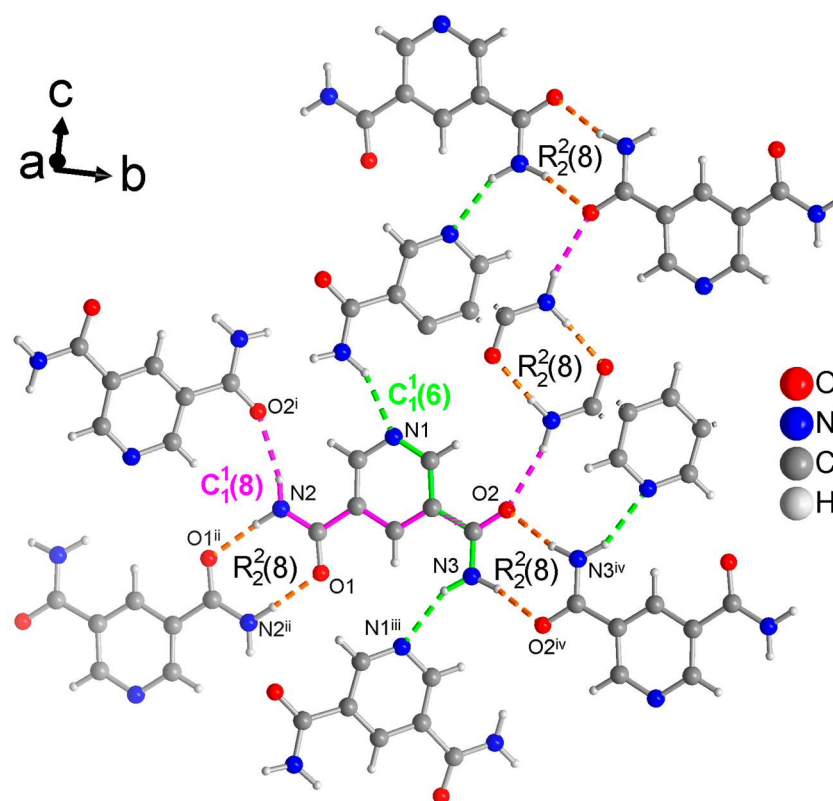


Figure 5. Section of the packing diagram of PDC where the graph-set pattern consists of two different $R_2^2(8)$ rings which are connected by a $C_1^1(6)$ chain (in green) and a $C_1^1(8)$ chain (in pink) such that the $R_2^2(8)$ rings from O1 and N2 are linked by the $C_1^1(8)$ chain and the $R_2^2(8)$ rings from O2 and N3 are linked by the $C_1^1(6)$ chain. Thus, the rings and chains have the same NH_2 donor group. Furthermore, the two different rings are connected by the $C_1^1(8)$ chain (in pink). The hydrogen bonds are depicted as colored dashed lines with the color according to their graph-set assignment. Some molecules have been truncated to avoid overlay. Symmetry codes: (i) $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 3/2$; (ii) $-x, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$; (iv) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$.

For TDC, only one of the symmetry independent amide groups forms a $R_2^2(8)$ ring (Figure 6). The N–C and C=O bonds of this ring are at the same time part of a $C_1^1(4)c$ chain, which expectedly uses the anti-H atom of the NH_2 group. Remarkably, the other amide group does not form a ring but is part of two $C_1^1(4)$ chains. With the anti-H atom, the expected straight $C_1^1(4)a$ chain is formed (cyan in Figure 6). With the syn-H atom, which is normally a part of the $R_2^2(8)$ rings, a second $C_1^1(4)b$ chain is formed (pink in Figure 6) which winds as a 2_1 -helix parallel to the b axis. Note again that longer chains from level 2 are not discussed here.

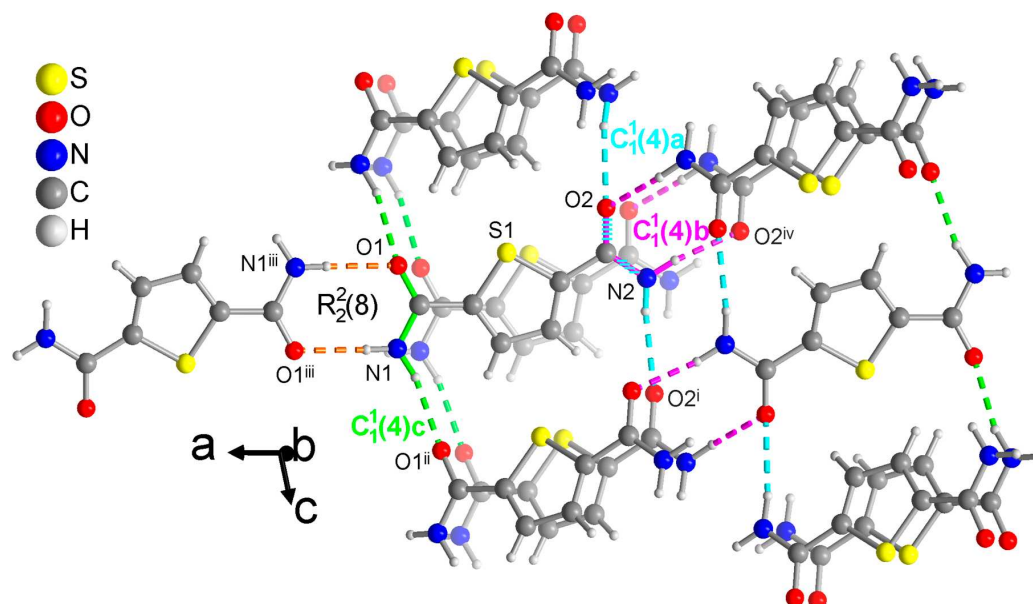


Figure 6. Section of the packing diagram of TDC where the graph-set pattern includes a $R_2^2(8)$ ring which is connected by a $C_1^1(4)$ chain (in green). The second amide group with O2 and N2 does not form a ring but engages in two $C_1^1(4)$ chains (in pink and cyan). The pink $C_1^1(4)b$ chain involves the syn H atom and winds as a 21-helix parallel to the b axis. The cyan and green $C_1^1(4)a$ and c chains which use the anti H atoms run in the c direction. The cyan and pink $C_1^1(4)a$ and b chains share the O-C-N atoms of the same amide group. The hydrogen bonds are depicted as colored dashed lines with the color according to their graph-set assignment. Symmetry codes: (i) $x, -y + 3/2, z + 1/2$; (ii) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; (iii) $-x + 2, -y, -z + 1$; (iv) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

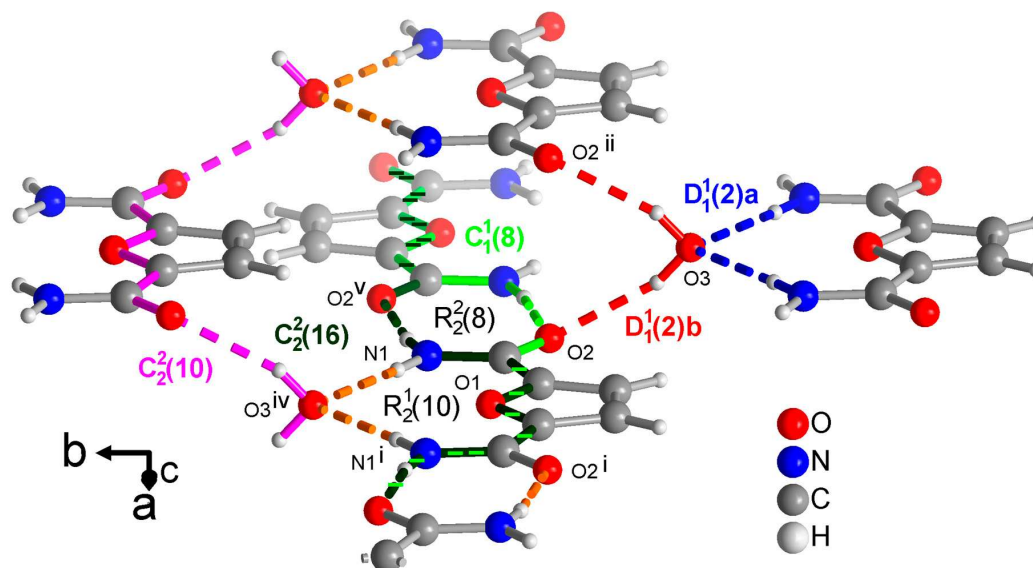


Figure 7. Section of the packing diagram of FDC-solv with graph-set pattern, which contains $R_2^2(8)$ rings alternating with $R_2^1(10)$ rings. The crystal water molecule accepts H bonds from the amino groups and donates to the carboxyl groups in the finite $D_1^1(2)a$ and b patterns (blue and red), respectively. At the same time, the water molecule and the $O=C-C-O-C-C=O$ segment is part of a $C_2^2(10)$ chain (in pink). The chains $C_1^1(8)$ and $C_2^2(16)$ coincide with most of their atoms. The $C_1^1(8)$ chain (in light green) runs along the $\cdots O=C-C-O-C-C-N-H \cdots$ segment. The $C_2^2(16)$ chain (in dark green) has a period of two and involves two FDC molecules with alternating $\cdots O=C-C-O-C-C=O \cdots$ and $\cdots H-N-C-C-O-C-C-N-H \cdots$ segments. The hydrogen bonds are depicted as colored dashed lines with the color according to their graph-set assignment. Symmetry codes: (i) $-x + 2, y, -z + 1/2$; (ii) $-x + 1, y, -z + 1/2$; (iv) $x + 1/2, y + 1/2, z$; (v) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

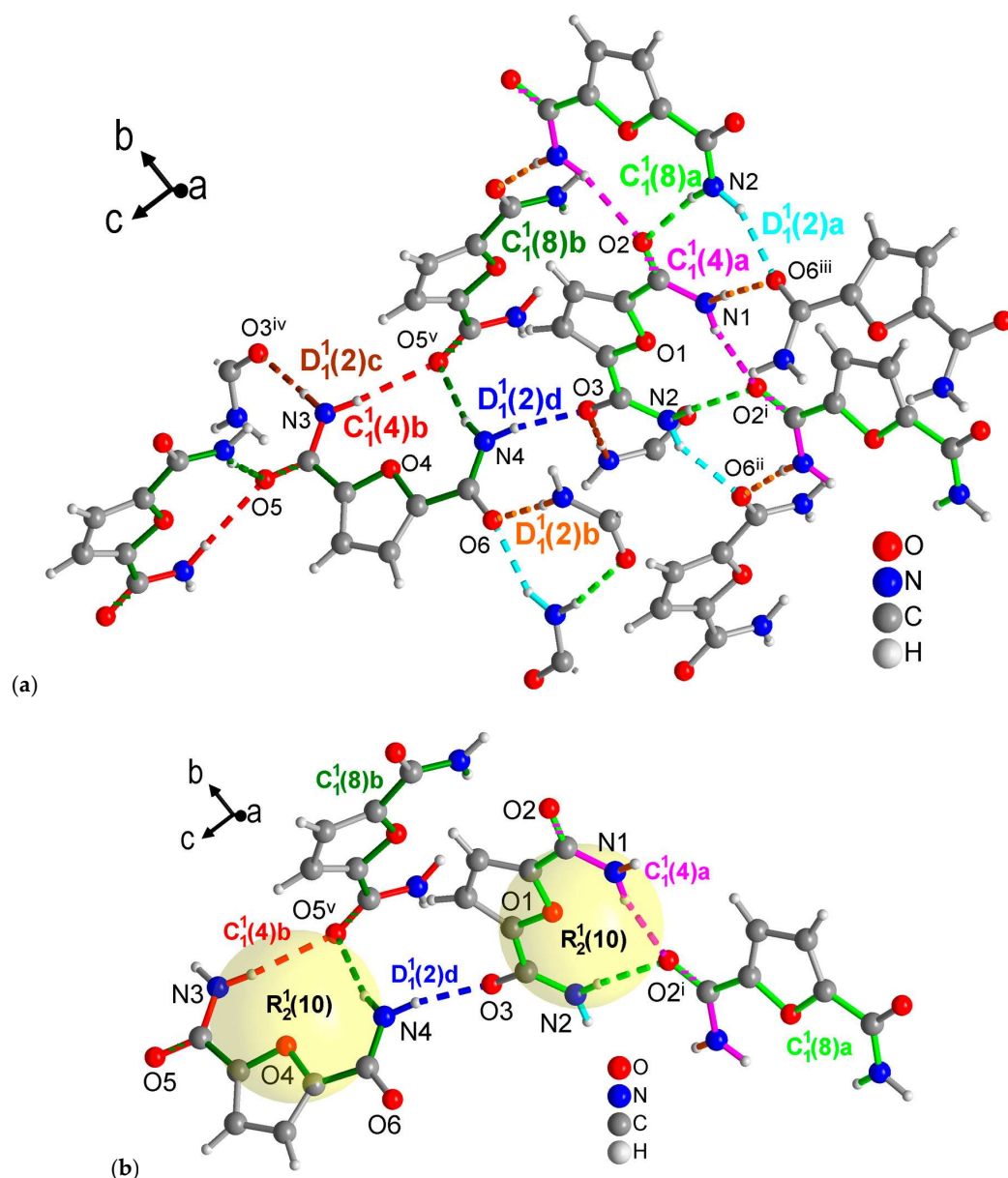


Figure 8. Section of the packing diagrams of FDC-subl with graph-set pattern. (a) Mercury analysis with level 1 graph-sets dissects the H-bonding network into finite $D_1^1(2)$ patterns (differentiated as a, b, c, d given in cyan, orange, brown and blue, respectively) and two different $C_1^1(4)$ chains (a—magenta, b—red) and $C_1^1(8)$ chains (a—light green, b—dark green). Some molecules have been truncated to avoid overlay. (b) Highlighted $R_2^1(10)$ rings as part of the level 2 graph-sets with the rings being also part of the chains segments noted under (a). Symmetry codes: (i) $-x + 2, y - 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x, -y + 1/2, z - 1/2$; (iii) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (iv) $-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$; (v) $x, -y + 3/2, z - 1/2$.

From a methanol solution, FDC-solv crystallizes with a water molecule. This water molecule becomes, of course, part of the H-bonding network as both an acceptor from the NH_2 groups and a donor towards the $\text{C}=\text{O}$ groups in finite $D_1^1(2)$ patterns which are differentiated as a and b in Figure 7. At the same time this crystal water molecule is part of a $C_2^2(10)$ chain (in pink in Figure 7) running along the $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots$ part of the FDC molecule. Crystallographically there is only one unique amide group as the FDC molecule has a C_2 axis bisecting the furan ring. This unique amide group forms a $R_2^2(8)$ ring. Across this ring then run a $C_1^1(8)$ and $C_2^2(16)$ chain (in light and dark green, respectively in Figure 7). The shorter $C_1^1(8)$ chain utilizes the $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{H}\cdots$ segment. The

longer $C_2^2(16)$ chain (in dark green) extends two FDC molecules with alternating $\cdots O=C-C-O-C=O \cdots$ and $\cdots H-N-C-C-O-C-C-N-H \cdots$ segments. Similar long chains also exist in the structures of PDC and TDC as part of the not discussed level 2 graph-sets. For FDC-solv there are no shorter chains so that the above longer chains became part of level 1 graph-sets.

The FDC-subl crystals from sublimation contain two symmetrically independent molecules in the asymmetric unit. This gives rise to four different finite $D_1^1(2)$ patterns, two different $C_1^1(4)$ and $C_1^1(8)$ chains each, which is more than what was seen in the other three structures at level 1 from the Mercury graph-set analysis (Figure 8a). It is noteworthy that unlike the other three structures in this study, FDC-subl does not form the amide-amide $R_2^2(8)$ synthons. At level 2, each independent molecule forms an $R_2^1(10)$ ring with the O=C group of a symmetry-related molecule (Figure 8b).

Unlike the pyridine N-atom in PDC, neither the S-atom in TDC nor the O-atom in both FDC structures become involved in the hydrogen bond network. Yet, the higher negative charge density at the furan-O atom compared to the thiophene-S atom may be responsible for the orientation of both NH_2 groups on the side of the furan-O atom in FDC, whereas the NH_2 groups in TDC are oriented away from the S-atom.

3.3. Hirshfeld Analysis

Hirshfeld surface analysis, conducted using the program CrystalExplorer, was employed to investigate the intermolecular interactions within the crystal structures [51]. This technique involves constructing 3D surface maps based on electron distribution, which facilitates the visualization of close contacts between molecules (Figure 9). In order to identify interactions, additional 2D fingerprint plots were generated (Figure 10) [52,53]. This two-dimensional mapping method uses Hirshfeld surfaces to plot the proportion of surface points against the closest distances to the nuclei inside and outside the surface. Breaking down this fingerprint plot into distinct features allows the identification of specific interactions or contacts ($O \cdots H$, $N \cdots H$, $S \cdots H$, $C \cdots H$, $C \cdots C$ and $H \cdots H$) within the crystal structures of all compounds, thus offering an enhanced understanding of the molecular organization in the crystalline state. The 2D plots with graphical visualizations of the contributions of each interaction for all dicarboxamides can be seen in the Supplementary Materials in Section S7.

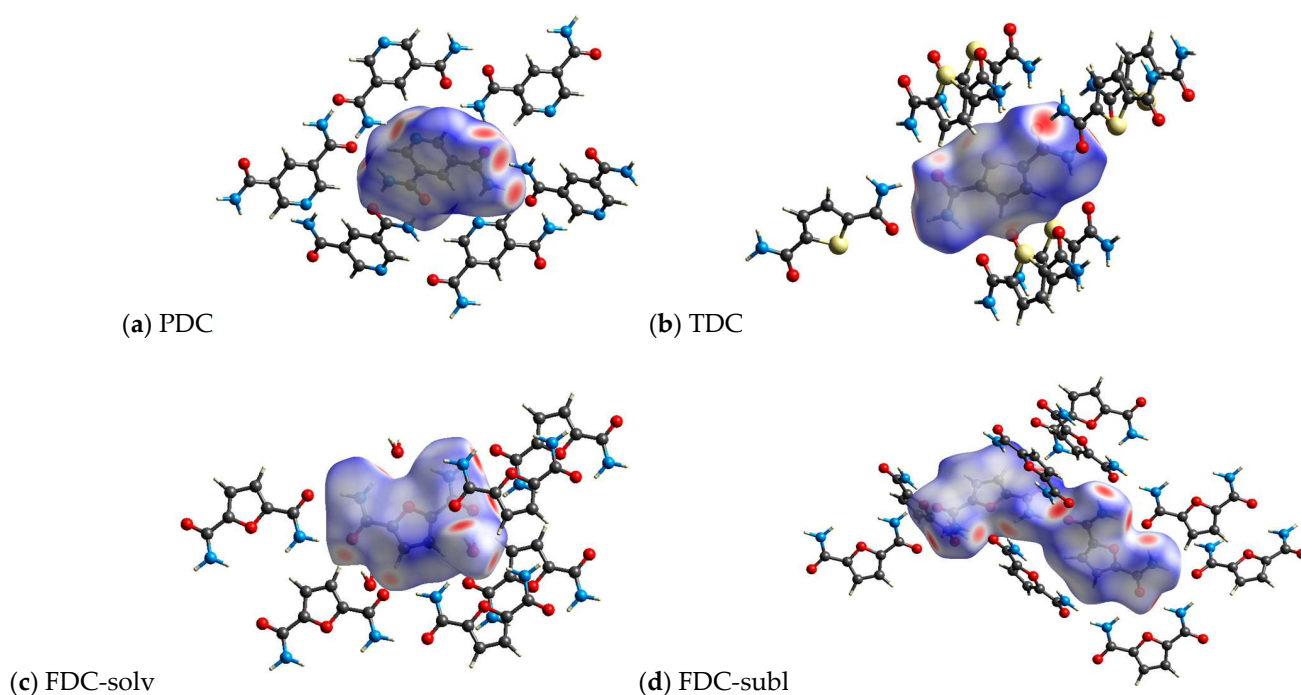


Figure 9. 3D Hirshfeld surface representation of the dicarboxamides plotted over dnorm (a) PDC, (b) TDC, (c) FDC-solv and (d) FDC-subl.

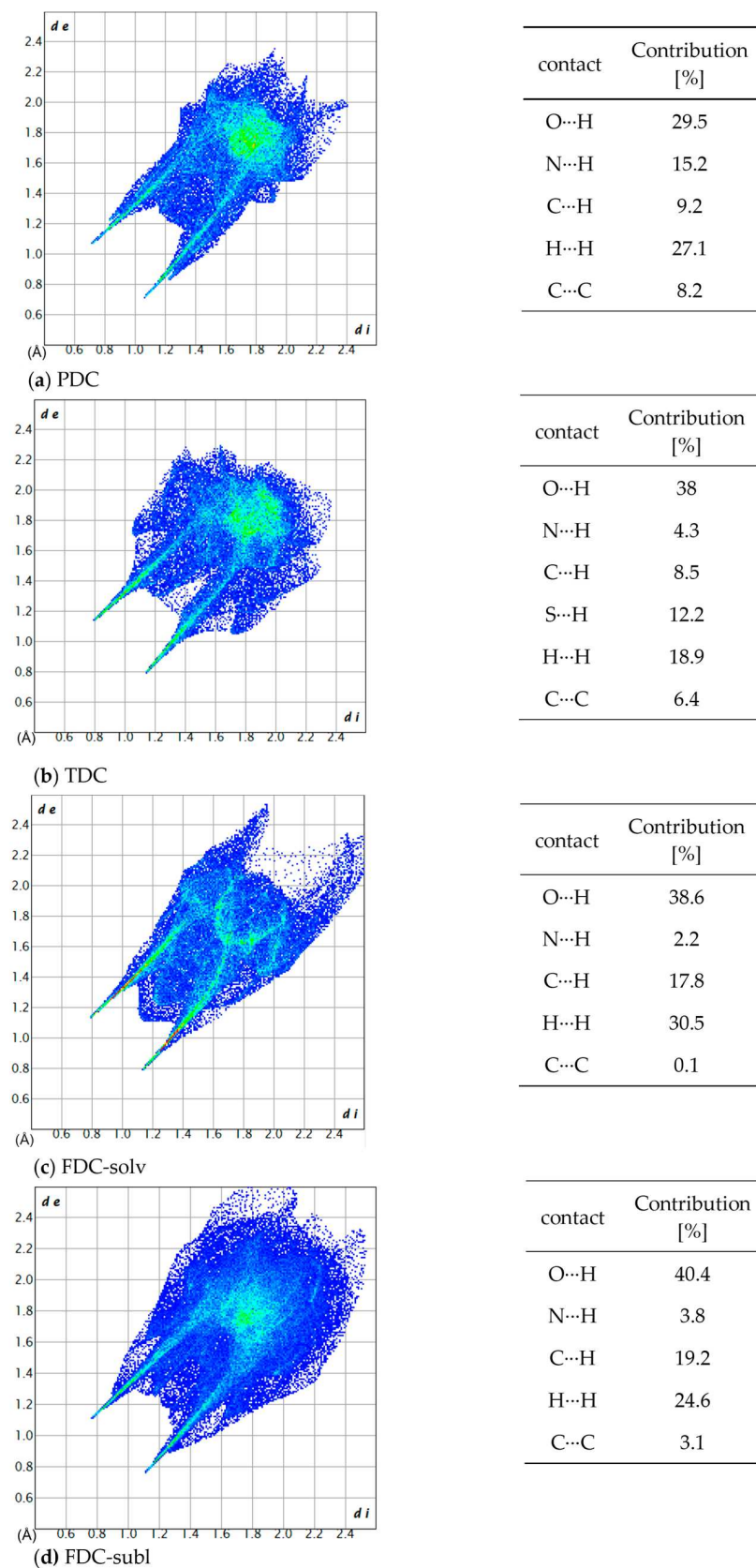


Figure 10. 2D fingerprint plots and the contribution percentage of individual atomic contacts to the Hirshfeld surface of (a) PDC, (b) TDC, (c) FDC-solv and (d) FDC-subl. The spikes pointing to the lower left corner are due to N–H ··· O/N interactions; d_i and d_e are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively.

All investigated dicarboxamides exhibit characteristic spikes in the Hirshfeld 2D plot, confirming the presence of N-H $\cdots$ O hydrogen bonds (Figures S19, S24, S30 and S35). The blue-green lines along these spikes suggest a high proportion of close O $\cdots$ H bond contacts. The dicarboxamides show characteristic spikes extending down to $(d_i, d_e) = (\sim 0.8, \sim 1.1)$, which corresponds to the shortest hydrogen bond distance of 1.9–2.0 Å.

For PDC, this spike shows a broadening due to the contribution of N(pyridine) $\cdots$ H interactions, resulting from the additional hydrogen bonding of the nitrogen atom of the pyridine ring with the closest contact at 2.1 Å $(d_i, d_e) = (0.83, 1.24)$ (Figure S20). The absence of broad wings in PDC explains the significantly lower proportion of C $\cdots$ H interactions (9.2%) (Figure S21). The H $\cdots$ H interactions (27.1%) then cover most of the remaining area in the 2D plot (Figure S22). The intense green area around $d_e = d_i \approx 1.7$ Å stems in part from C $\cdots$ C, that is, $\pi\cdots\pi$ interactions (Figure S20).

For TDC, the pronounced broad wings are not due to C $\cdots$ H interactions (Figure S26) but due to weak S $\cdots$ H interactions ($d_i + d_e \approx 2.8$ Å), which contribute 12.2% to the interactions (Figure S27). H $\cdots$ H interactions (18.9%, Figure S29) cover the central area of the 2D plot, and C $\cdots$ C interactions (Figure S28) contribute to the green area at $d_e = d_i \approx 1.7$ Å.

For FDC-solv, the O $\cdots$ H spikes do not show significant broadening. C $\cdots$ H interactions (17.8%, Figure S32) and H $\cdots$ H contacts (30.5%, Figure S33) fill the body of the 2D plot. Different to PDC and TDC, there are not many interactions (green dots) in the range $d_e = d_i \approx 1.7$ Å.

The O $\cdots$ H spikes of FDC-subl exhibit broadening beyond $(d_i, d_e) = (0.9, 1.3)$ (Figure S35), which can be attributed to O(furan) $\cdots$ H interactions. The 2D plot of FDC-subl exhibits more pronounced wings, primarily due to C $\cdots$ H interactions (19.2%, Figure S37). H $\cdots$ H contacts (24.6%) cover the central part along the diagonal (Figure S38). Also noteworthy, the spread of O $\cdots$ H interactions in FDC-subl is the broadest from $(d_i, d_e) = (\sim 0.75, \sim 1.1)$ to $(\sim 2.1, \sim 2.3)$ (Figure S35).

The carboxamide N atoms are almost within the plane of the attached heterocycle, as measured by the torsion angles C—C—C(=O)—N, which deviate at the most by 11° (in TDC) (Table 8).

Table 8. Torsion angles between amide groups and central aromatic plane of dicarboxamides.

Torsion Angle [°]				
PDC	C—C—C(=O)—N3	7	C—C—C(=O)—N2	2
TDC	C—C—C(=O)—N1	11	C—C—C(=O)—N2	8
FDC-solv	C—C—C(=O)—N1	0.6		
FDC-subl	C—C—C(=O)—N1	6	C—C—C(=O)—N2	3
	C—C—C(=O)—N3	3	C—C—C(=O)—N4	2

3.4. Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to assess the temperature stability of the compounds (Figure 11).

For PDC, the TGA curve shows a mass loss of 6% up to 180 °C and a total of 12% up to 240 °C. Starting at 240 °C, a significant mass loss of 82% takes place, followed by complete decomposition at about 550 °C.

TDC exhibits a mass loss of ~7% up to a temperature of 280 °C. Then, after a steep mass decrease, complete decomposition is reached at 350 °C.

With FDC (powder form), a first significant decomposition already occurs at 170 °C reaching a mass loss of 25% at 250 °C, which continues with a steep decrease up to 300 °C with complete decomposition reached at 550 °C.

Additionally, the melting points were determined using an open capillary method. The temperature gradually increased, and the melting of the samples was visually observed. It is notable that all dicarboxamides except for FDC melted within a narrow temperature range followed by subsequent decomposition. The observed melting ranges were 305–307 °C for PDC, 335–337 °C for TDC and 255–262 °C for FDC. The order follows the start of the

decomposition from the TGA. It was also observed that all samples changed the color to brown and shrank before reaching the melting range, indicating decomposition prior to melting.

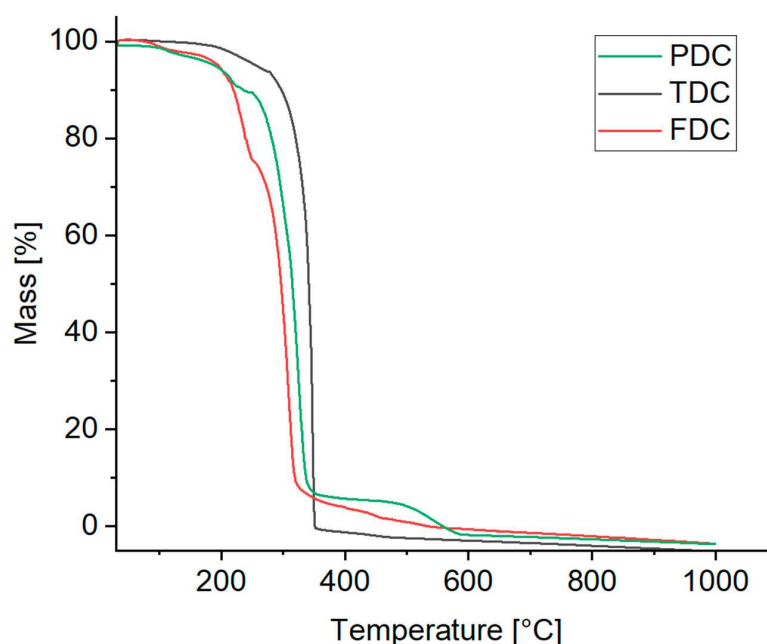


Figure 11. TGA curves of the dicarboxamides (synthetic air, heating rate 10 K min^{−1}).

4. Conclusions

The heteroatom in the aromatic ring of 3,5-pyridinedicarboxamide (PDC) participates in the hydrogen bonding from the amide-NH₂ groups in a C₁¹(6) chain but not the ring heteroatoms in 2,5-thiophenedicarboxamide (TDC) and 2,5-furandicarboxamide (FDC). The reason may be the position of the pyridine-N atom, which is oriented away from the amide-CO acceptors and the more basic nature of the pyridine-N atom in PDC versus the S and O heteroatoms in TDC and FDC. In TDC the less-basic thiophene-S atom is flanked by the amide-CO groups so that they will be the preferred H-acceptor sites. In FDC, the amide-NH₂ groups flank and shield the furan-O atom. It would be interesting to investigate the analogous 3,4-thiophenedicarboxamide and 3,4-furandicarboxamide with more open S and O atoms for participation in the hydrogen-bonding network.

The structures of PDC, TDC and FDC-solv form the head-to-tail R₂²(8) rings together with various chains, such as C₁¹(6) and C₁¹(8) in PDC, several C₁¹(4) chains in TDC and C₁¹(8), C₂²(10) and C₂²(16) in FDC-solv. In PDC and FDC-solv, both amide groups form R₂²(8) rings. It is noteworthy that in TDC only one amide group engages in R₂²(8) ring formation; the other one is part of a 2₁-helical C₁¹(4) chain. The two FDC structures stick out with their syn-NH₂ conformation, which leads to R₂¹(10) rings with the O=C group of a nearby symmetry-related molecule. For the other dicarboxamides, the orientations of the two amide groups with respect to each other are C=O anti NH₂ in PDC and syn-CO and syn-NH₂ in TDC. In TDC the CO groups are on the side of the sulfur heteroatom. The method of crystallization also seems to be important, as FDC-subl contains two symmetry independent molecules in the asymmetric unit which feature two C₁¹(4) and two C₁¹(8) chains, four different finite D₁¹(2) patterns and two R₂¹(10) rings, but surprisingly no R₂²(8) rings.

In summary, dicarboxamide structures with five- and six-membered heterocycles offer a multitude of hydrogen-bond patterns which depend on the role of the heteroatom, the position of the amide groups relative to the heteroatom and the method of crystallization. A description of the hydrogen-bond pattern is best given by its ring, chain or finite elements according to the Etter graph-set formalism.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/cryst14090811/s1>, Section S1: Chemicals used; Section S2: Preparation of the dicarboxamides; Section S3: NMR spectra of the dicarboxamides; Section S4: IR spectra of the dicarboxamides; Section S5: Mass spectra of the dicarboxamides; Section S6: PXRD spectra and Le Bail Fitting of the dicarboxamides; Section S7: 2D Hirshfeld plots of the dicarboxamides. Reference [54] is cited in the Supplementary Materials.

Author Contributions: Conceptualization, A.M. and C.J.; methodology, A.M. and I.B.; software, A.M.; validation, A.M., I.B., J.S. and P.S.; formal analysis, A.M., P.S., J.S., I.B. and C.J.; investigation, A.M., J.S., I.B. and P.S.; resources, C.J.; data curation, A.M., P.S., I.B. and J.S.; writing—original draft preparation, A.M.; writing—review and editing, C.J.; visualization, A.M. and C.J.; supervision, C.J. and I.B.; project administration, C.J.; funding acquisition, C.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under grant 440366605 (for the Rigaku diffractometer).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The CCDC numbers 2374614–2374617 for compounds PDC, TDC, FDC-solv and FDC-subl contain the supplementary crystallographic data reported in this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif (accessed on 25 August 2024).

Acknowledgments: The authors would like to thank Birgit Tommes for the IR measurements, István Boldog for his continuous help and the instructive crystallography course. István Boldog is only responsible for the project formulation, synthetic/crystallization supervision and crystallographic troubleshooting. We also thank the Center for Molecular and Structural Analytics at Heinrich Heine University (CeMSA@HHU) for recording the mass spectrometric and NMR-spectrometric data.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Sewald, N.; Jakubke, H.D. *Peptides: Chemistry and Biology*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
2. Kumari, S.; Carmona, A.V.; Tiwari, A.K.; Trippier, P.C. Amide bond bioisosteres: Strategies, synthesis, and successes. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 12290–12358. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Johansson, A.; Kollman, P.; Rothenberg, S.; McKelvey, J. Hydrogen bonding ability of the amide group. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3794–3800. [[CrossRef](#)]
4. Hutchins, K.M. Functional materials based on molecules with hydrogen-bonding ability: Applications to drug co-crystals and polymer complexes. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, 180564. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Shi, J.; Xiao, Z.; Kamaly, N.; Farokhzad, O.C. Self-assembled targeted nanoparticles: Evolution of technologies and bench to bedside translation. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1123–1134. [[CrossRef](#)]
6. Tibbitt, M.W.; Dahlman, J.E.; Langer, R. Emerging frontiers in drug delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 704–717. [[CrossRef](#)]
7. Wang, J.; Li, Y.; Nie, G. Multifunctional biomolecule nanostructures for cancer therapy. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 766–783. [[CrossRef](#)]
8. Panda, C.; Sarkar, A.; Gupta, S.S. Coordination chemistry of carboxamide 'N_x' ligands to metal ions for bio-inspired catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *417*, 213314. [[CrossRef](#)]
9. Kumar, V.; Kumar, P.; Gupta, R. Detection of Al³⁺ and Fe³⁺ ions by nitrobenzoxadiazole bearing pyridine-2, 6-dicarboxamide based chemosensors: Effect of solvents on detection. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 13285–13294. [[CrossRef](#)]
10. Rahimi, H.; Hosseinzadeh, R.; Tajbakhsh, M. A new and efficient pyridine-2,6-dicarboxamide-based fluorescent and colorimetric chemosensor for sensitive and selective recognition of Pb²⁺ and Cu²⁺. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *407*, 113049. [[CrossRef](#)]
11. Geng, W.-C.; Jiang, Z.-T.; Chen, S.-L.; Guo, D.-S. Supramolecular interaction in the action of drug delivery systems. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7811–7823. [[CrossRef](#)]
12. Bernhard, S.; Tibbitt, M.W. Supramolecular engineering of hydrogels for drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2021**, *171*, 240–256. [[CrossRef](#)]
13. Deng, C.-L.; Murkli, S.L.; Isaacs, L.D. Supramolecular hosts as in vivo sequestration agents for pharmaceuticals and toxins. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7516–7532. [[CrossRef](#)]
14. Yan, M.; Wu, S.; Wang, Y.; Liang, M.; Wang, M.; Hu, W.; Yu, G.; Mao, Z.; Huang, F.; Zhou, J. Recent progress of supramolecular chemotherapy based on host–guest interactions. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2304249. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Caro Garrido, C.; Vandooren, M.; Robeyns, K.; Debecker, D.P.; Luis, P.; Leyssens, T. Combining a Drug and a Nutraceutical: A New Cocrystal of Praziquantel and Curcumin. *Crystals* **2024**, *14*, 181. [[CrossRef](#)]
16. Lehn, J.-M. Perspectives in chemistry—Steps towards complex matter. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2836–2850. [[CrossRef](#)]

17. Pauling, L. The nature of the chemical bond. II. The one-electron bond and the three-electron bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225–3237. [CrossRef]
18. Desiraju, G.R. Supramolecular synthons in crystal engineering—A new organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311–2327. [CrossRef]
19. Steiner, T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76. [CrossRef]
20. Etter, M.C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126. [CrossRef]
21. Etter, M.C. Aggregate structures of carboxylic acids and amides. *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 312–319. [CrossRef]
22. Etter, M.C. Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601–4610. [CrossRef]
23. Boéré, R.T. Hydrogen Bonds Stabilize Chloroselenite Anions: Crystal Structure of a New Salt and Donor-Acceptor Bonding to SeO₂. *Molecules* **2023**, *28*, 7489. [CrossRef]
24. Ejarque, D.; Calvet, T.; Font-Bardia, M.; Pons, J. Cocrystals based on 4, 4'-bipyridine: Influence of crystal packing on melting point. *Crystals* **2021**, *11*, 191. [CrossRef]
25. Bojarska, J.; Łyczko, K.; Mieczkowski, A. Synthesis, Crystal Structure and Supramolecular Features of Novel 2, 4-Diaminopyrimidine Salts. *Crystals* **2024**, *14*, 133. [CrossRef]
26. Bojarska, J.; Łyczko, K.; Breza, M.; Mieczkowski, A. Recurrent Supramolecular Patterns in a Series of Salts of Heterocyclic Polyamines and Heterocyclic Dicarboxylic Acids: Synthesis, Single-Crystal X-ray Structure, Hirshfeld Surface Analysis, Energy Framework, and Quantum Chemical Calculations. *Crystals* **2024**, *14*, 733. [CrossRef]
27. Iwanek, E.M.; Gliński, M. Study of the Influence of the Change from Methyl to Isopropyl Substituents in 1-(2,4,6-trialkylphenyl) ethanol on the Point Group Symmetry of the O-D Hydrogen-Bonded Moiety. *Crystals* **2024**, *14*, 642. [CrossRef]
28. Baishya, T.; Dutta, K.K.; Frontera, A.; Gomila, R.M.; Barceló-Oliver, M.; Bhattacharyya, M.K. On the Importance of H-Bonding Interactions in the Enclathration of Boric Acids in Na (I) Polymers: Experimental and Theoretical Studies. *Crystals* **2023**, *13*, 895. [CrossRef]
29. Bernstein, J.; Davis, R.E.; Shimon, L.; Chang, N.-L. Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph-set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573. [CrossRef]
30. Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1999.
31. Leiserowitz, L.; Schmidt, G.M. Molecular packing modes. Part III. Primary amides. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2372–2382. [CrossRef]
32. Macrae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235. [CrossRef]
33. Usha, R.; Venkatesan, K. The structure of cyclopropane-1, 1-dicarboxamide. *Acta Crystallogr. B.* **1979**, *35*, 2730–2732. [CrossRef]
34. Baudron, S.A.; Avarvari, N.; Batail, P.; Coulon, C.; Clérac, R.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P. Singular Crystalline β'-Layered Topologies Directed by Ribbons of Self-Complementary Amide ··· Amide Ring Motifs in [EDT-TTF-(CONH₂)₂]₂X (X = HSO₄[−], ClO₄[−], ReO₄[−], AsF₆[−]): Coupled Activation of Ribbon Curvature, Electron Interactions, and Magnetic Susceptibility. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11583–11590. [CrossRef] [PubMed]
35. Marlin, D.S.; Olmstead, M.M.; Mascharak, P.K. Extended structures controlled by intramolecular and intermolecular hydrogen bonding: A case study with pyridine-2, 6-dicarboxamide, 1, 3-benzenedicarboxamide and N, N-dimethyl-2, 6-pyridinedicarboxamide. *J. Mol. Struct.* **2000**, *554*, 211–223. [CrossRef]
36. Cobbleddick, R.E.; Small, R.W. The crystal structure of terephthalamide. *Acta Crystallogr. B.* **1972**, *28*, 2893–2896. [CrossRef]
37. Meyer, H.; Tropsch, H. Zur Kenntnis der Polymerie bei Pyridincarbonsäurechloriden. *Monatshfte Für Chem.* **1914**, *35*, 783–784. [CrossRef]
38. Oussaid, B.; Fayet, J.-P.; Pelletier, G.; Garrigues, B. Etude De La Conformation D'oximes Thiopheniques. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 969–975. [CrossRef]
39. Klinkhardt, A. Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure. *J. Prakt. Chem.* **1882**, *25*, 41–59. [CrossRef]
40. Meyer, H.; McArdle, P.; Erxleben, A. Sublimation—a green route to new solid-state forms. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 5965–5975. [CrossRef]
41. Salzillo, T.; Della Valle, R.G.; Venuti, E.; Brillante, A.; Siegrist, T.; Masino, M.; Mezzadri, F.; Girlando, A. Two new polymorphs of the organic semiconductor 9,10-diphenylanthracene: Raman and X-ray analysis. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1831–1840. [CrossRef]
42. Smith, V.J.; Marais, C.G.; Suwińska, K.; Lipkowski, J.; Szumna, A.; Esterhuysen, C.; Barbour, L.J. Concomitant polymorphs of p-iso-propylcalix[4]arene. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5129–5133. [CrossRef]
43. CrysAlisPro. *Rigaku Oxford Diffraction*; Release 1.171.40.103a; Agilent Technologies Ltd.: Yarnton, UK, 2014; Available online: https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Rigaku+Oxford+Diffraction&author=CrysAlisPro&publication_year=2014 (accessed on 30 July 2024).
44. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. [CrossRef]
45. Sheldrick, G.M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8. [CrossRef] [PubMed]
46. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8. [CrossRef] [PubMed]
47. Brandenburg, K. *Diamond, Version 5.0.0*; Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact; K. Brandenburg & H. Putz Gbr: Bonn, Germany, 2023.

48. Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592. [[CrossRef](#)]
49. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16, Revision C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
50. Wu, Y.Y.; Meng, M.; Wang, G.Y.; Feng, P.; Liu, C.Y. Optically probing the localized to delocalized transition in Mo₂–Mo₂ mixed-valence systems. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3030–3033. [[CrossRef](#)]
51. Spackman, P.R.; Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Wolff, S.K.; Grimwood, D.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006–1011. [[CrossRef](#)]
52. McKinnon, J.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, 3814–3816. [[CrossRef](#)]
53. Spackman, M.A.; McKinnon, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378–392. [[CrossRef](#)]
54. Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supplementary Materials

Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups

Abdulrahman Mohabbat, Jasmin Salama, Philipp Seiffert, István Boldog and Christoph Janiak *

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, 40204 Düsseldorf, Germany; abdulrahman.mohabbat@uni-duesseldorf.de (A.M.); jasmin.salama@uni-duesseldorf.de (J.S.); philipp.seiffert@uni-duesseldorf.de (P.S.); boldogi@uni-duesseldorf.de (I.B.)

* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de

Content

S1 Chemicals used.....	S2
S2 Preparation of the dicarboxamides	S2
S3 NMR spectra of the dicarboxamides.....	S3
S4 IR spectra of the dicarboxamides	S6
S5 Mass spectra of the dicarboxamides	S7
S6 PXRD and Le Bail Fitting of the dicarboxamides.....	S9
S7 2D Hirshfeld plots of the dicarboxamides.....	S13
References	S20

S1 Chemicals used

Table S1. Overview of chemicals used.

Chemical	Purity [%]	Supplier
2,5-furandicarboxylic acid	97	Sigma-Aldrich
3,5-pyridinedicarboxylic acid	>98,0	TCL
2,5-thiophenedicarboxylic acid	99,23	BLD Pharmatech Ltd.
Ammonia solution 25%	25	Merck
Deionized ultrapure water	-	Milipore
Dimethyl sulfoxide-d6	99,9	Sigma-Aldrich
Ethanol	≥99,9	ChemSolute
Methanol	≥99,9	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide	99,5	Fisher Chemical
n-Hexane	97	VWR Chemicals
Thionyl chloride	99,7	Acros Organics

S2 Preparation of the dicarboxamides

For the synthesis of the dicarboxamides, 10 mmol of the corresponding dicarboxylic acid and 25 mL of thionyl chloride were placed in a 100 mL flask and connected to a reflux condenser. The specific amounts of each dicarboxylic acid used are listed in Table S2 . A few drops of DMF were added as a catalyst, and the mixture was heated to reflux at 90 °C overnight. The resulting solution was cooled to room temperature, and the excess thionyl chloride was removed. The remaining residue was washed three times with 15 mL of hexane and then dried under vacuum. This intermediate was then transferred to a 100 mL flask, and 5 mL of aqueous ammonia (25%) was added dropwise while stirring in an ice bath. The reaction mixture was stirred in the ice bath for one hour. After drying, the product was washed three times with 15 mL of water and ethanol, and then dried again to obtain the final product [1].

Table S2. Amount of dicarboxylic acids used for the synthesis and yield of obtained dicarboxamides.

Dicarboxylic acid	Amount [g]/[mmol]	Yield of dicarboxamides [%]
2,5-thiophenedicarboxylic acid	1.72 / 10	75
2,5-furandicarboxylic acid	1.56 / 10	62
3,5-pyridinedicarboxylic acid	1.67 / 10	60

S3 NMR spectra of the dicarboxamides

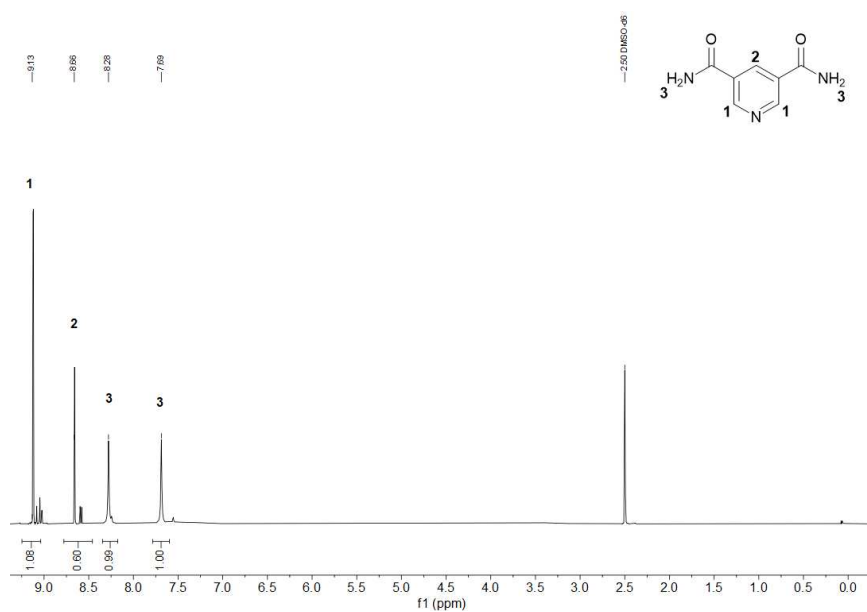


Figure S1. ¹H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

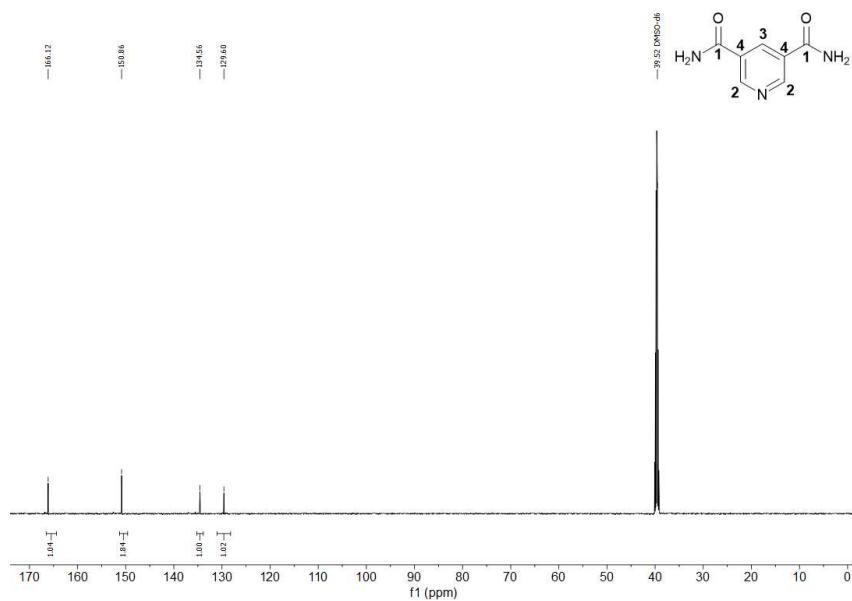


Figure S2. ¹³C-NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d₆) of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

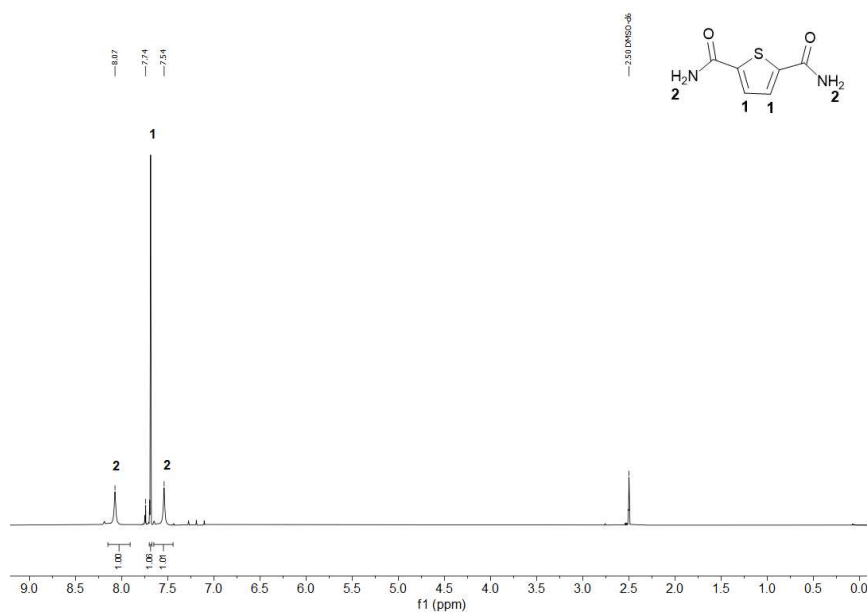


Figure S3. ¹H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

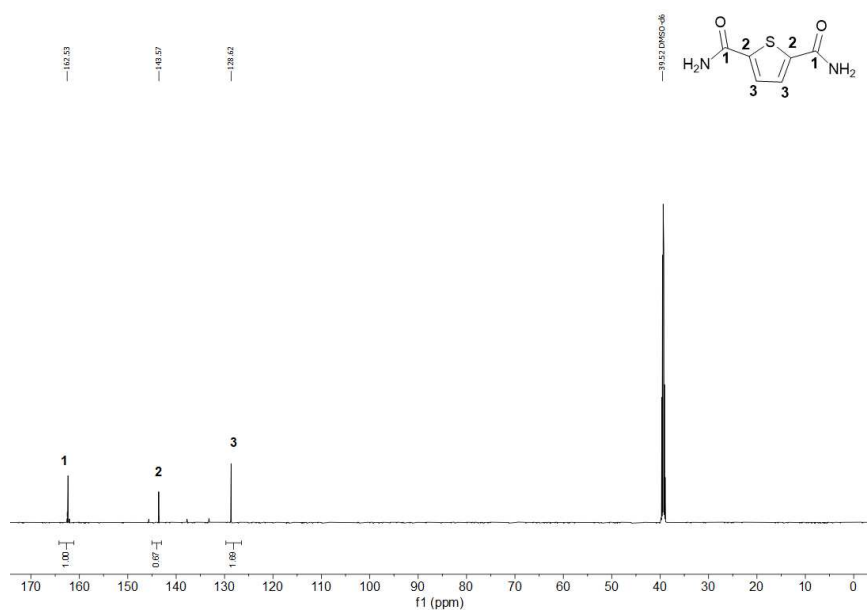


Figure S4. ¹³C-NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d₆) of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

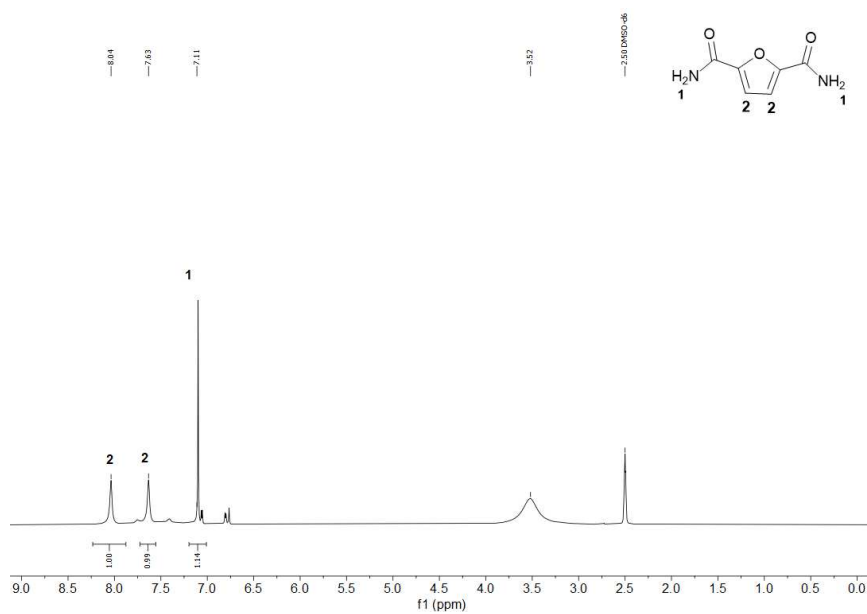


Figure S5. ¹H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of 2,5-furandicarboxamide, FDC.

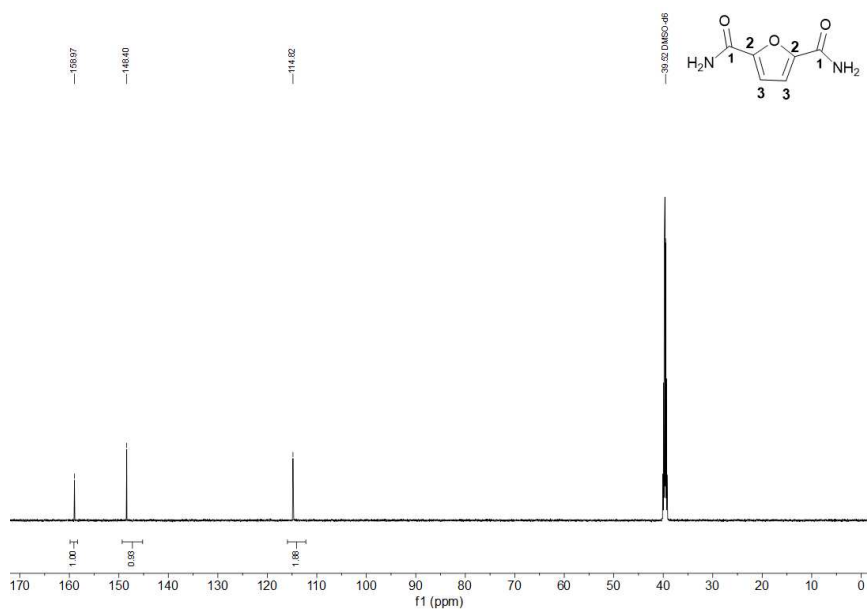


Figure S6. ¹³C-NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d₆) of 2,5-furandicarboxamide, FDC.

S4 IR spectra of the dicarboxamides

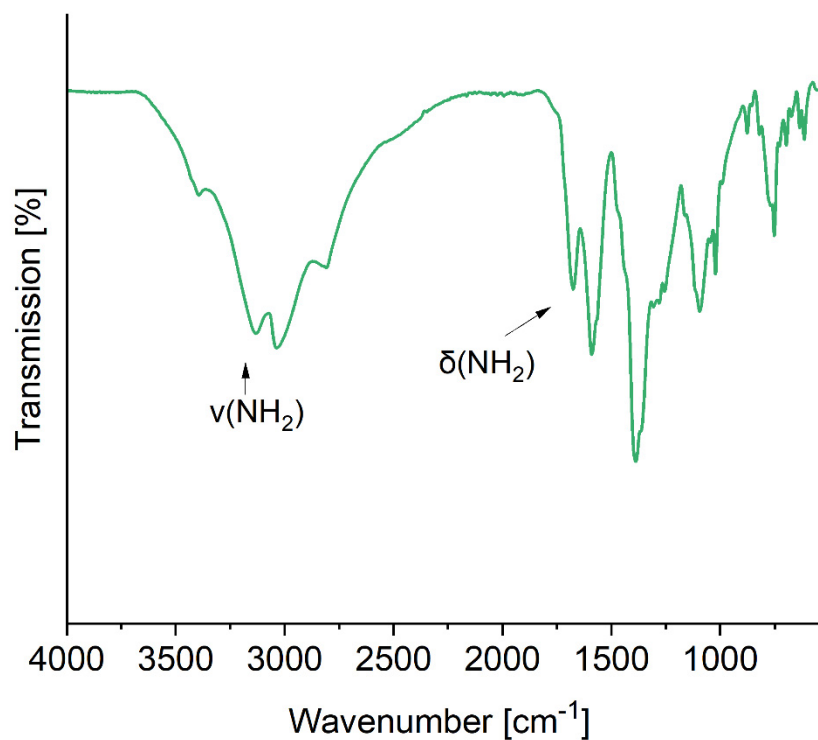


Figure S7. IR spectrum of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC (attenuated total reflection, ATR).

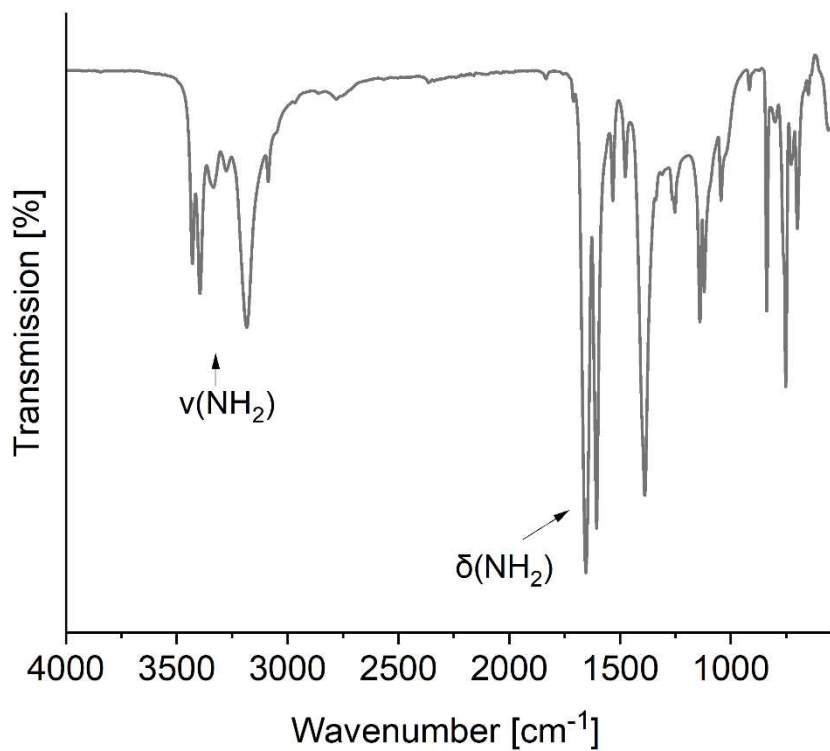


Figure S8. IR spectrum of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC (attenuated total reflection, ATR).

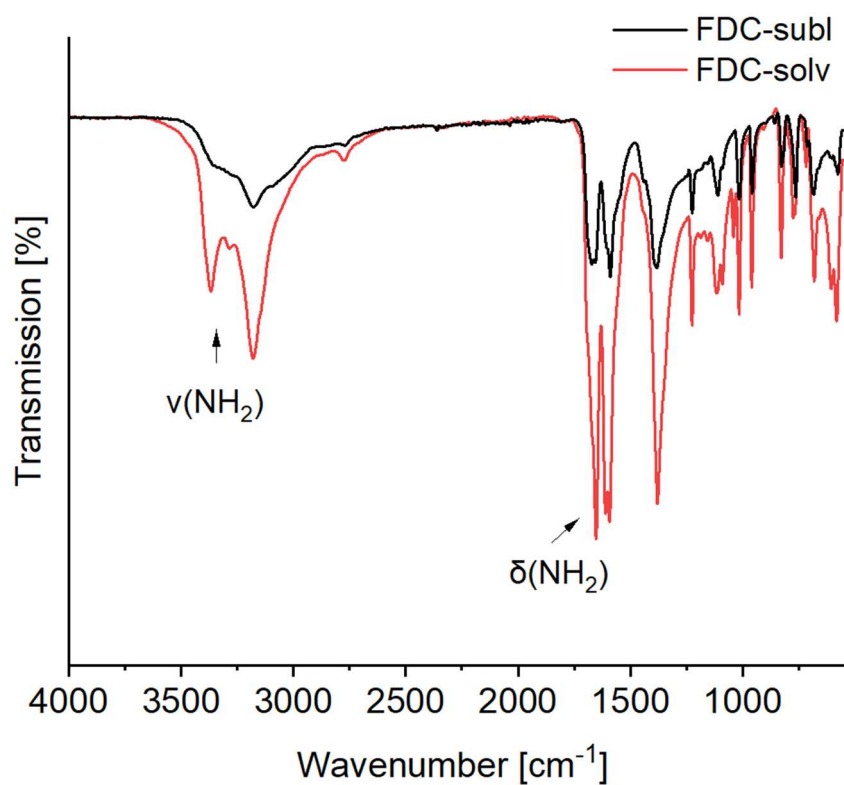


Figure S9. IR spectrum of 2,5-furandicarboxamide, FDC-subl and FDC-solv (attenuated total reflection, ATR).

S5 Mass spectra of the dicarboxamides

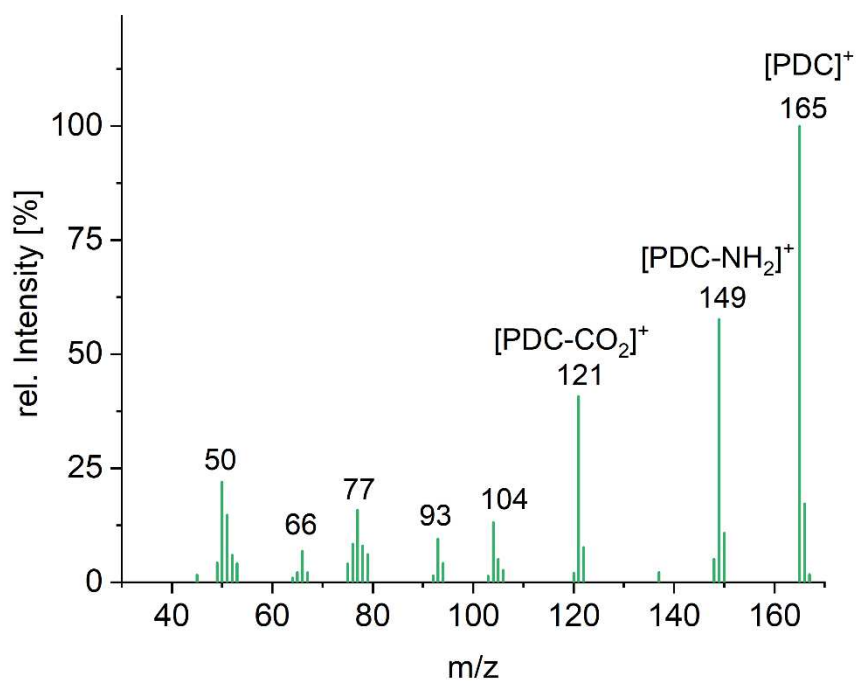


Figure S10. EI mass spectrum for 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

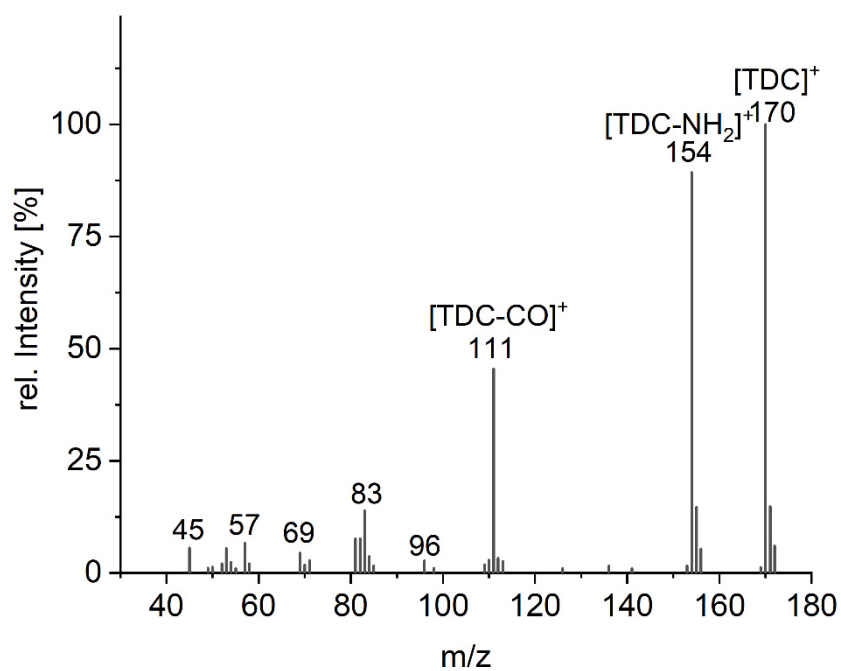


Figure S11. EI mass spectrum for 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

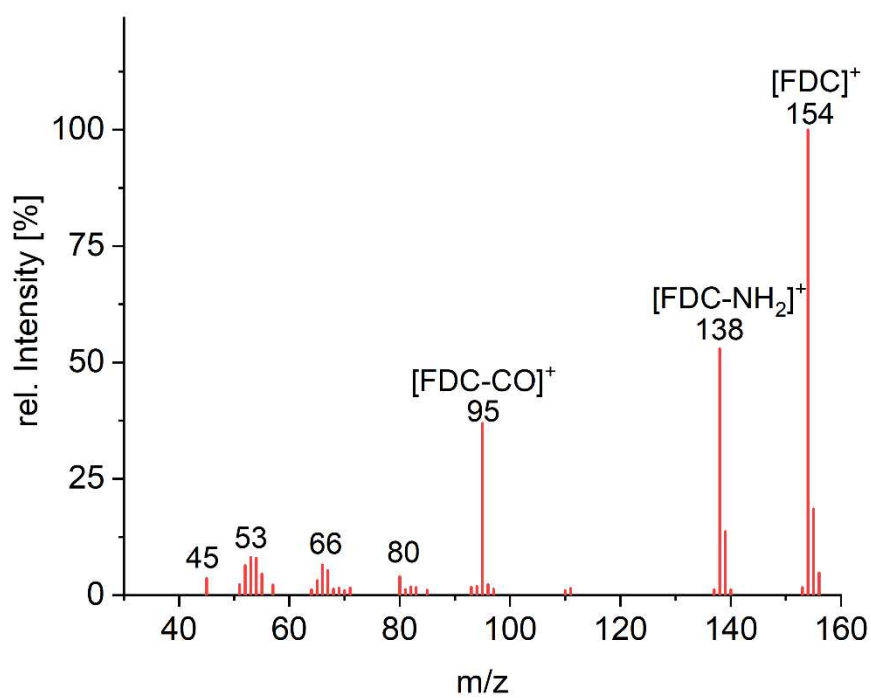


Figure S12. EI mass spectrum for 2,5-furandicarboxamide, FDC.

S6 PXRD spectra and Le Bail Fitting of the dicarboxamides

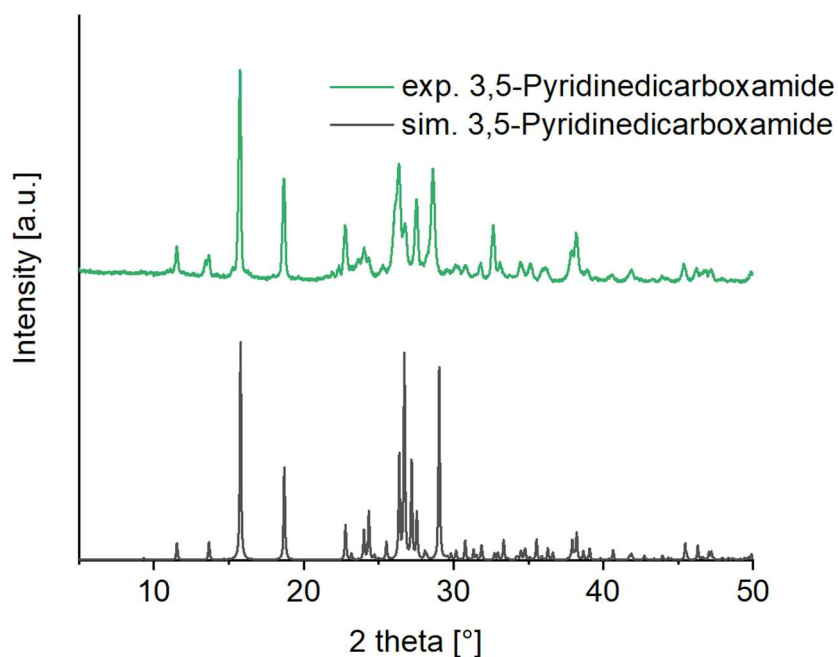


Figure S13. Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

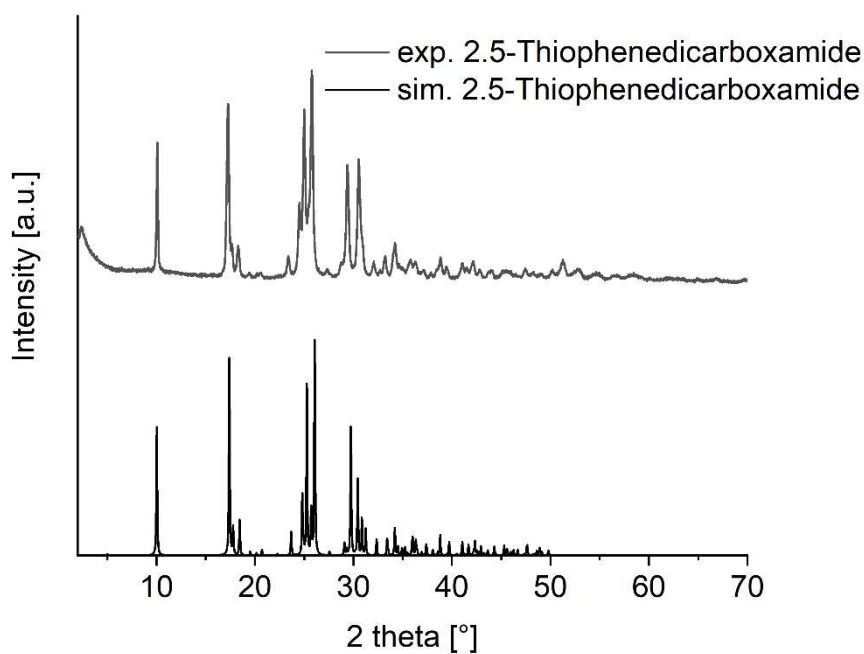


Figure S14. Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

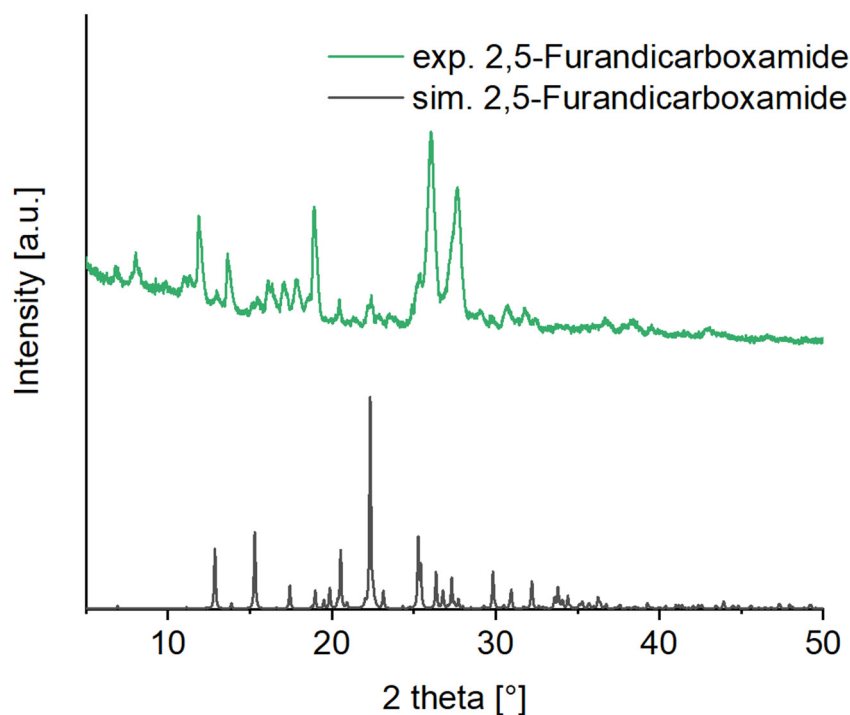


Figure S15. Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-subl structure.

To test the purity of the synthesized compounds, the PXRD data were fit using the Le Bail method (Jana 2006 software [2]). Unlike the Rietveld fit, the Le Bail fit, does not involve the information about the atom positions in the actual structure, but employs only cell level information (cell parameters, which are fittable, and the space group). A good Le Bail fit is a reliable indicator of purity. In the same time the Le Bail fit is, evidently, much less demanding regarding the data quality than the Rietveld fit, where the positions of the individual scatterers are taken into the account.

The PXRD data were collected by a Rigaku Miniflex PXRD diffractometer using Cu-K $\alpha_{1,2}$ radiation in a Bragg-Brentano geometry on a flat sample employing a low-background silicon sample-holder with an indent (for PDC and TDC) or a flat sample-holder (FDC, small amounts). The samples consisting of larger crystals were mildly ground (PDC and TDC), but no sieving or other further treatment was used.

The results show that the PDC is sufficiently pure, TDC contains some small amount of impurities (two small non-fitted peaks visible in the $2\theta = 22-25^\circ$ range), while the FDC contains the largest amount of impurities, but still not a critical amount (note the local deviations in the fit, including not very good peak shapes, which is, in part, due to low overall intensity of the measurement. Large scale sublimation yields a less pure product, so sublimation in a narrow tube was used, which allowed to reach higher purity. Worth noting, that the quality of the PXRD seemingly decreases with time, which is sign of slow hydration in air).

All in all, the compounds are sufficiently pure, at least for corroborating the viability of the synthetic method (with the exception of the relatively poor scalability of the FDC crystallization)

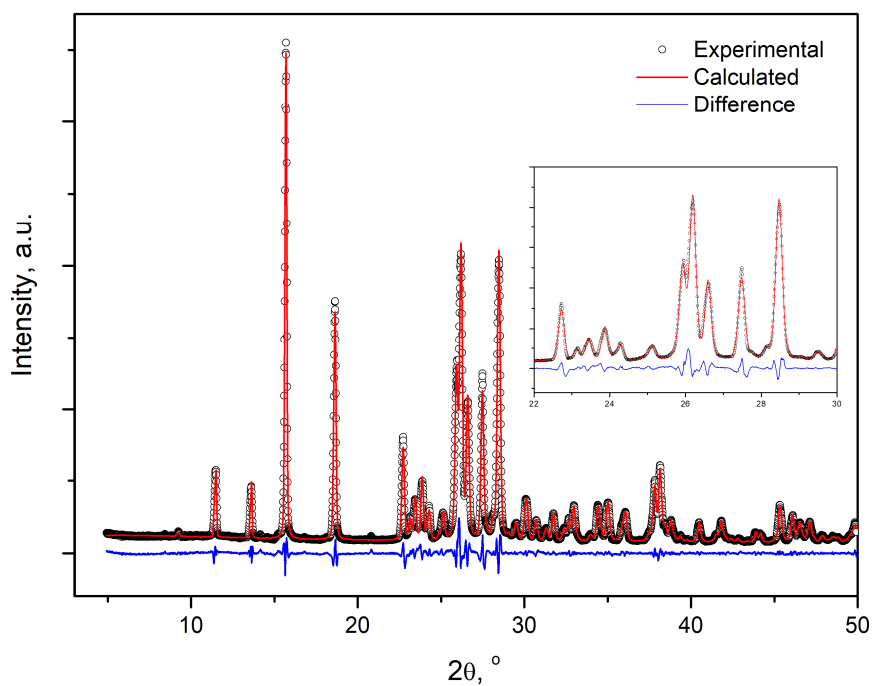


Figure S16 Le Bail fit of the PXRD data for PDC. The refined parameters for the room temperature measurement are $a = 3.8674(3)$, $b = 15.3658(12)$, $c = 12.1857(12)$, and $\beta = 96.023(4)$ in $P2_1/n$ (compare with the low temperature SCXRD with $a = 3.78190(10)$, $b = 15.3344(7)$, $c = 12.1314(5)$, and $\beta = 96.023(4)$).

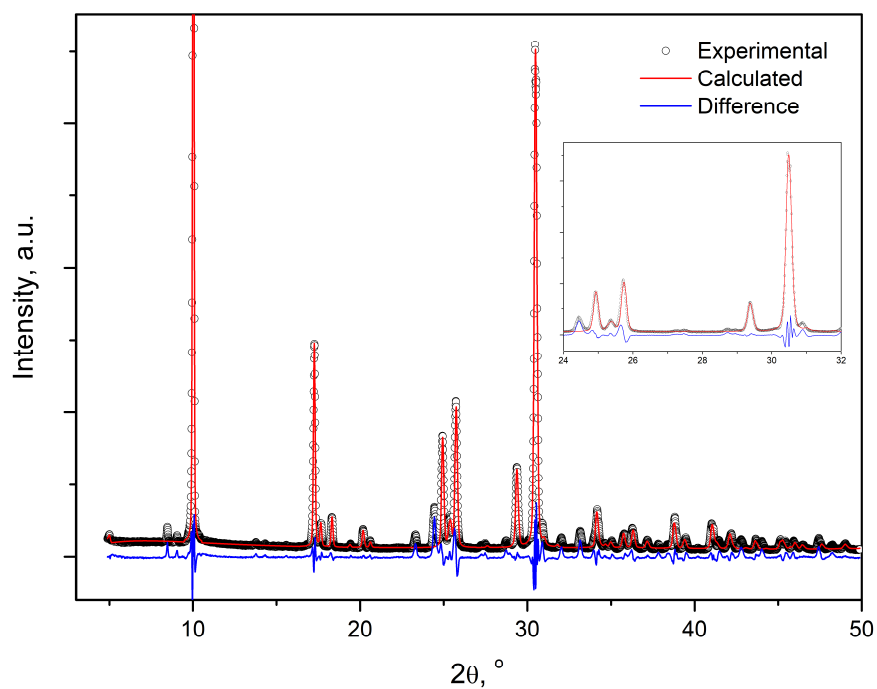


Figure S17 Le Bail fit of the PXRD data for TDC. The refined parameters for the room temperature measurement are $a = 18.015(9)$, $b = 3.8174(11)$, $c = 10.286(4)$, $\beta = 102.58(3)$ in $P2_1/c$ (compare with the low temperature SCXRD with $a = 18.0336(5)$, $b = 3.84290(10)$, $c = 10.2084(3)$, $\beta = 102.507(3)$).

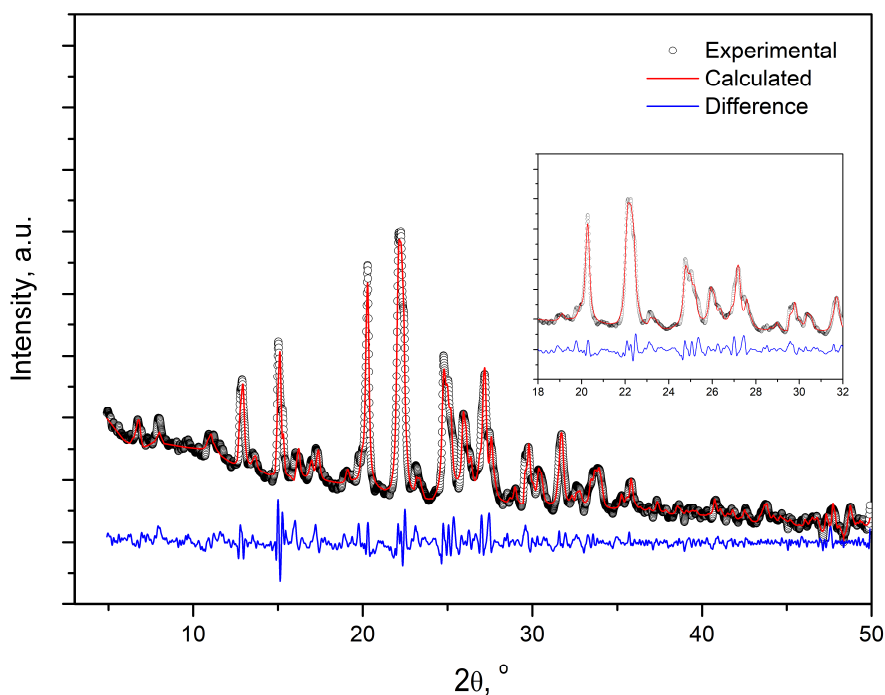


Figure S18 Le Bail fit of the PXRD data for FDC. The refined parameters for the room temperature measurement are $a = 13.3617(13)$, $b = 10.1446(12)$, $c = 10.5255(12)$, $\beta = 104.748(6)$ in $P2_1/c$ (compare with the low temperature SCXRD with $a = 13.3086(3)$, $b = 10.16340(10)$, $c = 10.5981(2)$, $\beta = 106.399(2)$).

S7 2D Hirshfeld plots of the dicarboxamides

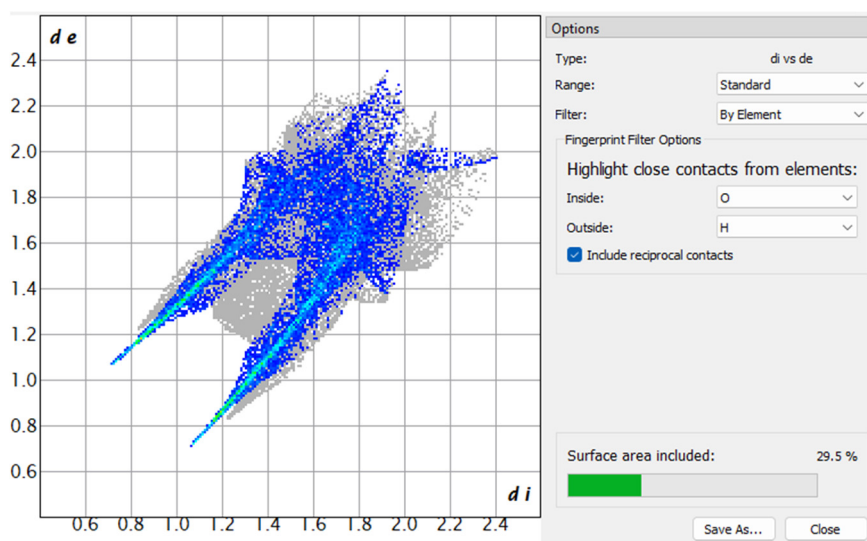


Figure S19. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

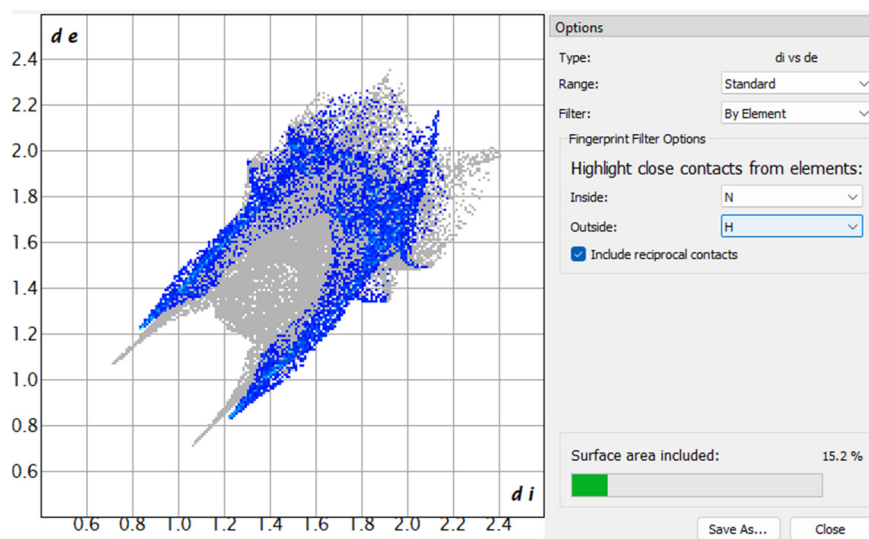


Figure S20. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

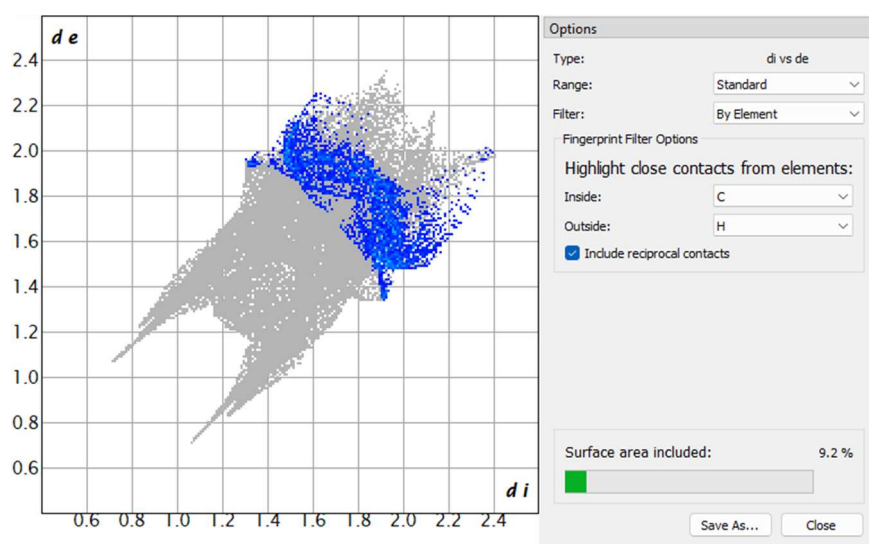


Figure S21. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

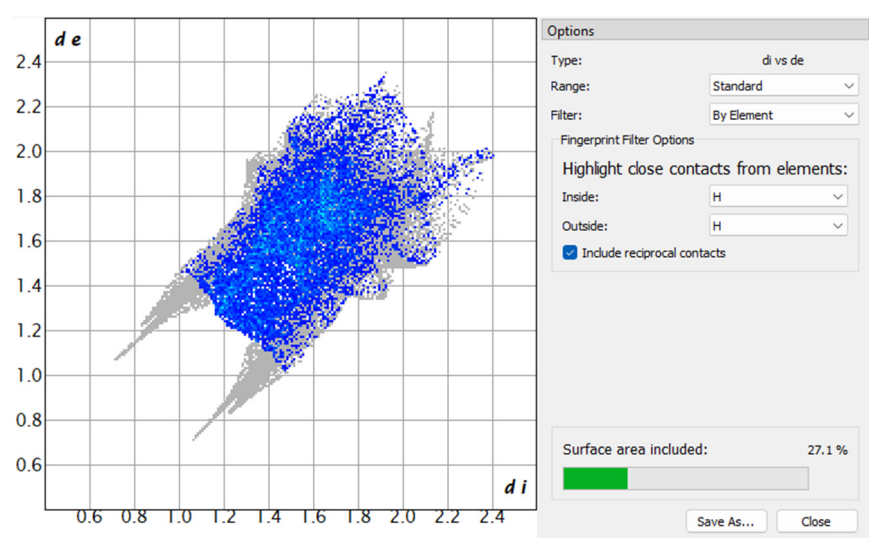


Figure S22. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

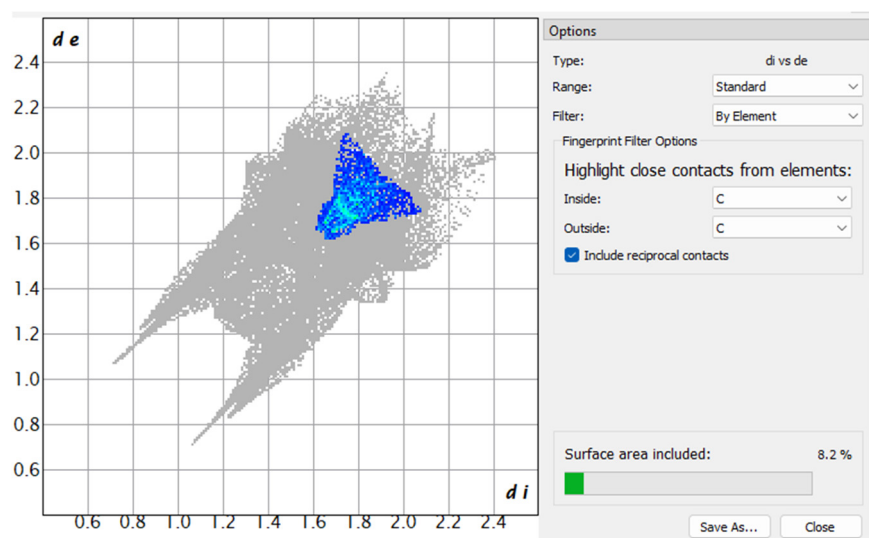


Figure S23. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 3,5-pyridinedicarboxamide, PDC.

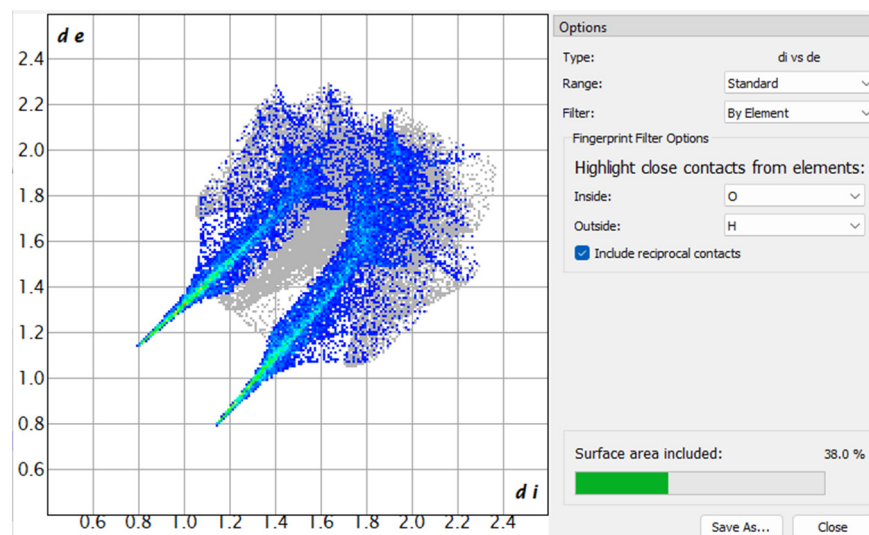


Figure S24. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

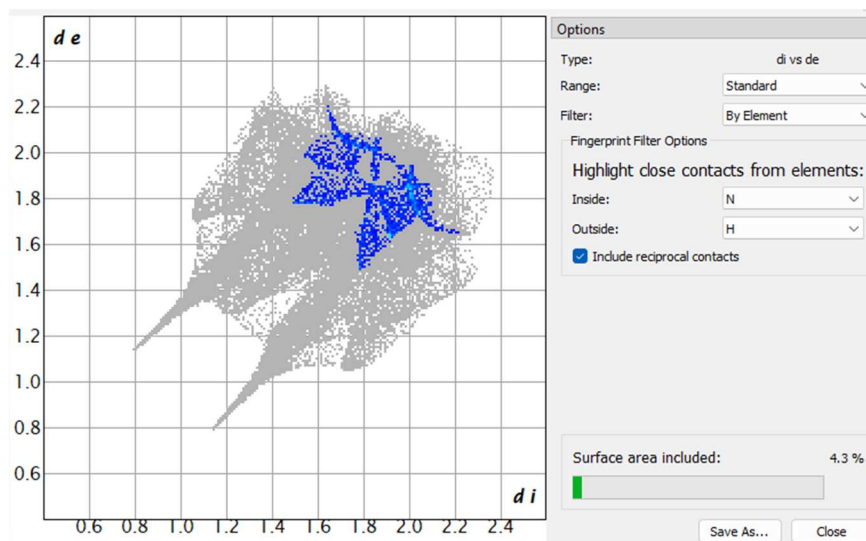


Figure S25. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

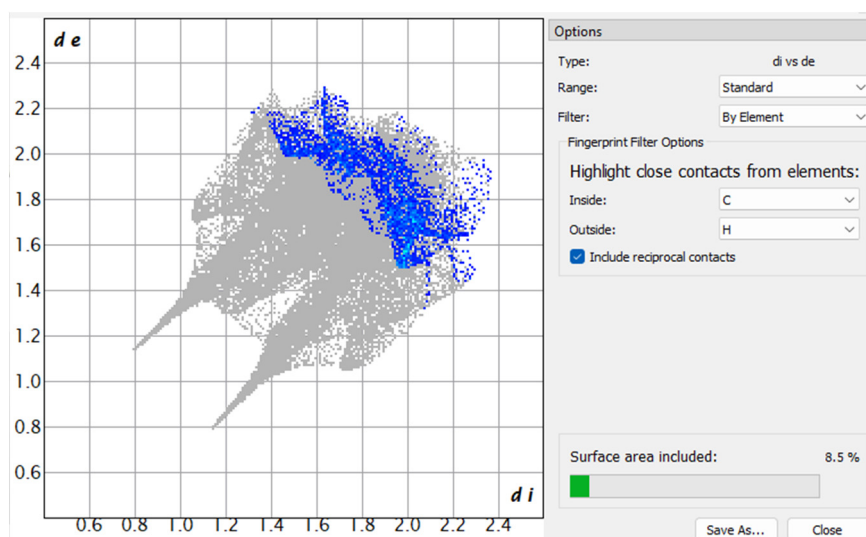


Figure S26. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

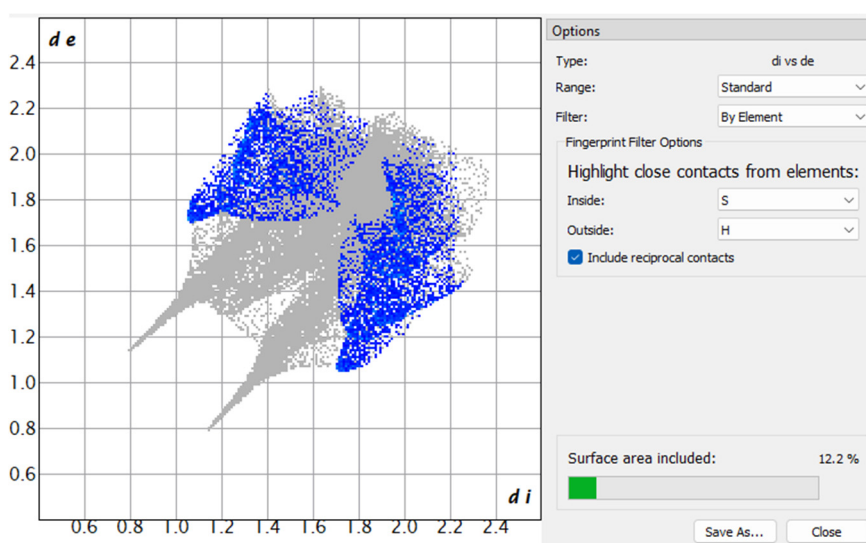


Figure S27. Contribution of S...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

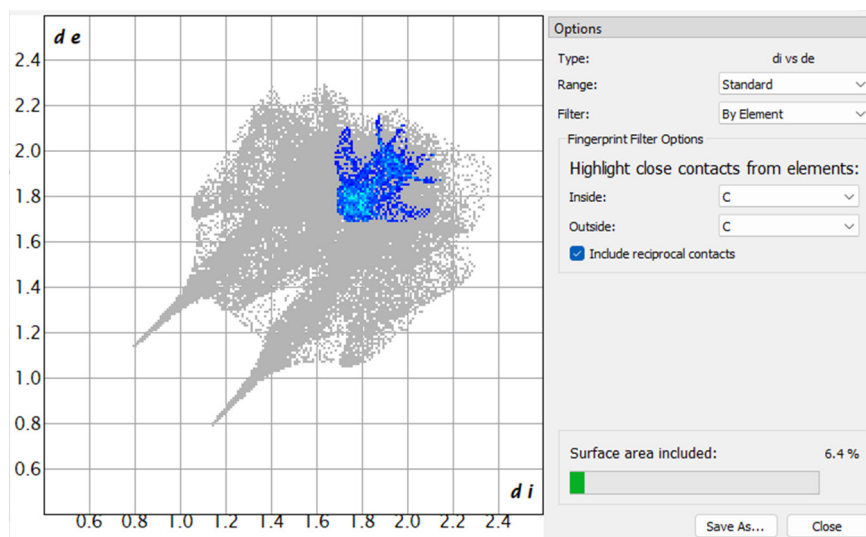


Figure S28. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

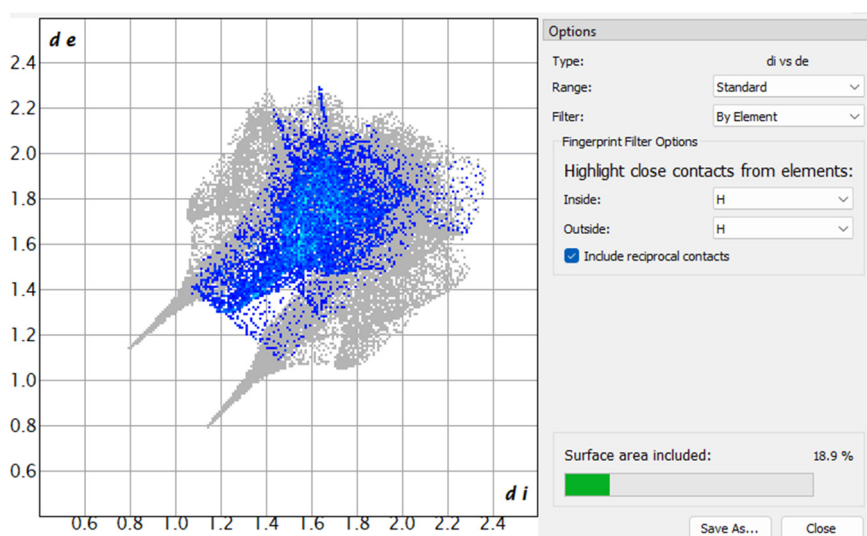


Figure S29. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-thiophenedicarboxamide, TDC.

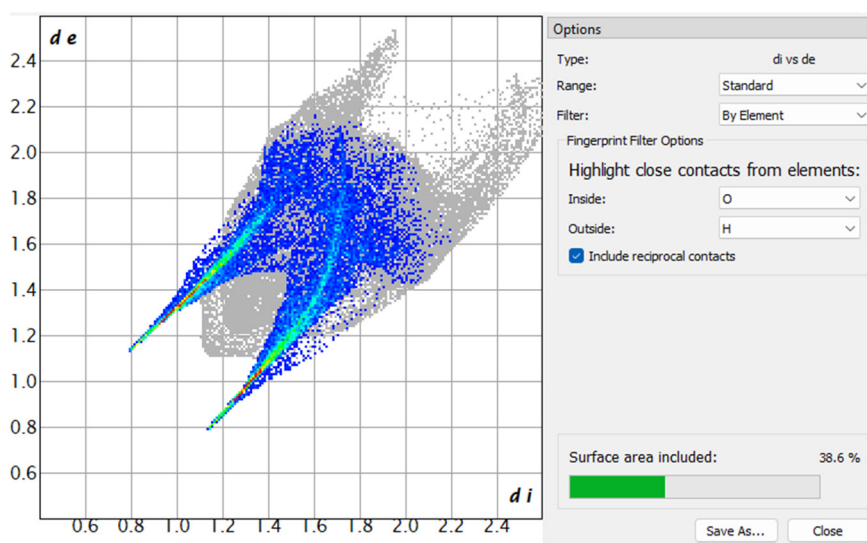


Figure S30. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-solv structure.

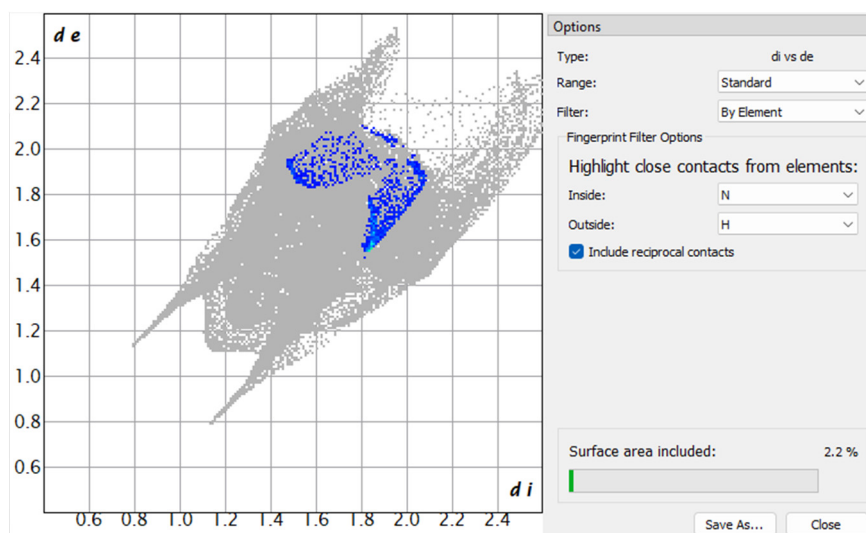


Figure S31. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-solv structure.

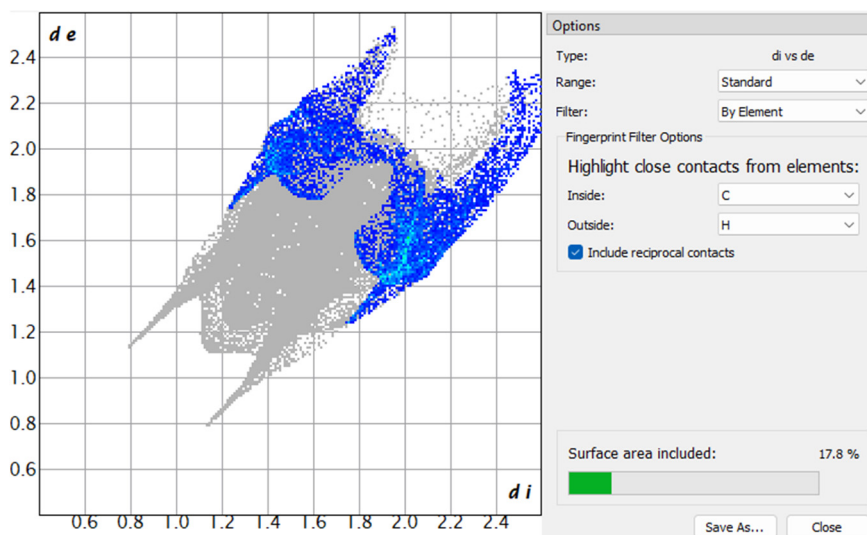


Figure S32. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-solv structure.

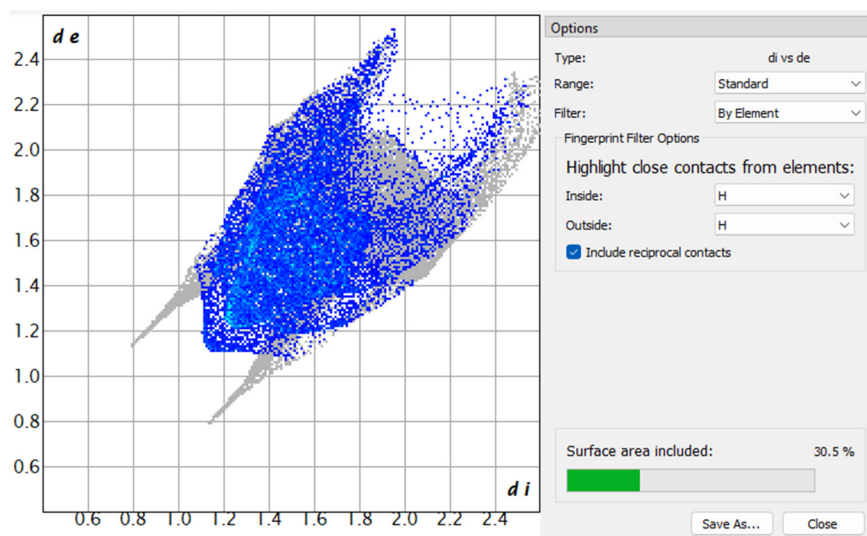


Figure S33. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-solv structure.

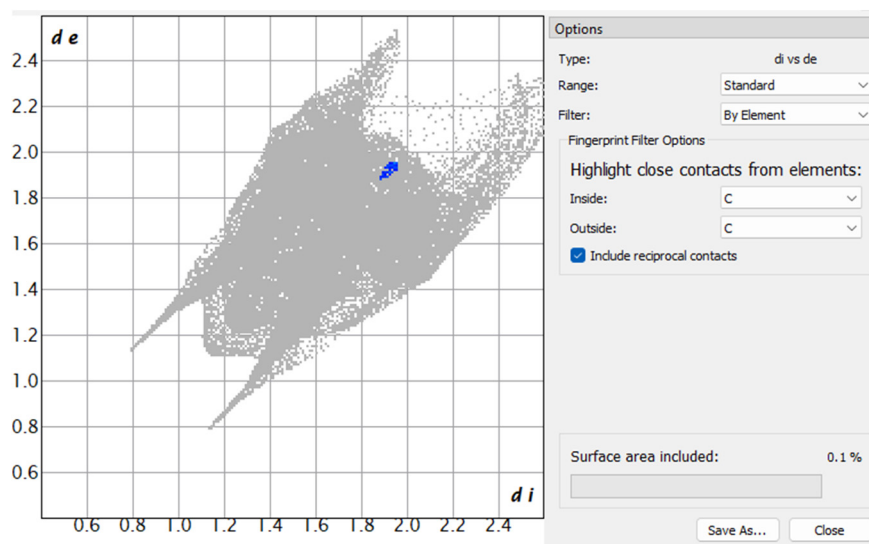


Figure S34. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-solv structure.

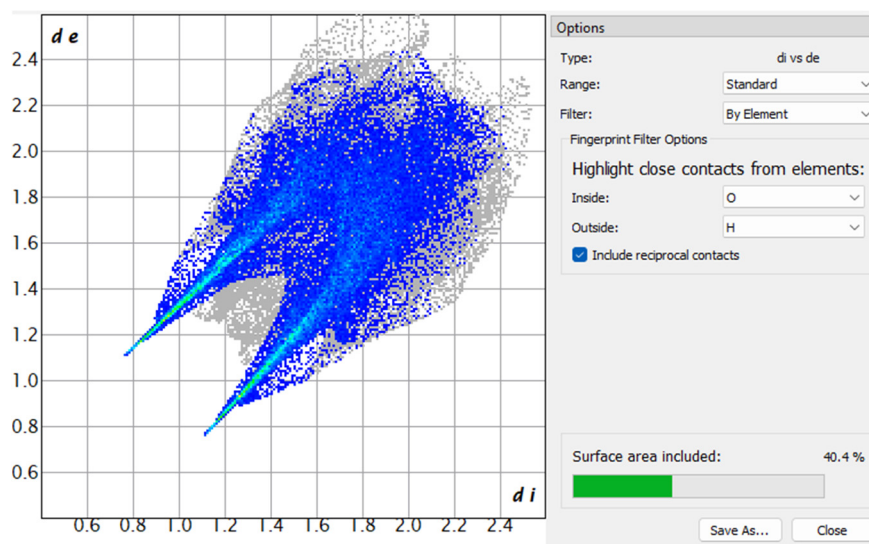


Figure S35. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-subl structure.

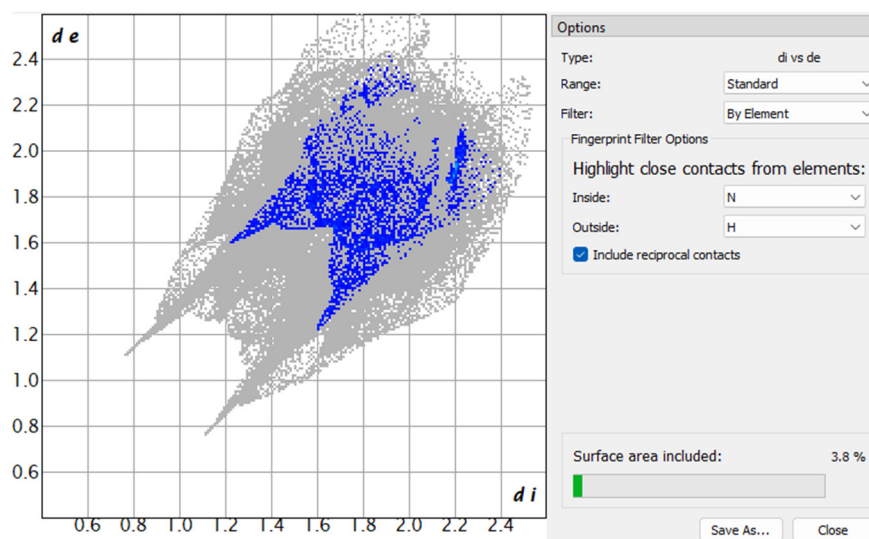


Figure S36. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-subl structure.

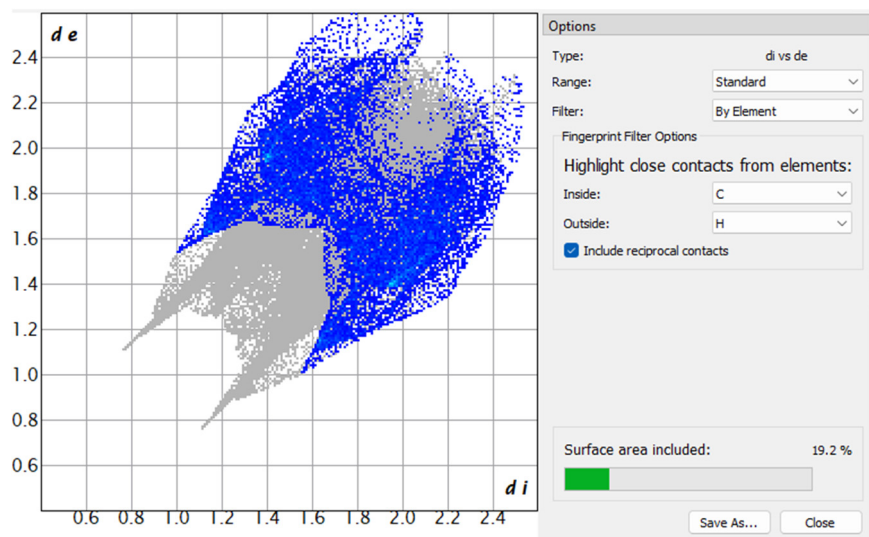


Figure S37. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-subl structure.

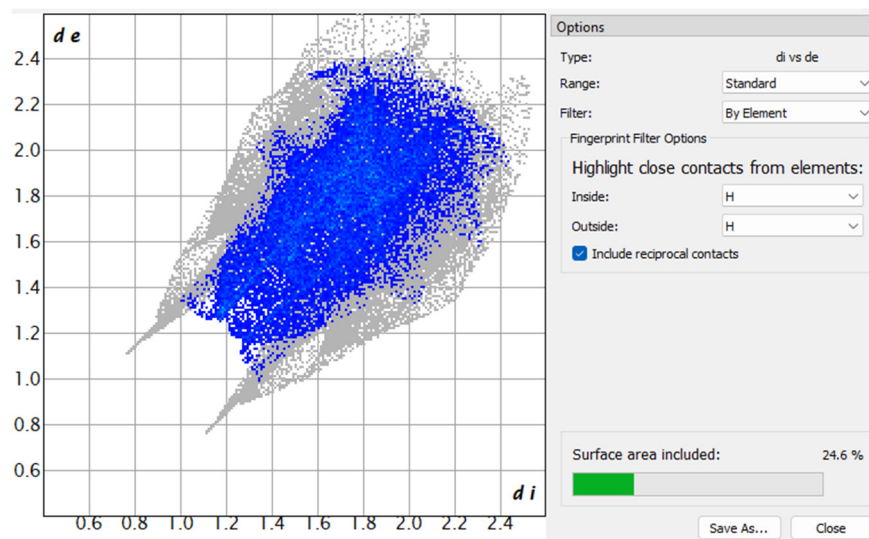


Figure S38. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-subl structure.

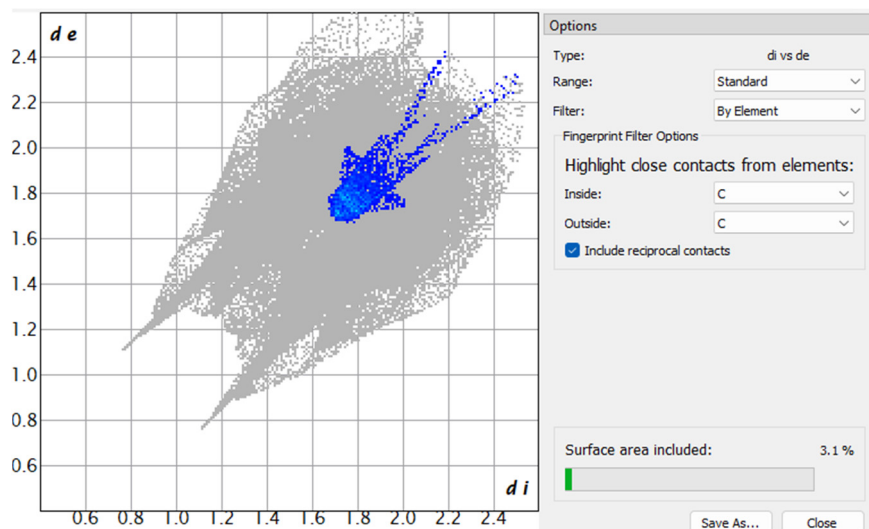


Figure S39. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,5-furandicarboxamide for the FDC-subl structure.

References

1. Wu, Y.Y.; Meng, M.; Wang, G.Y.; Feng, P.; Liu, C.Y. Optically probing the localized to delocalized transition in Mo₂–Mo₂ mixed-valence systems. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3030–3033. <https://doi.org/10.1039/C7CC00119C>
2. Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>

3.2 Hydrogen-Bonded Ladder Motifs in Naphthalene Dicarboxamides: Influence of Linear vs. Angular Amide Orientation

Abdulrahman Mohabbat, István Boldog, Takin Haj Hassani Sohi , Nils Reistel, Philipp Seiffert, Christoph Janiak, *Crystals* **2024**, 14, 811. DOI: 10.3390/cryst15050406

Lizenzierung: (CC BY 4.0)

Kurzfassung

Die Kristallstrukturen von Naphthalindicarboxamiden, im Einzelnen 1,4-Naphthalindicarboxamid (1,4-NDA), 2,6-Naphthalindicarboxamid (2,6-NDA) und 2,7-Naphthalindicarboxamid (2,7-NDA), werden erstmals vorgestellt, zusammen mit einer Analyse ihrer supramolekularen Organisation. Die Verbindungen, welche durch solvothermale Kristallisation aus Methanol in einkristalliner Form gewonnen wurden, sind an der Luft bis zu einer Temperatur von fast 350 °C stabil und haben Schmelzpunkte über 300 °C. In ihren dicht gepackten Strukturen ($\rho = 1,43\text{--}1,47\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) erzeugt die Kombination von $C_1^1(4)$ -Ketten und $R_2^2(8)$ -Ringen eindimensionale, durch Wasserstoffbrücken gebundene Leitern mit einem zusätzlichen $R_4^2(8)$ -Muster. Die Amidgruppen und die Naphthalinringe bilden dihedrale Winkel zwischen 22° und 40°. Benachbarte H-Brücken-Leitern verlaufen in 1,4-NDA und 2,6-NDA parallel und sind über die Naphthalindiyalkerne miteinander verbunden, sodass zweidimensionale (2D) H-Brücken-Schichten entstehen. Mit Ausnahme einer schwachen intra-sheet π – π -Stapelung in 1,4-NDA gibt es keine π – π -Stapelung und keine C–H... π -Wechselwirkungen. Die $R_2^2(8)$ fungieren als vierfach verbundene Knotenpunkte, was zur Bildung zweidimensionaler H-gebundener planarer Schichten mit **sql**-Topologie für die nahezu linearen Dicarboxamide 1,4-NDA und 2,6-NDA und **cds**-Topologie für das eckige 2,7-NDA führt. Die Hirshfeld-Oberflächenanalyse und NCI-Plots liefern zusätzliche Einblicke in die H-Brücken-Wechselwirkungen.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Planung und Konzeption des Forschungsvorhabens (Idee, Zielsetzung, wissenschaftliche Fragestellung)
- Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 1,4-NDA, 2,6-NDA und 2,7-NDA (mit Unterstützung von Herrn Nils Reistel)
- Entwicklung der Idee zur Kristallisation von 2,6-NDA sowie eigenständige Durchführung
- Umsetzung der Kristallisationen von 1,4-NDA und 2,7-NDA durch Herrn Reistel anhand meiner vorgegebenen Anleitung
- Eigenständige Durchführung der SCXRD-Messungen
- Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen in Zusammenarbeit mit Dr. Boldog
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Philipp Seiffert
- Erstellung der NCI-Plots durch Herrn Takin Haj Hassani Sohi
- Auswertung aller experimentellen Ergebnisse
- Interpretation aller experimentellen Ergebnisse in Zusammenarbeit mit Dr. Boldog
- Durchführung der FTIR-Messungen durch Frau Birgit Tommes
- Verfassen des Manuskripts inklusive Erstellung von Abbildungen, Tabellen und Diagrammen
- Überarbeitung des Manuskripts nach Kommentaren der Co-Autoren
- Gemeinsame Überarbeitung des Manuskriptes mit Prof. Dr. Christoph Janiak
- Einreichung der finalen Publikation im Journal *Crystals* (gemeinsam mit Prof. Dr. Christoph Janiak)

Article

Hydrogen-Bonded Ladder Motifs in Naphthalene Dicarboxamides: Influence of Linear vs. Angular Amide Orientation

Abdulrahman Mohabbat , István Boldog , Takin Haj Hassani Sohi , Nils Reistel, Philipp Seiffert and Christoph Janiak * 

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, 40204 Düsseldorf, Germany; abdulrahman.mohabbat@hhu.de (A.M.); boldogi@hhu.de (I.B.); t.sohi@hhu.de (T.H.H.S.); nirei109@uni-duesseldorf.de (N.R.); philipp.seiffert@hhu.de (P.S.)

* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de

Abstract: The crystal structures of naphthalene dicarboxamides, namely 1,4-naphthalene dicarboxamide (1,4-NDA), 2,6-naphthalene dicarboxamide (2,6-NDA), and 2,7-naphthalene dicarboxamide (2,7-NDA), are presented for the first time, along with an analysis of their supramolecular organization. The compounds, obtained in single-crystalline form via solvothermal crystallization from methanol, are stable in air to near 350 °C and have melting points above 300 °C. In their densely packed structures ($\rho = 1.43\text{--}1.47\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) the combination of C_1^1 (4) chains and $R_2^2(8)$ rings generates one-dimensional hydrogen-bonded ladders, with an additional $R_4^2(8)$ pattern. The amide groups and the naphthalene rings form dihedral angles between 22° and 40°. Neighboring H-bond ladders run parallel in 1,4-NDA and 2,6-NDA and are connected by means of the naphthalenediyl cores so that two-dimensional (2D) H-bonded sheets are obtained. Except for a weak intra-sheet $\pi\text{--}\pi$ stacking in 1,4-NDA, there are no $\pi\text{--}\pi$ stacking and $C\text{--}H\cdots\pi$ interactions. The $R_2^2(8)$ rings act as four-connected nodes, leading to the formation of two-dimensional H-bonded planar sheets with **sql** topology for the nearly linear dicarboxamides 1,4-NDA and 2,6-NDA and **cds** topology for the angular 2,7-NDA. Hirshfeld surface analysis and NCI plots provide additional insight into the H-bonding interactions.

Keywords: H-bonding; naphthalene dicarboxamides; amide; ladder



Academic Editor: Jesús Sanmartín-Matalobos

Received: 22 March 2025

Revised: 22 April 2025

Accepted: 23 April 2025

Published: 26 April 2025

Citation: Mohabbat, A.; Boldog, I.; Sohi, T.H.H.; Reistel, N.; Seiffert, P.; Janiak, C. Hydrogen-Bonded Ladder Motifs in Naphthalene Dicarboxamides: Influence of Linear vs. Angular Amide Orientation. *Crystals* **2025**, *15*, 406. <https://doi.org/10.3390/cryst15050406>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The important role of hydrogen bonding to sustain the functioning of complex biological systems first inspired the Fischer's lock-and-key model [1] and eventually, led to the establishment of supramolecular chemistry as a core field for the rational design of self-assembled materials [2,3]. Over the years, perspectives on self-assembly have evolved significantly. Initially, researchers assumed its principles could be universally applied across disciplines, from biology and engineering to materials science [4–6]. Now, however, machine learning could be effective in identifying patterns and correlations within complex datasets, making it a valuable tool for targeted structure prediction in self-assembly [7–10].

The amide group (RCO-NR'R'') is fundamental in the context of hydrogen-bonded solids due to its high frequency in biological systems, its synthetic affordability, and its proven practical utility in material science, with polyamide materials, e.g., Kevlar®, being one of the most recognizable examples [10–14]. Additionally, the hydrogen-bonding

properties of amides have found extensive application in pharmaceuticals, where they are used to enhance drug efficacy [15–21].

The self-assembly patterns of secondary, N-monosubstituted amides ($\text{RCO-NHR}'$), having one NH hydrogen bond donor and one CO hydrogen bond acceptor (1:1 ratio), are relatively predictable. These usually lead to the formation of $\text{R}_2^2(8)$ homodimeric rings (Figure 1), as described by Etter's notation, which is widely used in many publications [22–24]. In the Etter notation $\text{G}_d^a(n)$ the letter G describes the motif (R = ring, C = chain, D = dimer or other finite set, S = intramolecular interaction), the subscript d stands for the number of hydrogen-bond donors, the superscript a for represents the number of hydrogen-bond acceptors, and the number n in parentheses for equals the number of atoms involved in the motif. The hydrogen-bonded $\text{R}_2^2(8)$ bis-amide synthon, with *syn*-NH involved, is similar to the $\text{R}_2^2(8)$ ring for carboxylic acids. When the other packing constraints are not favorable, $\text{C}_1^1(4)$ chains with H-bonds from *anti*-NH to the O atoms are formed (Figure 1) [25–28]. The primary amides (RCO-NH_2) demonstrate a more complex and less predictable self-assembly due to two NH_2 hydrogen-bond donors over only one CO acceptor (2:1 ratio). This leads to a larger number of assembly variants, which can include branched hydrogen bonding or involvement of terminating hydrogen-bond acceptor molecules, typically solvents. Unlike cyclic dicarboxylic acids, which consistently form predictable hydrogen-bonded structures (e.g., $\text{R}_2^2(8)$), primary amides behave less predictably. Therefore, their use in rational design requires a precise understanding of the structural context [29].

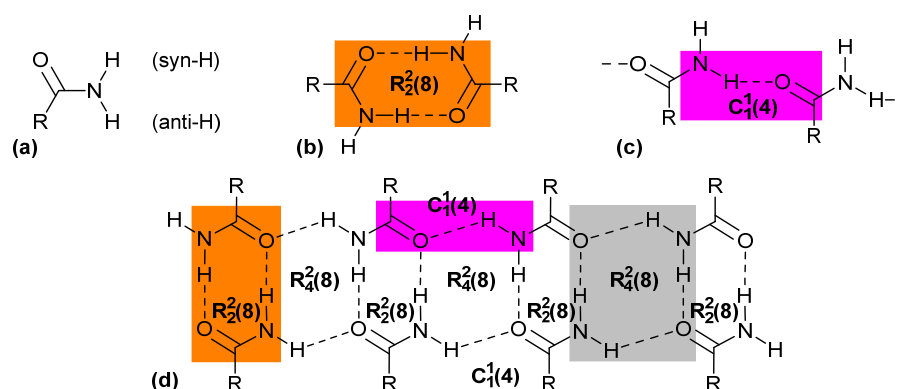


Figure 1. (a) *Syn-/anti*-designation of the amide H-atoms. The illustrations (b) to (d) highlight characteristic hydrogen-bond motifs formed between amide groups, labeled according to the Etter classification scheme for the motif of chains (C), rings (R), discrete finite patterns (D), or intramolecular interactions (S). Each pattern is described using the graph-set notation $\text{G}_d^a(n)$, where G indicates the motif, the superscript a denotes the number of H-bond acceptors, the subscript d represents the number of H-bond donors, and the number n in parentheses stands for the number of atoms involved in the motif. (b) $\text{R}_2^2(8)$ ring, (c) $\text{C}_1^1(4)$ chain motif, and (d) the combination of $\text{C}_1^1(4)$ and $\text{R}_2^2(8)$ in a ladder, which generates a new $\text{R}_4^2(8)$ pattern. The patterns are highlighted by the same colors which are later used in the figures to show the respective hydrogen bonds [25–28].

Successful supramolecular design using amide groups requires accounting for steric effects and secondary interactions that also influence the resulting network [30,31]. In this context, our previous study demonstrated how heteroatoms, such as nitrogen, sulfur, and oxygen, present in pyridine, thiophene, and furan rings, significantly affected the hydrogen-bonding motifs in dicarboxamides. The results indicated that both the position and basicity of the heteroatom are crucial in determining the hydrogen-bonded packing arrangement [32].

This study investigates the effect of the relative (linear vs. angular) orientation of two carboxamide groups with a naphthalene linker (Figure 2) on the hydrogen-bonding

motifs and crystal packing. The naphthalene core would have the additional possibility to engage in π - π stacking and C-H $\cdots\pi$ interactions, which are important interactions in the supramolecular chemistry of aromatic ring structures [33–40]. The π - π stacking interactions are typically in the energy range of 2 kJ mol^{−1}, whereas hydrogen bonds range from weak (4 kJ mol^{−1}) to strong (45 kJ mol^{−1}) [41]. Both influence molecular packing and conformational dynamics in various systems, from biological macromolecules, such as protein folding and nucleobase stacking [42–46], to applications in materials science and drug design [47–51]. Hydrogen-bonded organic frameworks can display functionality in the form of improved conductivity and magnetism, making such materials interesting in the context of organic electronics, molecular magnetism, and spintronics [52–58].

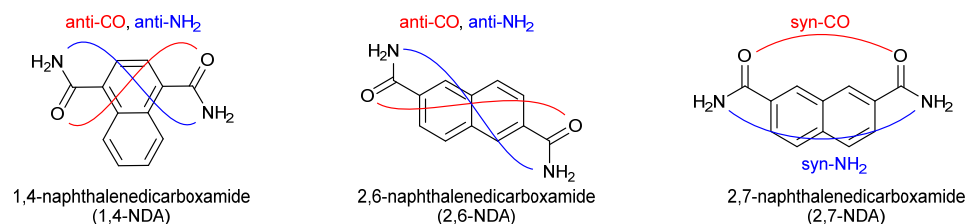


Figure 2. The dicarboxamides studied in this work: 1,4-naphthalene dicarboxamide (1,4-NDA), 2,6-naphthalene dicarboxamide (2,6-NDA), and 2,7-naphthalene dicarboxamide (2,7-NDA), as well as the *syn*/*anti* amide–CO (in red) and amide–NH₂ (in blue) orientations observed in the crystal structures (see below).

2. Materials and Methods

All chemicals were obtained from commercial suppliers and used as received, without additional purification steps (for details, see Supplementary Section S1). Deionized water was used in all cases where water is mentioned. Single-crystal X-ray diffraction measurements were performed on a Rigaku XtaLAB Synergy S system (Rigaku, Tokyo, Japan) utilizing a PhotonJet Cu K α radiation source ($\lambda = 1.54184$ Å) and a hybrid pixel array detector. Suitable crystals were selected under a Leica M80 polarized-light microscope (Leica, Wetzlar, Germany) and mounted on a cryo-loop in oil. Data processing, including cell refinement, reduction, and absorption correction were carried out using CrysAlisPro, while structure solution and refinement were performed in Olex2 with SHELXT and SHELXL, respectively [59–61]. The molecular graphics were created using Diamond 5 software [62]. The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded on a Rigaku Mini-Flex600 diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) (600 W, 40 kV, 15 mA) at room temperature using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54184$ Å). The PXRD patterns were normalized based on the intensity of the highest peak. The simulation of the PXRD data, as well as the graph set analysis, were performed using MERCURY 2020.3.0 software based on the single-crystal XRD data [63]. The Hirshfeld surface analysis was carried out using CrystalExplorer 21.5 software [64], while the Atoms in Molecules (AIM) and scatterplot analyses were performed using MultiWFN 3.8 with .wfn files generated from crystal structure data via DFT (B3LYP/6-31G**) in Gaussian16 [65] (note the precision limitations due to reasonable, but somewhat limited, accounting of electron correlation, important for weaker interactions, by the LYP correlation functional). AIM analysis was performed on molecular coordinates obtained from single-crystal structures, with interaction energies computed individually for each distinct hydrogen bond between crystallographically independent molecules. The NCI figures and scatterplots were prepared in VMD 1.9.4 and gnuplot 5.4, respectively. Gnuplot is a graph visualization program for plotting scientific data and mathematical functions [66,67].

Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra were recorded in the range of 500 and 4000 cm^{−1} using a Bruker TENSOR 37 spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) in ATR

mode (Platinum ATR-QL, Diamond). Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were acquired on a Bruker Avance III—300 spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA), with the operating frequency of 300 MHz for ^1H -NMR and 150 MHz for ^{13}C -NMR. Electron impact (EI) mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan Trace DSQ spectrometer (Thermo Fisher Scientific).

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed under air using a Netzsch TG209 F3 Tarsus (Netzsch, Selb, Germany), with a heating rate of 10 K min^{-1} up to $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Melting points were determined using a Büchi Melting Point B-540 apparatus in an open capillary (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland).

2.1. Synthesis of Dicarboxamides

The synthesis was performed in analogy with a procedure reported in the literature [68]. A total of 2.16 g (10.00 mmol) of the respective naphthalenedicarboxylic acid was dissolved in 25 mL (345 mmol) of thionyl chloride and subjected to reflux at $90\text{ }^\circ\text{C}$ for a duration of 12 h in the presence of a catalytic amount (1 mmol) of dimethylformamide (DMF). After this time, the excess thionyl chloride was distilled off, and the resulting residue washed with hexane ($3 \times 15\text{ mL}$), followed by drying under vacuum ($\sim 10^{-2}$ Torr, room temperature). Subsequently, 5 mL of a 25% aqueous ammonia solution was added dropwise under stirring in an ice bath. The reaction mixture was maintained under stirring in an ice bath for one hour, after which the solvents were removed under reduced pressure. The obtained solid was thoroughly washed with water and ethanol ($3 \times 15\text{ mL}$) before being dried under vacuum.

1,4-naphthalenedicarboxamide (1,4-NDA), 1.88 g yield (88%): ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) = 8.30 (dd, $J_1 = 6\text{ Hz}$ and $J_2 = 3\text{ Hz}$), 7.69 (s, 2H), 7.61 (dd, $J = 9$ and 6 Hz , 2H), 7.62 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz), δ (ppm) = 170.2, 136.3, 129.8, 126.7, 123.9. EI-MS: $m/z = 214\text{ [M]}^+$.

2,6-naphthalenedicarboxamide (2,6-NDA) 1.92 g yield (90%): ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ (ppm) = 8.51 (d, $J = 3\text{ Hz}$, 2H), 8.81 (s, 2H), 8.04 (s, 2H) 8.02 (dd, $J = 18$ and 9 Hz , 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz), δ (ppm) = 168.1, 133.4, 133.3, 129.2, 127.8, 125.3. EI-MS: $m/z = 214\text{ [M]}^+$.

2,7-naphthalenedicarboxamide (2,7-NDA) 1.96 g yield (91%): ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ (ppm) = 8.53 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.06 (s, 2H), 7.53 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz), δ (ppm) = 167.7, 135.3, 132.3, 131.4, 128.8, 127.7, 125.9. EI-MS: $m/z = 214\text{ [M]}^+$.

2.2. Crystallization of Dicarboxamides

The crystals, suitable for SCXRD studies, were grown by slow cooling of a methanolic solution. A clear solution, nearly saturated at $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, in a sealed culture tube was cooled to room temperature at a rate of $0.8\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ to yield colorless single crystals.

3. Results and Discussion

The 1,4-naphthalenedicarboxamide (1,4-NDA), 2,6-naphthalenedicarboxamide (2,6-NDA), and 2,7-naphthalenedicarboxamide (2,7-NDA) dicarboxamides were synthesized from the corresponding dicarboxylic acids via conversion to acyl chloride by thionyl chloride, followed by reaction with aqueous ammonia under Shotten–Baumann reaction conditions (Section 2.1). The crystallization was performed solvothermally from methanol (Section 2.2). The latter was chosen due to its sufficient solubilizing capability at elevated temperatures, combined with the moderate-to-low probability of its non-desirable incorporation to the structure as a solvent of crystallization. The experimental powder X-ray diffraction patterns of the bulk crystallized amides matched well with the simulated pat-

terns derived from the crystal structures, confirming their phase purity (see Supplementary Materials, Section S5).

3.1. Crystal Structures of the Dicarboxamides 1,4-NDA, 2,6-NDA, and 2,7-NDA

The molecular structures within the asymmetric unit are illustrated in Figure 3 and Table 1 summarizes the crystallographic data for the dicarboxamide structures. Compounds 1,4-NDA and 2,6-NDA crystallize in the triclinic system and 2,7-NDA in the monoclinic system. While both 1,4-NDA and 2,6-NDA are assigned to the space group $P\bar{1}$, their asymmetric units feature different content. The asymmetric unit of 1,4-NDA contains a single molecule ($Z = 2$, $Z' = 1$), while that of 2,6-NDA consists of half a molecule in the asymmetric unit ($Z = 4$, $Z' = 0.5$). In contrast, 2,7-NDA crystallizes in the $C2/c$ space group, with a quarter of the molecule representing the asymmetric unit. Notably, only the basic hydrogen-bond motifs forming the shortest rings and chains are depicted in the graph-set analysis shown in Figure 1d, as determined using the Mercury software [63].

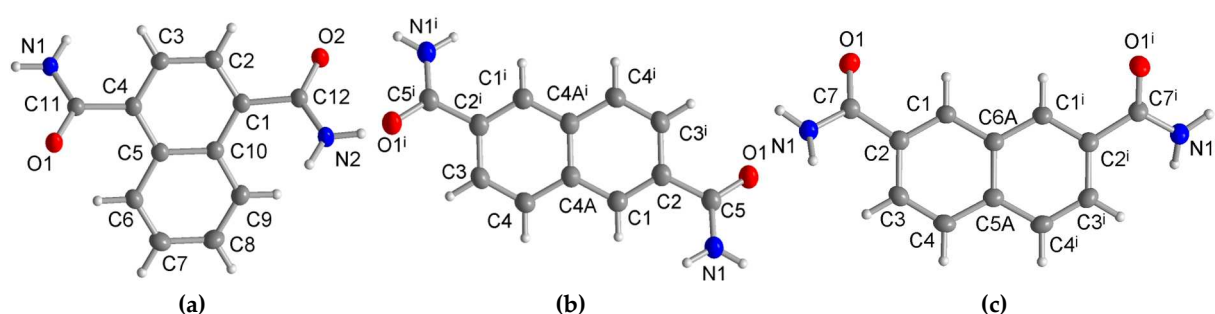


Figure 3. Expanded asymmetric units for (a) 1,4-NDA; (b) 2,6 NDA, symmetry code: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (c) 2,7-NDA, symmetry code: (i) $1 - x, y, 3/2 - z$.

Table 1. Crystal data for 1,4-NDA, 2,6-NDA, and 2,7-NDA.

	1,4-NDA	2,6-NDA	2,7-NDA
empirical formula	$C_{12}H_{10}N_2O_2$	$C_{12}H_{10}N_2O_2$	$C_{12}H_{10}N_2O_2$
mol wt ($g\ mol^{-1}$)	214.22	214.22	214.22
temperature (K)	150	150	150
crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$
a (Å)	5.0306 (1)	5.0058 (3)	6.9974 (2)
b (Å)	9.9799 (3)	7.2347 (7)	7.2089 (2)
c (Å)	10.0706 (3)	7.4349 (7)	19.4417 (5)
α (deg)	98.620 (2)	68.216 (9)	90.00
β (deg)	92.433 (2)	82.306 (7)	98.110 (2)
γ (deg)	96.459 (2)	80.076 (7)	90.00
Volume, V (Å ³)	495.80 (2)	245.57 (4)	970.90 (5)
Z, Z'	$Z = 2, Z' = 1$	$Z = 1, Z' = 0.5$	$Z = 4, Z' = 0.5$
D_{calc} (g/cm^3)	1.435	1.449	1.466
μ (mm^{-1})	0.823	0.830	0.840
F(000)	224	112	448

Table 1. Cont.

	1,4-NDA	2,6-NDA	2,7-NDA
crystal size [mm ³]	0.65 × 0.05 × 0.02	0.13 × 0.07 × 0.04	0.13 × 0.07 × 0.05
wavelength (Å)	1.54184	1.54184	1.54184
No. of unique reflections	2112	938	1042
No. of total reflections	19,080	2180	5554
No. of parameters	161	73	82
R _{int}	0.0509	0.0304	0.0245
R ₁ [F ² > 2σ(F ²)] ^(a)	0.0486	0.0539	0.0358
wR ₁ [F ² > 2σ(F ²)] ^(a)	0.1438	0.1547	0.1006
R ₂ , wR ₂ (F ²) [all data] ^(a)	0.0535, 0.1492	0.0609, 0.1604	0.0414, 0.1059
S [all data] ^(a)	1.045	1.134	1.095
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e·Å ^{−3}) ^(b)	0.320, −0.215	0.279, −0.207	0.158, −0.193
CCDC no.	2431507	2431506	2431508

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

In 1,4-NDA the C_{naph}–C_{amide} bond vectors are close to parallel to each other (acute angle of 10.6°), the dihedral angle between the amide planes, where each plane is defined by the three N–C–O atoms, is 14.2°, not far from coplanarity. In 2,6 NDA the C_{naph}–C_{amide} bond vectors are exactly parallel, and the amide planes exactly coplanar by the centrosymmetry of the molecule. In 2,7 NDA, the C_{naph}–C_{amide} bond vectors form an angle of 64.8°, and the amide N–C–O planes form a dihedral angle of 43.6°.

3.1.1. Hydrogen Bonding in 1,4-NDA

The basic H-bonded self-assembly of the structure of 1,4-NDA is a combination of C₁¹(4) chains and R₂²(8) rings, generating a one-dimensional (1D), nearly straight ladder parallel to the *a* axis with its additional R₄²(8) pattern (Figure 4, cf. Figure 1, Table 2). This 1D H-bond ladder is common for all structures reported here. Neighboring ladders run parallel and are connected by means of the naphthalene-1,4-diyl molecular cores along the *b* axis, so that two-dimensional H bonded sheets in the *ab* plane are obtained (Figure 4). If the H-bonded bis-amide R₂²(8) rings are viewed as four-connected nodes—with two opposite edges defined by the naphthalene connectors and the other two by the side-connections via the R₄²(8) ring to the neighboring R₂²(8) rings—then the topology of the sheets corresponds to a square planar net, **sql** (see Section 3.1.4).

Table 2. The parameters of the H-bonded interactions in the crystal structure of 1,4-NDA.

D—H...A(a) ^(a)	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [deg]	Bond Energy [kcal/mol]
N1—H1A...O2 ⁱⁱⁱ	0.90 (2)	2.07 (2)	2.9601 (16)	170.8 (17)	−16
N1—H1B...O1 ^{iv}	0.93 (2)	1.96 (2)	2.8105 (16)	152.4 (18)	−17
N2—H2A...O1 ⁱ	0.92 (2)	2.01 (2)	2.9255 (16)	177.5 (16)	−16
N2—H2B...O2 ⁱⁱ	0.92 (2)	1.98 (2)	2.8386 (16)	153.2 (19)	−19

(a) Symmetry codes: (i) *x*, *y* + 1, *z*; (ii) *x* + 1, *y*, *z*; (iii) *x*, *y* − 1, *z*; (iv) *x* − 1, *y*, *z*.

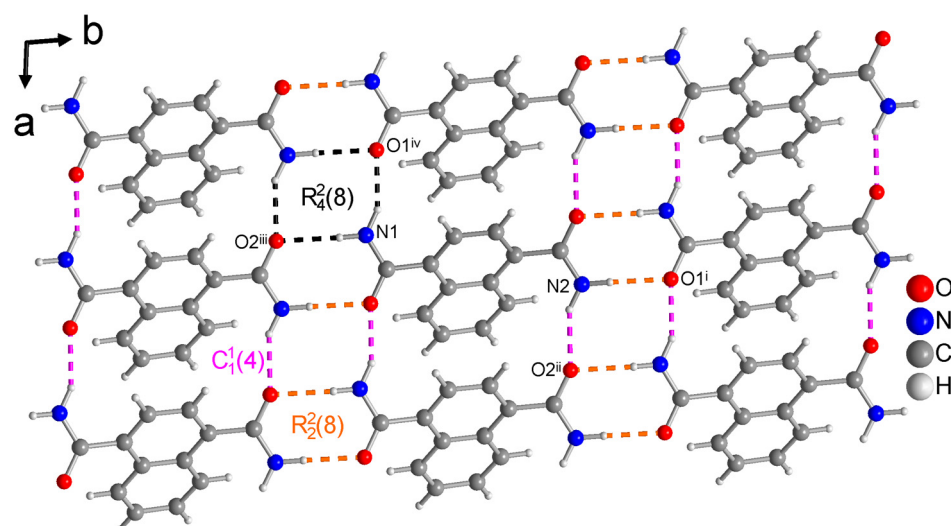


Figure 4. Section of the 2D H-bonded sheet of 1,4-NDA with graph-set patterns. Dashed lines represent hydrogen bonds. Symmetry codes: (i) $x, y + 1, z$; (ii) $x + 1, y, z$; (iii) $x, y - 1, z$; (iv) $x - 1, y, z$.

The amide group rotates out of the aromatic plane, with a dihedral angle ϕ between the planes of the naphthalene core and the amide moiety close to 40° (Figure 5, Table 3). The two amide groups in a 1,4-NDA molecule are close to coplanar, which leads to the parallel orientation of their respective 1D H-bond ladders. The deplanarization of the naphthalenedicarboxamide molecules is a prerequisite for the 1D-ladder structure; otherwise, the $C_1^1(4)$ edge of the $R_4^2(8)$ ring (Figure 4) would be shorter than the length of naphthalene moiety, making such a ladder impossible.

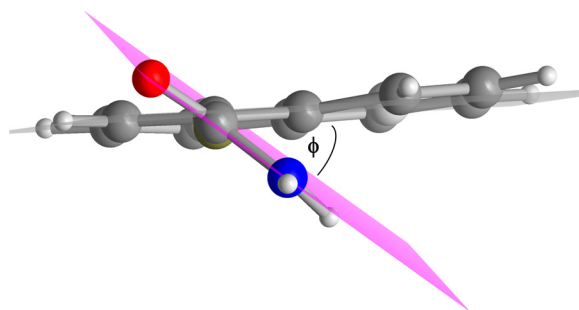


Figure 5. Non-planar conformation of the dicarboxamides molecules exemplified by 1,4-NDA, with the dihedral angle ϕ between the naphthalene core and the amide group.

Table 3. Dihedral angles ϕ between the naphthalene core and the amide group for 1,4-NDA, 2,6-NDA and 2,7-NDA.

Compound	Dihedral Angle ϕ [$^\circ$]
1,4-NDA	40
2,6-NDA	29
2,7-NDA	22

Simultaneously, the naphthalene cores participate in a weak π - π interaction ($d_{\text{intc}} \approx 3.8$ Å inter-centroid distance) along the chains and within the 2D layer. The optimization of the π - π interaction also influences the ϕ rotation angle. Accordingly, the annulated C_6 rings of the 1,4-NDA molecules are oriented to one side of the 2D sheet. There are no inter-sheet π - π stacking and $C-H \cdots \pi$ interactions.

3.1.2. Hydrogen Bonding in 2,6-NDA

As in 1,4-NDA, from the combination of $C_1^1(4)$ chains and $R_2^2(8)$ rings, 1D H-bonded ladders, albeit now kinked, are generated with the additional $R_4^4(8)$ pattern. Again, the 1D ladders run parallel to each other and parallel to the a axis. The bridging action of the naphthalene-2,6-diyl core takes place along the bc diagonal, so that two-dimensional H-bonded sheets parallel to the $\{0\ 1\ -1\}$ planes are obtained (Figure 6, Table 4). As for 1,4-NDA, the topology of the sheets corresponds to a square planar net, **sql** (see Section 3.1.4). The 2,6-NDA molecule shows a dihedral angle $\phi = 29^\circ$ between the naphthalene core and the amide group (Figure 5, Table 3). The two amide groups in a 2,6-NDA molecule are coplanar via the centrosymmetry of the molecule, which leads to the parallel orientation of their respective 1D H-bond ladders. There are no inter-sheet π - π stacking or $C-H \cdots \pi$ interactions between the naphthalene rings in 2,6-NDA.

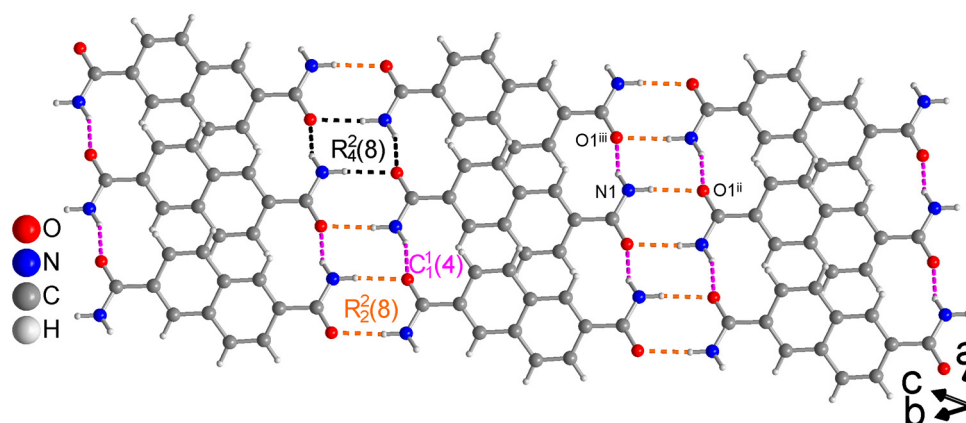


Figure 6. Section of the 2D H-bonded sheet of 2,6-NDA with graph-set patterns. Dashed lines represent hydrogen bonds. Symmetry codes: (ii) $-x + 1, -y, -z$; (iii) $x + 1, y, z$.

Table 4. The parameters of the H-bonded interactions in the structure of 2,6-NDA.

D—H $\cdots$ A(a) ^(a)	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]	Bond Energy [kcal/mol]
N1—H1A $\cdots$ O1 ⁱⁱ	0.89 (3)	2.04 (3)	2.864 (2)	154 (2)	−16
N1—H1B $\cdots$ O1 ⁱⁱⁱ	0.88 (3)	2.07 (3)	2.942 (2)	173 (2)	−16

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

3.1.3. Hydrogen Bonding in 2,7-NDA

The combination of $C_1^1(4)$ chains and $R_2^2(8)$ rings again lead to 1D H-bonded ladders with the additional $R_4^4(8)$ pattern. The ladders are kinked as in 2,6-NDA. Each amide group of 2,7-NDA is part of a 1D ladder, but different from 1,4-NDA and 2,6-NDA, the ladders of the two amide groups from a 2,7-NDA molecule neither run parallel to each other nor parallel to a crystallographic axis (Figure 7, Table 5). This non-parallel and almost perpendicular orientation of the H-bond ladders at an angle of 88.2° is due to the angular disposition of the amide groups in 2,7-NDA. Both the angle of 64.8° between the $C_{\text{naph}}-C_{\text{amide}}$ bond vectors and the dihedral angle of 43.6° between the amide N-C-O planes are far from co-linearity and co-planarity, respectively, as in 1,4-NDA and 2,6-NDA.

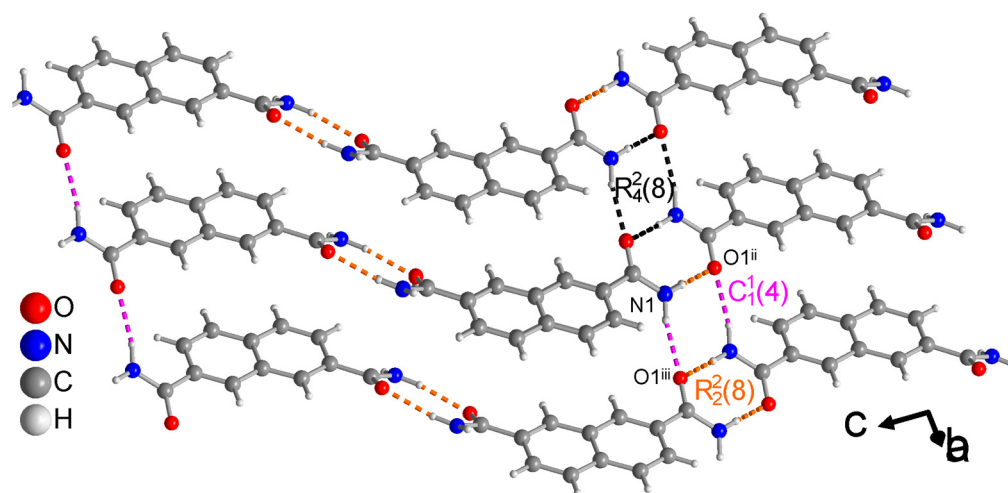


Figure 7. Section of 3D H-bonded network of 2,7-NDA with graph-set pattern. Dashed lines represent hydrogen bonds. Symmetry codes: (ii) $-x + 3/2, -y + 1/2, -z + 1$; (iii) $x + 1/2, y + 1/2, z$.

Table 5. The parameters of the H-bonded interactions in the crystal structure 2,7-NDA.

D—H...A ^(a)	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [deg]	Bond Energy [kcal/mol]
N1—H1A...O1 ⁱⁱ	0.906 (18)	1.998 (19)	2.8983 (14)	171.9 (15)	−19
N1—H1B...O1 ⁱⁱⁱ	0.924 (18)	2.074 (18)	2.9133 (13)	150.4 (14)	−14

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

While the colinear and coplanar amide arrangement in 1,4-NDA and 2,6-NDA yielded parallel 1D H-bond ladders arranged in 2D sheets, the angular disposition of the amide groups in 2,7-NDA yields 1D-ladders close to perpendicular to each other and thereby, arranged in a 3D H-bond network. On the level of the four-connected (4-c) bis-amide $R_2^2(8)$ node, the topology is then a CdSO_4 (**cds**) net. The latter is the primary alternative to the square planar net (**sql**), when two out of the four neighboring nodes in a 4-c net are situated off-plane (see Section 3.1.4). Again, there are no π - π stacking or $\text{C-H} \cdots \pi$ interactions between the naphthalene rings in 2,7-NDA.

3.1.4. Comparative Topological Presentation

A direct comparison of the linear 1D H-bond ladders and their relative parallel orientation in 2D sheets in 1,4-NDA and 2,6-NDA vs. an almost perpendicular orientation in a 3D net is given in Figure 8.

As for the topology analysis of the structures, in all of them, the bis-amide $R_2^2(8)$ rings are taken as four-connected nodes. The H-bonds connect these bis-amide rings in one direction in 1D ladders, while the naphthalene cores then connect these 1D ladders.

In the structure of 1,4-NDA and 2,6-NDA, sheets with **sql** topology are then formed, with an inter-sheet distance of 4.1 Å and 4.2 Å, respectively. Adjacent, neighboring sheets are arranged in a staggered fashion, with the naphthalene units of one sheet positioned above the 1D H-bond ladders of the next sheet (Figure 9a,b).

The topology in 2,7-NDA differs from the previous cases of 2D structures because of the nearly perpendicular directions of the 1D H-bond ladder propagation. Thus, 2,7-NDA features a 3D network structure (Figure 9c). The resulting 3D CdSO_4 (**cds**) topology is typical for this case, when the connectivity of the neighboring square-planar nodes no longer proceeds close to parallel but off-plane or more perpendicular to each other. It is worth recalling that there are no H-bonds, no π - π stacking or $\text{C-H} \cdots \pi$ interactions between the naphthalene rings between the sheets in both 1,4-NDA and 2,6-NDA, or within

the network of 2,7-NDA. Relevant π - π stacking interactions require centroid-centroid contacts of less than 3.8 Å, near parallel ring planes, small slip angles, and small vertical displacements (slippage < 1.5 Å), which would translate into a sizable overlap of the aryl-plane areas [40]. Significant intermolecular C-H $\cdots$ π contacts are below 2.7 Å for the (C-)H $\cdots$ ring centroid distances, while C-H $\cdots$ centroid > 145° [69,70].

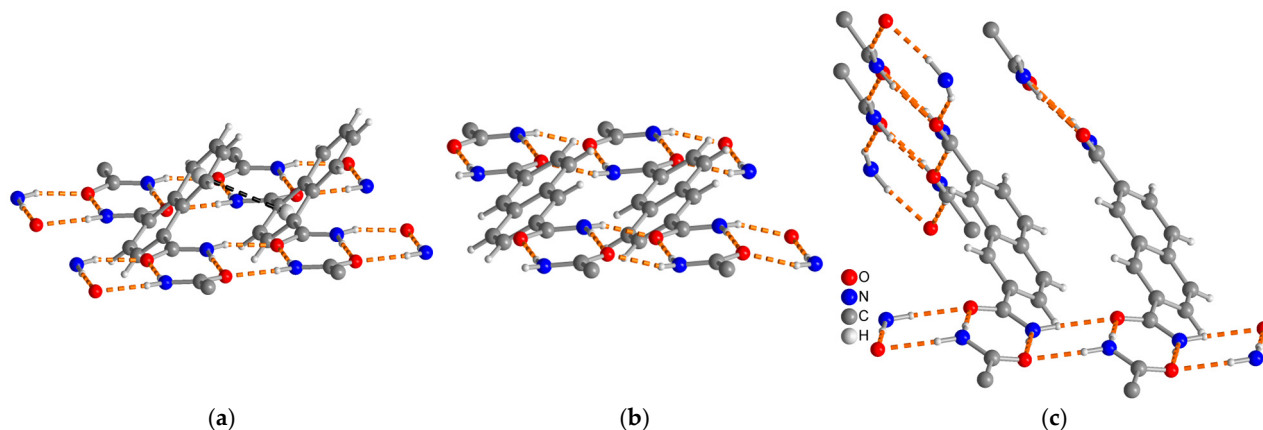


Figure 8. H-bonded ladder arrangements in (a) 1,4-NDA, (b) 2,6-NDA molecules bonded into 2D networks, (c) 2,7-NDA bonded into a 3D network. Dashed orange lines represent hydrogen bonds. For the structure of 1,4-NDA, the weak intra-ladder π - π stacking with a centroid-centroid distance of 3.80 Å is also indicated (black dashed line).

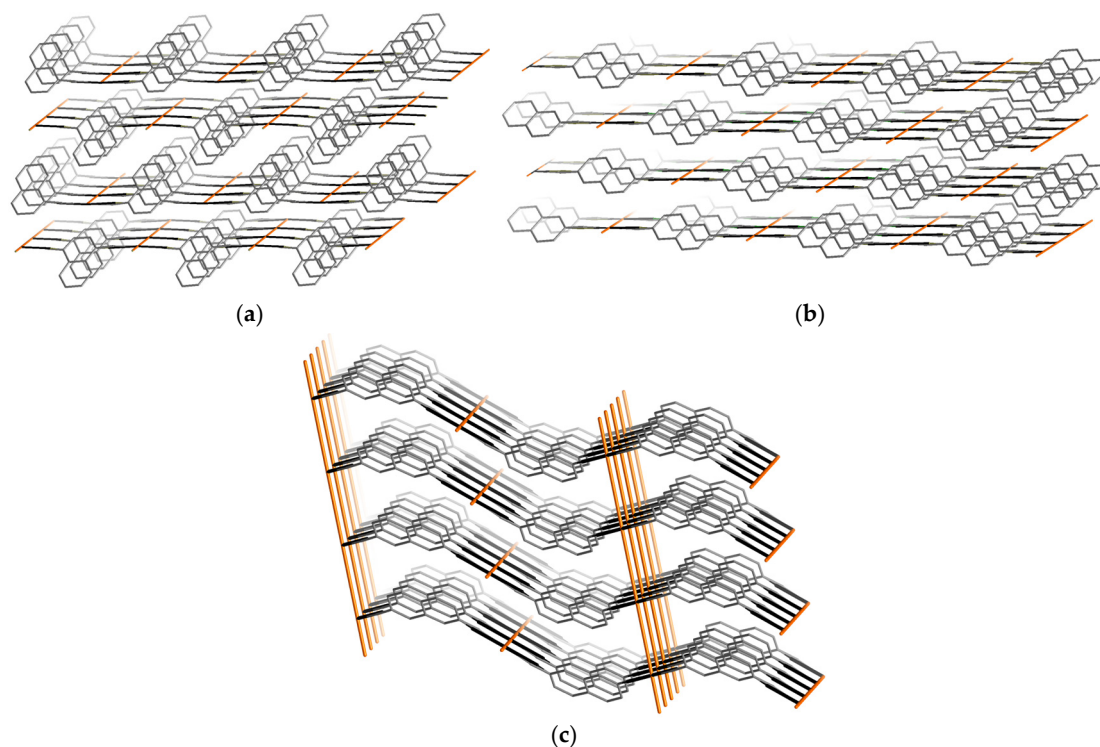


Figure 9. Topological representation of the propagation of the $R_2^2(8)$ bis-amide rings in 1D ladders (orange lines), which are arranged into 2D staggered planar sheets of **sql** topology for (a) 1,4-NDA and (b) 2,6-NDA and into a 3D network of **cds** topology for (c) 2,7-NDA. For clarity, only the naphthalene carbon framework is shown, with propagating bis-amides represented by orange lines passing through the center of the dimeric $R_2^2(8)$ bis-amide rings.

3.2. Hirshfeld Analysis

The analysis of the Hirshfeld surface, which defines the boundaries of each molecular entity based on the electron density distribution and is widely used in crystallographic studies [71–74], is used here as a practical visualization tool to reveal the strength of the intermolecular interactions with d_i and d_e , the distances from the point on the Hirshfeld surface to the nearest atom in the neighbor and in the same molecule, respectively, as the measures of the interaction strengths via their comparison with the typical van der Waals radii by means of a normalized distance function. The latter, d_{norm} , is equal to $(d_i - d_{\text{vdwi}})/d_{\text{vdwi}} + (d_e - d_{\text{vdwe}})/d_{\text{vdwe}}$ —where d_{vdwi} and d_{vdwe} are the van der Waals radii of the closest atoms of the inner and outer molecules—and describes the deflection from the average van der Waals distances.

The Hirshfeld surfaces, derived from electron density distributions, enable a depiction of intermolecular contacts (Figure 10). In the two-dimensional d_e and d_i contact distance fingerprint plots (Figure 11), a visualization of the N–O $\cdots$ O intermolecular interactions is depicted by the spikes directed towards the lower left corner. The individual O $\cdots$ H, N $\cdots$ H, C $\cdots$ H, C $\cdots$ C, and H $\cdots$ H interaction sub-plots distinguish between the respective interactions and are provided in the Supplementary Materials, Section S6.

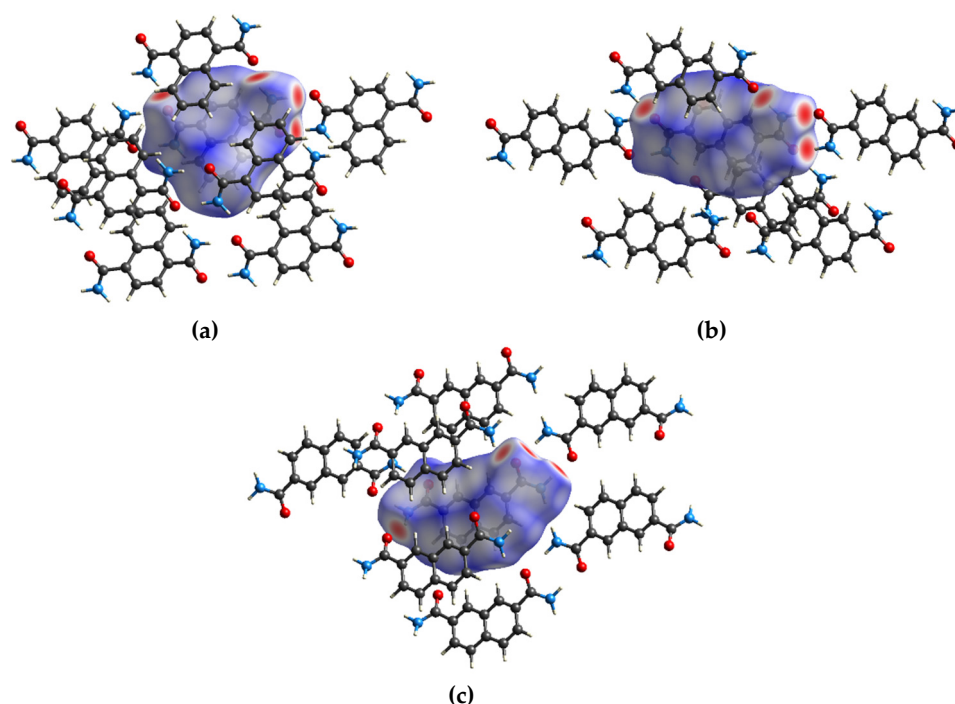


Figure 10. 3D Hirshfeld surface representation of the dicarboxamides plotted over d_{norm} for (a) 1,4-NDA, (b) 2,6-NDA, and (c) 2,7-NDA. ($d_{\text{norm}} < 0$, red regions, indicate strong attractive interactions to an adjacent molecule; $d_{\text{norm}} > 0$, blue regions, indicate interactions weaker than the van der Waals interactions).

All examined dicarboxamides display characteristic spikes in the Hirshfeld 2D plots, indicating the formation of N–O $\cdots$ O hydrogen bonds (Figures S16, S21 and S26). These spikes extend for 1,4-NDA and 2,7-NDA to $(d_i, d_e) \approx (<0.8, 1.1)$ and correspond to H $\cdots$ O distances of 1.9–2.0 Å. For 2,6-NDA, the spikes are slightly shorter $(d_i, d_e) \approx (0.8, 1.2)$, consistent with slightly longer hydrogen bonds (Tables 2, 4 and 5). The O $\cdots$ H contacts for the classic strong N–O $\cdots$ O hydrogen bonds have nearly the same share of 25–28% of all intermolecular contacts for the three NDA structures. Broad wings at $d_i + d_e \approx 2.8$ Å represent C $\cdots$ H interactions (Figure S23), while H $\cdots$ H interactions dominate the remaining interactions (Figure S24). The distinctly green colored zones around $d_i = d_e \approx 1.9$ Å are

associated primarily with C...C contacts (Figure S25). The majority of the intermolecular interactions are represented by the combined weak C...H, H...H, and C...C van der Waals contacts, with a total of 66–69%, which is typical for organic structures [75–78]).

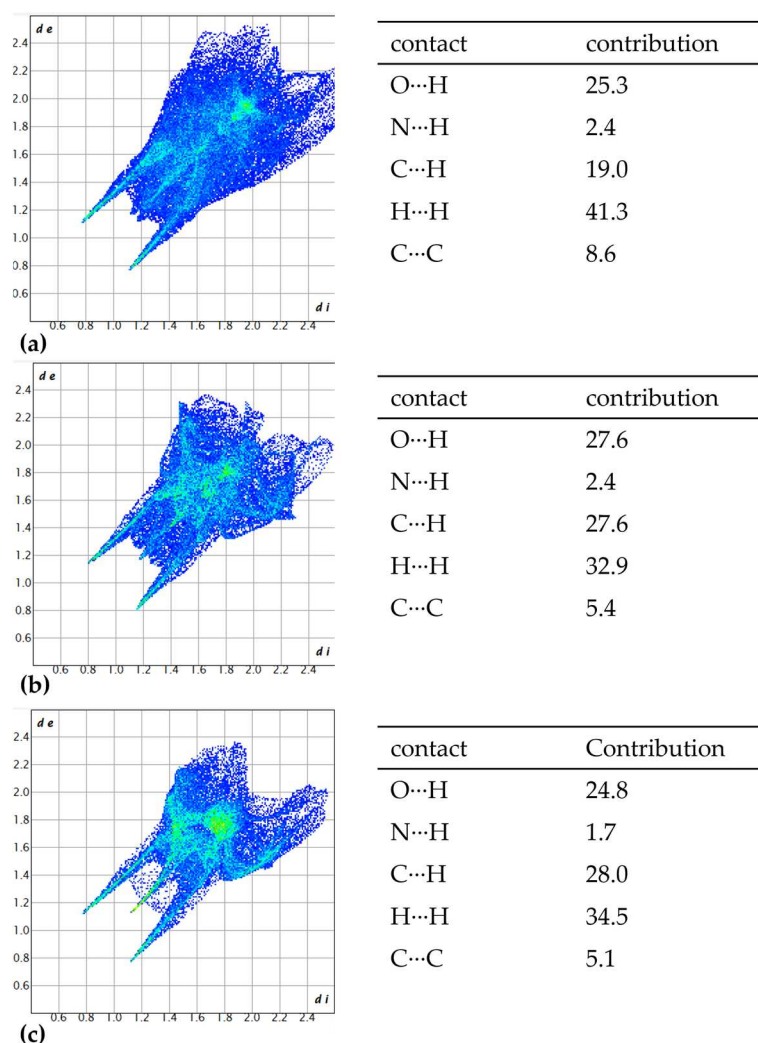


Figure 11. The 2D fingerprint plots and the percentage contribution of specific non-covalently bound atomic contacts to the Hirshfeld surface for (a) 1,4-NDA, (b) 2,6-NDA, and (c) 2,7-NDA. The spikes, representing the shortest intermolecular distances, directed towards the lower left corner correspond to the N–O...O hydrogen bonds.

The contribution of the C...C contacts is slightly higher in the 1,4-NDA structure (8.6% compared to 5.4% and 5.1%), because of the weak intra-ladder π – π interactions, as seen in this structure.

An interesting small detail on the 2D fingerprint plot for 2,7-NDA is the presence of an additional green spike (in between the characteristic hydrogen bond spikes for the strong hydrogen bonds) extending to $d_i = d_e \approx 1.7$ Å. This spike corresponds to the somewhat stronger H...H interactions.

3.3. NCI Plots

The Non-Covalent Interaction (NCI) plot method graphically represents non-covalent interactions in real space using color-coded 3D isosurfaces: blue for attractive, green for van der Waals interactions, and red for steric repulsions, highlighting their spatial distribution within molecular systems (Figure 12). These 3D isosurfaces can also be visualized in NCI scattering plots, which use the Reduced Density Gradient (RDG) and $(\text{sign } \lambda_2)\rho$

to characterize the interactions. Similar to the 3D plot, scattering plots of RDG vs. $(\text{sign}(\lambda_2)\rho)$ show strong attractions (blue) at lower density ($\rho < 0.01$ a.u.), repulsive interactions (red) at higher density ($\rho > 0.01$ a.u.), and weak van der Waals interactions (green) in the intermediate range [79–81]. The position and intensity of the spikes provide insights into non-covalent interactions. However, NCI analysis remains qualitative and does not quantify individual energy contributions from Coulombic and dispersive interactions. While the Hirshfeld analysis provides a global and semi-quantitative assessment of intermolecular contacts, the NCI plot offers a local and rather qualitative analysis of individual non-covalent interactions; together, they complement each other to provide a comprehensive interaction profile.

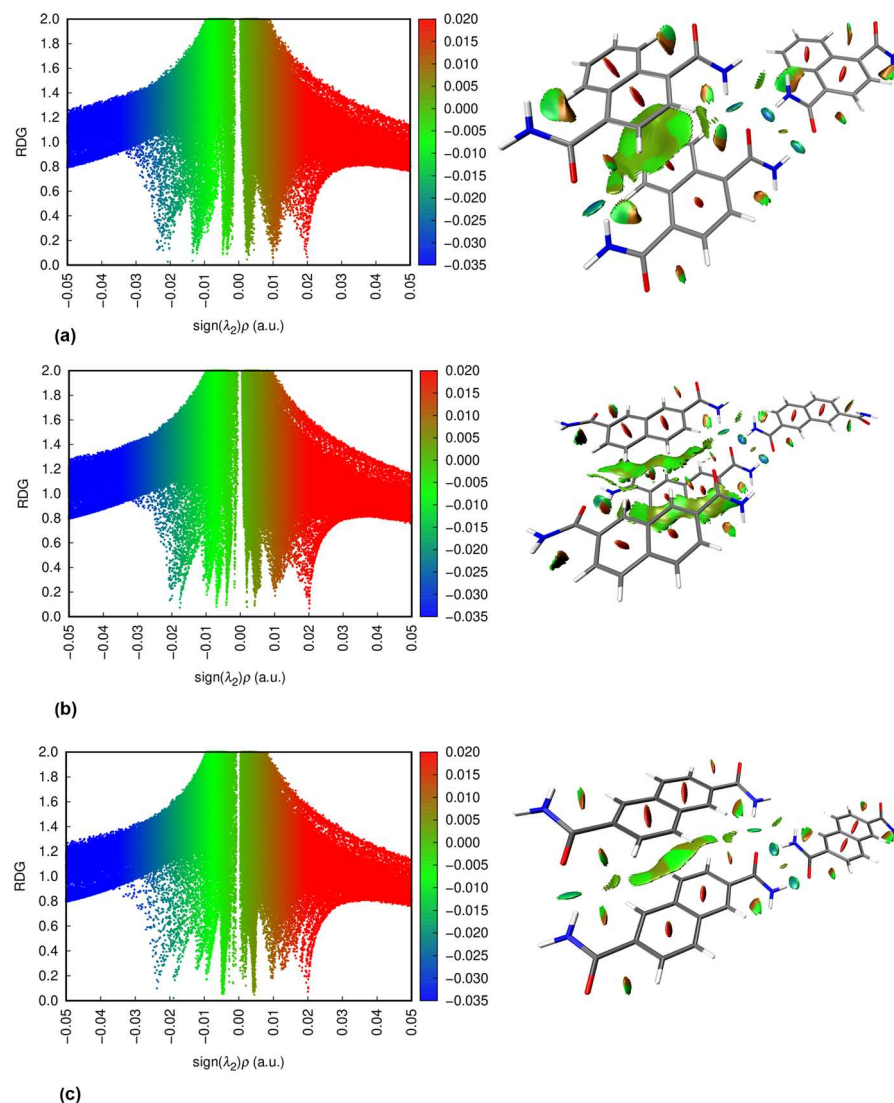


Figure 12. NCI-based two-dimensional scatterplot (left) and 3D isosurface (right) for (a) 1,4-NDA, (b) 2,6-NDA, and (c) 2,7-NDA.

For the NDA structures, strong non-covalent interactions appear as pronounced downward blue spikes in the scattering plot, corresponding to small blue isosurfaces of $\text{N}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. Additionally, intense green spikes with a significant fraction are observed in the attractive interaction region, representing the weak $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, and $\text{C}\cdots\text{C}$ van der Waals contacts. A deeper look into the green spike region in the scattering plots reveals subtle structural differences. Notably, in 1,4-NDA, the most intense green spike splits downward, with its largest contribution occurring at a lower ρ critical value sign

$(\lambda^2)\rho < -0.01$ a.u., indicating stronger $\pi\cdots\pi$ interactions (vide supra). In contrast, for the other structures, the green spike is divided into three components, with the most prominent part of the peaks appearing at a higher ρ critical value sign $(\lambda^2)\rho > -0.01$ a.u., suggesting no $\pi\cdots\pi$ interactions compared to the results for 1,4-NDA.

3.4. Thermogravimetric Analysis and Melting Points

The temperature stability of the compounds was assessed via thermogravimetric analysis (TGA) (Figure 13).

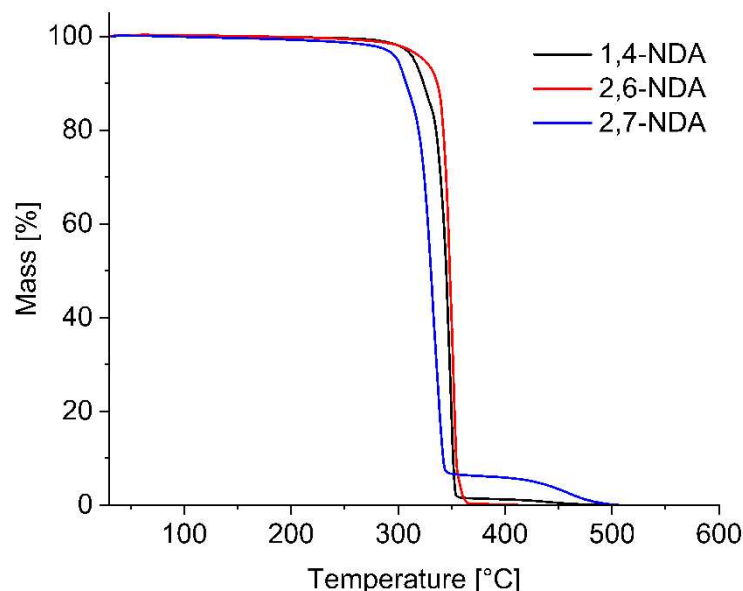


Figure 13. TGA curves for the reported dicarboxamides (synthetic air; heating rate 10 K min^{−1}).

TGA reveals that all investigated dicarboxamides exhibit very similar thermal behavior. Both 1,4-NDA and 2,6-NDA show an oxidative degradation starting at around 305 °C, with the oxidation completed at approximately 360 °C. Notably, any type of local degradation, e.g., conversion of the amide to carboxylic acid with further decarboxylation, would induce a sublimation of the residual part. Naphthalene already sublimates at room temperature. For 2,7-NDA, a comparable degradation pattern is observed, but the oxidation starts slightly earlier at 290 °C and is nearly complete at around 345 °C, leaving a small amount of residue, which only completely burns off at ~480°. A possible hypothesis is that those are residues rich in triazine, which are the condensation products of the amides. They form at elevated temperatures and oxidize less easily.

The melting points were measured using the open capillary method (1.15 mm diameter), where the temperature gradually increased during visual monitoring of the samples. Notably, all NDA compounds melt within a specific temperature range before undergoing decomposition. The recorded melting intervals were 325–330 °C for 1,4-NDA, 322–330 °C for 2,6-NDA, and 300–312 °C for 2,7-NDA, aligning with the onset of decomposition observed in the TGA analysis. Additionally, all samples changed color to brown and shrank before reaching their melting points, indicating partial decomposition before complete melting.

4. Conclusions

The structural investigation of three primary naphthalenedicarboxamides opens up an interesting uncharted territory comprising supramolecular periodic structures of dicarboxamides with a non-heterocyclic annulated aromatic core. While primary amides are among the most important functionalities regarding the supramolecular chemistry of both

molecular and periodic H-bonded solids, the structural chemistry of annulated aromatic amides of is nearly uncharted. The structures of the unsubstituted 1-naphthaleneamide and 2-naphthaleneamide are unknown; the only related reported structure is that of 9-anthraceneamide [82], in addition to 6-bromo-2-naphthaleneamide [83] and 5,6,7,8-tetrafluoro-2-naphthaleneamide [84]. The structures of primary bis- or polyamides of naphthalenes or larger non-heterocyclic annulated aromatic derivatives are not reported at all.

In this study, it was shown that in all three investigated naphthalenedicarboxamide structures, a highly favorable one-dimensional (1D) H-bonded amide ladder motif is formed from the combination of $C_1^1(4)$ chains and the $R_2^2(8)$, as well as the $R_4^2(8)$, pattern. In 1,4-NDA and in 2,6-NDA, where the amide groups are arranged close to linearly, the parallel 1D hydrogen-bonded ladders assemble into two-dimensional (2D) sheets exhibiting **sql** topology. In 2,7-NDA, the bend or angular amide disposition results in an almost perpendicular arrangement of the amide ladders. Consequently, the hydrogen-bonded network extends into a three-dimensional (3D) **cds** topology. There are no π - π stacking or C-H $\cdots\pi$ interactions of the naphthalene rings between the 2D sheets in 1,4-NDA and 2,6-NDA or in the 3D network of 2,7-NDA.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/cryst15050406/s1>, Section S1: Chemicals used; Section S2: NMR spectra of the dicarboxamides; Section S3: IR spectra of the dicarboxamides; Section S4: Mass spectra of the dicarboxamides; Section S5: PXRD of the dicarboxamides; Section S6: 2D Hirshfeld plots of the dicarboxamides.

Author Contributions: Conceptualization, A.M. and C.J.; methodology, A.M.; software, A.M. and T.H.H.S.; validation, A.M. and I.B.; formal analysis, A.M., I.B., N.R., P.S., T.H.H.S., and C.J.; investigation, A.M. and N.R.; resources, C.J.; data curation, A.M., P.S., T.H.H.S., and N.R.; writing—original draft preparation, A.M. and I.B.; writing—review and editing, C.J.; visualization, A.M., I.B., and C.J.; supervision, I.B. and C.J.; project administration, C.J.; funding acquisition, C.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Funding was provided by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), under grant 440366605 (for the Rigaku diffractometer).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding author. The CCDC numbers 2431506–2431508 for compounds 2,6-NDA, 1,4-NDA and 2,7-NDA, respectively, contain the supplementary crystallographic data reported in this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Center via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif (accessed on 15 March 2025).

Acknowledgments: The authors would like to thank Birgit Tommes for providing the IR measurements. We also thank the Center for Molecular and Structural Analytics at Heinrich Heine University (CeMSA@HHU) for recording the mass spectrometric and NMR spectrometric data.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Fischer, E. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme (Influence of configuration on the action of enzymes). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993. [CrossRef]
2. Pauling, L. The nature of the chemical bond. II. The one-electron bond and the three-electron bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225–3237. [CrossRef]
3. Lügger, S.J.D.; Houben, S.J.A.; Foelen, Y.; Debije, M.G.; Schenning, A.P.; Mulder, D.J. Hydrogen-bonded supramolecular liquid crystal polymers: Smart materials with stimuli-responsive, self-healing, and recyclable properties. *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 4946–4975. [CrossRef] [PubMed]
4. Stang, P.J.; Olenyuk, B. Self-assembly, symmetry, and molecular architecture: Coordination as the motif in the rational design of supramolecular metallacyclic polygons and polyhedra. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518. [CrossRef]

5. Keller, E.F. Self-organization, self-assembly, and the origin of life. In *Mapping the Future of Biology: Evolving Concepts and Theories*; Barberousse, A., Morange, M., Pradeu, T., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2009; Volume 266, pp. 131–140. [\[CrossRef\]](#)
6. Palma, C.-A.; Cecchini, M.; Samorì, P. Predicting self-assembly: From empirism to determinism. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3713–3730. [\[CrossRef\]](#)
7. Dijkstra, M.; Luijten, E. From predictive modelling to machine learning and reverse engineering of colloidal self-assembly. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 762–773. [\[CrossRef\]](#)
8. Li, F.; Han, J.; Cao, T.; Lam, W.; Fan, B.; Tang, W.; Chen, S.; Fok, K.L.; Li, L. Design of self-assembly dipeptide hydrogels and machine learning via their chemical features. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 11259–11264. [\[CrossRef\]](#)
9. Li, Y.; Zhang, R.; Yan, X.; Fan, K. Machine learning facilitating the rational design of nanozymes. *J. Mater. Chem. B* **2023**, *11*, 6466–6477. [\[CrossRef\]](#)
10. Gardin, A.; Perego, C.; Doni, G.; Pavan, G.M. Classifying soft self-assembled materials via unsupervised machine learning of defects. *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 82. [\[CrossRef\]](#)
11. Zhao, Y.; Li, X.; Shen, J.; Gao, C.; van der Bruggen, B. The potential of Kevlar aramid nanofiber composite membranes. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7548–7568. [\[CrossRef\]](#)
12. Prasad, V.V.; Talupula, S. A review on reinforcement of basalt and aramid (Kevlar 129) fibers. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 5993–5998. [\[CrossRef\]](#)
13. Majed, A.A.; Al-Duhaidahawi, D.; Omran, H.A.; Abbas, S.; Abid, D.S.; Hmood, A.Y. Synthesis, molecular docking of new amide thiazolidine derived from isoniazid and studying their biological activity against cancer cells. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2024**, *42*, 13485–13496. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Xu, Y.; Tang, H.; Xu, Y.; Guo, J.; Zhao, X.; Meng, Q.; Xiao, J. Design, synthesis, bioactivity evaluation, crystal structures, and in silico studies of new α -amino amide derivatives as potential histone deacetylase 6 inhibitors. *Molecules* **2022**, *27*, 3335. [\[CrossRef\]](#)
15. Hubbard, R.E.; Haider, M.K. Hydrogen bonds in proteins: Role and strength. *Encycl. Life Sci.* **2010**, *1*, 1–6. [\[CrossRef\]](#)
16. Dong, Y.; Yao, C.; Zhu, Y.; Yang, L.; Luo, D.; Yang, D. DNA functional materials assembled from branched DNA: Design, synthesis, and applications. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 9420–9481. [\[CrossRef\]](#)
17. Hutchins, K.M. Functional materials based on molecules with hydrogen-bonding ability: Applications to drug co-crystals and polymer complexes. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, 180564. [\[CrossRef\]](#)
18. Deng, L.; Deng, S.-S.; Pan, S.-Y.; Wu, Z.-Y.; Hu, Y.-Y.; Li, K.; Zhou, Y.; Li, J.-T.; Huang, L.; Sun, S.-G. Multivalent amide-hydrogen-bond supramolecular binder enhances the cyclic stability of silicon-based anodes for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 22567–22576. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
19. Zhang, Q.; Huang, J.; Wang, K.; Huang, W. Recent structural engineering of polymer semiconductors incorporating hydrogen bonds. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2110639. [\[CrossRef\]](#)
20. Galuska, L.A.; Ocheje, M.U.; Ahmad, Z.C.; Rondeau-Gagné, S.; Gu, X. Elucidating the role of hydrogen bonds for improved mechanical properties in a high-performance semiconducting polymer. *Chem. Mat.* **2022**, *34*, 2259–2267. [\[CrossRef\]](#)
21. Yu, X.; Li, C.; Gao, C.; Zhang, X.; Zhang, G.; Zhang, D. Incorporation of hydrogen-bonding units into polymeric semiconductors toward boosting charge mobility, intrinsic stretchability, and self-healing ability. *SmartMat* **2021**, *2*, 347–366. [\[CrossRef\]](#)
22. Bojarska, J.; Łyczko, K.; Breza, M.; Mieczkowski, A. Recurrent Supramolecular Patterns in a Series of Salts of Heterocyclic Polyamines and Heterocyclic Dicarboxylic Acids: Synthesis, Single-Crystal X-ray Structure, Hirshfeld Surface Analysis, Energy Framework, and Quantum Chemical Calculations. *Crystals* **2024**, *14*, 733. [\[CrossRef\]](#)
23. Boéré, R.T. Hydrogen Bonds Stabilize Chloroselenite Anions: Crystal Structure of a New Salt and Donor-Acceptor Bonding to SeO₂. *Molecules* **2023**, *28*, 7489. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Haro-Saltos, L.A.; Bonilla-Valladares, P.M.; Alcívar-León, C.D. Theoretical Study of Intermolecular Interactions in Benzopyrans Substituted with Polyhaloalkyl Groups. *Chem. Proc.* **2024**, *16*, 32. [\[CrossRef\]](#)
25. Leiserowitz, L.; Schmidt, G.M. Molecular packing modes. Part III. Primary amides. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2372–2382. [\[CrossRef\]](#)
26. Etter, M.C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126. [\[CrossRef\]](#)
27. Etter, M.C. Aggregate structures of carboxylic acids and amides. *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 312–319. [\[CrossRef\]](#)
28. Etter, M.C. Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601–4610. [\[CrossRef\]](#)
29. Leiserowitz, L. Molecular packing modes. Carboxylic acids. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 775–802. [\[CrossRef\]](#)
30. Lima, P.S.V.; Weimer, G.H.; Oliveira, L.P.; Souza, H.D.S.; Fiss, G.F.; Bonaccorso, H.G.; Martins, M.A.P. Mesoionic compounds: The role of intermolecular interactions in their crystalline design. *CrystEngComm* **2023**, *25*, 4976–4991. [\[CrossRef\]](#)
31. Pagliari, A.B.; Meyer, A.R.; Solner, V.B.; Rosa, J.M.L.; Hörner, M.; Bonaccorso, H.G.; Zanatta, N.; Martins, M.A.P. Effect of hydrogen bonds and $\pi \cdots \pi$ interactions on the crystallization of phenyl-perfluorophenyl amides: Understanding the self-organization of a cocrystal. *CrystEngComm* **2022**, *24*, 5348–5363. [\[CrossRef\]](#)
32. Mohabbat, A.; Salama, J.; Seiffert, P.; Boldog, I.; Janiak, C. Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups. *Crystals* **2024**, *14*, 811. [\[CrossRef\]](#)

33. Shishkina, S.V.; Konovalova, I.S.; Kovalenko, S.M.; Trostianko, P.V.; Geleverya, A.O.; Bunyatyan, N.D. Hydrogen bonding vs. stacking interaction in the crystals of the simplest coumarin derivatives: A study from the energetic viewpoint. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 6945–6957. [\[CrossRef\]](#)
34. Niu, D.; Jiang, Y.; Ji, L.; Ouyang, G.; Liu, M. Self-assembly through coordination and π -stacking: Controlled switching of circularly polarized luminescence. *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6007–6011. [\[CrossRef\]](#)
35. Li, G.-L.; Zhuo, Z.; Wang, B.; Cao, X.-L.; Su, H.-F.; Wang, W.; Huang, Y.-G.; Hong, M. Constructing π -stacked supramolecular cage based hierarchical self-assemblies via $\pi \cdots \pi$ stacking and hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10920–10929. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Zhuang, W.-R.; Wang, Y.; Cui, P.-F.; Xing, L.; Lee, J.; Kim, D.; Jiang, H.-L.; Oh, Y.-K. Applications of π - π stacking interactions in the design of drug-delivery systems. *J. Control. Release* **2019**, *294*, 311–326. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Huang, C.-W.; Mohamed, M.G.; Zhu, C.-Y.; Kuo, S.-W. Functional supramolecular polypeptides involving π - π stacking and strong hydrogen-bonding interactions: A conformation study toward carbon nanotubes (CNTs) dispersion. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5374–5385. [\[CrossRef\]](#)
38. Yagai, S. Supramolecularly engineered functional π -assemblies based on complementary hydrogen-bonding interactions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 28–58. [\[CrossRef\]](#)
39. Burattini, S.; Greenland, B.W.; Merino, D.H.; Weng, W.; Seppala, J.; Colquhoun, H.M.; Hayes, W.; Mackay, M.E.; Hamley, I.W.; Rowan, S.J. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051–12058. [\[CrossRef\]](#)
40. Janiak, C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896. [\[CrossRef\]](#)
41. Calhorda, M.J. Weak hydrogen bonds: Theoretical studies. *Chem. Commun.* **2000**, 801–809. [\[CrossRef\]](#)
42. Kaur, S.; Grover, P.; Wetmore, S.D.; Sharma, P. Role of stacking interactions in the stability of primitive genetics: A quantum chemical view. *J. Chem. Inf. Model.* **2021**, *61*, 4321–4330. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
43. Bogdanov, A.M.; Acharya, A.; Titelmayer, A.V.; Mamontova, A.V.; Bravaya, K.B.; Kolomeisky, A.B.; Lukyanov, K.A.; Krylov, A.I. Turning on and off photoinduced electron transfer in fluorescent proteins by π -stacking, halide binding, and Tyr145 mutations. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4807–4817. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
44. Ardejani, M.S.; Powers, E.T.; Kelly, J.W. Using cooperatively folded peptides to measure interaction energies and conformational propensities. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1875–1882. [\[CrossRef\]](#)
45. Beall, E.; Ulku, S.; Liu, C.; Wierzbinski, E.; Zhang, Y.; Bae, Y.; Zhang, P.; Achim, C.; Beratan, D.N.; Waldeck, D.H. Effects of the backbone and chemical linker on the molecular conductance of nucleic acid duplexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6726–6735. [\[CrossRef\]](#)
46. Heller, B.A.; Gindt, Y.M. A biochemical study of noncovalent forces in proteins using phycocyanin from *Spirulina*. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1458. [\[CrossRef\]](#)
47. Wang, S.; Guo, G.; Lu, X.; Ji, S.; Tan, G.; Gao, L. Facile soaking strategy toward simultaneously enhanced conductivity and toughness of self-healing composite hydrogels through constructing multiple noncovalent interactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 19133–19142. [\[CrossRef\]](#)
48. Meli, M.; Engel, H.; Laor, D.; Gazit, E.; Colombo, G. Mechanisms of metabolite amyloid formation: Computational studies for drug design against metabolic disorders. *ACS Med. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 666–670. [\[CrossRef\]](#)
49. Yang, D.; Gao, S.; Fang, Y.; Lin, X.; Jin, X.; Wang, X.; Ke, L.; Shi, K. The π - π stacking-guided supramolecular self-assembly of nanomedicine for effective delivery of antineoplastic therapies. *Nanomed.* **2018**, *13*, 3159–3177. [\[CrossRef\]](#)
50. Wei, X.; Wang, Y.; Xiong, X.; Guo, X.; Zhang, L.; Zhang, X.; Zhou, S. Codelivery of a π - π stacked dual anticancer drug combination with nanocarriers for overcoming multidrug resistance and tumor metastasis. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8266–8280. [\[CrossRef\]](#)
51. Li, P.; Ryder, M.R.; Stoddart, J.F. Hydrogen-bonded organic frameworks: A rising class of porous molecular materials. *Acc. Mater.* **2020**, *1*, 77–87. [\[CrossRef\]](#)
52. Zhang, Z.; Ye, Y.; Xiang, S.; Chen, B. Exploring multifunctional hydrogen-bonded organic framework materials. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3752–3766. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
53. Zhang, C.; Wang, C.; Li, C.; Zhang, T.; Jiang, Y.; Cheng, X.; Wang, K.; Ma, C.; Li, Y. Topological hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) and their electronic applications in sensor, memristor, and neuromorphic computing. *Appl. Phys. Rev.* **2024**, *11*, 031303. [\[CrossRef\]](#)
54. Xiong, Z.; Xiang, S.; Lv, Y.; Chen, B.; Zhang, Z. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks as an Appealing Platform for Luminescent Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2403635. [\[CrossRef\]](#)
55. Chen, L.; Zhang, B.; Chen, L.; Liu, H.; Hu, Y.; Qiao, S. Hydrogen-bonded organic frameworks: Design, applications, and prospects. *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 3680–3708. [\[CrossRef\]](#)

56. Ueda, A.; Hatakeyama, A.; Enomoto, M.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Mori, H. Modulation of a molecular π -electron system in a purely organic conductor that shows hydrogen-bond-dynamics-based switching of conductivity and magnetism. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15020–15028. [CrossRef] [PubMed]
57. Ren, X.M.; Nishihara, S.; Akutagawa, T.; Noro, S.; Nakamura, T. Design of a Magnetic Bistability Molecular System Constructed by H-Bonding and $\pi\cdots\pi$ -Stacking Interactions. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2229–2234. [CrossRef]
58. Ueda, A.; Yamada, S.; Isono, T.; Kamo, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Yamamoto, K.; Nishio, Y. Hydrogen-bond-dynamics-based switching of conductivity and magnetism: A phase transition caused by deuterium and electron transfer in a hydrogen-bonded purely organic conductor crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12184–12192. [CrossRef]
59. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. [CrossRef]
60. Sheldrick, G.M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8. [CrossRef]
61. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8. [CrossRef]
62. Brandenburg, K. *Diamond*, Version 5.0.0. Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact. K. Brandenburg & H. Putz Gbr: Bonn, Germany, 1997–2023.
63. Macrae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235. [CrossRef] [PubMed]
64. Spackman, P.R.; Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Wolff, S.K.; Grimwood, D.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006–1011. [CrossRef] [PubMed]
65. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. *Gaussian 16*, Revision, C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016. Available online: <https://gaussian.com/citation/> (accessed on 17 March 2025).
66. Lu, T.; Chen, Q. Interaction region indicator: A simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions. *Chem.-Methods* **2021**, *1*, 231–239. [CrossRef]
67. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38. [CrossRef]
68. Wu, Y.Y.; Meng, M.; Wang, G.Y.; Feng, P.; Liu, C.Y. Optically probing the localized to delocalized transition in Mo2–Mo2 mixed-valence systems. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3030–3033. [CrossRef]
69. Nishio, M. The CH/ π Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13873. [CrossRef]
70. Nishio, M.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Suezawa, H. CH/ π Hydrogen Bonds in Organic and Organometallic Chemistry. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757. [CrossRef]
71. Popa, M.M.; Răducă, M.; Man, I.C.; Dumitrascu, F. The Role of Hydrogen Bond Interactions in Crystal Formation of Pyrrolo-Azines Alcohols. *Crystals* **2025**, *15*, 78. [CrossRef]
72. Castro, J.; Ferraro, V.; Bortoluzzi, M. Single-crystal X-ray structure determination of tris (pyrazol-1-yl) methane triphenylphosphine copper (I) tetrafluoroborate, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations. *Crystals* **2024**, *14*, 162. [CrossRef]
73. Gomes, L.R.; Low, J.N.; Pinheiro, A.C.; Wardell, J.L. Structural Study of N-(1, 3-Benzothiazol-2-yl)-4-Halobenzenesulfonylhydrazides: Hirshfeld Surface Analysis and PIXEL Calculations. *Crystals* **2024**, *14*, 330. [CrossRef]
74. El Hafi, M.; Anouar, E.H.; Lahmidi, S.; Boulhaoua, M.; Loubidi, M.; Alanazi, A.S.; Filali, I.; Hefnawy, M.; El Ghayati, L.; Mague, J.T. Synthesis of New Pyrazolo [3, 4-d] pyrimidine Derivatives: NMR Spectroscopic Characterization, X-Ray, Hirshfeld Surface Analysis, DFT, Molecular Docking, and Antiproliferative Activity Investigations. *Molecules* **2024**, *29*, 5020. [CrossRef] [PubMed]
75. Al-Resayes, S.I.; Azam, M.; Trzesowska-Kruszynska, A.; Kruszynski, R.; Soliman, S.M.; Mohapatra, R.K.; Khan, Z. Structural and theoretical investigations, Hirshfeld surface analyses, and cytotoxicity of a naphthalene-based chiral compound. *ACS Omega* **2020**, *5*, 27227–27234. [CrossRef] [PubMed]
76. Karmakar, A.; Oliver, C.L.; Platero-Prats, A.E.; Laurila, E.; Öhrström, L. Crystal structures and hydrogen bond analysis of five amino acid conjugates of terephthalic and benzene-1, 2, 3-tricarboxylic acids. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8243–8251. [CrossRef]
77. Hachuła, B.; Polasz, A.; Książek, M.; Kusz, J.; Kozik, V.; Matussek, M.; Pisarski, W. Insight into hydrogen bonding of terephthalamides with amino acids: Synthesis, structural and spectroscopic investigations. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2901–2912. [CrossRef]
78. Martin, A.D.; Hartlieb, K.J.; Sobolev, A.N.; Raston, C.L. Hirshfeld surface analysis of substituted phenols. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5302–5306. [CrossRef]
79. Johnson, E.R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A.J.; Yang, W. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506. [CrossRef]
80. Contreras-García, J.; Boto, R.A.; Izquierdo-Ruiz, F.; Reva, I.; Woller, T.; Alonso, M. A benchmark for the non-covalent interaction (NCI) index or... is it really all in the geometry? *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 242. [CrossRef]

81. Venkataramanan, N.S.; Suvitha, A. Nature of bonding and cooperativity in linear DMSO clusters: A DFT, AIM and NCI analysis. *J. Mol. Graph.* **2018**, *81*, 50–59. [[CrossRef](#)]
82. Heller, E.; Schmidt, G.M. Topochemistry. Part XXXIII. The Solid-State Photochemistry of Some Anthracene Derivatives. *Isr. J. Chem.* **1971**, *9*, 449–462. [[CrossRef](#)]
83. Ossowski, J.; Wächter, T.; Silies, L.; Kind, M.; Noworolska, A.; Blobner, F.; Gnatek, D.; Rysz, J.; Bolte, M.; Feulner, P. Thiolate versus selenolate: Structure, stability, and charge transfer properties. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4508–4526. [[CrossRef](#)]
84. Cozzi, F.; Bacchi, S.; Filippini, G.; Pilati, T.; Gavezzotti, A. Competition between hydrogen bonding and arene–perfluoroarene stacking. X-Ray diffraction and molecular simulation on 5,6,7,8-tetrafluoro-2-naphthoic acid and 5,6,7,8-tetrafluoro-2-naphthamide crystals. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1122–1127. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supplementary Material

Content

S1 Chemicals used.....	2
S2 NMR spectra of the dicarboxamides.....	2
S3 IR spectra of the dicarboxamides	6
S4 Mass spectra of the dicarboxamides	7
S5 PXRD of the dicarboxamides.....	9
S6 2D Hirshfeld plots of the dicarboxamides.....	11

S1 Chemicals used

Table S1. Overview of chemicals used.

Chemical	Purity [%]	Supplier
1,4-naphthalenedicarboxylic acid	98	Alfa Aesar
2,6-naphthalenedicarboxylic acid	98	BLD Pharmatech Ltd.
2,7-naphthalenedicarboxylic acid	98	BLD Pharmatech Ltd.
Ammonia solution 25%	25	Merck
Deionized ultrapure water	-	Milipore
Dimethyl sulfoxide-d6	99,9	Sigma-Aldrich
Ethanol	≥99,9	ChemSolute
Methanol	≥99,9	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide	99,5	Fisher Chemical
n-Hexane	97	VWR Chemicals
Thionyl chloride	99,7	Acros Organics

S2 NMR spectra of the dicarboxamides

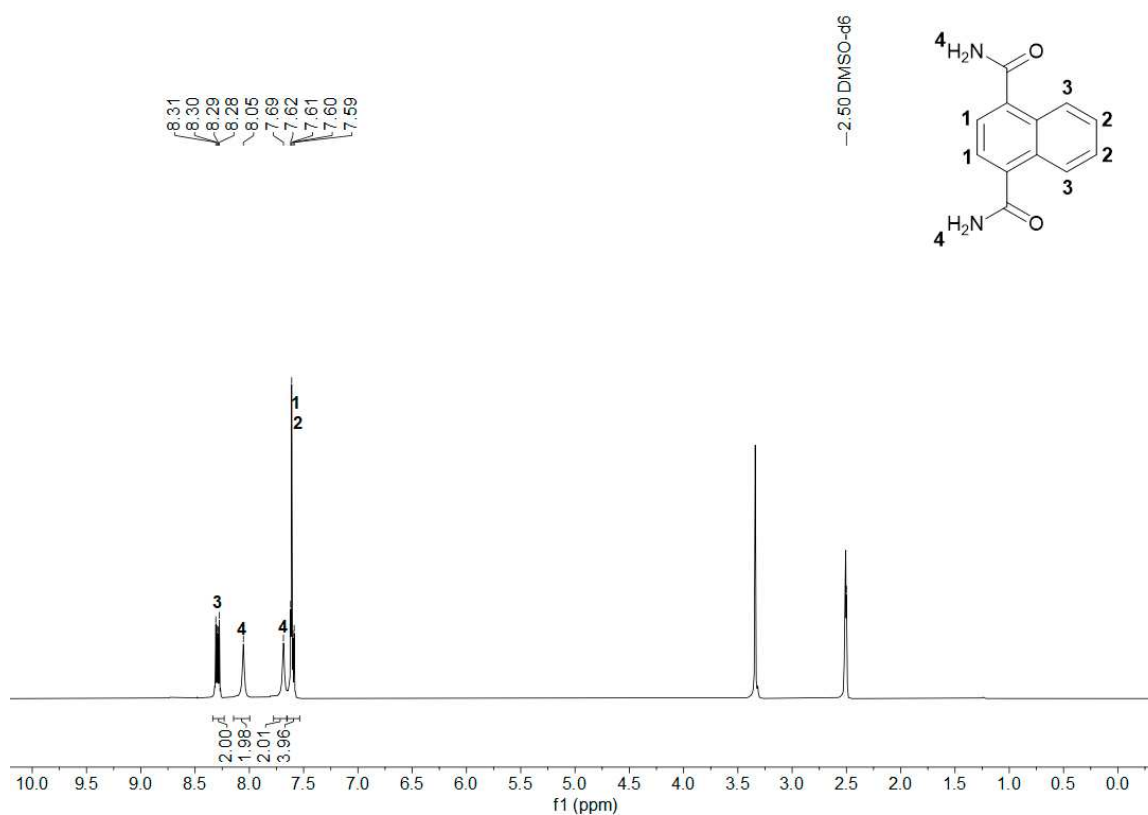


Figure S1. ¹H-NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d₆) 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA

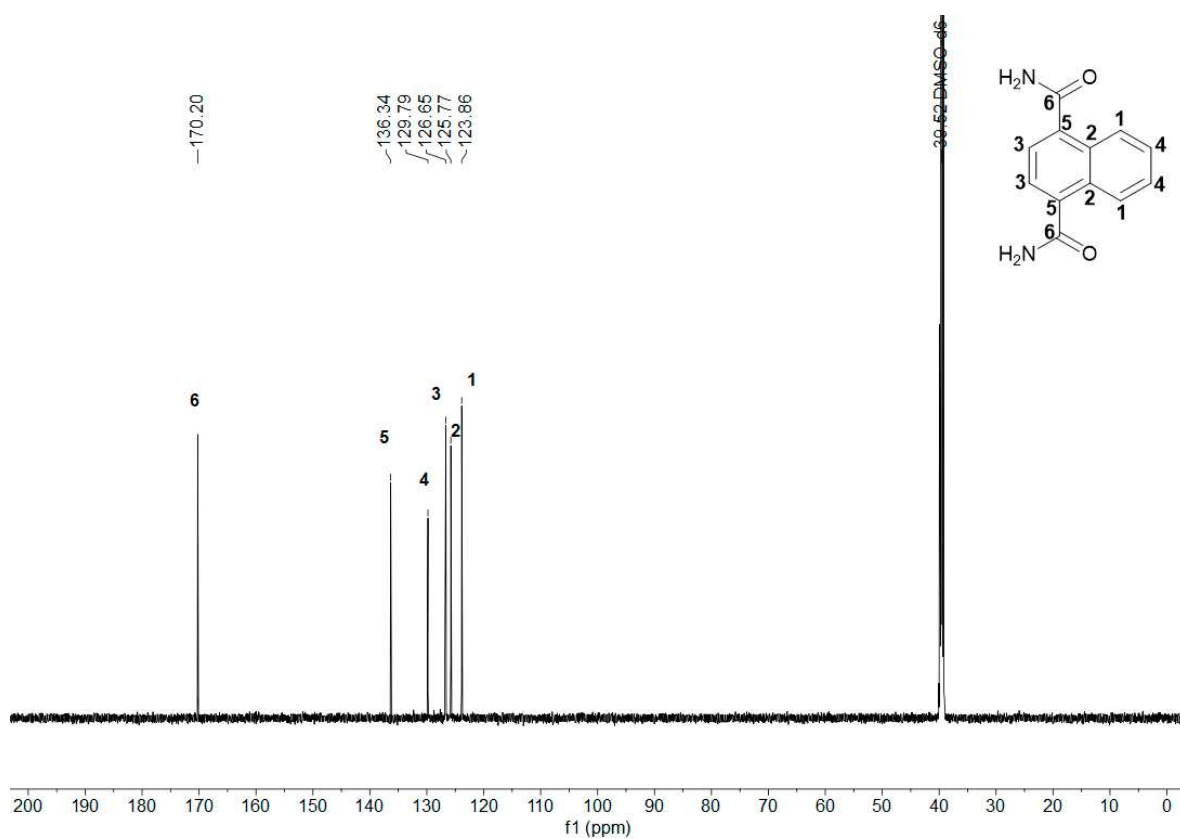


Figure S2. ¹³C-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

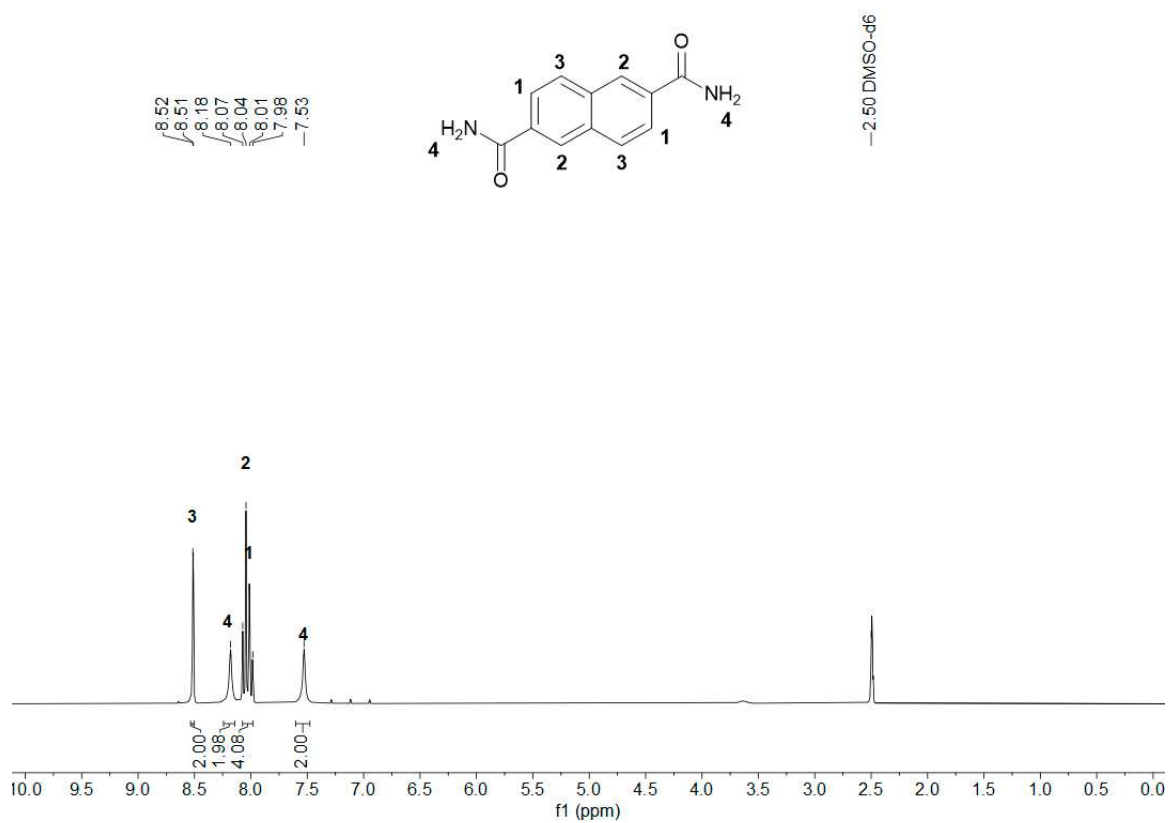


Figure S3. ¹H-NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d₆) of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

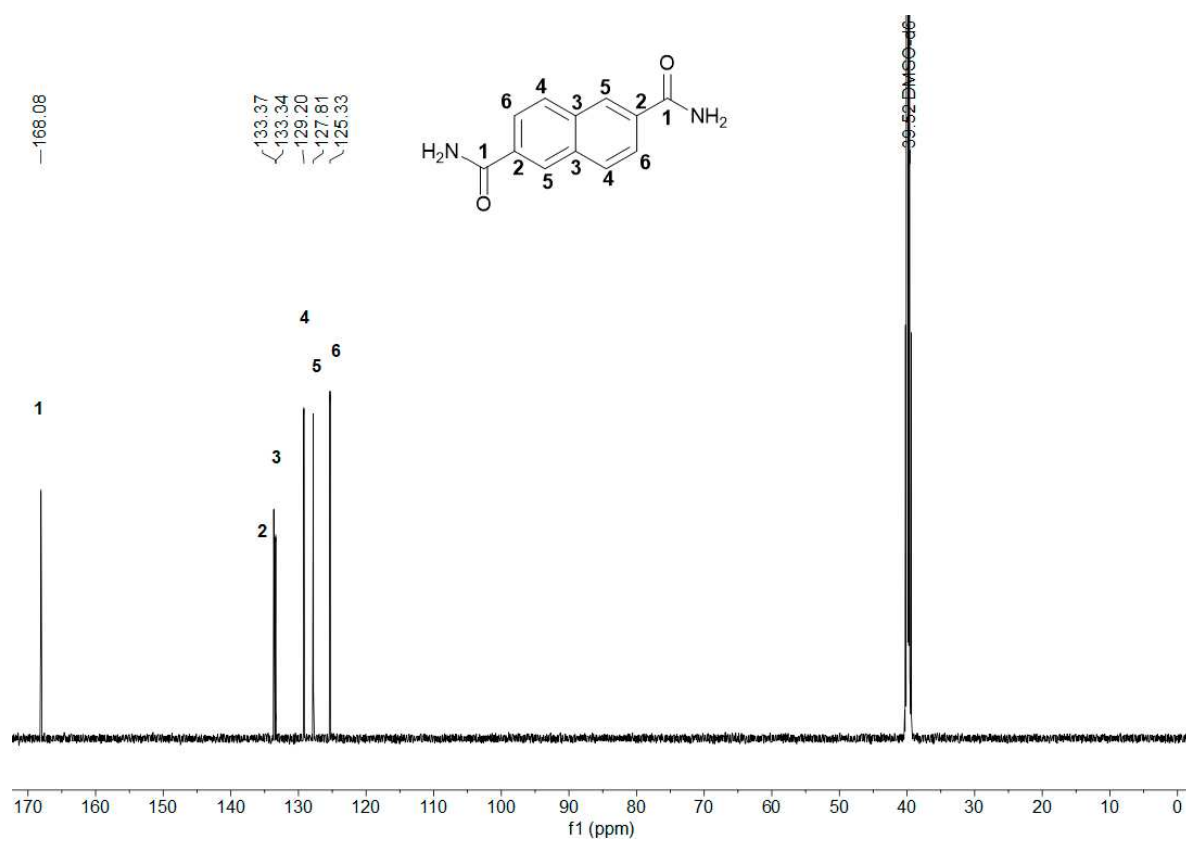


Figure S4. ^{13}C -NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

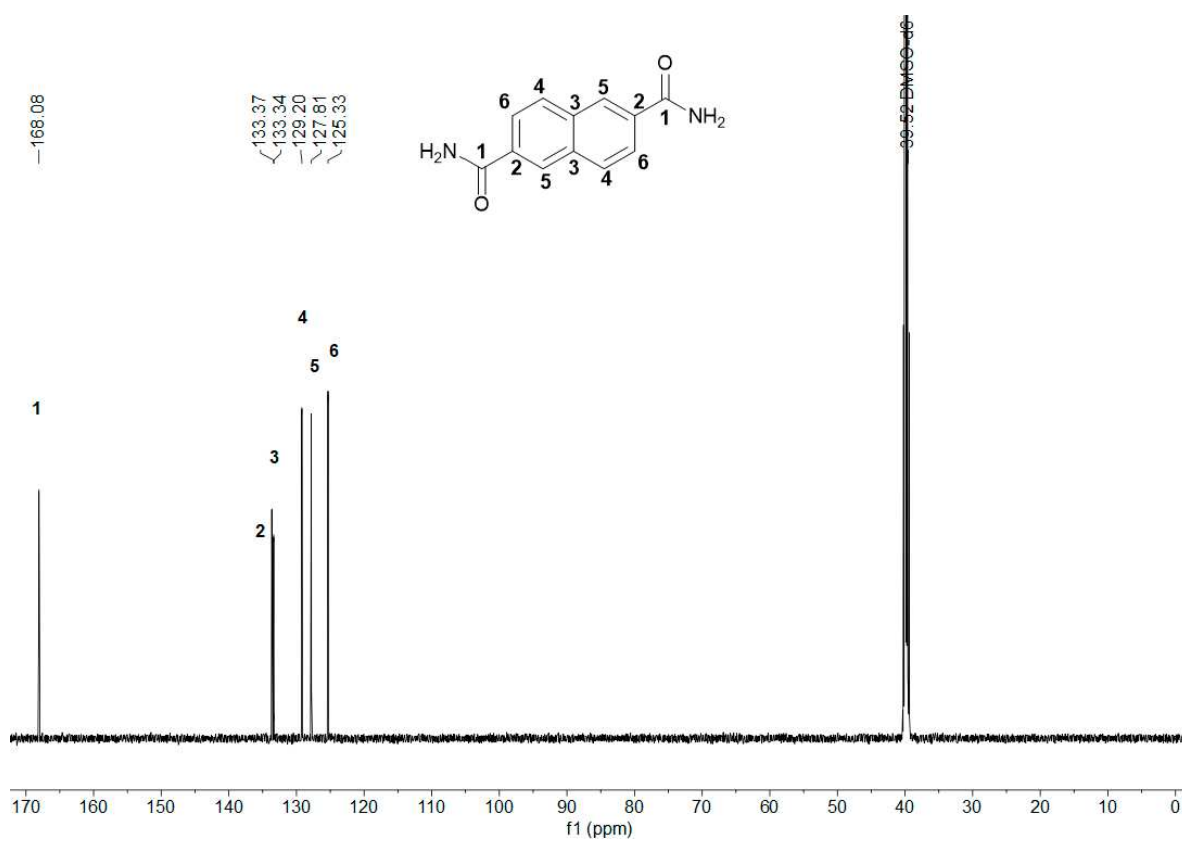


Figure S5. ¹H-NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d₆) of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

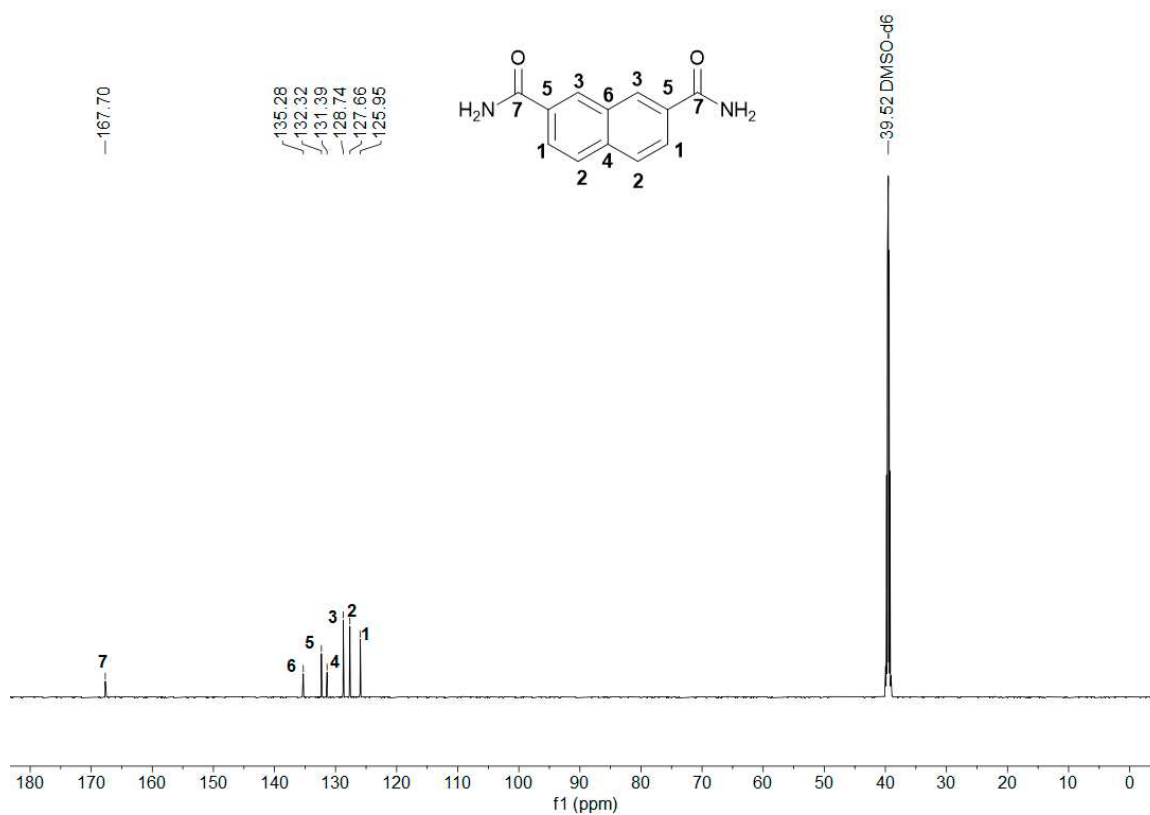


Figure S6. ¹³C-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

S3 IR spectra of the dicarboxamides

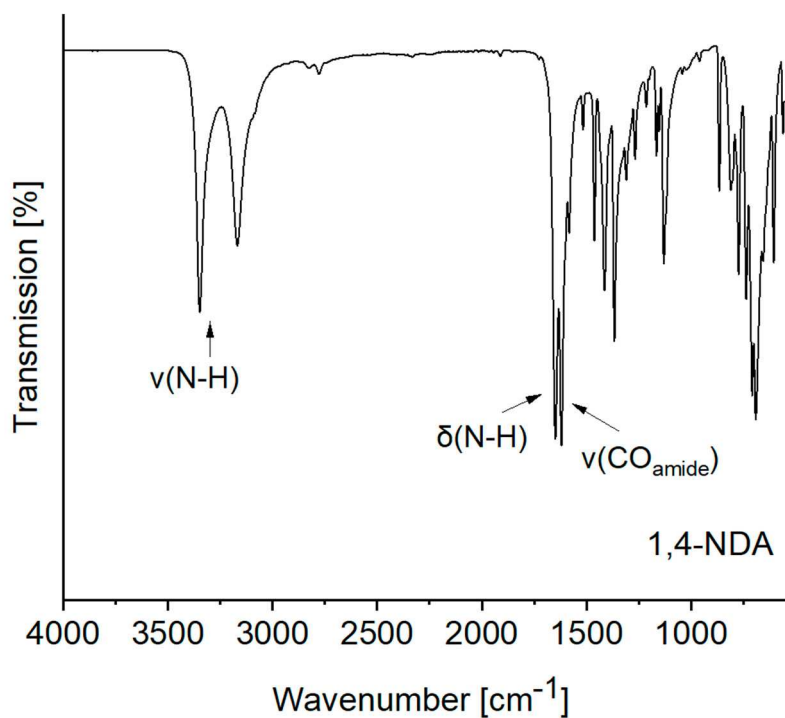


Figure S7. IR spectrum of 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA (attenuated total reflection, ATR).

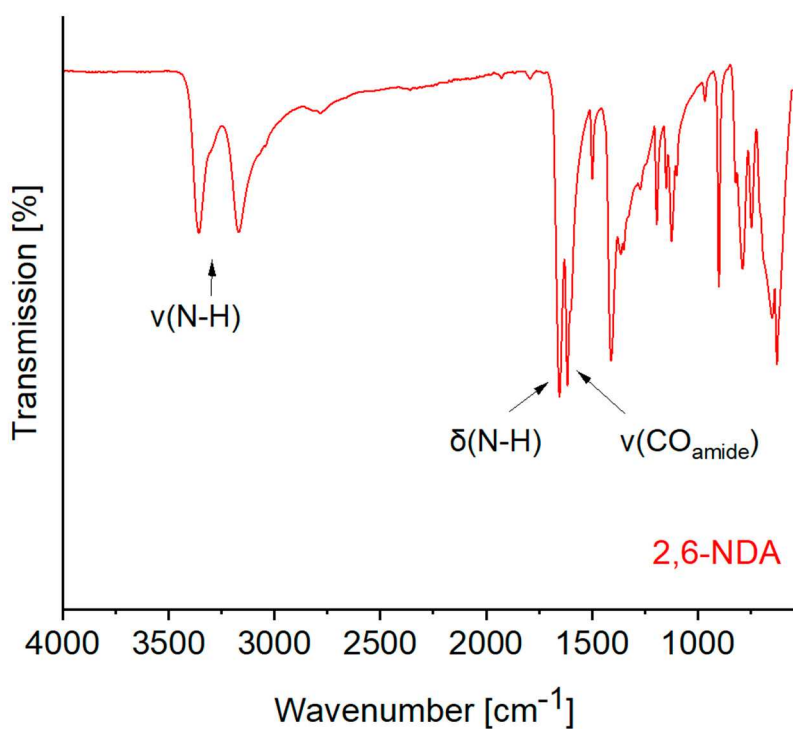


Figure S8. IR spectrum of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA (attenuated total reflection, ATR).

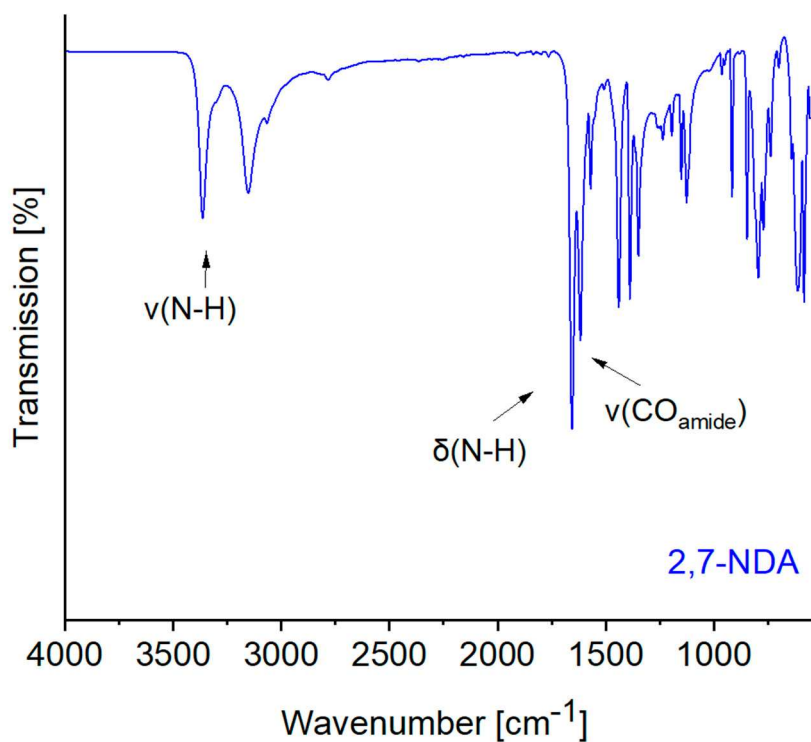


Figure S9. IR spectrum of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA (attenuated total reflection, ATR).

S4 Mass spectra of the dicarboxamides

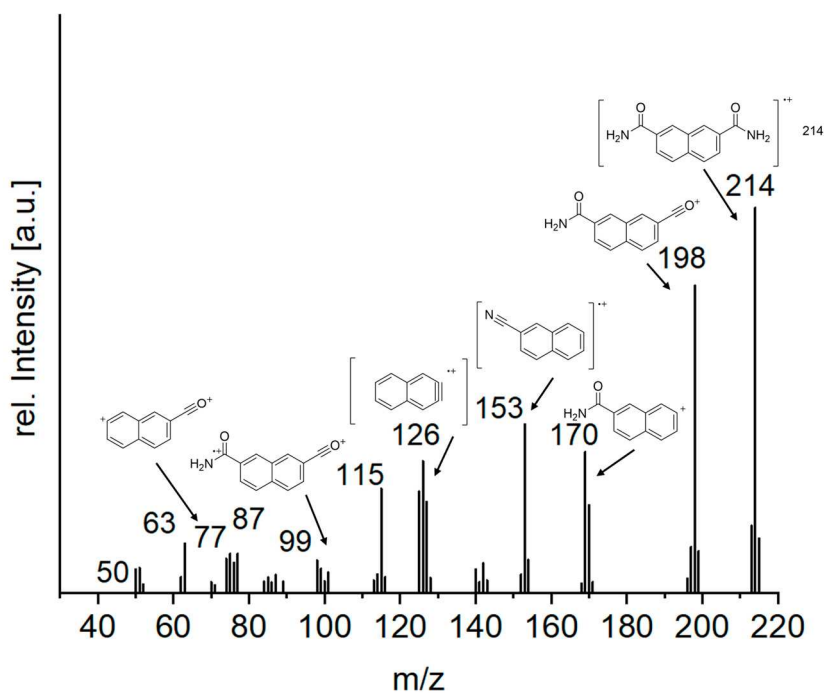


Figure S10. EI mass spectrum for 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

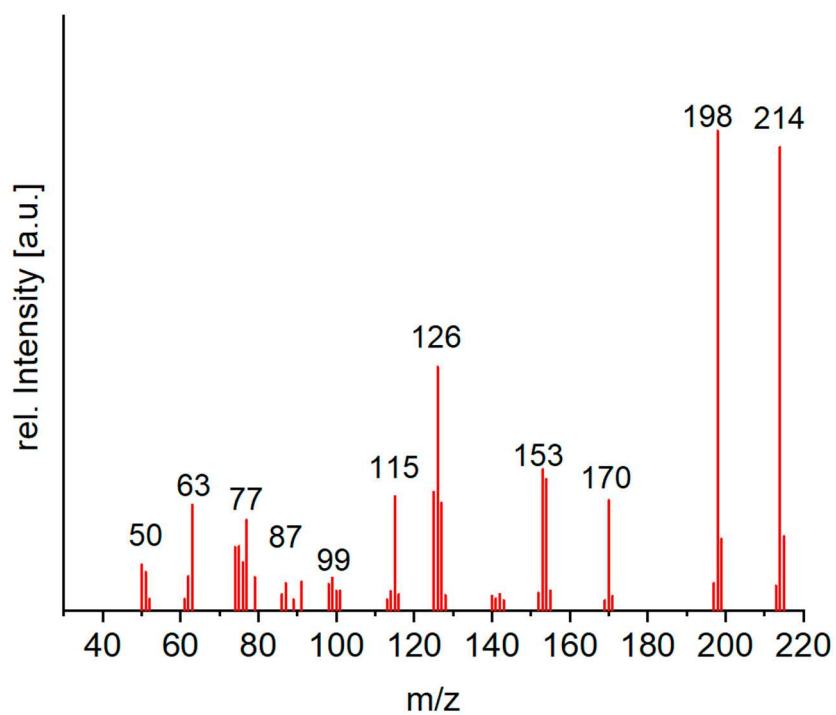


Figure S11. EI mass spectrum for 2,6- naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

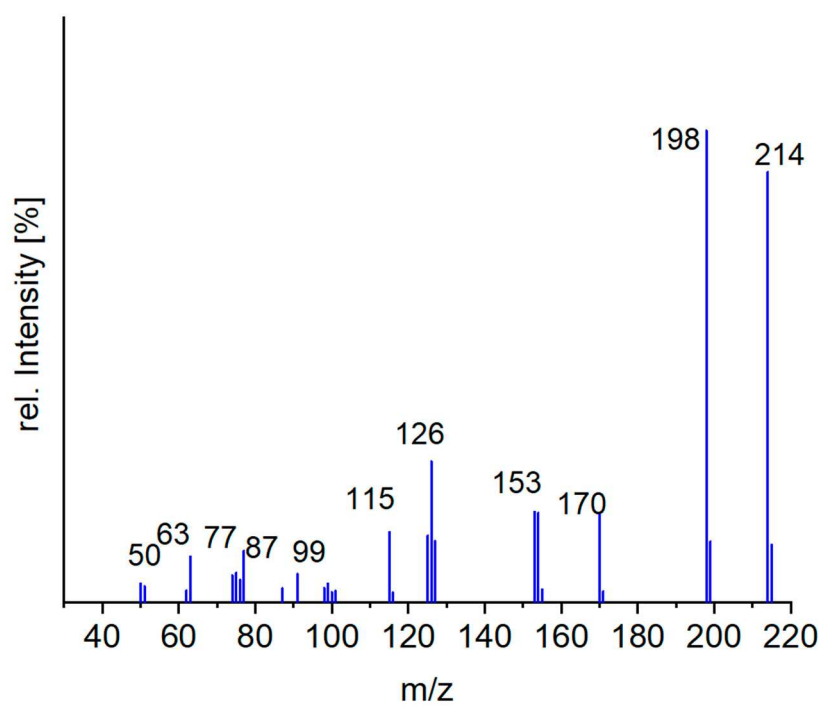


Figure S12. EI mass spectrum for 2,7- naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

S5 PXRD of the dicarboxamides

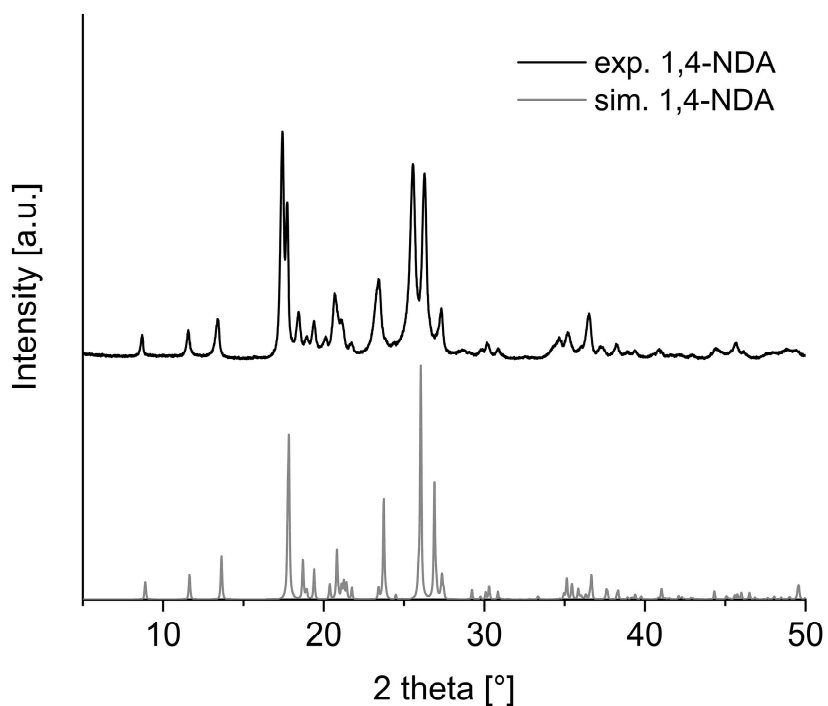


Figure S13. Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of 1,4- naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

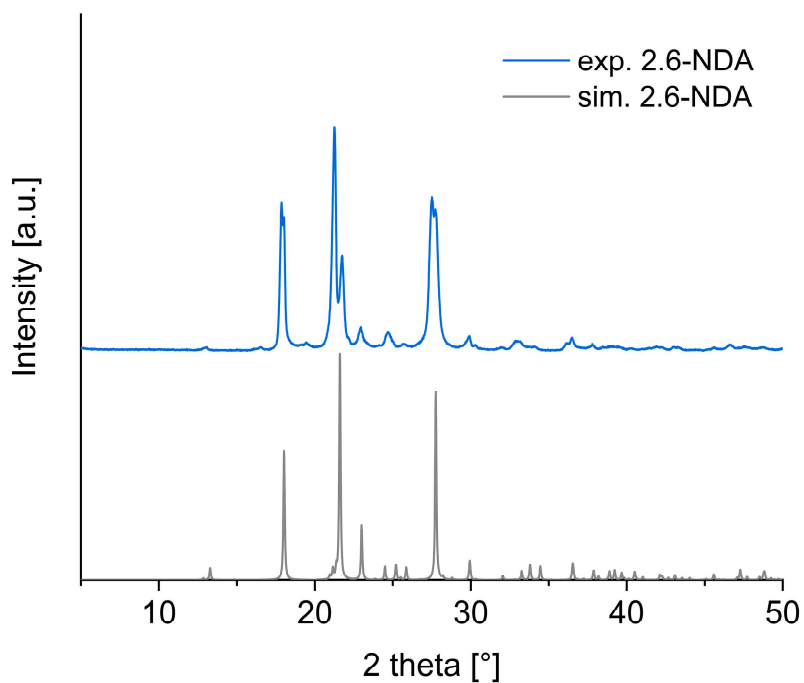


Figure S14. Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

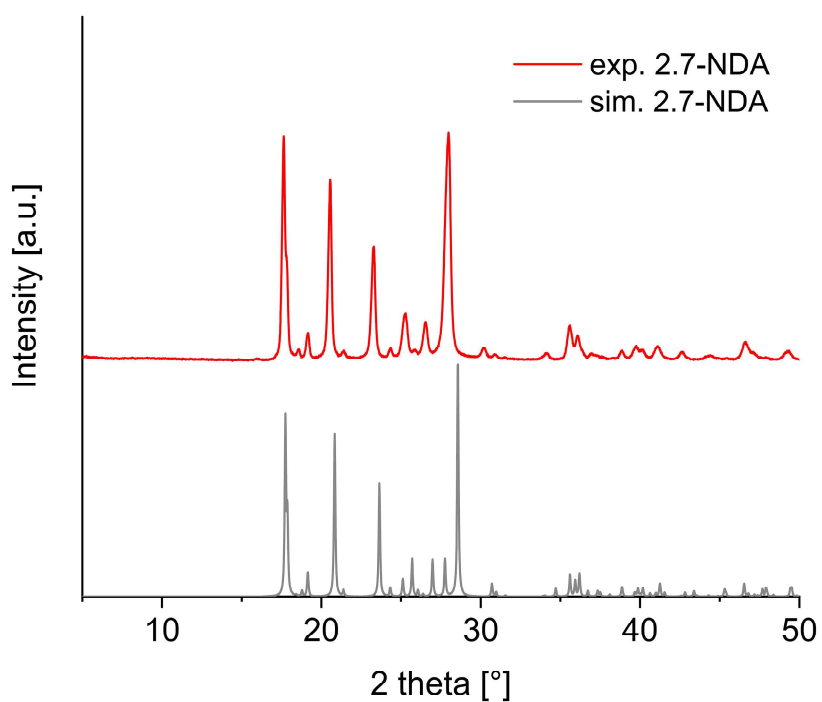


Figure S15. Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

S6 2D Hirshfeld plots of the dicarboxamides

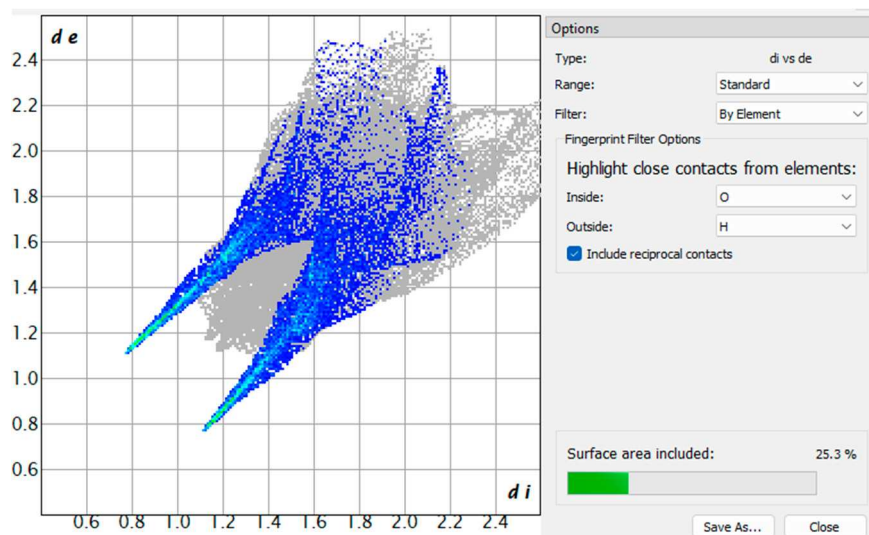


Figure S16. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

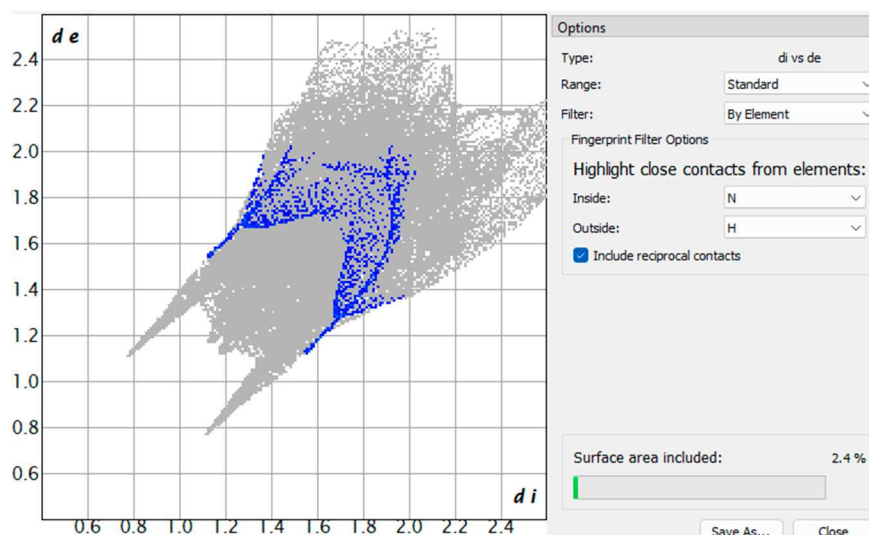


Figure S17. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

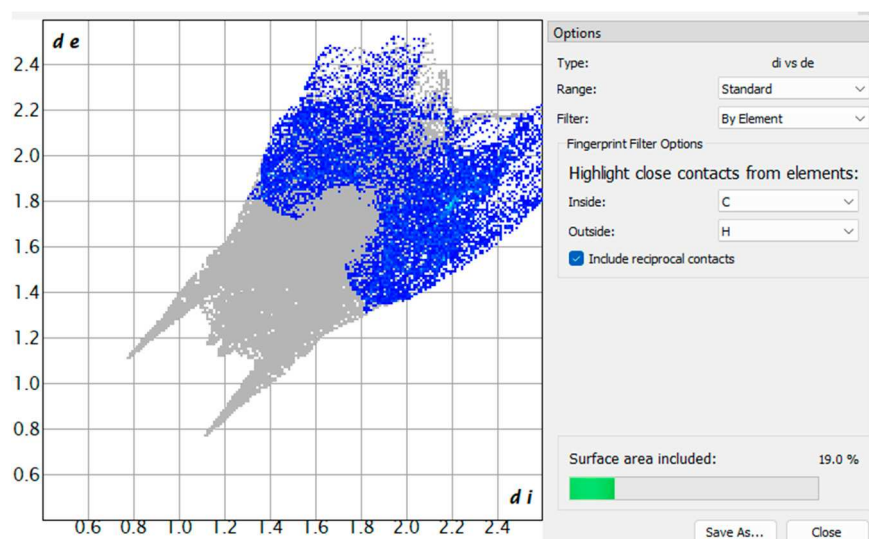


Figure S18. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 1,4-NDA.

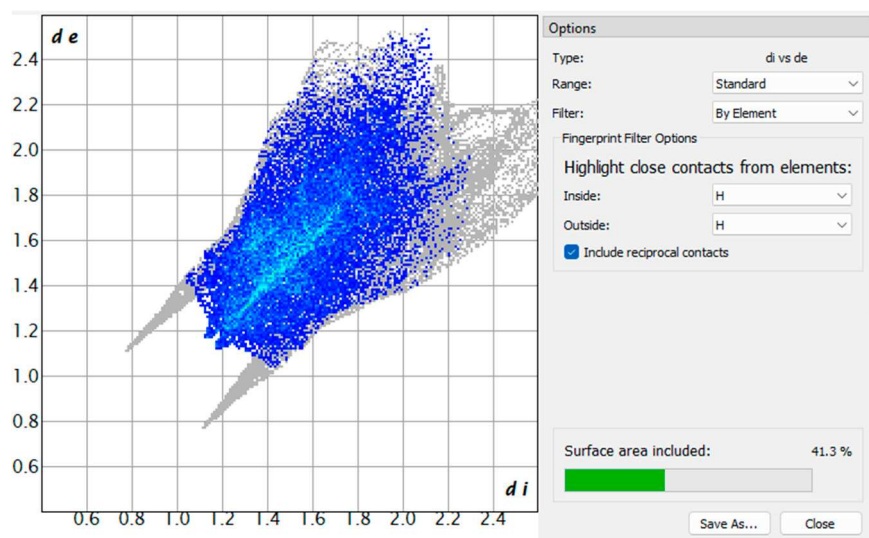


Figure S19. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

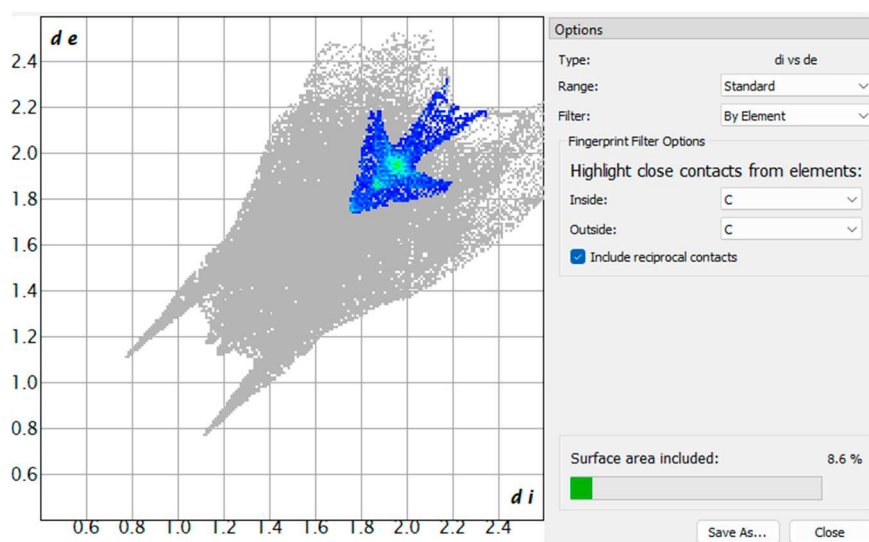


Figure S20. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 1,4-naphthalenedicarboxamide, 1,4-NDA.

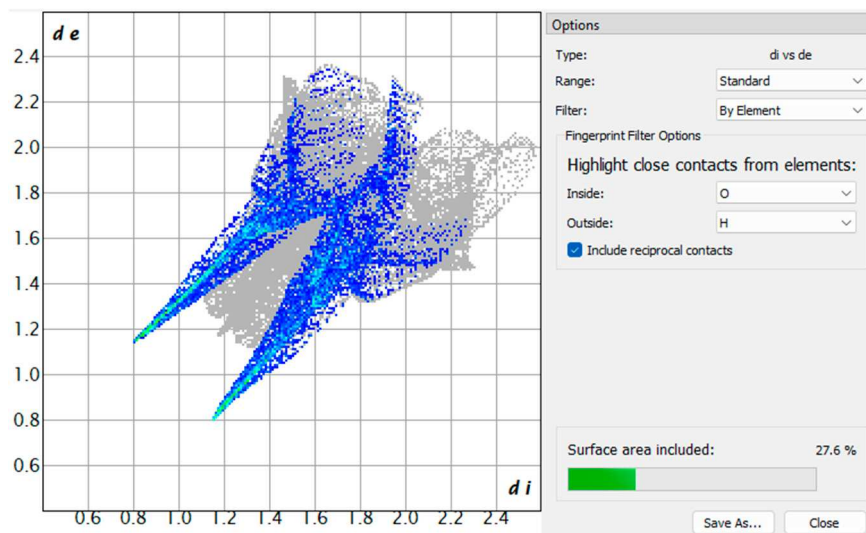


Figure S21. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

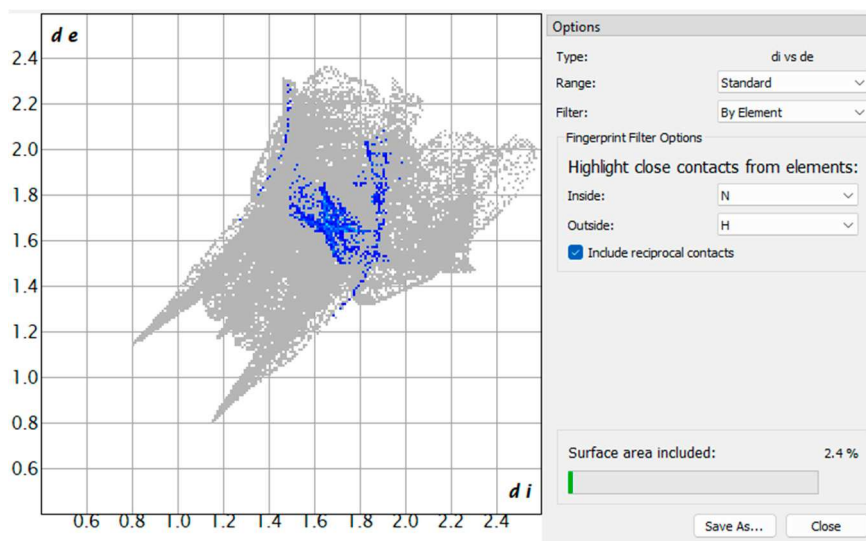


Figure S22. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

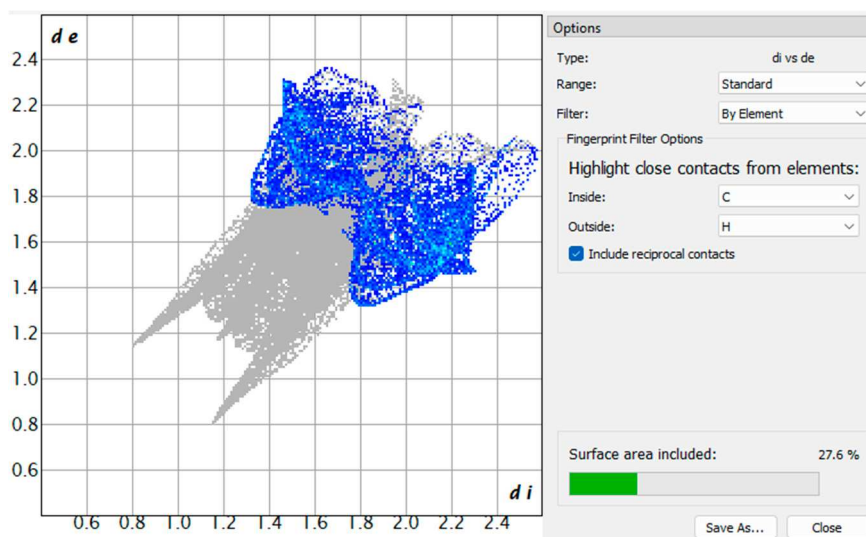


Figure S23. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

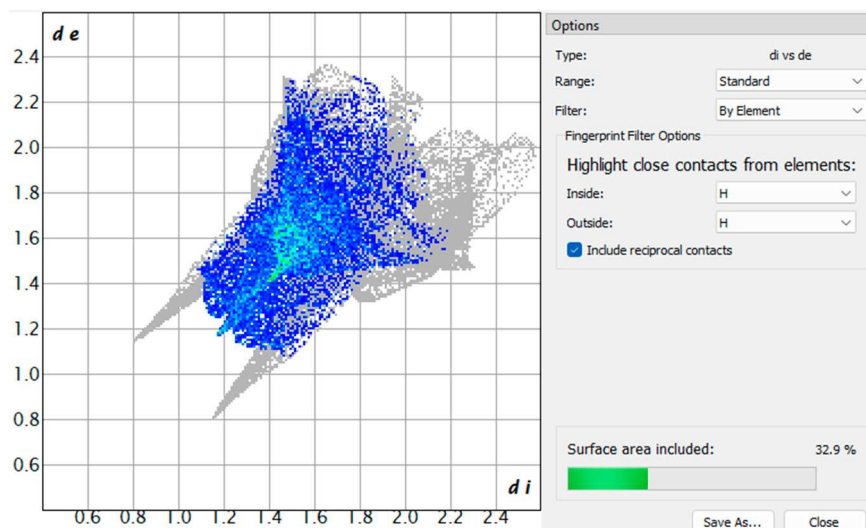


Figure S24. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

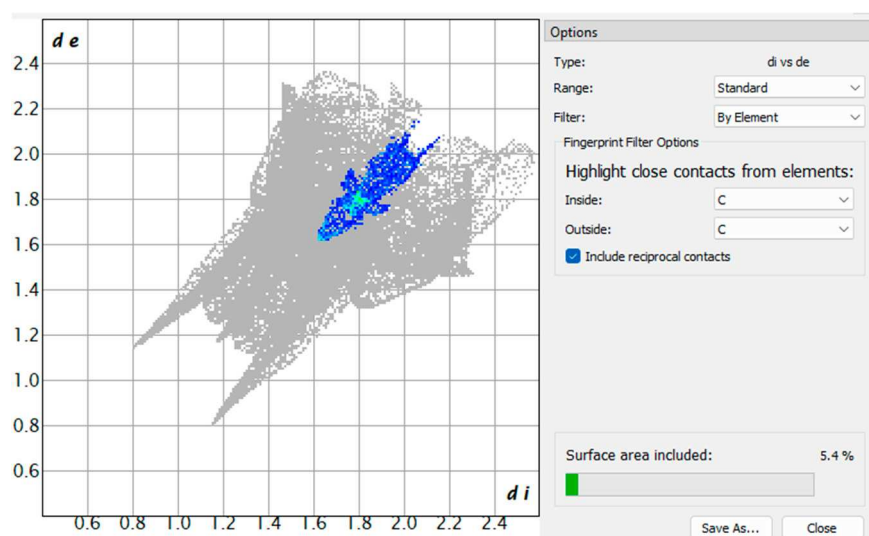


Figure S25. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,6-naphthalenedicarboxamide, 2,6-NDA.

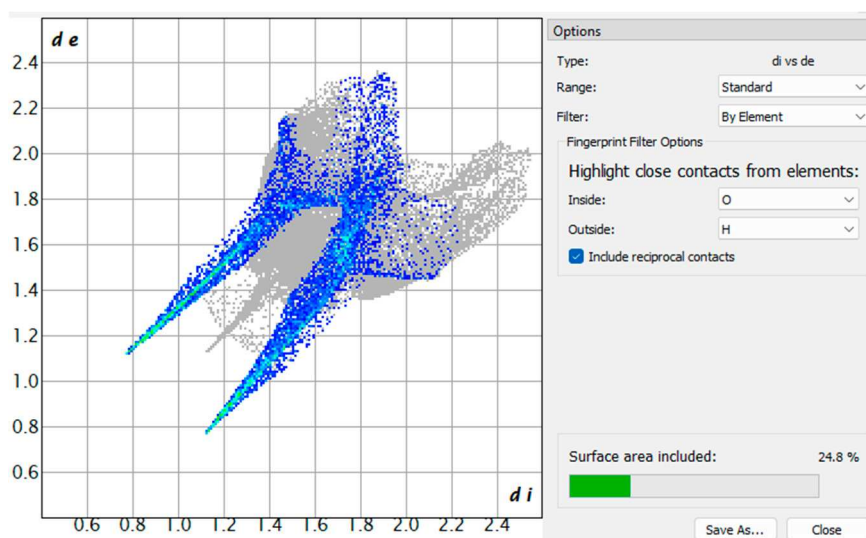


Figure S26. Contribution of O...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

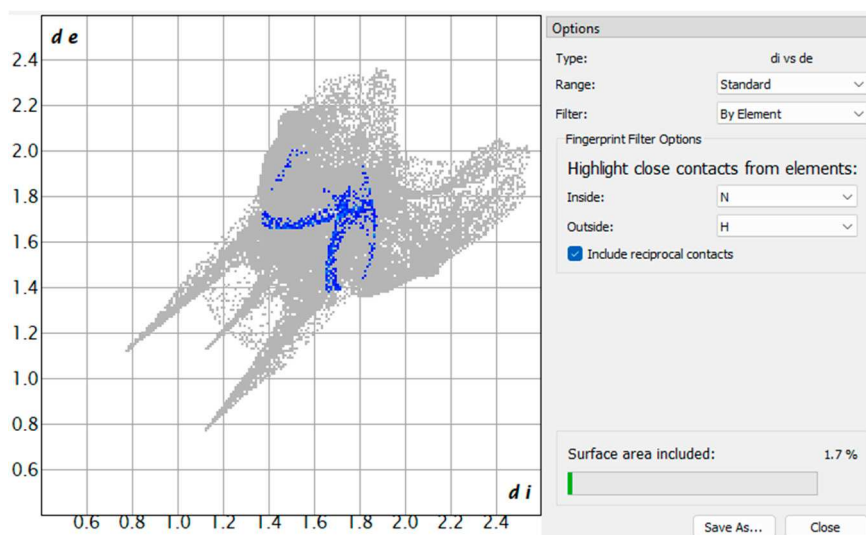


Figure S27. Contribution of N...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,7-naphthalenedicarboxamide.

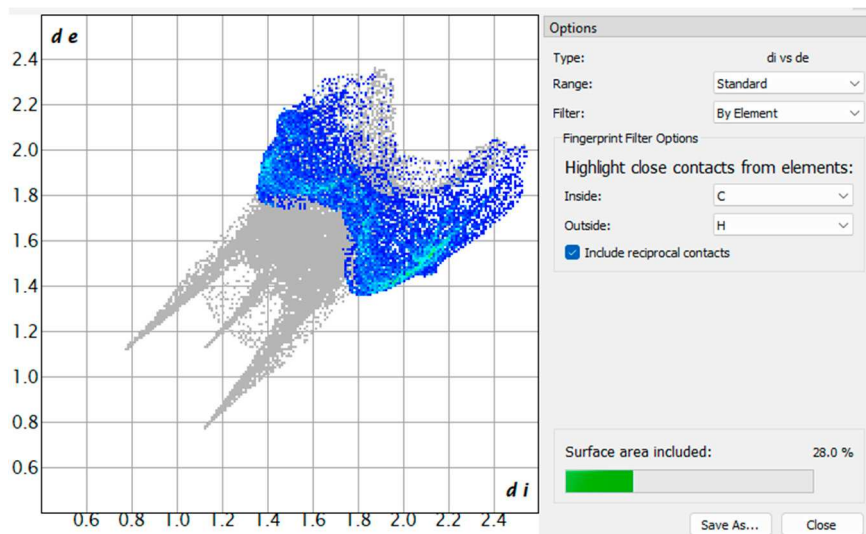


Figure S28. Contribution of C...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

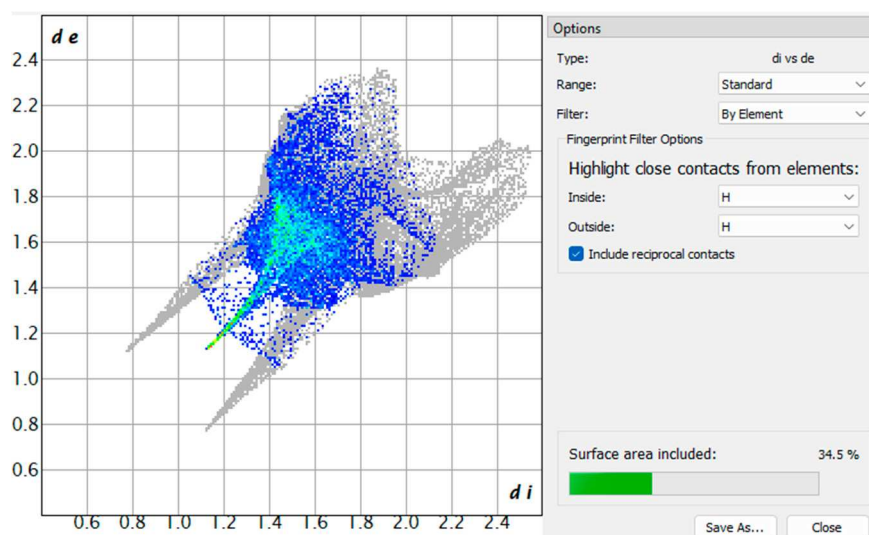


Figure S29. Contribution of H...H contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

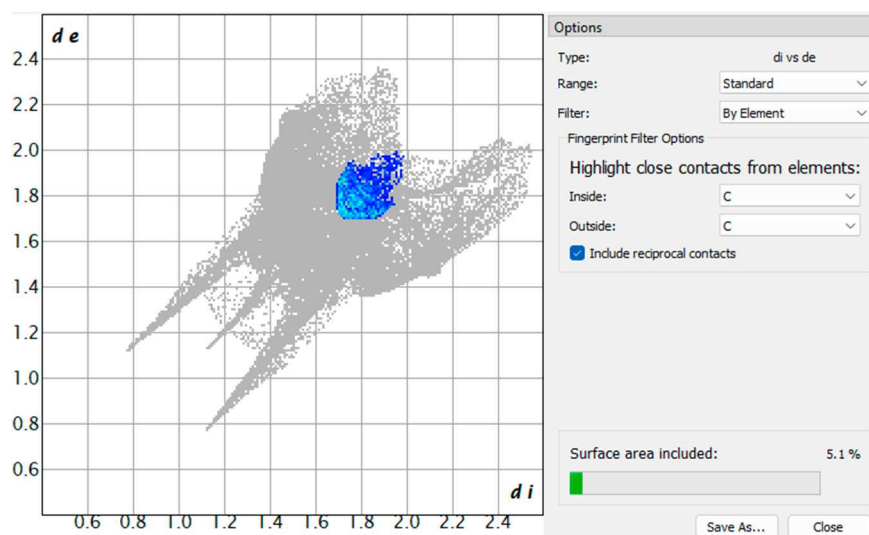


Figure S30. Contribution of C...C contacts in the Hirshfeld 2D plot of 2,7-naphthalenedicarboxamide, 2,7-NDA.

P₄O₁₀-mediated synthesis of polar polyphosphoric acid-covalent triazine framework composites from aromatic amides for improved water and SO₂ sorption

Mohabbat, A.; Boldog, I.; Reistel, N.; Amadeu N.; Möllmer J.; Lange M.; Limon A.; Seiffert, P.; Michalski J.; Janiak, C.; *ChemComm*, **2025**, 61, 16970. DOI: 10.1039/d5cc03419a

Lizensierung: (CC BY 3.0)

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden zwölf Diamide und ein Triamid mit unterschiedlichen aromatischen bzw. heteroaromatischen Kernstrukturen zur Synthese von CTFs (POF-CTFs) eingesetzt. Die erhaltenen POF-CTFs wurden umfassend mittels FT-IR-, Festkörper-NMR-, SEM-EDX-, CHN, XPS-Analyse und TGA charakterisiert. Dabei zeigten sich im Vergleich zum ionothermal hergestellten Referenzmaterial niedrigere C/N-Verhältnisse, was auf eine höhere Stickstoffretention und geringere Karbonisierung hinweist. Die hohe Restmasse in der Elementaranalyse konnte durch EDX als Phosphor und Sauerstoff identifiziert werden und deutet auf ein integriertes polyphosphorsäurebasiertes Netzwerk hin. Die Stickstoffsorptionsmessungen zeigten bei den meisten CTFs eine ausgeprägt mikroporöse Struktur vom Typ I oder Ib, ergänzt durch einen geringen Anteil an meso- bis makroporösen Bereichen (Typ II). Die ermittelten BET-Oberflächen lagen abhängig von der Struktur der Monomere zwischen 440 m² g⁻¹ bei CTF-Isoph und bis zu 1460 m² g⁻¹ bei CTF-2. Die Verwendung von Pyridin- und Pyrazin-Monomeren mit dem Ziel den Stickstoffgehalt der CTFs erhöhen, führte allerdings zu keiner Porenbildung. Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen insbesondere die Wasserdampfadsorption, begünstigt durch die stark hydrophilen Eigenschaften des integrierten Polyphosphornetzwerks, sowie die SO₂-Sorption, die durch den erhöhten Stickstoffgehalt der POF-CTFs unterstützt wurde. Die Wassersorptionsisothermen belegten, dass bereits bei relativen Drücken unter 0,5 ein Großteil der Gesamtwasseraufnahme erfolgte. Der schnelle Anstieg bei p/p₀ unter 0,3 lässt sich auf die bevorzugte Adsorption an polaren Phosphor-Sauerstoff-Stellen zurückführen.

So erreichte POF-CTF-1 bei p/p₀ = 0,1 eine Aufnahme von 145 cm³ g⁻¹, während ionothermales CTF-Bipy unter ähnlichen Bedingungen lediglich etwa 50 cm³ g⁻¹ adsorbierte.

Die resultierenden SO₂-Isothermen zeigten eine stark ausgeprägte Aufnahme von SO₂ bereits bei niedrigen Drücken (bis 0,1 bar). Die spezifischen SO₂-Aufnahmen lagen deutlich über denen vergleichbarer ionothermal hergestellter CTFs.

Die Berechnung der SO₂/CO₂-Selektivität erfolgte anhand der IAST-Theorie und wurde dazu durch Breakthrough-Experimente ergänzt. Besonders hervorzuheben ist CTF-Bipy, das mit einer IAST-Selektivität von 279 bei 0,01 alle anderen Materialien deutlich übertraf.

Anteile an der Publikation

- Eigenständige Planung und Konzeption des Forschungsvorhabens (Idee, Zielsetzung, wissenschaftliche Fragestellung)
- Synthese und Charakterisierung der Verbindungen POF-CTFs (mit Unterstützung von Herrn Nils Reistel)
- Eigenständige Durchführung der Gassorptionsmessungen (N_2 , SO_2 , CO_2 , H_2O)
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Philipp Seiffert
- Durchführung der SEM-EDX-Messungen durch Frau Aysenur Limon
- Durchführung und Analyse der XPS-Messungen durch Frau Julia Michalski
- Durchführung und Analyse der SO_2 -Breakthrough Experimente durch Jens Möllmer und Marcus Lange
- Durchführung und Analyse der Festkörper-NMR-Experimente durch Nader de Sousa Amadeu
- Auswertung aller experimentellen Ergebnisse
- Interpretation aller experimentellen Ergebnisse in Zusammenarbeit mit Dr. Boldog
- Durchführung der FTIR-Messungen durch Frau Birgit Tommes
- Verfassen des Manuskripts inklusive Erstellung von Abbildungen, Tabellen und Diagrammen
- Überarbeitung des Manuskripts nach Kommentaren der Co-Autoren
- Gemeinsame Überarbeitung des Manuskriptes mit Prof. Dr. Christoph Janiak
- Einreichung der finalen Publikation im Journal *Chemical Communications* (gemeinsam mit Prof. Dr. Christoph Janiak)



Cite this: *Chem. Commun.*, 2025, 61, 16970

Received 17th June 2025,
Accepted 22nd September 2025

DOI: 10.1039/d5cc03419a

rsc.li/chemcomm

P₄O₁₀-mediated synthesis of polar polyphosphoric acid-covalent triazine framework composites from aromatic amides for improved water and SO₂ sorption

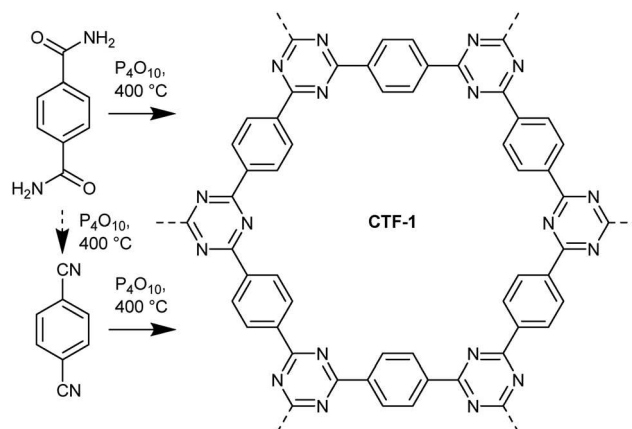
Abdulrahman Mohabbat,^a István Boldog,^a Nils Reistel,^a Nader de Sousa Amadeu,^b Jens Möllmer,^c Marcus Lange,^c Aysenur Limon,^a Philipp Seiffert,^a Julia Michalski^a and Christoph Janiak^a ^{★a}

Polycondensation of various aromatic amides in P₄O₁₀ at 400 °C yields covalent triazine frameworks intergrown with a polyphosphoric acid framework (POF-CTFs). Compared to ionothermal analogs, they feature a shorter reaction time and strongly increased framework polarity for water and SO₂ uptake, and SO₂/CO₂ selectivity.

Covalent triazine frameworks, CTFs, a subclass of porous organic polymers, are represented by idealized periodic networks, featuring three-connected 1,3,5-triazine units as nodes which together with typical linear connectors assemble into planar sheets of hexagonal net topology (Scheme 1).

The large surface areas, hydrothermal stabilities and nitrogen-rich structures afford CTFs with promising properties for, e.g., gas adsorption, pollutant removal and catalysis, filler in mixed-matrix membranes, supports for metal nanoparticles.^{1–5}

The typical synthesis of CTFs, as described by Kuhn *et al.*, employs a ZnCl₂-mediated ionothermal polymerization process, whereby di-nitrile monomers undergo trimerization at temperatures above 400 °C.^{6,7} The most important alternative synthesis to CTFs uses Brønsted superacids such as trifluoromethanesulfonic acid to enable the polymerization of nitriles at lower temperatures.^{8,9} Another alternative is the Friedel–Crafts polymerization, in which cyanuric chloride is reacted with aromatic molecules in the presence of anhydrous AlCl₃.¹⁰ All these methods have significant drawbacks. Ionothermal polymerization requires high temperatures, causing carbonization with loss of nitrogen, which intensifies with the increase in temperature, and while the surface area also grows, the loss of nitrogen renders those materials closer to active carbons and



Scheme 1 The P₄O₁₀-mediated reactions, equivalent to polycondensation of 1,4-benzene dicarboxamide (terephthalamide) into (idealized) CTF-1.

leaves hard-to-remove ZnCl₂ metal impurities from the needed 5–10 times molar excess.^{2,7} The superacid approach typically leads to CTFs of low porosity and faces industrial hurdles due to the corrosive nature, significant price and scalability issues.^{2,11} The Friedel–Crafts route suffers from poor economic and environmental viability.² Yu *et al.* reported a synthesis strategy for CTFs, utilizing ‘phosphorus pentoxide’ (P₄O₁₀).¹² This approach relies on the polycondensation of aromatic primary amide groups to form 1,3,5-triazine rings (Scheme 1).

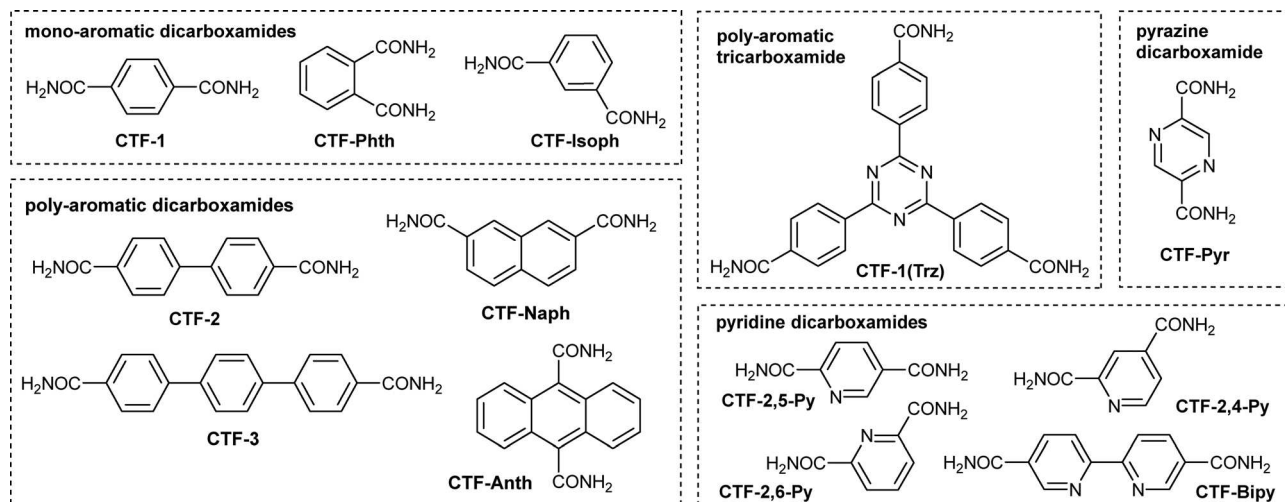
It was stated that CTF-1 and CTF-2 (from biphenyl-4,4′-dicarboxamide) through the P₄O₁₀ route exhibited a high crystallinity and a large specific surface area,^{12,13} when compared to the ionothermally synthesized CTF analogs.⁴ The P₄O₁₀ method is also more environmentally friendly compared to the large scale uses of metal salts or superacids. However, the P₄O₁₀-based approach has only been reported for two CTFs and is not investigated regarding the scope of dicarboxamide reactants, the nitrogen content, and possible gains from the presence of phosphorus oxygen species in the CTF. P₄O₁₀ is

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

^b Solid-State NMR Laboratory, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Str. 11, 12489, Berlin, Germany

^c Institut für Nichtklassische Chemie e. V., Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany





Scheme 2 Carboxamide monomers used in this work for the P_4O_{10} -mediated synthesis of CTFs with the CTF acronym given below the monomer formula.

known to generate a three-dimensional network corner-sharing PO_4 tetrahedra.¹⁴ In the context of the CTF synthesis, the ability of forming polymeric structures renders P_4O_{10} a porogen with a potentially strong templating effect on the formation of the CTF frameworks. We first attempted to remove the phosphate species by thorough washing procedures (Section S3) but we realized that the CTFs retained a large phosphate content as an integral part of the material and that we reproducibly obtained polyphosphoric acid-CTF composites which we subsequently analyzed. The formed material could be viewed as consisting of two intermingled, interpenetrated or intergrown frameworks.

An interesting test field for CTFs with less carbonization, *i.e.* higher polar nitrogen content and hydrophilic polyphosphoric acid, is water sorption for heat transformation^{15,16} or water harvesting.^{17–22} This study aims to advance the P_4O_{10} -mediated synthesis of CTFs focusing on the influence of the amide monomer on the resultant adsorbent properties (Scheme 2).

The CTFs from various dicarboxamide monomers and one tricarboxamide monomer, synthesized *via* the P_4O_{10} route, were obtained after 24 h of reaction time as black solids with a glass-like morphology, which yielded fine black powders after washing (see Section S3). The FT-IR spectra (Fig. S1a) confirmed triazine formation by $C=N$ stretching vibrations bands around 1515 cm^{-1} and 1360 cm^{-1} ,²³ and the absence of the $\delta(N-H)$ amide band at 1650 cm^{-1} ,²⁴ which confirms full conversion of the monomers. Bands in the $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ range, ($P=O$ symmetric, $P-O-C$ and $P-O-P$ asymmetric stretchings), along with a peak at $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ ($P-O-H$ bending) are attributed to phosphate functionalities.²⁵ Scanning electron microscopy (SEM) shows the typical shard-like morphology (Fig. S8–S15). Solid-state 1H , ^{13}C , ^{31}P NMR with 1H – ^{31}P cross-polarization (CP), ^{31}P – 1H HETCOR and reverse CP experiments verify the formation of triazine ring and the inclusion of phosphate species in the pores (see Section S6 for details). XPS on CTF-1 and CTF-Bipy confirmed the presence of phosphorus in the CTF composites (see Section S9 for details).

The elemental composition of CTFs with a phosphorus-oxygen framework (POF-CTFs) was assessed by CHN combustion and SEM-EDX (Tables S3 and S4). CHN analysis confirmed successful CTF formation, with C/N ratios indicating higher nitrogen retention and lower carbonization in the P_4O_{10} -derived CTF-1 compared to the ionothermal CTF-1(400)- $ZnCl_2$.²⁶ As also observed by Yu *et al.*, CHN analysis revealed a residual mass which was identified by EDX as phosphorus and oxygen, consistent with a polyphosphoric acid network.¹² In TGA the onset of the evident disintegration of the CTFs starts at approx. 450°C in all cases (Fig. S18).

Nitrogen sorption isotherms (Fig. 1 and Fig. S19) reveal predominantly microporous structures (Type I/Ib), with minor meso- or macroporosity (Type II). In contrast, mono-pyridine and pyrazine CTFs show Type III behavior and negligible surface area (Fig. S13) and were excluded from further analysis. BET surface areas range from $440\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (CTF-Isoph) to

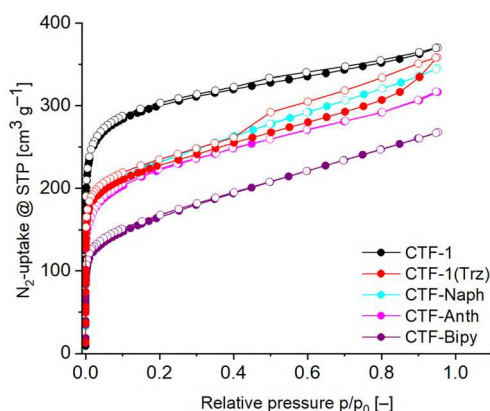


Fig. 1 N_2 -adsorption isotherms (77 K) for selected POF-CTFs which were also studied for water, SO_2 and CO_2 sorption (filled symbols adsorption, empty symbols desorption). For the isotherms of other CTFs see Fig. S19.



1460 m² g⁻¹ (CTF-2), with the highest values observed for the linear linkers (CTF-1, -2, -3). In contrast, the non-linear, bent or bulkier linkers show lower surface areas (Table S5). The *meta*-branched CTF-Isoph (440 m² g⁻¹) and the *ortho*-branched CTF-Phth (690 m² g⁻¹) feature approximately half of the CTF-1 surface area. Pore volumes of the POF-CTFs span 0.30–0.77 cm³ g⁻¹, and the pore size distribution (Fig. S21) confirms dominant microporosity (~0.5–2 nm), with minor mesopore contributions up to ~5 nm. A hierarchic porosity with mesopore contributions is a positive prerequisite for applications. This could be viewed as an indirect confirmation that the continuous random network arising from P₄O₁₀ acts as an efficient porogen also at the mesoporous level.

CTF-1(Trz), derived from the pre-trimerized building block, tris(*p*-carbamoylphenyl)triazine (Scheme 2), gives a lower BET surface area compared to CTF-1 (830 m² g⁻¹ vs. 1150 m² g⁻¹), although the use of the pre-trimerized building block could have been expected to yield the idealized structure with higher probability than the smaller CTF-1 building block.

The incorporation of pyridine and pyrazine moieties to the structure of the CTFs aimed to increase the number of nitrogen sites. Unfortunately, the use of any type of monomer containing at least one amide group in the *ortho*-position relative to the N-atom of the ring led to failure, *i.e.*, no microporous- or even mesoporous materials were obtained (Fig. S20). We suggest the involvement of amidophosphate (or similar, P–N bond containing) bridges for which the *ortho*-situated N atom increases the susceptibility towards nucleophilic attack, leading to collapse of the material during work-up, upon contact with a solution containing phosphoric acids. However, in the case of (2,2'-bipyridine)-4,4'-dicarboxamide, where the amide resides only at the *meta*-positions, the synthesis was moderately successful regarding the surface area (600 m² g⁻¹).

Despite the high stability of CTFs, water vapor adsorption remains underexplored, as their typically hydrophobic nature resulting from low nitrogen and high carbon content typically limits water uptake to the high relative pressure region.^{20,27,28} However, previous studies have demonstrated that the incorporation of polar functional groups or heteroatoms in the CTF framework can enhance hydrophilicity.²⁰ Comparing the POF-CTF-1 with the ionothermal ZnCl₂-derived CTF-1(400) (without P₄O₁₀) shows both the higher and earlier water uptake (Fig. 2). Polyphosphoric acids exhibit particularly strong hydrophilic character, making the POF-CTFs especially attractive for improving water adsorption performance. The water sorption isotherms (Fig. 2) show that more than 50% of the total water uptake occurs at relative pressures of less than 0.5 (50% relative humidity). The steep water uptake at pressures below $p/p_0 \approx 0.3$ is due to adsorption at polar phosphorus–oxygen sites. The subsequent gradual uptake up to $p/p_0 \approx 1.0$ reflects secondary multilayer adsorption and cluster formation. The pronounced hysteresis points to capillary condensation and delayed desorption. Notably, the low-pressure uptake is significantly higher than in other reported CTFs: pym-CTF500 reaches 115 cm³ g⁻¹ at $p/p_0 = 0.1$,²⁰ the POF-CTF-1 achieves 145 cm³ g⁻¹. The ionothermally (ZnCl₂) obtained CTF-Bipy achieves only

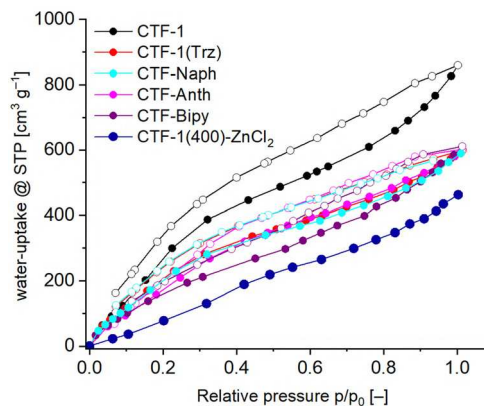


Fig. 2 Water sorption isotherms of selected POF-CTFs at 293 K and of CTF-1(400)-ZnCl₂ (no P₄O₁₀) (re-synthesized and measured) (filled symbols adsorption, empty symbols desorption). See Fig. S22 for the water uptake as mmol g⁻¹ and g g⁻¹.

~50 cm³ g⁻¹,²⁰ while POF-CTF-Bipy adsorbs ~100 cm³ g⁻¹, which is nearly twice as much, with a similar BET area.

Polar porous materials with low-pressure selective SO₂ uptake are of interest for the capture and sensing of this gas.²⁹ The SO₂ adsorption isotherms (Fig. 3) show a steep initial uptake at low pressures (up to 0.1 bar), followed by a gradual increase without fully reaching saturation at 1 bar and 293 K. The initial steep increase reflects the filling of the micropores.

The desorption branches have a wide hysteresis, which closes only at low pressure. The protracted character of the loops signals a broad distribution of pore sizes with a fraction exhibiting ink-bottle-type morphologies. At pressures below 0.1 bar, CTF-1 exhibits the highest absolute SO₂ uptake, surpassing that of the reported ionothermally synthesized CTF-1(400)-ZnCl₂ and CTF-1(600)-ZnCl₂,²⁶ followed by CTF-Naph, CTF-Anth, CTF-3, CTF-Bipy, and CTF-1(Trz) with comparable performance. In contrast, CTF-Phth, CTF-2, and CTF-Isoph show significantly lower uptakes (Fig. S17).

The character of the CO₂ adsorption isotherms is clearly different with regard of the steep initial uptake observed for SO₂. CO₂ features are more gradual uptake in the low-pressure range, and the total uptake at 1 bar is less than a third of the SO₂ amount. Furthermore, the hysteresis observed for CO₂ is far less pronounced than in the case of SO₂. These observations indicate the expected higher affinity of the CTF materials toward SO₂ compared to CO₂. In addition, breakthrough experiments were performed, which further confirm the preferential sorption of SO₂ over CO₂ (Section S14.3). An immediate elution of N₂ and CO₂ was observed for both CTF-1 and CTF-Bipy, whereas SO₂ exhibited pronounced retention. For CTF-1 (Fig. S32), the SO₂ retention time, normalized to adsorbent mass, was ~83 min g⁻¹, while CTF-Bipy (Fig. S35) displayed a substantially longer retention of ~138 min g⁻¹. These results demonstrate that CTF-Bipy possesses the highest SO₂ affinity, corroborating the IAST calculations (Section S14.4), and highlight the role of the higher nitrogen content in enhancing SO₂ adsorption capacity.

The P₄O₁₀-mediated method of CTF synthesis starting from amides was successfully employed for a wide series of



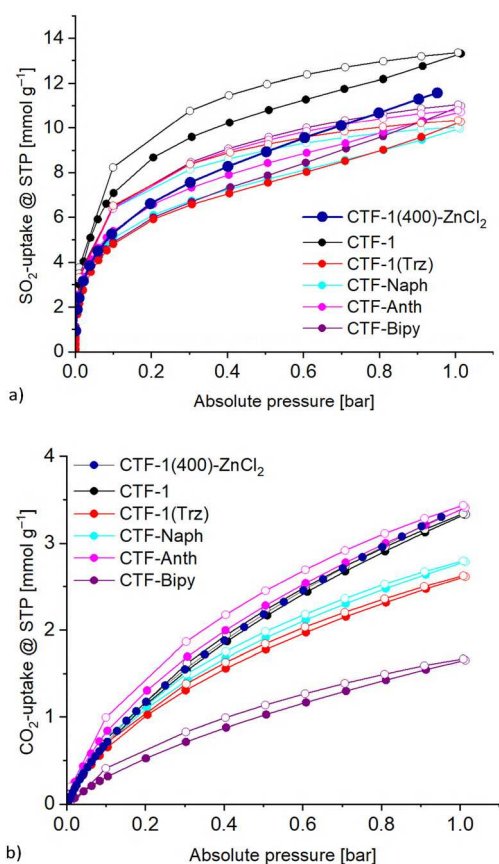


Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms (293 K) for selected CTFs up to 1 bar: (a) SO_2 and (b) CO_2 (filled symbols adsorption, empty symbols desorption). For the isotherms of other CTFs see Fig. S23. The expansion of the adsorption isotherms in the pressure range below 0.1 bar is shown in Fig. S24, the capacities at selected pressures (0.01, 0.05, and 0.1 bar) are summarized in Table S6. The data for CTF-1(400)- ZnCl_2 is from ref. 26. For SO_2 adsorption over five cycles see Section S14.2.

non-functionalized aromatic amide substrates with phenyl, biphenyl, bipyridyl, terphenyl, naphthyl, anthracenyl or tri(phenyl)triazine cores. A failure or limitation of the method is noted for nitrogen-functionalized aromatic cores such as pyridine and pyrazine. Compared to the traditional ZnCl_2 -based ionothermal method using nitriles, a metal-free CTF with intergrown polar polyphosphoric acid residues was obtained which exhibit higher uptakes of the polar adsorbates H_2O and SO_2 as well as improved low pressure SO_2/CO_2 selectivities.

Support by the Interdisciplinary Centre for Analytics on the Nanoscale of the University of Duisburg for XPS analysis and by the DAAD (project 57724286) are gratefully acknowledged.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Data availability

The data supporting this article have been included as part of the supplementary information (SI). Supplementary information: synthesis, methods, IR, ss-NMR, PXRD, SEM-EDX, XPS, elemental analysis, TGA, gas sorption with breakthrough experiments. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d5cc03419a>.

Notes and references

- 1 L. Liao, M. Li, Y. Yin, J. Chen, Q. Zhong, R. Du, S. Liu, Y. He, W. Fu and F. Zeng, *ACS Omega*, 2023, **8**, 4527–4542.
- 2 M. Liu, L. Guo, S. Jin and B. Tan, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 5153–5172.
- 3 J.-S. M. Lee and A. I. Cooper, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 2171–2214.
- 4 C. Krishnaraj, H. S. Jena, K. Leus and P. van der Voort, *Green Chem.*, 2020, **22**, 1038–1071.
- 5 S. Aggarwal and S. K. Awasthi, *Dalton Trans.*, 2024, **53**, 11601–11643.
- 6 P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13333–13337.
- 7 P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450–3453.
- 8 X. Zhu, C. Tian, S. M. Mahurin, S.-H. Chai, C. Wang, S. Brown, G. M. Veith, H. Luo, H. Liu and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10478–10484.
- 9 S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2357–2361.
- 10 H. Lim, M. C. Cha and J. Y. Chang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, **213**, 1385–1390.
- 11 R. Sun and B. Tan, *Chem. – Eur. J.*, 2023, **29**, e202203077.
- 12 S. Y. Yu, I. Y. Jeon and J. B. Baek, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 8438–8442.
- 13 S.-Y. Yu, J. C. Kim, H.-J. Noh, Y.-K. Im, J. Mahmood, I.-Y. Jeon, S. K. Kwak and J.-B. Baek, *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2021, **2**, 100653.
- 14 W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3841.
- 15 D. M. Steinert, S.-J. Ernst and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 4502–4515.
- 16 E. Hastürk, S.-J. Ernst and C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2019, **24**, 26–36.
- 17 W. Xu and O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.*, 2020, **6**, 1348–1354.
- 18 K. Park, K. Lee, H. Kim, V. Ganesan, K. Cho, S. K. Jeong and S. Yoon, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 8576–8582.
- 19 Y. Byun, S. H. Je, S. N. Talapaneni and A. Coskun, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 10262–10283.
- 20 S. Hug, L. Stegbauer, H. Oh, M. Hirscher and B. V. Lotsch, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 8001–8010.
- 21 H. Mabuchi, T. Irie, J. Sakai, S. Das and Y. Negishi, *Chem. – Eur. J.*, 2024, **30**, e202303474.
- 22 C. Sun, D. Sheng, B. Wang and X. Feng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, **62**, e202303378.
- 23 W. Zhang, C. Li, Y.-P. Yuan, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen and J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6413–6415.
- 24 A. Mohabbat, I. Boldog, T. H. H. Sohi, N. Reistel, P. Seiffert and C. Janiak, *Crystals*, 2025, **15**, 406.
- 25 C. Sun and D. Xue, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 10445–10450.
- 26 P. Brandt, A. Nuhnen, S. Öztürk, G. Kurt, J. Liang and C. Janiak, *Adv. Sustainable Syst.*, 2021, **5**, 2000285.
- 27 S. Dey, A. Bhunia, H. Breitzke, P. B. Groszewicz, G. Buntkowsky and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3609–3620.
- 28 S. Dey, A. Bhunia, I. Boldog and C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **241**, 303–315.
- 29 W. Zhao, J. L. Obeso, V. B. López-Cervantes, M. Bahri, E. Sánchez-González, Y. A. Amador-Sánchez, J. Ren, N. D. Browning, R. A. Peralta, G. Barcaro, S. Monti, D. Solis-Ibarra, I. A. Ibarra and D. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2025, **64**, e202415088.



Electronic Supplementary Information (ESI)

P₄O₁₀-mediated synthesis of polar polyphosphoric acid-covalent triazine framework composites from aromatic amides for improved water and SO₂ sorption

Abdulrahman Mohabbat, István Boldog, Nils Reistel, Nader de Sousa Amadeu, Jens Möllmer, Marcus Lange, Aysenur Limon, Philipp Seiffert, Julia Michalski and Christoph Janiak *

Emails: Abdulrahman.Mohabbat@hhu.de; boldogi@hhu.de; nirei109@uni-duesseldorf.de; nader.amadeu@berlin-research.de; moellmer@inc-leipzig.de; lange@inc-leipzig.de; aysenur.limon@hhu.de; Philipp.Seiffert@hhu.de; julia.michalski@hhu.de; janiak@hhu.de

S1. Materials	2
S2. Synthesis of the amides	3
S3. CTF synthesis	5
S4. Methods	7
S5. Infrared spectroscopy, FT-IR	8
S6. Solid-state NMR	9
S7. Powder X-ray diffraction, PXRD	13
S8. SEM images and SEM-EDX of the CTFs	14
S9. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	16
S10. Elemental analysis	18
S11. Thermogravimetric analysis, TGA	19
S12. N ₂ gas adsorption and porosity characteristics	20
S13. Water sorption	22
S14. SO ₂ and CO ₂ gas adsorption measurements	23
S14.1 Single gas gas adsorption	23
S14.2 Cyclic SO ₂ adsorption	26
S14.3 Breakthrough experiments	29
S14.4 Ideal adsorbed solution theory (IAST) selectivity	32
References	33

S1. Materials

Table S1. Overview of chemicals used.

Chemical	Purity [%]	Supplier
Acids for carboxamides		
2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid	97	BLD Pharmatech Ltd.
2,4-Pyridinedicarboxylic acid	98	TCI
2,5-Pyrazine dicarboxylic acid	98	BLD Pharmatech Ltd.
2,5-Pyridinedicarboxylic acid	98	TCI
2,6-Pyridinedicarboxamide	97	BLD Pharmatech Ltd.
2,7-naphthalenedicarboxylic acid	98	BLD Pharmatech Ltd.
4,4',4''-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid	98	BLD Pharmatech Ltd.
9,10-Anthracenedicarboxylic acid	98	BLD Pharmatech Ltd.
Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid	97	BLD Pharmatech Ltd.
Isophthalic acid	99	Alfa Aesar
Phthalamide	95	BLD Pharmatech Ltd.
p-Terphenyl-4,4''-dicarboxylic acid	95	Fluorochem
Terephthalamide	98	BLD Pharmatech Ltd.
Other chemicals		
Ammonia solution	25	Merck
Deionized ultrapure water		Merck Millipore ultrapure water system giving 18.2 MΩ·cm resistivity at 25 °C
Dimethyl sulfoxide-d6	99.9	Sigma-Aldrich
Ethanol	≥99.9	Chemsolute
Methanol	≥99.9	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide	99.5	Fisher Chemical
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	≥99.8	Roth
n-Hexane	97	VWR Chemicals
Phosphorus pentoxide, P ₄ O ₁₀	98	AppliChem Panreac

S2. Synthesis of the amides

General: To obtain the dicarboxamide compounds, 10 mmol of each dicarboxylic acid precursor was reacted with 25 mL of thionyl chloride in a 100 mL round-bottom flask. A few drops, ~50-100 μ L, of dimethylformamide (DMF) were added to catalyze the conversion. The reaction mixture was then heated to 90 °C and maintained under reflux for 12 hours. The excess thionyl chloride was removed by evaporation under N₂ gas stream. The resulting solid was subsequently rinsed three times with 15 mL portions of hexane and finally dried in a vacuum oven at room temperature (approx. 10⁻² Torr). The resulting acyl chloride intermediate was transferred into a 100 mL round-bottom flask. While maintaining vigorous stirring in an ice-cooled bath, 5 mL of a 25% aqueous ammonia solution was added dropwise. Stirring was continued at low temperature for an additional hour to ensure complete conversion. The resulting precipitate was subsequently washed three times with 15 mL portions of deionized water and ethanol in succession. Finally, the solid was dried under reduced pressure yielding the sufficiently pure dicarboxamide product in a form of white (or sometimes off-white) solids.¹

2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxamide (Bipy), 0.32 g yield (17%) ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 9.29 (s, 2H), 8.80 (d, J = 3 Hz, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.96 (d, J = 3 Hz, 2H), 7.83 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz), δ (ppm) = 165.2, 129.4, 127.9, 121.7, 120.4, 120.4, 119.4, 118.2. EI-MS: m/z = 240 [M]⁺⁺.

2,4-Pyridinedicarboxamide (2,4-Py), 1.67 g yield (60%): ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 9.13 (s, 2H), 8.66 (s, 1H), 8.28 (s, 2H), 7.69 (s, 2H) ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz), δ (ppm) = 166.1, 150.9, 134.5, 129.6. EI-MS: m/z = 165 [M]⁺⁺ (see also ref. 2).

2,5-Pyridinedicarboxamide (2,5-Py), 1.74 g yield (62%) ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 9.04 (s, 1H), 8.36 (dd, J₁ = 3 Hz and J₂ = 3 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.10 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 6 Hz, 2H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz), δ (ppm) = 166.6, 165.7, 152.4, 147.9, 136.9, 132.0, 121.8. EI-MS: m/z = 165 [M]⁺⁺.

2,5-Pyrazine dicarboxamide (Pyr), 1.32 g yield (80%) ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 9.18 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.96 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz), δ (ppm) = 163.9, 146.3, 141.5. EI-MS: m/z = 165 [M]⁺⁺.

2,7-naphthalenedicarboxamide (2,7-NDA), 1.96 g yield (91%): ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8.53 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.06 (s, 4H), 7.53 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz), δ (ppm) = 167.7, 135.3, 132.3, 131.4, 128.8, 127.7, 125.9. EI-MS: m/z = 214 [M]⁺⁺ (see also ref. 3).

4,4',4''-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic amide (Trz), 3.82 g yield (87%) ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8.83 (d, J = 3 Hz, 6H), 8.22 (s, 3H), 8.13 (d, J = 3 Hz, 6H), 7.60 (s, 3H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz), δ (ppm) = 170.9, 167.6, 138.6, 137.8, 129.0, 128.4. EI-MS: m/z = 438 [M]⁺⁺.

9,10-Anthracenedicarboxamide (Anth), 1.12 g yield (42%): ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ (ppm) = 8.30 (s, 2H), 8.07 (m, J = 9 Hz, 4H), 7.69 (s, 2H), 7.61 (m, J = 6 Hz, 4H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 170.1, 134.6, 127.4, 126.4 125.8 MHz), δ (ppm) = 170.1, 134.5, 127.4, 126.4, 125.8. EI-MS: m/z = 264 $[\text{M}]^+\bullet$.

Biphenyl-4,4'-dicarboxamide (2), 1.93 g yield (80%) ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ (ppm) = 8.05 (s, 2H), 7.98 (d, J = 3 Hz, 4H), 7.82 (d, J = 6 Hz, 4H), 7.41 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz), δ (ppm) = 167.7, 142.1, 133.9, 128.5, 126.9. EI-MS: m/z = 242 $[\text{M}]^+\bullet$.

Isophthal amide (Isoph), 1.96 g yield (69%) ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ (ppm) = 8.36 (s, 1H), 8.03 (s, 2H), 7.98 (dd, J_1 = 3 Hz and J_2 = 3 Hz, 1H), 7.41, (t, J = 6 Hz, 1H), 7.45 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz), δ (ppm) = 167.8, 134.7, 130.3, 128.5, 127.1 EI-MS: m/z = 164 $[\text{M}]^+\bullet$.

p-Terphenyl-4,4''-dicarboxamide (3), 2.52 g yield (79%) ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ (ppm) = 7.69 (s, 2H), 7.91 (d, J = 3Hz, 4H), 7.78 (s, 4H), 7.75 (d, J = 6 Hz, 4H), 7.32 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz), δ (ppm) = 142.4, 138.1, 132.8, 129.1, 127.1, 125.9 EI-MS: m/z = 316 $[\text{M}]^+\bullet$.

S3. CTF synthesis

The CTFs were synthesized using di- or tricarboxamides using a literature procedure.⁴ The synthesized diamide monomers and phosphorus pentoxide (P_4O_{10}) were transferred into a glovebox in hermetically closed vessels. Inside the glovebox, 1.95 mmol of the respective dicarboxamide was thoroughly mixed with 5.63 mmol of P_4O_{10} using a mortar and pestle to ensure homogeneous blending and the mixture was filled in a glass ampule. The closed ampule was then taken out of the glovebox, evacuated over the course of one hour (10^{-3} Torr) and flame-sealed. The ampule was heated at 400 °C for 24 hours in a tubular furnace at 400 °C for 24 hours. After cooling to room temperature, the ampule was carefully opened by using a glass cutter. The recovered solid consisted of large fragments with a black glass-like “vitrified” morphology rather than a powder. The solid was ground and transferred into a 250 mL single-neck flask.

The first purification step involved stirring the material in 200 mL of deionized water overnight. After filtration, the solid was dried. Subsequently, it was suspended again in 200 mL of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and stirred overnight. Final purification was performed via Soxhlet extraction, first with water and then with methanol, each for a duration of two days. The resulting black powder was dried thoroughly for 12 hours under vacuum ($\sim 10^{-2}$ Torr, 150 °C) to obtain the final product.

Immediately after opening the reaction ampoule, the surface of the resulting solidified reaction medium of the P_4O_{10} -mediated synthesis exhibited a glass-like “vitrified” morphology, compliant with carrying out the reaction in non-crystallizable phosphorus oxide/polyphosphoric acid-based melt. Upon thorough washing and removal of the major part of the phosphorus-containing components, the purified CTFs were recovered as fine black powders. In this respect the appearance of the partially carbonized product is akin to the CTFs obtained by ionothermal synthesis in $ZnCl_2$, rather than the non-colored product obtained via the superacidic route. The specific gram amounts of the starting materials and the product yields are listed in Table S2.

CTF-1(400)- $ZnCl_2$ was synthesized using the ionothermal process described by Kuhn et al.^{16,17} 1,4-Dicyanobenzene (0.30 g) was mixed with anhydrous $ZnCl_2$ (10 equivalents) in a glove box under argon atmosphere. The mixture was transferred to a quartz ampoule, which was evacuated, flame-sealed, and heated in a tube furnace at a rate of 3 °C min⁻¹ to 400 °C. The reaction was maintained at 400 °C for 40 hours. After cooling to room temperature, the ampoule was carefully opened, the black solid was collected, ground, and stirred in deionized water (250 mL) for 5 days. The material was filtered, dispersed in 2 mol/L HCl (200 mL), and stirred for 24 hours. The residue was filtered and washed successively with water (3 × 75 mL), tetrahydrofuran (3 × 75 mL), and acetone (3 × 75 mL). The final product was dried under high vacuum ($<10^{-6}$ mbar) and activated at 150 °C for 12 hours before measurements. The isolated yield was 0.24 g (80%).

Table S2 Amounts of starting material and obtained amounts/yields of corresponding CTFs.

Starting material	Amount of starting material [g]	Yield of CTF [g]	Yield of CTF [%]
2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxamide	0.47	0.23	53
2,4-Pyridinedicarboxamide	0.32	0.12	42
2,5-Pyridinedicarboamide	0.32	0.094	34
2,6-Pyridinedicarboamide	0.32	0.062	26
2,5-Pyrazine dicarboxamide	0.32	0.15	51
2,7-naphthalenedicarboxamide	0.42	0.22	58
4,4',4''-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic amide	0.85	0.61	74
9,10-Anthracenedicarboxamide	0.52	0.31	65
Biphenyl-4,4'-dicarboxamide	0.47	0.27	62
Isophthalamide	0.32	0.18	64
Terephthalamide	0.32	0.16	57
Phthalamide	0.32	0.13	46
p-Terphenyl-4,4''-dicarboxamide	0.62	0.48	82
1,4-Dicyanobenzene	0.30	0.24	80

S4. Methods

Elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur (CHNS) was performed using an Elementar Vario MICRO Cube analyzer.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded with a Bruker TENSOR 37 spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) as KBr pellets in the spectral range of 500-4000 cm^{-1} .

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded using a Bruker Avance III 300 MHz spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA), operating at 300 MHz for ^1H -NMR and 150 MHz for ^{13}C -NMR

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Netzsch TG 209 F3 Tarsus instrument (Netzsch, Selb, Germany) over a temperature range of 30 $^{\circ}\text{C}$ to 1000 $^{\circ}\text{C}$ under synthetic air as the carrier gas. The heating rate was set to 10 K min^{-1} . Prior to the TGA measurements, the materials were activated under vacuum at 423 K for at least 12 hours to ensure complete solvent removal.

Powder X-ray diffraction (PXRD) data were collected at room temperature using a Rigaku Miniflex 600 powder diffractometer equipped with a low-background silicon sample holder. $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) was used as the X-ray source, and the diffraction patterns were recorded over a 2θ range of 2° to 100° with a scan speed of $1.5^{\circ} \text{ min}^{-1}$ (40 kV, 15 mA).

Scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was performed on a Jeol JSM-6510LV QSEM advanced electron microscope equipped with a Bruker XFlash 410 silicon drift detector and a LaB_6 cathode operating at 20 kV.

The N_2 , SO_2 and CO_2 sorption experiments for the CTFs were carried out using a Quantachrome Autosorb iQ MP analyzer. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at 77 K over a pressure range of 10^{-3} to 1 bar. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area was determined from the nitrogen adsorption isotherm using the BET equation heeding the Rouquerol criteria.⁵ Pore size distributions were obtained for all CTFs by non-local density functional theory (NLDFT) analysis using the N_2 at 77 K on carbon slit pore model.⁶

Before each sorption measurement, the material was activated under vacuum at 423 K for at least 12 hours to ensure the removal of all adsorbed species. The gases SO_2 and CO_2 were of the highest purity (99.999%) and were used as supplied without further purification. The measurements at 293 K were performed via immersing the cells in a thermostated bath with circulating water/ethylene, 1:1, as a working liquid. The sorption isotherms were recorded in a pressure range from 1×10^{-3} to 1 bar. The isotherm fittings for the calculation of the IAST-selectivities were based on the Dual-site Langmuir–Sips model and were performed using the “3P sim” software.⁷

S5. Infrared spectroscopy, FT-IR

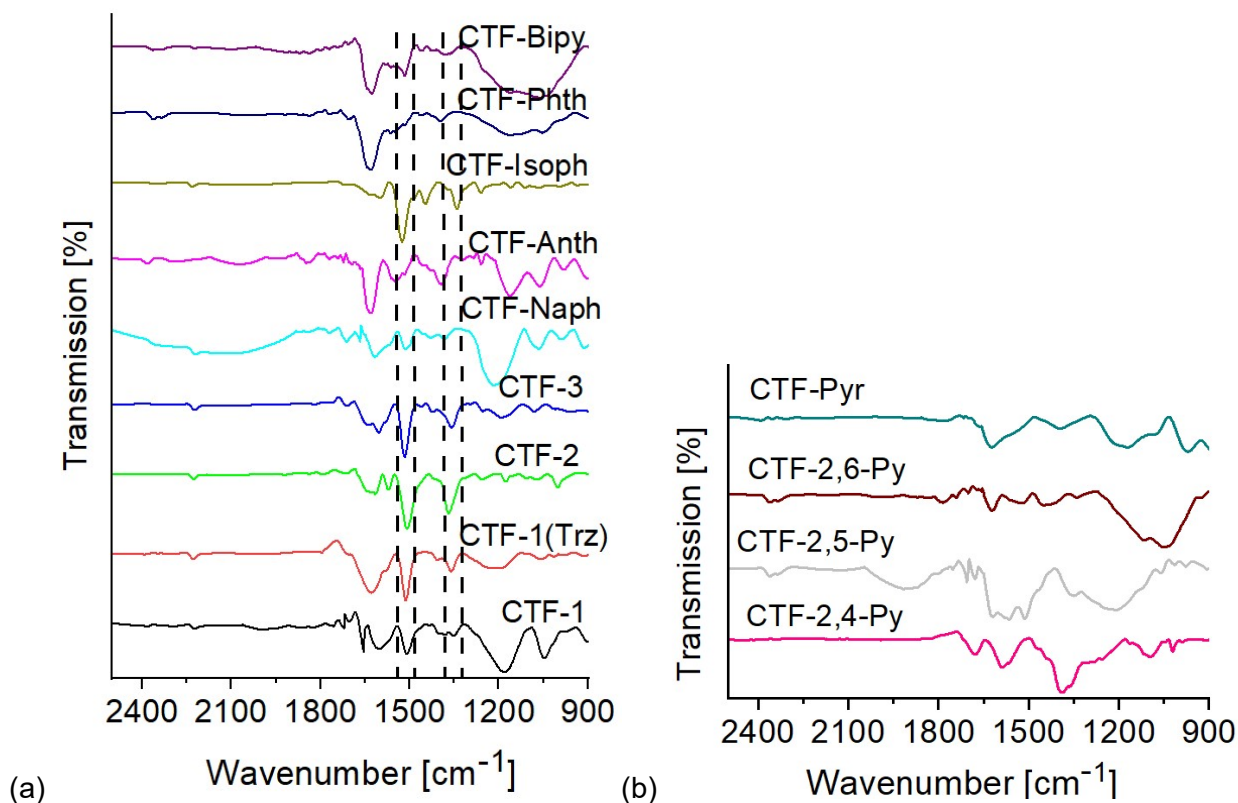


Figure S1 Selected range of the IR spectra of (a) porous CTFs (left) and (b) non-porous CTFs (right) measured on KBr pellets. The background was subtracted. Absorption bands around 1515 cm^{-1} and 1360 cm^{-1} (dashed lines) correspond to the C=N stretching vibrations of the triazine rings. Broad absorption in the 1000–1200 cm^{-1} range are attributed to P=O symmetric, P–O–C and P–O–P asymmetric stretchings, at $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ to P–O–H bending vibrations. The non-porous CTFs in (b) feature much less defined bands of the characteristic C=N absorptions

S6. Solid-state NMR

Experimental

NMR spectra of the powder samples were acquired at the magnetic fields of 9.4 T and 11.75 T using Bruker® Avance Neo spectrometers. Magic-angle spinning (MAS) zirconia rotors of 1.9 mm and 3.2 mm diameter were used, under rotation speeds between 20 kHz and 38 kHz.

^1H measurements were acquired using the EASY pulse sequence^{8,9} in order to suppress background signals. In this sequence a double acquisition is performed, each preceded by a 90° pulse. The differential signal is significantly free of background distortions. Additionally, a pre-saturation program with 32 pulses was deployed to improve background suppression.

^{13}C and ^{31}P cross-polarization (CP) spectra (from ^1H) were acquired with ramped contact times of about 2–5 ms (the shorter times were normally required for ^1H – ^{31}P CP). Frequency-switched Lee-Goldburg Heteronuclear Correlation (FSLG-HETCOR) experiments¹⁰ were performed between ^{31}P and ^1H with contact times of about 2 ms, decoupling fields of approximately 110 kHz (spinal64), and MAS speeds between 18 and 38 kHz (1.9 mm rotors, 11.75 T static field).

Chemical shifts were calibrated with standard adamantane samples (^1H at 1.78 ppm and ^{13}C at 38.5 ppm) and with diaminohydrophosphate (^{31}P at 1.33 ppm). Strong apodization was required in nearly all cases to improve the noisy spectra, yet with little effect on resolution of the already inherently broad signals.

Discussion

The solid-state ^{13}C spectra of CTF-1, CTF-1(Trz), and CTF-Naph clearly show a peak around 170 ppm arising from the triazine carbons. The other carbons appear in a range between 100 ppm and 160 ppm (Figure S2).

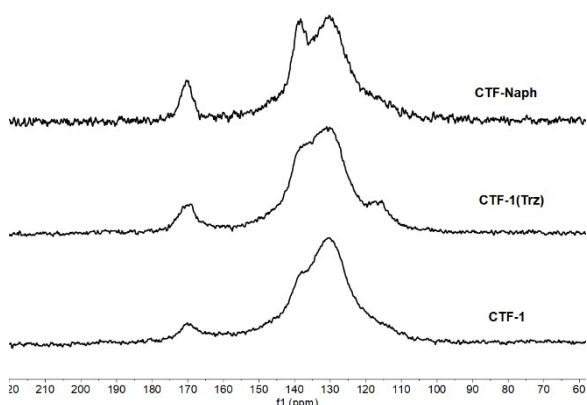


Figure S2 Solid state ^{13}C -NMR spectra of CTF-1, CTF-1(Trz) and CTF-Naph.

Our probed CTFs display solid-state ^{31}P signals in a broad range between -15 ppm and 44 ppm, yet two major ^{31}P peaks can be identified: one high-field peak around 1 ppm and a second (down-

field) one between 10 ppm and 11 ppm (Figure S3). The linewidth of the down-field signal is significantly larger in all samples (on the order of 2 kHz), a fact consistent with a non-uniform local condition as well as irregular magnetic shielding (or deshielding) inside the CTF pores.

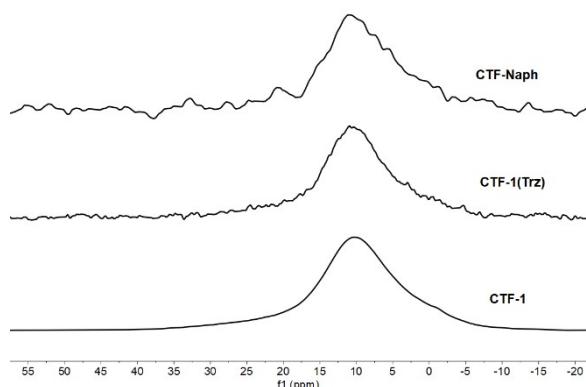


Figure S3 Solid state ^{31}P -NMR spectra of CTF-1, CTF-1(Trz) and CTF-Naph.

In single-pulse experiments, the integrals of the down-field ^{31}P signal are also significantly larger in all samples, indicating that most of the phosphate species are included in pores. In ^1H - ^{31}P cross-polarization experiments only the down-field signal displays strong enhancement; this exclusive correlation is confirmed by ^{31}P - ^1H HETCOR experiments (Figure S4). A final evidence of phosphate species enclosure in CTF pores is given by reverse CP experiments, in which the aromatic protons pose strong enhancement (Figure S5). From these results we conclude that:

1. There are two types of phosphate species in our samples;
2. Phosphate species trapped inside CTF pores correlate with nearby aromatic ^1H nuclei from the CTF structure;
3. Phosphate species (in lower amount) outside the CTF structure do not have plenty of nearby ^1H nuclei.

Overall, these results confirm both the CTF synthesis as well as the phosphate enclosure in the CTF.

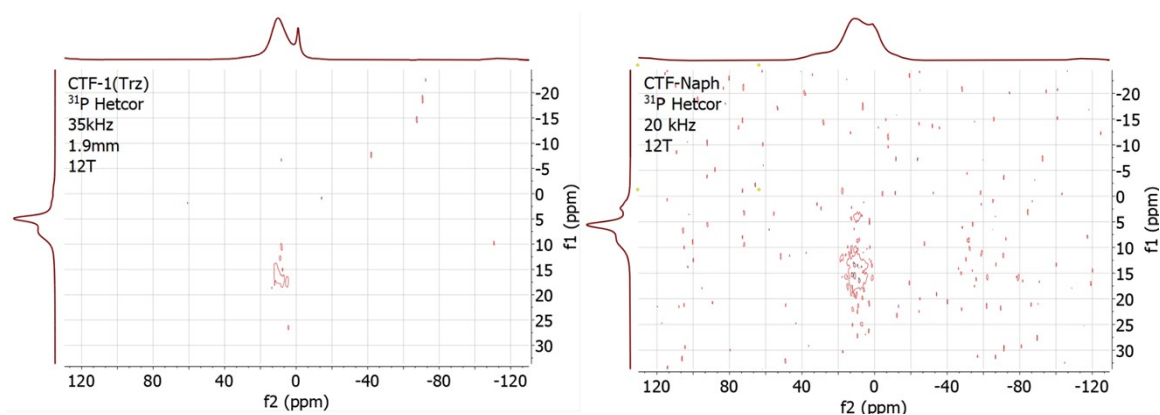


Figure S4 ^{31}P - ^1H HETCOR experiments of CTF-1(Trz) and CTF-Naph.

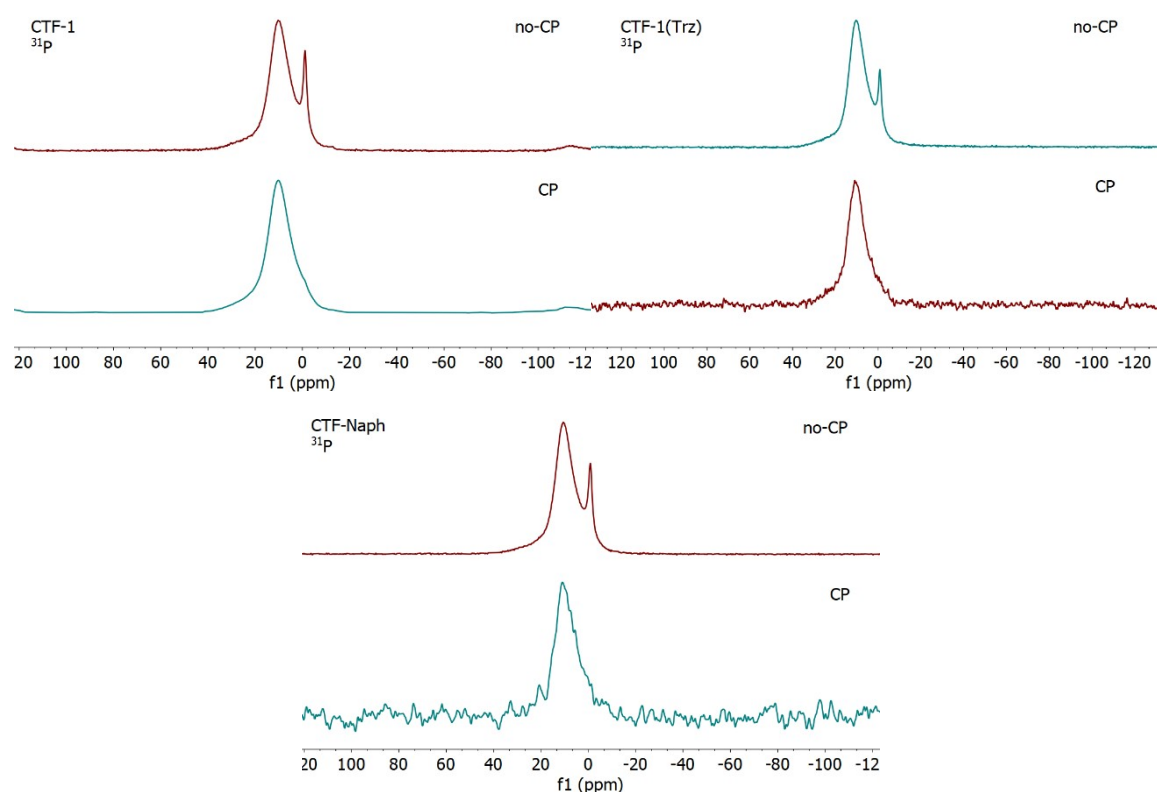


Figure S5 Reverse CP experiments of CTF-1, CTF-1(Trz) and CTF-Naph.

^1H signals are inherently broad and poorly resolved (Figure S6). Yet two major components can be identified in the samples. One component appears about 4.5-5.0 ppm and probably arises from moisture or any water bound to or trapped into the structures. As we will see later, these species do not seem to have close proximity to phosphate species. A second clear signal comes around 7-9 ppm and can be ascribed to aromatic protons. The overall range of the ^1H signal, however ranges from modestly negative shifts to over 13 ppm, which could eventually hide some minor contribution from phosphoric species.

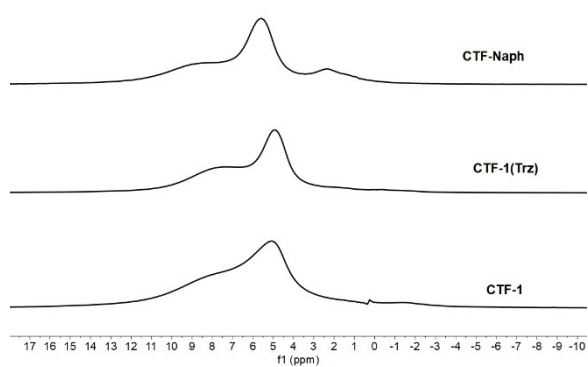


Figure S6 Solid state ¹H-NMR spectra of CTF-1, CTF-1(Trz) and CTF-Naph.

S7. Powder X-ray diffraction, PXRD

PXRD patterns indicate the expected largely amorphous nature (Figure S7) with a very broad reflection around $2\theta = 25^\circ$, attributed to the spacings between the aromatic layers (001) which is also found for amorphous carbon, consisting of disordered graphitic structures, caused by incomplete cyclotrimerization and carbonization.

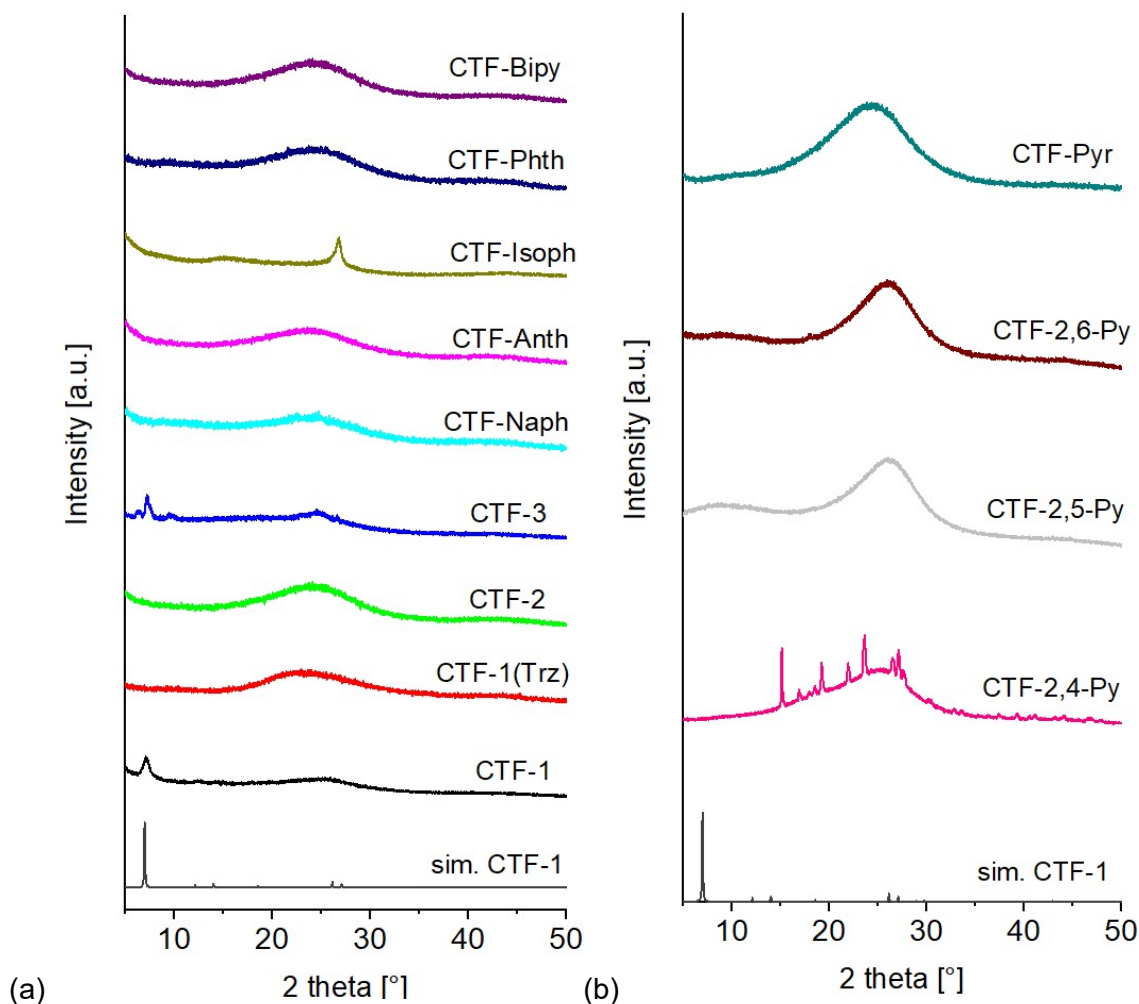


Figure S7 PXRD patterns of (a) porous CTFs (left) and (b) non-porous CTFs (right) compared with the simulated PXRD pattern of CTF-1. For CTF-1 and CTF-3, the characteristic peak at $\sim 8^\circ$ associated with the in-plane ordering of triazine, or in general case aromatic rings, is clearly observed. CTF-Isoph features a much sharper peak at around $2\theta = 25^\circ$ than expected, indicating a more ordered structure. In (b) the PXRD of CTF-2,4-Py contains an unidentified crystalline admixture with a small unit cell (i.e. most probably a molecular organic compound), which could not be removed during the purification. Due to the non-microporosity of that material, the case was not investigated further.

S8. SEM images and SEM-EDX of the CTFs

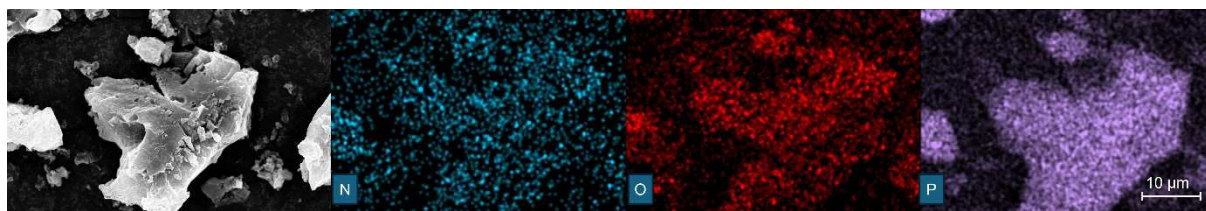


Figure S8 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-1(Trz).

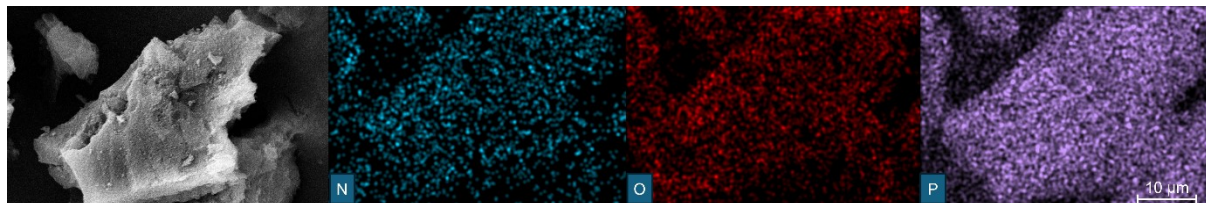


Figure S9 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-2.

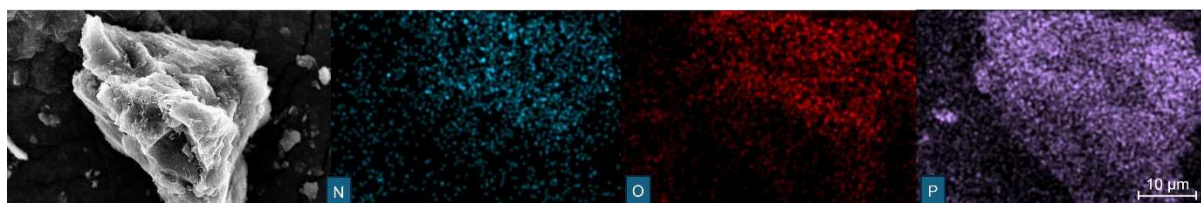


Figure S10 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-3.

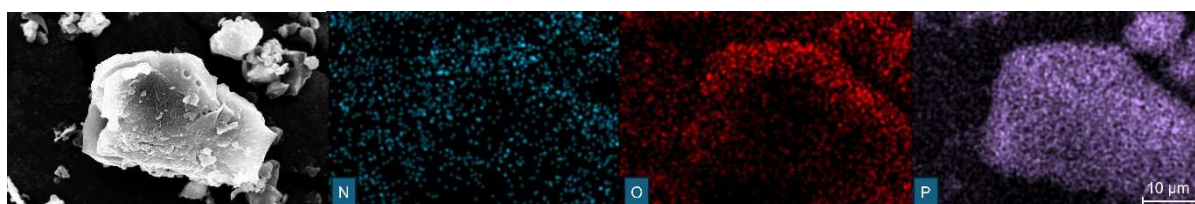


Figure S11 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-Naph.

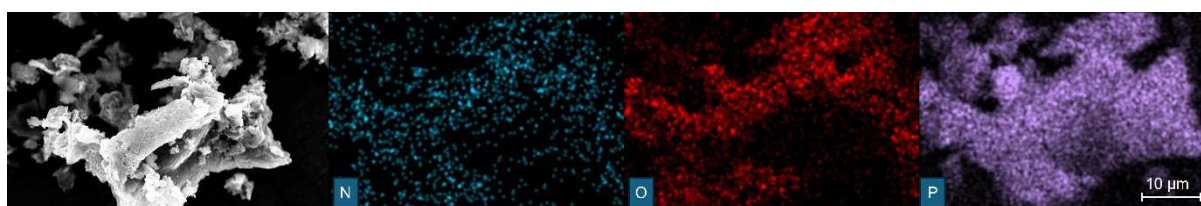


Figure S12 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-Anth.

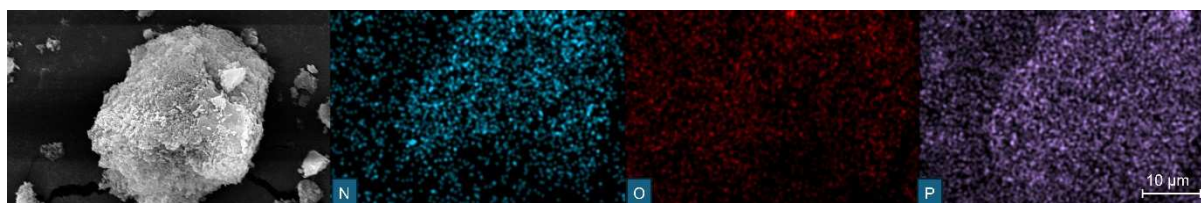


Figure S13 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-Isoph.

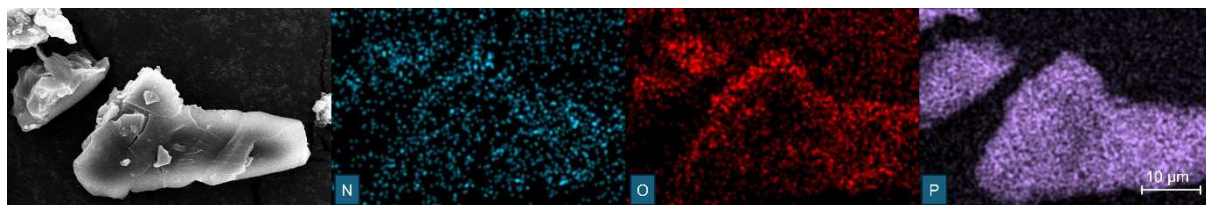


Figure S14 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-Phth.

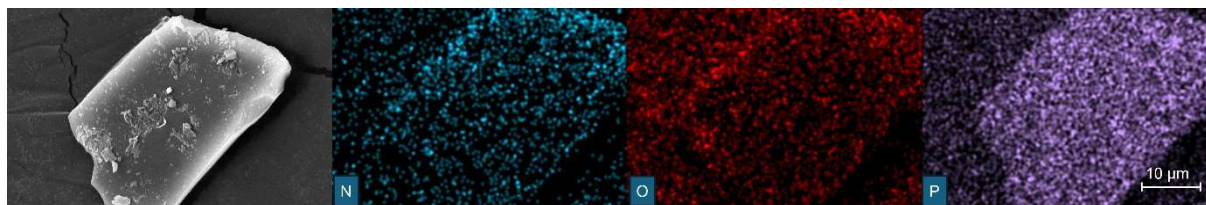


Figure S15 SEM image and SEM-EDX mapping of nitrogen, oxygen and phosphorus for CTF-Bipy.

S9. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

CTF-1

XPS measurements were conducted to determine the oxidation state and bonding environment of the nonmetal ions (C, N, O, and P) in the sample of CTF-1. The XPS survey spectrum of CTF-1 confirmed the presence of all the elements (C, N, O, and P) of the synthesized material. The survey spectrum is shown in Figure S16a and the high-resolution spectra in Figure S16b. The high-resolution carbon 1s spectrum (C 1s) can be fitted into 3 peaks with binding energies of 284.8 eV, 285.5 eV, and 288.5 eV, which indicate the presence of C-C, C=C/C=N, and C=O bonds, respectively.¹¹ The oxygen spectrum (O 1s) can be deconvoluted into two peaks positioned at 530.4 eV and 532.1 eV, which are related to P=O and P-O-P, respectively.¹² The nitrogen 1s spectrum (N 1s) consists of two peaks with binding energies of 398.2 eV and 399.4 eV, which correspond to C=N and C-N bonds.¹³ The high-resolution spectrum of phosphorus 2p (P 2p) showed two characteristic peaks at 132.7 eV and 133.9 eV, for P-O-P and P=O bonds.¹⁴

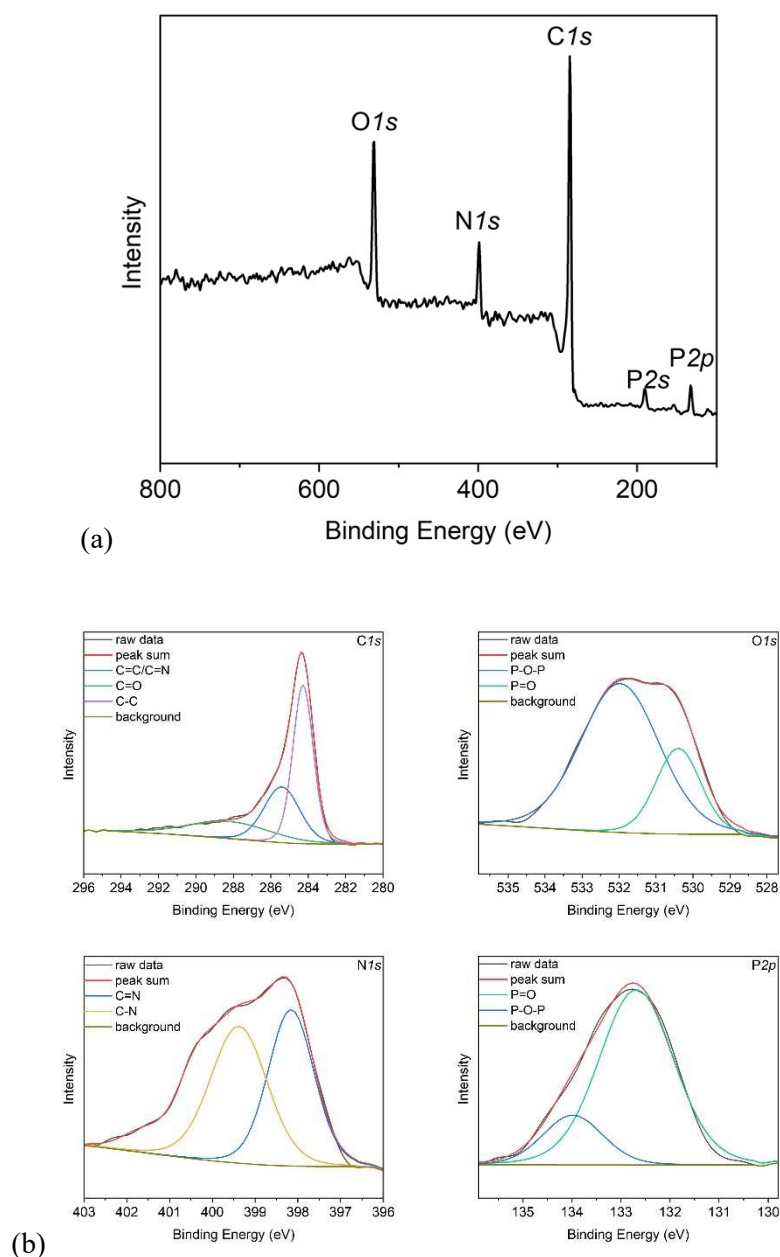


Figure S16 X-ray photoelectron spectra of CTF-1. (a) Survey spectrum. (b) High resolution spectra of C 1s, O 1s N 1s and P 2p.

CTF-Bipy

XPS measurements were conducted to determine the oxidation state and bonding environment of the nonmetal ions (C, N, O, and P) in the sample of CTF-1. The XPS survey spectrum of CTF-Bipy confirmed the presence of all the elements (C, N, O, and P) of the synthesized material. The survey spectrum is shown in Figure S17a, and the high-resolution spectra in Figure S17b. The high-resolution carbon 1s spectrum (C 1s) can be fitted into three peaks with binding energies of 284.8 eV, 285.5 eV, and 287.2 eV, which indicate the presence of C-C, C-N, and C=O bonds, respectively.¹¹ The oxygen spectrum (O 1s) can be deconvoluted into three peaks positioned at 530.3 eV, 531.2 eV and 532.8 eV, which are related to P=O, the bridging oxygen P-O-P and to P-OH.¹² The nitrogen 1s spectrum (N 1s) consists of two peaks with a binding energy of 398.5 eV and 399.9 eV, which correspond to the presence of C=N and C-N bonds.¹³ The high-resolution spectrum of phosphorus 2p (P 2p) showed two characteristic peaks at 132.3 eV and 133.4 eV, which were ascribed to P=O and the bridging oxygen(P-O-P).¹⁴

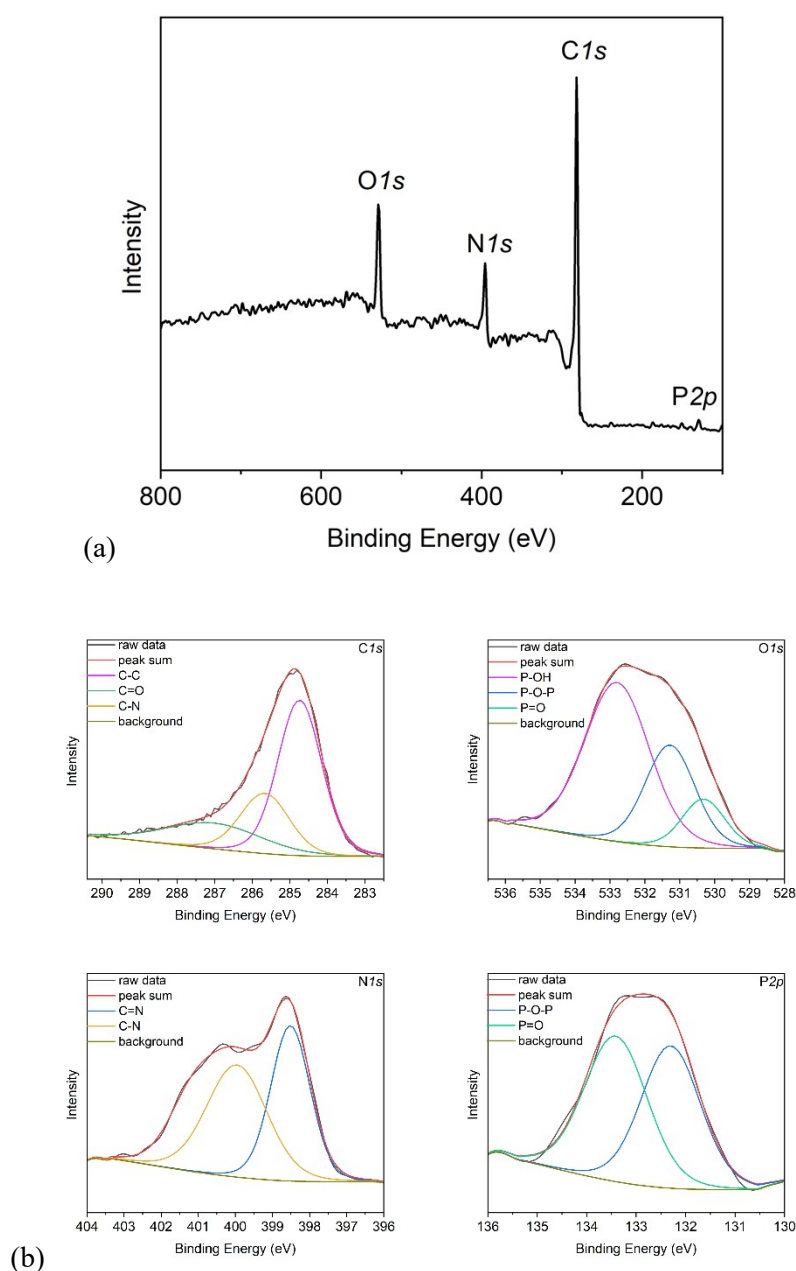


Figure S17 X-ray photoelectron spectra of CTF-Bipy. (a) Survey spectrum. (b) High resolution spectra of C 1s, O 1s N 1s and P 2p.

S10. Elemental analysis

Table S3 Elemental analysis results from combustion analysis.^a

	C [%] ^a	H [%] ^a	N [%] ^a	difference to 100% [%] ^{a,c}	C/N exp. ^b	C/N theor. ^b
CTF-1(400)-ZnCl₂ [ref. 15]					6.1	3.4
CTF-1	62.01	3.33	11.16	23.5	5.6	3.4
CTF-1(Trz)	60.93	3.45	10.19	25.4	5.9	3.4
CTF-2	66.37	4.09	6.49	23.1	10.2	6.0
CTF-3	64.11	3.26	4.14	28.5	15.5	8.6
CTF-Naph	56.25	3.22	6.17	34.4	9.1	5.1
CTF-Anth	60.97	2.72	3.14	33.2	19.4	6.9
CTF-Phth	54.53	2.72	9.94	32.8	5.5	3.4
CTF-Isoph	61.5	3.02	9.47	26.0	6.5	3.4
CTF-Bipy	63.66	2.79	16.73	16.8	3.8	2.6

^a) % is wt%. ^b) Ratio of the wt% values from CHN combustion analysis. ^c) The gray highlighting serves to correlate the residual wt% with the P+O wt% from EDX.

Table S4 Elemental analysis results from EDX.^a

	C [%] ^b	O [%] ^c	N [%] ^c	P [%] ^c	P+O [%] ^c
CTF-1	62.01	14.36	11.84	10.47	24.83
CTF-1(Trz)	60.93	14.42	12.57	6.87	21.30
CTF-2	66.37	14.97	7.62	7.64	22.62
CTF-3	64.11	19.01	2.78	12.73	24.13
CTF-Naph	56.25	19.16	11.55	11.66	30.83
CTF-Anth	60.97	16.73	8.42	12.93	29.66
CTF-Phth	54.53	20.53	8.54	13.99	34.52
CTF-Isoph	61.50	17.36	8.56	10.67	28.03
CTF-Bipy	63.66	11.15	15.96	6.32	17.47

^a % is wt%. ^b) From combustion analysis. ^c) EDX calculates the wt% contributions of the found elements with a sum to 100%. The initial carbon content could not be meaningfully determined because of the underlying carbon tape onto which the sample was deposited. This led to an underdetermination of the O, N, and P content. Therefore, we have re-calculated the EDX content of O, N, and P by assuming the carbon content from the combustion analysis. ^d) The gray highlighting serves to correlate the P+O wt% with the residual wt% from combustion analysis.

Non-porous samples such as CTF-2,5-Py, CTF-2,6-Py, and CTF-Pyr are not included.

S11. Thermogravimetric analysis, TGA

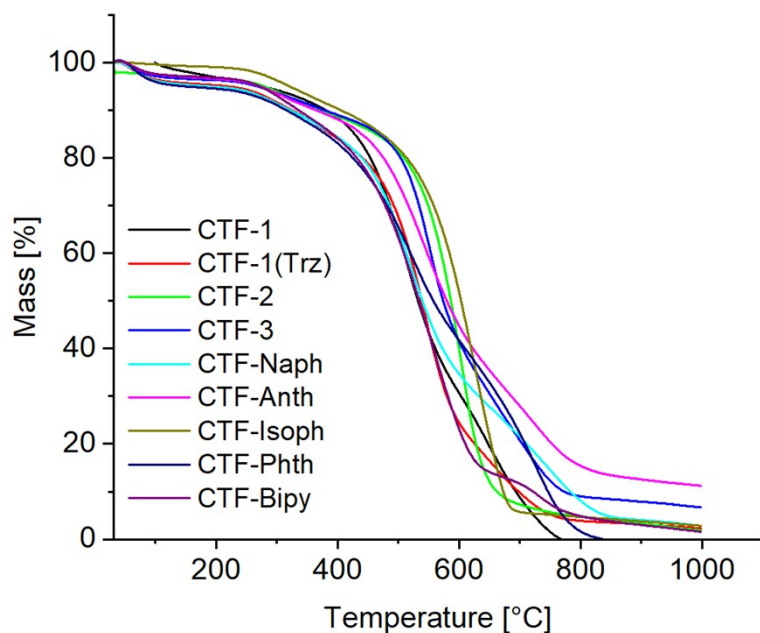


Figure S18 TGA curves for all the porous CTFs (synthetic air; heating rate 10 K min⁻¹). For CTF-1 the range between 30-100 °C was removed due to solvent incorporation (water). P₄O₁₀ sublimates at 362 °C.

TGA revealed varying thermal stabilities, with decomposition occurring mostly between ~290 to 650°C. An initial weight loss of up to 3% was observed between 30 °C and 100 °C, attributed to the removal of adsorbed water. From ~290 °C, the further weight loss occurred due to the decomposition of the CTF framework and the sublimation of P₄O₁₀ (362 °C), followed by complete decomposition above ~650 °C.

S12. N₂ gas adsorption and porosity characteristics

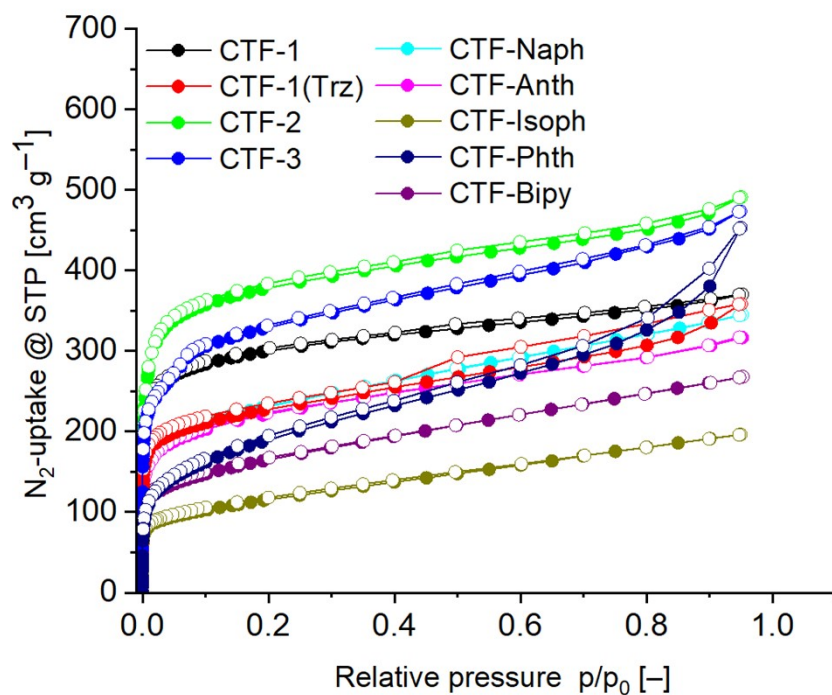


Figure S19 N₂-adsorption isotherms (77 K) for the CTFs. For the isotherms of the non-microporous CTFs see Figure S20 (filled symbols adsorption, empty symbols desorption).

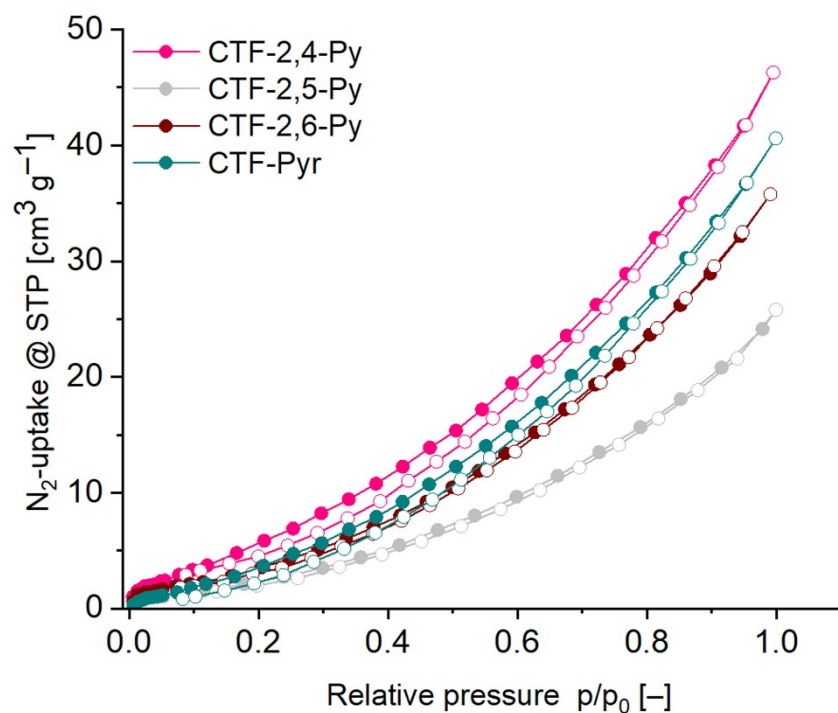
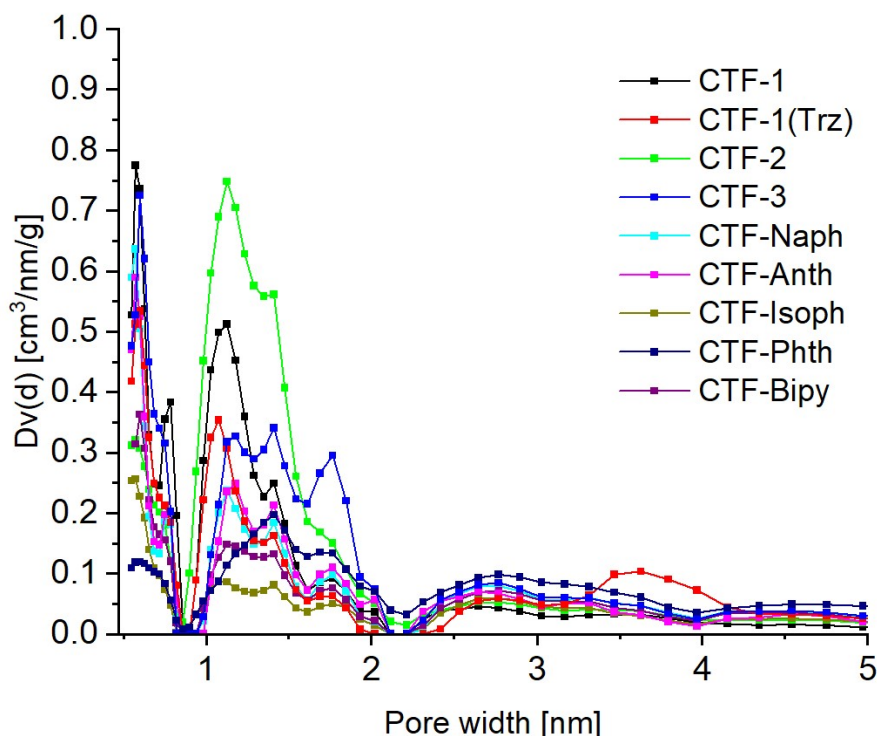


Figure S20 N₂-adsorption isotherms (77 K) for the non-microporous pyridine and the pyrazine CTFs (filled symbols adsorption, empty symbols desorption).

Table S5. BET surface areas, pore volumes and pore sizes of the porous CTFs

Sample	BET surface area [m ² g ⁻¹] ^a	Pore volume [cm ³ g ⁻¹] ^b	Pore width maximum of the largest mode [nm] ^c
CTF-1(400)-ZnCl ₂ [ref. 16]	791	0.40	0.6 – 1.0
CTF-1(400)-ZnCl ₂ [ref. 17]	920	0.47	0.6 – 1.0
CTF-1(400)-ZnCl ₂ [ref. 18]	980	0.46	0.6 – 2.5
CTF-1	1150	0.57	0.6 – 1.0
CTF-1(Trz)	830	0.48	0.6 – 1.0
CTF-2	1460	0.77	1.0 – 2.0
CTF-2 [ref. 19]	1452	0.68	1.0 – 2.0
CTF-2(400)-ZnCl ₂ [ref. 16]	2475	2.44	0.6 – 3.0
CTF-3	1180	0.73	0.6 – 1.0
CTF-Naph	830	0.53	0.6 – 1.0
CTF-Anth	810	0.49	0.6 – 1.0
CTF-Isoph	440	0.30	0.6 – 1.0
CTF-Phth	690	0.70	0.6 – 1.0
CTF-Bipy	600	0.42	0.6 – 1.0

^a BET surface areas were determined from the nitrogen adsorption isotherm using the BET equation, while heeding the Rouquerol criteria.⁵ ^b Total pore volumes were derived from experimental N₂ sorption data at a $p/p_0 = 0.95$. ^c The maximum pore width was determined from pore size distributions using nonlocal density functional theory (NLDFT) calculations. The reported ranges correspond to the dominant modal pore size.

**Figure S21** Pore size distribution which was calculated using nonlocal density functional theory (NLDFT) based on nitrogen adsorption at 77 K, using the carbon slit-pore model.

S13. Water sorption

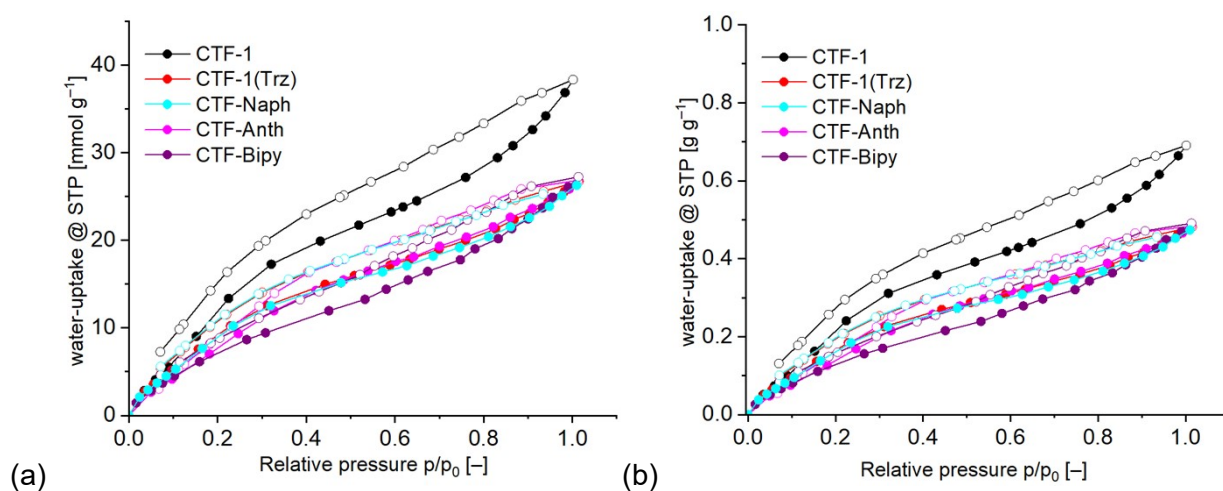


Figure S22 Water sorption isotherms with uptake as (a) mmol g⁻¹ and (b) g g⁻¹ of selected POF-CTFs at 293 K (filled symbols adsorption, empty symbols desorption).

S14. SO₂ and CO₂ gas adsorption measurements

S14.1 Single gas gas adsorption

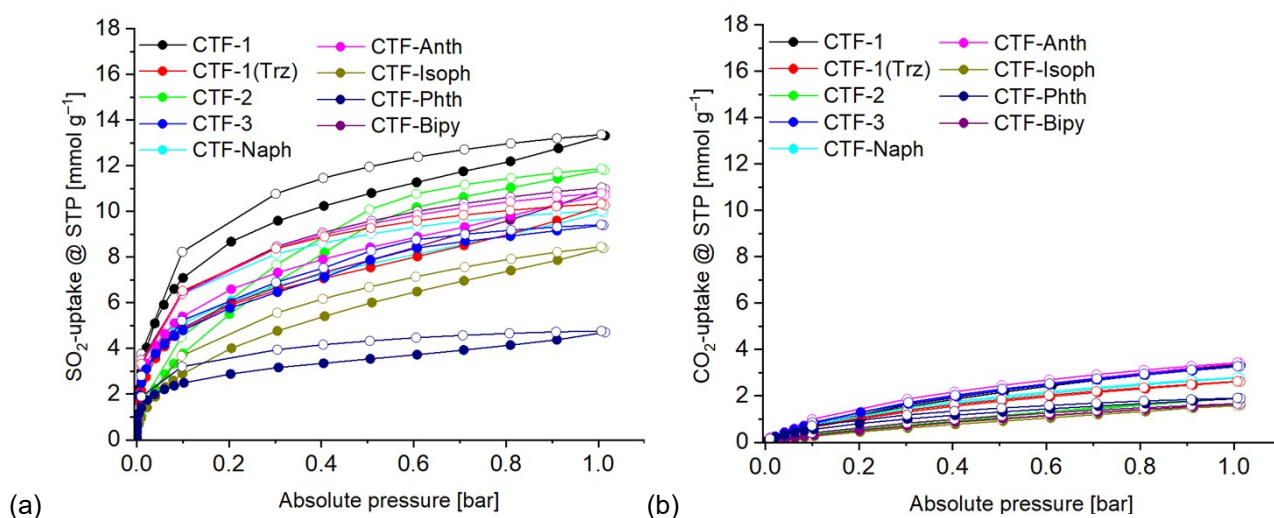


Figure S23 Adsorption-desorption isotherms (293 K) for the microporous CTFs up to 1 bar: (a) SO₂ and (b) CO₂. For direct comparison of SO₂ and CO₂ adsorption, the same y-axis scale was chosen (filled symbols adsorption, empty symbols desorption).

As the amounts adsorbed are proportional to surface area, the analysis of material-specific factors influencing the adsorption efficiency should be done using surface-normalized values. Surface-normalized values (Gas uptake/ S_{BET}), which reflect the affinity of the adsorbent, reveals that CTF-Bipy due to the additional exposed nitrogen atoms in the Bipy-core outperforms the other materials (Figure S24b). The high SO₂ uptake value of CTF-1 at low pressure is drastically lowered upon surface normalization due to its high surface area. In other words, for its high BET surface area CTF-1 could have been expected to have an even higher low-pressure uptake. CTF-Phth and CTF-2 maintain their lower adsorption performance. The normalization, equivalent to finding the surface-specific values, was performed by division of the uptake by the experimental BET surface area values (Table S6). The experimental data corroborates the importance of using suitably functionalized intertriazine-linkages, represented by the cores of the molecular building blocks (monomers). CTF-2, with the highest observed surface area, shows the lowest surface-specific SO₂ uptake, and modest absolute uptake at low pressures (notably, at least in part, it should be attributed to larger micropore sizes). The CTF-Naph and CTF-Anth materials based on annulated aromatic systems (naphthalene, anthracene) perform comparably with CTF-1 in terms of specific SO₂ adsorption, despite slightly lower surface areas. The enlargement of π -systems enhances the affinity to SO₂ interactions more effectively than homologation via addition of phenylene units.

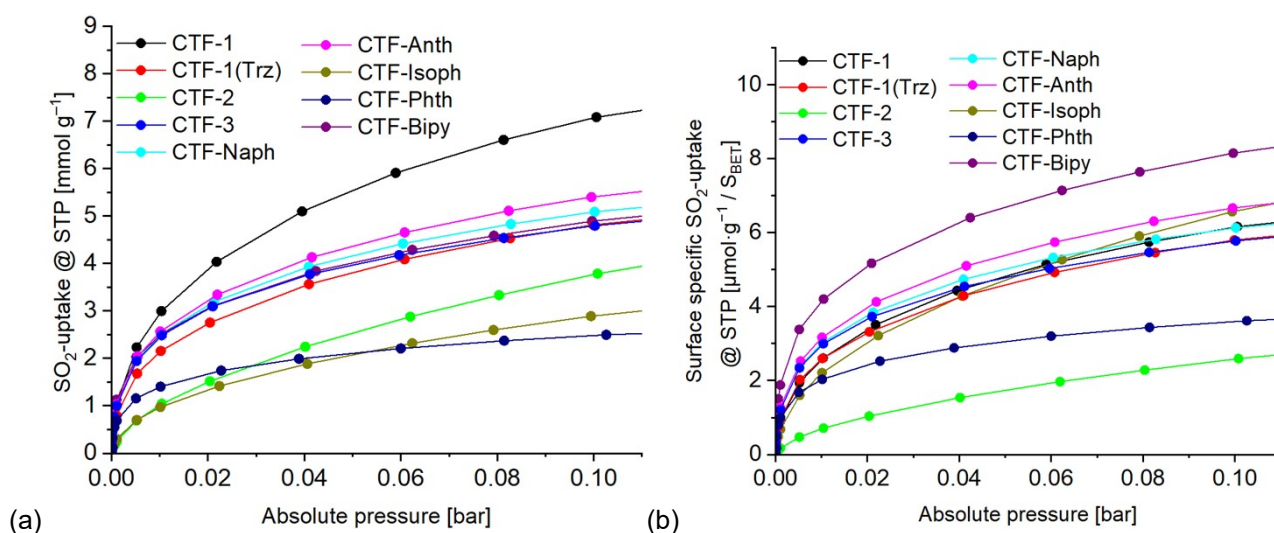


Figure S24 (a) SO₂ adsorption isotherms (293 K) of the examined CTFs in the range of 0.001–0.10 bar and (b) surface-specific SO₂ uptake (BET surface area-normalized).

Table S6 SO₂ adsorption capacities (mmol g⁻¹) and surface specific SO₂ uptakes (μmol m⁻²) of the CTF materials at 0.01, 0.05, and 0.1 bar. Surface-specific uptakes were calculated dividing the uptakes by the found BET surface areas from Table S5.

Sample	SO ₂ uptake [mmol·g ⁻¹] at			Surface specific SO ₂ uptake [μmol·g ⁻¹ / S _{BET}]		
	0.01 bar	0.1 bar	1 bar	0.01 bar	0.1 bar	1 bar
CTF-1(400)-ZnCl ₂ [ref. 18]	2.2	4.9	10.8	2.2	5.0	11.0
CTF-1(600)-ZnCl ₂ [ref. 18]	2.1	5.5	16.0	1.0	2.7	11.6
CTF-1	3.0	7.1	13.3	2.7	6.2	11.6
CTF-1(Trz)	2.0	4.4	9.4	2.4	5.3	11.3
CTF-2	1.0	3.8	11.8	0.7	2.6	8.1
CTF-3	2.5	4.8	9.4	2.1	4.1	8.0
CTF-Naph	2.5	5.1	10.0	3.0	6.1	12.0
CTF-Anth	2.6	5.4	10.7	3.2	6.7	13.2
CTF-Isoph	1.0	2.9	8.4	2.3	6.6	19.0
CTF-Phth	1.4	2.5	4.7	2.0	3.6	6.8
CTF-Bipy	2.3	4.5	10.1	3.8	7.5	16.8

Table S7 CO₂ adsorption capacities (mmol g⁻¹) of the CTF materials at 0.01, 0.05, and 0.1 bar

Sample	CO ₂ uptake [mmol·g ⁻¹] at		
	0.01 bar	0.1 bar	1 bar
CTF-1(400)-ZnCl ₂ [ref. 18]	0.08	0.71	3.30
CTF-1	0.1	0.69	3.33
CTF-1(Trz)	0.11	0.65	2.62
CTF-2	0.04	0.29	1.90
CTF-3	0.13	0.81	3.27
CTF-Naph	0.11	0.71	2.79
CTF-Anth	0.14	0.84	3.40
CTF-Isoph	0.03	0.26	1.58
CTF-Phth	0.12	0.56	1.89
CTF-Bipy	0.03	0.31	1.65

S14.2 Cyclic SO₂ adsorption

The stability of the CTF materials in SO₂ atmosphere was assessed under cyclic SO₂ adsorption experiments on selected CTFs with high SO₂ affinity, namely CTF-1, CTF-1(Trz), CTF-Naph, CTF-Anth and CTF-Bipy. Figure S25a shows the change of the relative SO₂ uptakes at 0.1 bar in five sequential adsorption cycles (after each cycle the material was re-activated under ($\sim 10^{-2}$ Torr vacuum at 150°C for 12 h). The stability of the materials after SO₂ exposure was assessed by BET surface area (Figure S25b) and comparative PXRD analysis before the first and after the last cycle (Figure S31). SO₂ adsorption isotherms of each cycle and N₂ adsorption isotherms for the respective CTFs are shown in Figure S26-Figure S30. For all the tested CTFs, a slight-to-moderate, 5–17%, decrease in SO₂ uptake capacity was observed after the first cycle. Thereafter, the uptake values remained stable for CTF-1, CTF-1(Trz), CTF-Naph and CTF-Anth. This trend is supported by BET surface area measurements before and after the SO₂ cycles, which showed only marginal variations within the instrumental error margin of ± 50 m²/g. Remarkably, and in contrast to the expected behavior of chemically robust CTFs, CTF-Bipy exhibited a substantially larger decrease in SO₂ uptake upon continued cycling. The BET surface area started to decrease strongly after the second cycle, with only $\sim 22\%$ of the surface retained after the 5th cycle. Nonetheless, even after partial collapse, the CTF-Bipy still retained 64% of its initial SO₂ uptake capacity after the fifth cycle, seemingly due to the mesopores, in part supplanting the micropores due to the partial collapse. Overall, except for CTF-Bipy, the investigated CTFs exhibit good chemical resistance to dry SO₂ and excellent recyclability over five consecutive adsorption cycles. Post-cycling PXRD analysis (Figure S31) revealed a persistent broad diffraction peak at $2\theta \approx 25^\circ$ for all materials, indicating the preservation of partial structural order. However, due to the predominantly amorphous nature of CTFs, subtle structural differences could not be verified using PXRD data alone. Although CTF-Bipy shows a pronounced decrease in BET surface area, the other materials strongly suggest that the overall structural integrity of the materials, is largely retained following repeated SO₂ exposure.

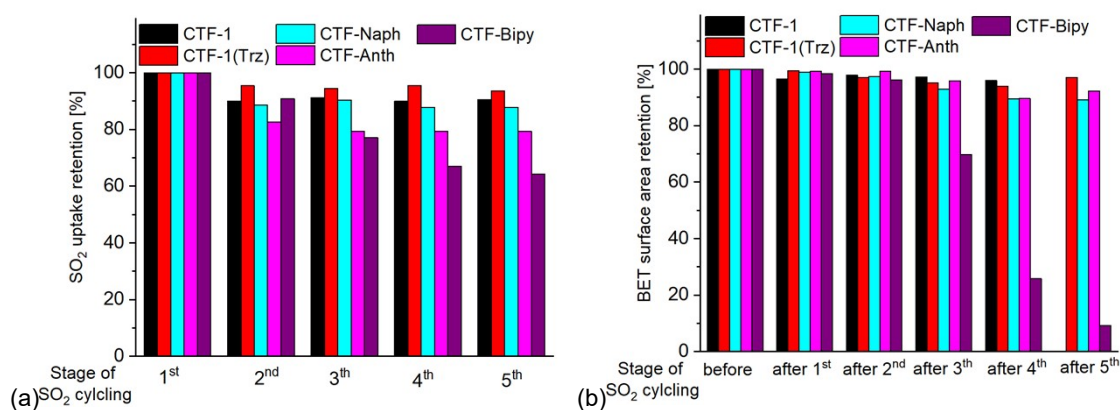


Figure S25 Results of the SO₂ adsorption cycling. (a) Relative SO₂ uptake of the CTF materials over five adsorption cycles at 0.1 bar, expressed as percentage retention with respect to the first cycle (set to 100%) and (b) relative BET surface areas of the same materials before and after SO₂ cycling, normalized to the initial BET surface area prior to the SO₂ exposure.

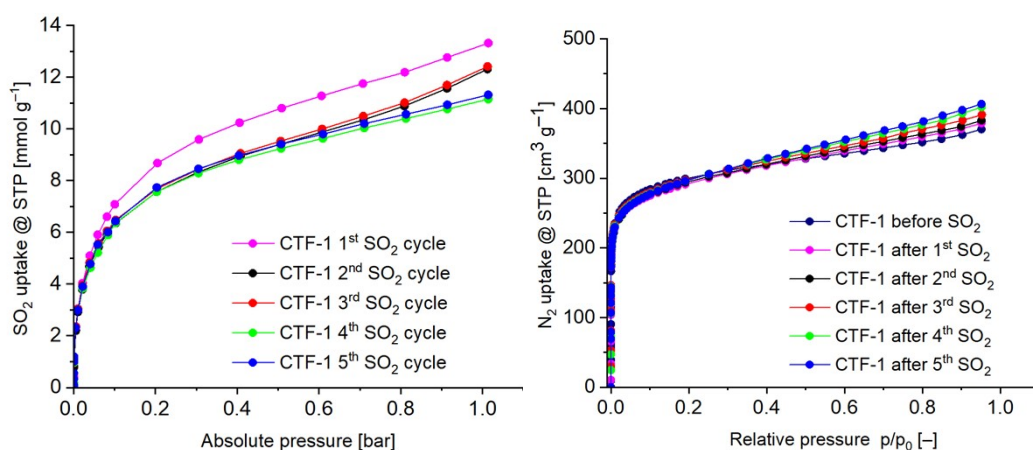


Figure S26 SO_2 adsorption isotherms of each cycle (left) and N_2 adsorption isotherms at 77 K (right) for CTF-1 before SO_2 exposure and after each adsorption cycle.

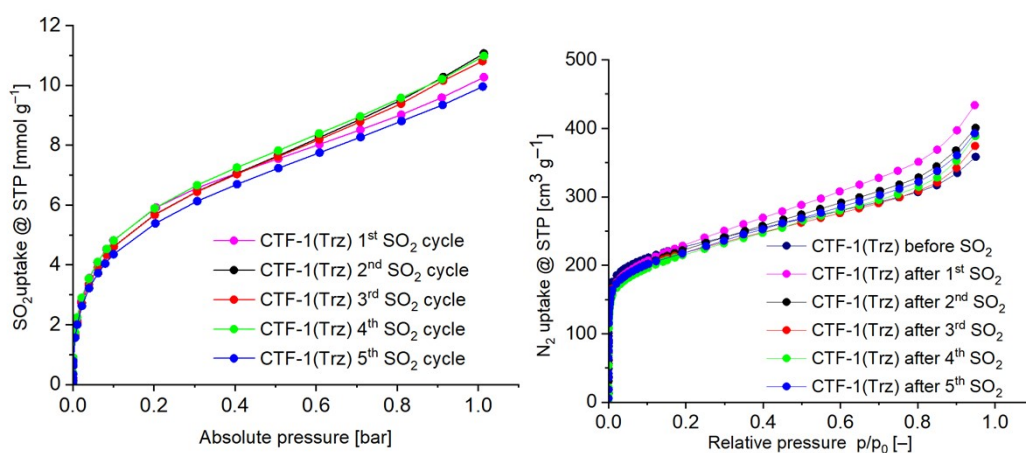


Figure S27 SO_2 adsorption isotherms of each cycle (left) and N_2 adsorption isotherms at 77 K (right) for CTF-1(Trz) before SO_2 exposure and after each adsorption cycle.

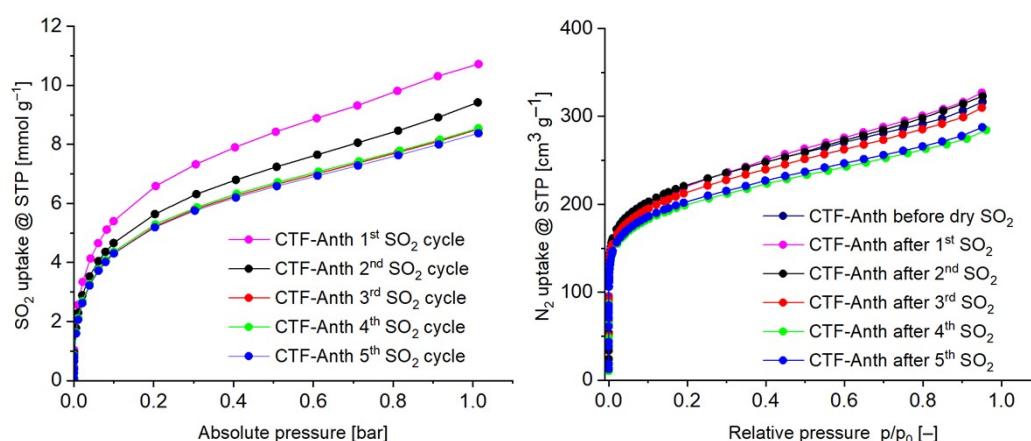


Figure S28 SO_2 adsorption isotherms of each cycle (left) and N_2 adsorption isotherms at 77 K (right) for CTF-Anth before SO_2 exposure and after each adsorption cycle.

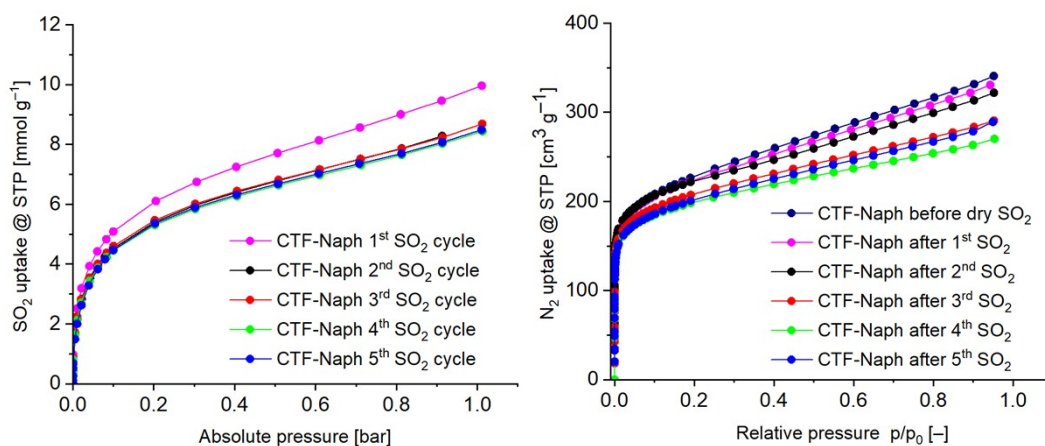


Figure S29 SO_2 adsorption isotherms of each cycle (left) and N_2 adsorption isotherms at 77 K (right) for CTF-Naph before SO_2 exposure and after each adsorption cycle.

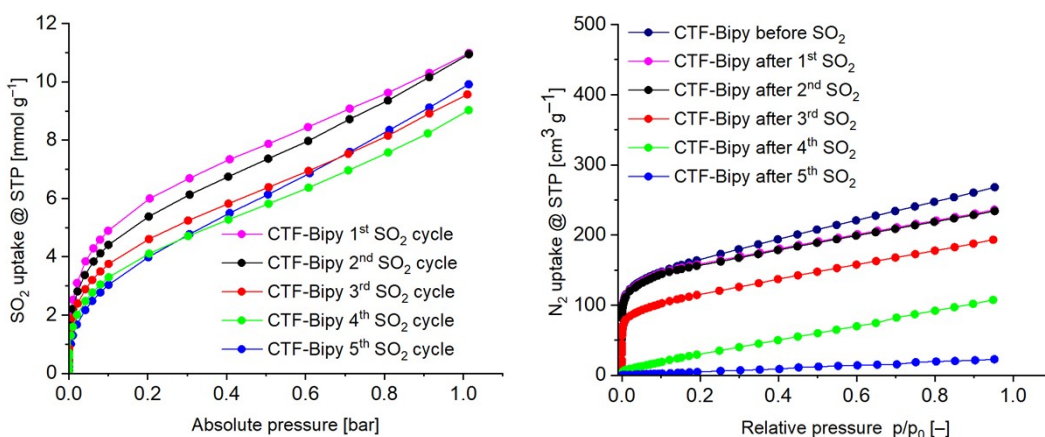


Figure S30 SO_2 adsorption isotherms of each cycle (left) and N_2 adsorption isotherms at 77 K (right) for CTF-Bipy before SO_2 exposure and after each adsorption cycle.

PXRDs of the CTF-materials after exposure SO_2

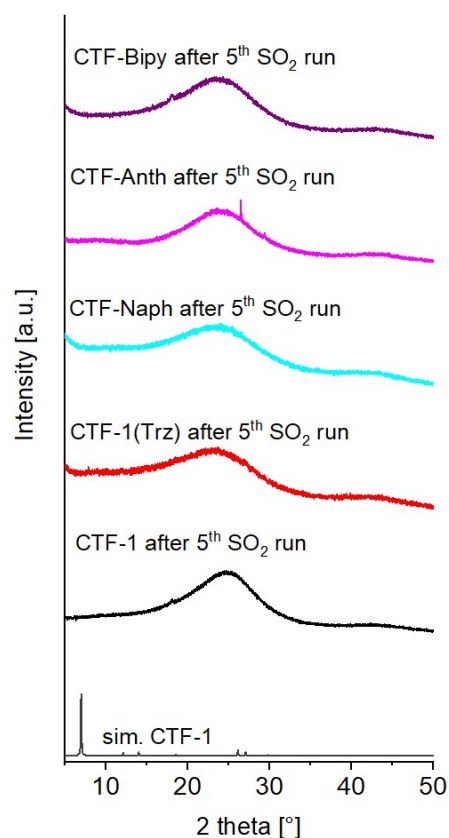


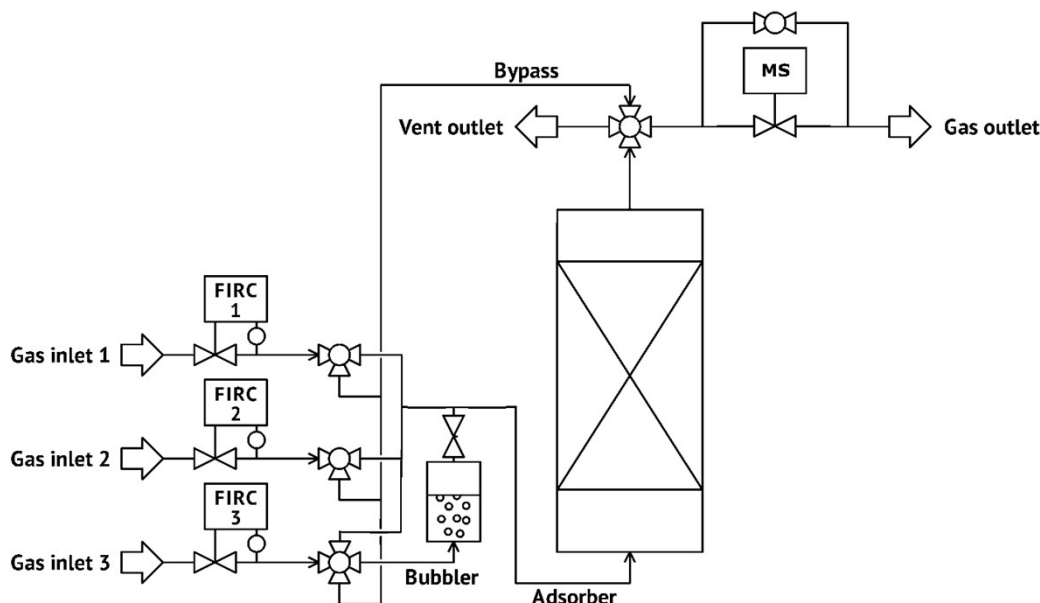
Figure S31 Comparison of simulated PXRD pattern with experimental PXRD patterns of CTFs after the 5th cycle of SO_2 adsorption.

S14.3 Breakthrough experiments

Breakthrough curves were determined with an inhouse apparatus. The adsorbing unit consists of a stainless-steel column, which holds the adsorbent sample. The column is a 3/8" Swagelok®-type tube (ID = 0.7 cm) with a length of max. 10 cm. The dosing unit consist of three different mass flow controllers (Bronkhorst High-Tech B.V., Netherlands, EL-Flow Prestige Series, max. flow 50 mL_N min⁻¹), each for the carrier gas nitrogen (Air Products, purity 5.2, 99.9992%), CO₂ (Air Products, purity 4.5, 99.995%) and a testing gas mixture of SO₂ in N₂ (Linde, 5 Vol.-% SO₂). The adsorbing unit can be tempered by thermostat (Julabo GmbH, Germany, Series F25) or by an electrical heating system. The gas phase could be analyzed in a bypass unit after the exit of the adsorber by an on-line mass selective detector (MKS Inc., USA, Cirrus™3 Quadrupole Mass Spectrometry).

Around 100 mg of the sample was embedded in glass wool and filled into the adsorber tube equipped with a stainless-steel seal. The adsorbent material was pretreated at ~400 K for 2 hours. The sample was purged with 20 mL_N min⁻¹ of the carrier gas nitrogen during the pretreatment procedure for the removal of pre-adsorbed fluids. After the pretreatment the adsorber column was cooled down to the measurement temperature.

Afterwards, the desired gas mixture was dosed into the system and the gas composition at the outlet of the adsorber was recorded continuously. The measurements were finished after reaching steady state conditions with no significant change in gas composition and temperature. Between each breakthrough experiment the samples were regenerated in dry nitrogen at 200 °C again to ensure well-defined starting conditions for the 2nd run. The sample mass was corrected from external TGA measurements at the same conditions. For all adsorbents, the weight loss was around 1 mass percent. The weight loss was used in order to quantify the correct mass of the adsorbent. Additionally, all breakthrough curves were corrected for each fluid by several blank runs to ensure high quality data sets



Scheme S1 Schematic of the apparatus used for breakthrough curve measurements. The dosing unit consists of three mass flow controllers for three independent gas inlets. The carrier gas (gas inlet 3) could also be used for dosing different humidities to the adsorbing unit.

Breakthrough experiments with the ternary gas mixture N₂/CO₂/SO₂ (84.9:15:1, v/v/v) at 293 K and 1 bar confirmed, for all materials, the expected preferential adsorption of SO₂ over CO₂, in agreement with the IAST-predicted selectivity (see below, Section S12.4). From the experimental breakthrough curves (Figure S32-Figure S35), an immediate elution of N₂ and CO₂ was observed for both CTF-1 and CTF-Bipy, whereas SO₂ exhibited pronounced retention. For CTF-1 (Figure S32), the SO₂ retention time, normalized to adsorbent mass, was ~83 min g⁻¹, while CTF-Bipy (Figure S35) displayed a substantially longer retention of ~138 min g⁻¹. In comparison, SO₂ retention times of ~14

and $\sim 61 \text{ min g}^{-1}$ were obtained for CTF-Naph and CTF-Anth, respectively (Figure S33 and Figure S34). These results demonstrate that CTF-Bipy possesses the highest SO_2 affinity, corroborating the IAST calculations, and highlight the role of the higher nitrogen content in enhancing SO_2 adsorption capacity.

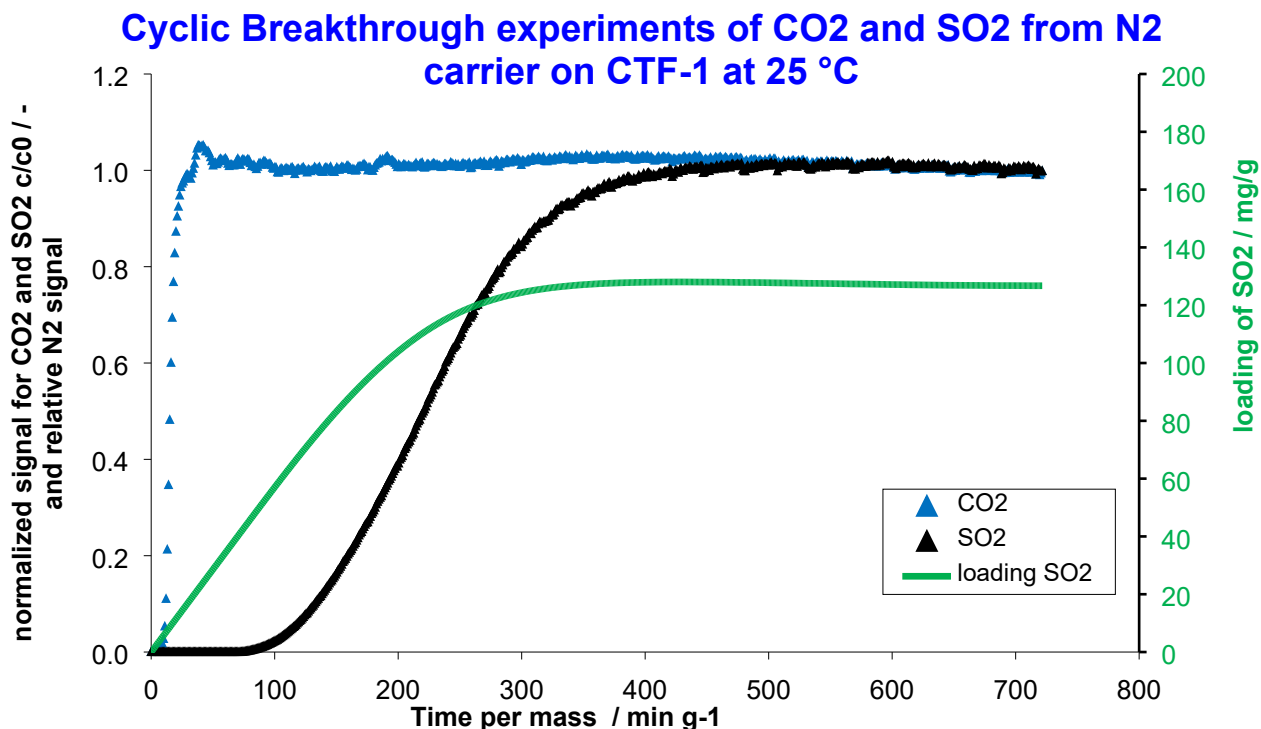


Figure S32 Experimental breakthrough curve for CTF-1 at 298 K.

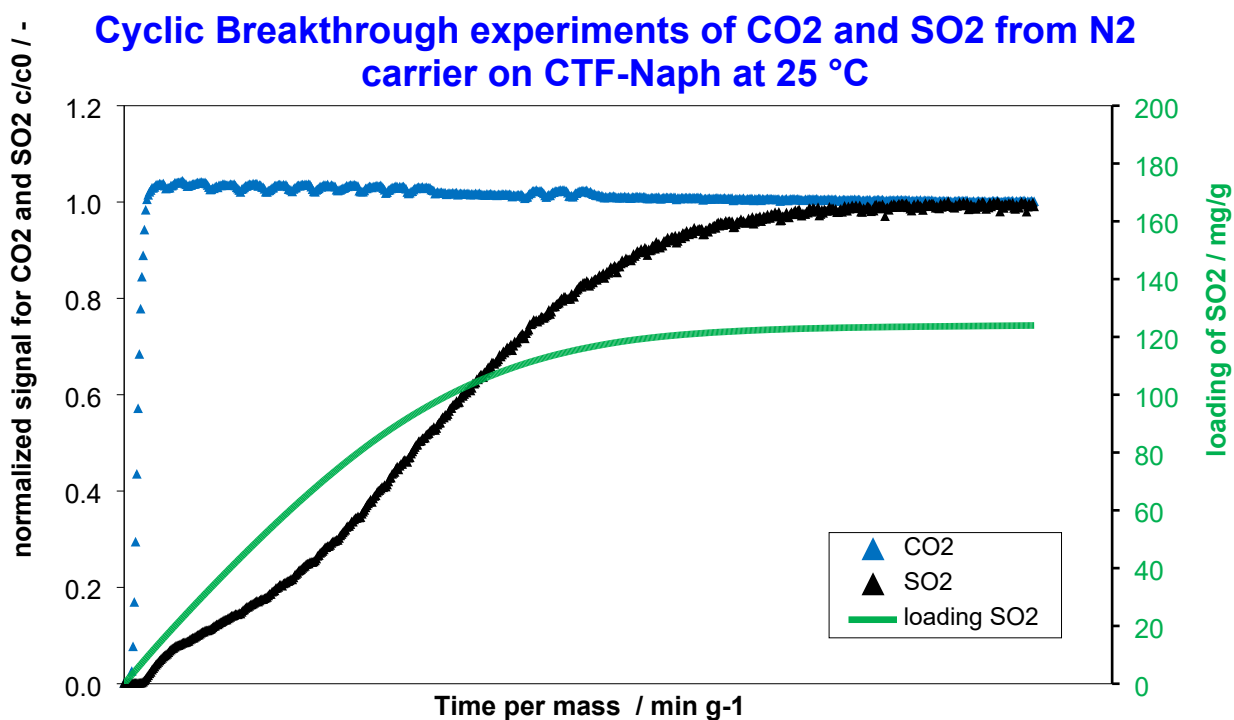


Figure S33 Experimental breakthrough curve for CTF-Naph at 298 K.

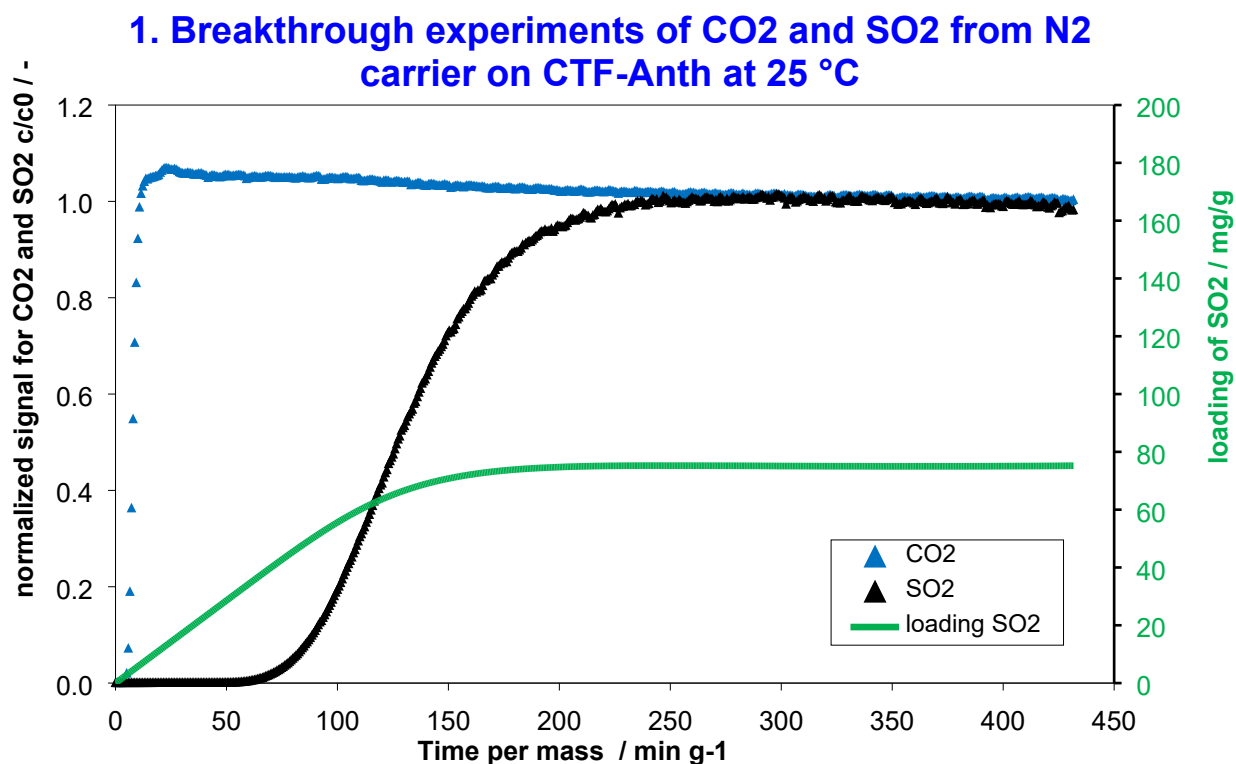


Figure S34 Experimental breakthrough curve for CTF-Anth at 298 K.

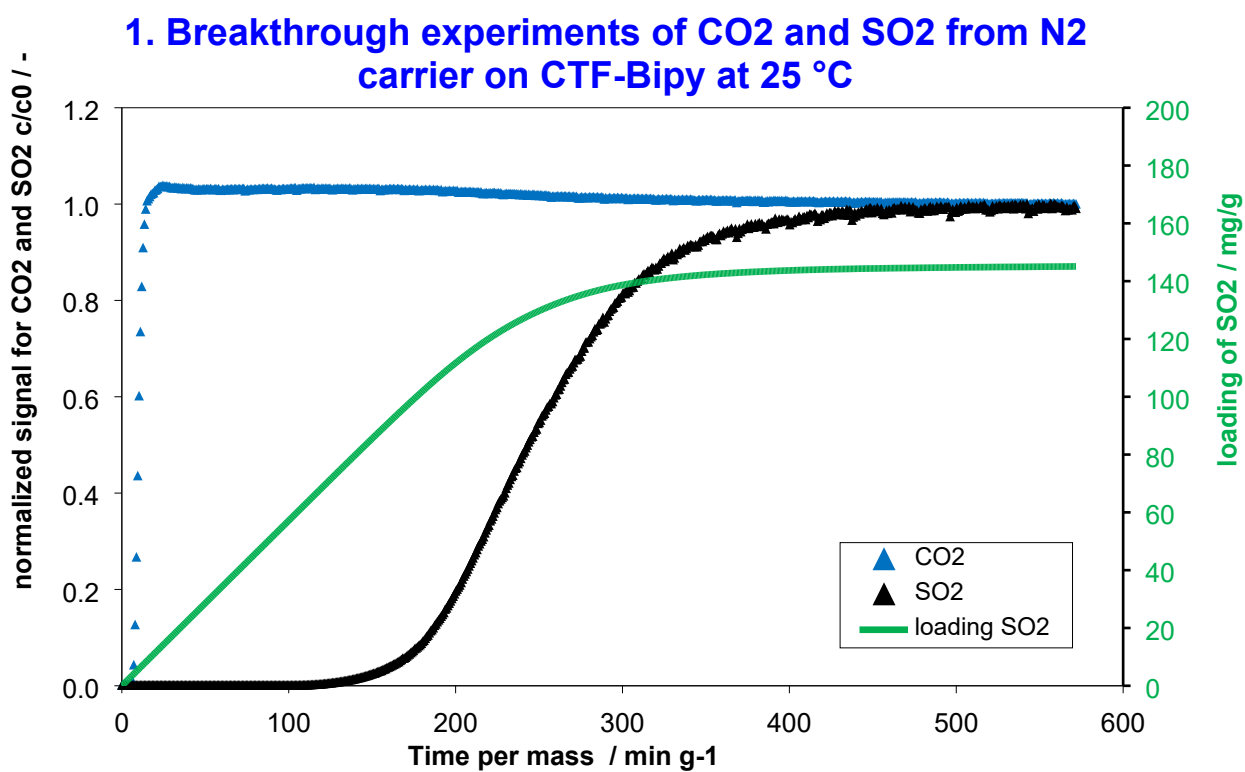


Figure S35 Experimental breakthrough curve for CTF-Bipy at 298 K.

S14.4 Ideal adsorbed solution theory (IAST) selectivity

The Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) is applicable under low relative pressures and when the gas mixture constituents exhibit comparable polarity and molecular size, but should not be overinterpreted.²⁰ IAST selectivity calculations for SO₂ were performed using the Dual-Site Langmuir model, which provided the best fit for the adsorption isotherms of SO₂, CO₂:

$$q_{eq} = q_{max1} \frac{K_1 \cdot p}{1 + K_1 \cdot p} + q_{max2} \frac{K_2 \cdot p}{1 + K_2 \cdot p}$$

q_{eq} = amount adsorbed [mmol/g]

q_{max} = maximum adsorption capacity [mmol/g]

K = affinity constant for adsorption [1/bar]

p = pressure [kPa]

t = index of heterogeneity

All gases were modeled consistently to ensure comparability. Selectivities were computed using the 3P sim software (3P Instruments, version 1.1.0.7), which determines the maximum loading of each gas based on its mole fraction. IAST with the Dual-Site Langmuir isotherm model was applied at a total pressure of 1 bar to determine the selectivity of SO₂ in binary gas mixtures as a function of its molar fraction (0.01–0.5). The binary selectivity, S , based on the ratio of adsorbed to gas-phase mole fractions, is defined as

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

Table S8. IAST selectivity of SO₂ over CO₂ at 293 K.

Sample	BET surface area [m ² g ⁻¹] ^a	Pore volume [cm ³ g ⁻¹] ^b	SO ₂ /CO ₂ IAST selectivity at SO ₂ /CO ₂ molar ratio of ^d		
			0.01	0.1	0.5
CTF-1(400)-ZnCl ₂ [ref. 18]	980	0.46	62	40	27
CTF-1	1150	0.57	87	76	84
CTF-1(Trz)	830	0.48	66	59	63
CTF-2	1460	0.77	47	35	35
CTF-3	1180	0.73	79	53	48
CTF-Naph	830	0.53	99	88	99
CTF-Anth	810	0.49	69	49	42
CTF-Isoph	440	0.30	52	32	18
CTF-Phth	690	0.70	1	1	1
CTF-Bipy	600	0.42	279	141	90

^a BET surface areas were determined from the nitrogen adsorption isotherm using the BET equation, while heeding the Rouquerol criteria.⁵ ^b Total pore volumes were derived from experimental N₂ sorption data at a P/P₀ = 0.95. ^c The maximum pore width was determined from pore size distributions using nonlocal density functional theory (NLDFT) calculations. The reported ranges correspond to the dominant modal pore size. ^d IAST selectivity values were derived from dual-site Langmuir–Sips model fittings using 3P SIM software.

SO₂/CO₂ selectivity was calculated using the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) at molar fractions of 0.01, 0.1, and 0.5 (Table S8†). The results reveal that all CTFs exhibit their highest SO₂/CO₂ selectivity at a molar fraction of 0.01 SO₂ (293 K, 1 bar), exceeding that of the ionothermally prepared reference material CTF-1(400)-ZnCl₂ under the same conditions.⁰ Notably, CTF-Bipy stands out with the most promising SO₂ selectivity, clearly outperforming all other materials tested with a remarkable IAST selectivity of 279 at a molar fraction of 0.01.

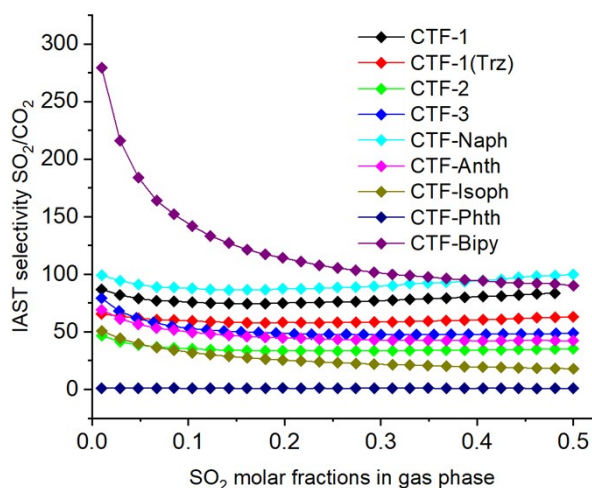


Figure S36 Calculated SO₂/CO₂ selectivity using IAST at 293 K and 1 bar, plotted against the SO₂ molar fraction in the gas phase (0.01–0.5).

References

- ¹ Y. Y. Wu, M. Meng, G. Y. Wang, P. Feng and C. Y. Liu, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3030. <https://doi.org/10.1039/C7CC00119C>
- ² A. Mohabbat, J. Salama, P. Seiffert, I. Boldog and C. Janiak, *Crystals*, 2024, **14**, 811. <https://doi.org/10.3390/cryst14090811>
- ³ A. Mohabbat, I. Boldog, T. H. H. Sohi, N. Reistel, P. Seiffert and C. Janiak, *Crystals*, 2025, **15**, 406. <https://doi.org/10.3390/cryst15050406>
- ⁴ S. Y. Yu, J. Mahmood, H. J. Noh, J. M. Seo, S. M. Jung, S. H. Shin, Y. K. Im, I. Y. Jeon and J. B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 8438–8442. <https://doi.org/10.1002/anie.201801128>
- ⁵ J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
- ⁶ P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, 1985, **31**, 2672. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.2672>
- ⁷ 3P Instruments, *3P sim, Version 1.1.0.7, Simulation and Evaluation Tool for mixSorb*, 3P Instruments, 2018 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/?term=3P+sim%2C+Version+1.1.0.7%2C+Simulation+and+Evaluation+Tool+for+mixSorb%5BJour%5D+AND+%5Bvolume%5D+AND+%5Bpage%5D+and+2018%5Bpdat%5D&schema=all>
- ⁸ C. Jaeger, F. Hemmann, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2014, **57–58**, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2013.11.002>
- ⁹ C. Jaeger, F. Hemmann, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2014, **63–64**, 13–19.

<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2014.08.001>

- 10 B.-J. van Rossum, H. Förster, H. J. M. de Groot, *J. Magn. Reson., Ser. A* 1997, **120**, 516–519.
<https://doi.org/10.1006/jmra.1996.5631>
- 11 T. R. Gengenbach, G. H. Major, M. R. Linford, C. D. Easton, *J. Vac. Sci. Technol. A*; Surfaces, and Films 2021, **39**, 013204. <https://doi.org/10.1116/6.0000682>
- 12 V. Nazabal, E. Fargin, C. Labrugère, G. Le Flem, *J. Non-Cryst. Solids* 2000, **270**, 223–233.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00062-4)
- 13 M. K. Kuntumalla, S. Michaelson, A. Hoffman, *Surf. Sci.* 2024, **749**, 122555.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2024.122555>
- 14 T. Hanawa, M. Ota, *Applied Surf. Sci.* 1992, **55**, 269–276. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(92\)90178-Z](https://doi.org/10.1016/0169-4332(92)90178-Z)
- 15 S. Öztürk, Y.-X. Xiao, D. Dietrich, B. Giesen, J. Barthel, J. Ying, X.-Y. Yang and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020, **11**, 770-781. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.62>
- 16 P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450-3453.
<https://doi.org/10.1002/anie.200705710>
- 17 P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13333-13337. [10.1021/ja803708s](https://doi.org/10.1021/ja803708s)
- 18 P. Brandt, A. Nuhnen, S. Öztürk, G. Kurt, J. Liang and C. Janiak, *Adv. Sustain. Syst.* 2021, **5**, 2000285. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000285>
- 19 S.-Y. Yu, J. C. Kim, H.-J. Noh, Y.-K. Im, J. Mahmood, I.-Y. Jeon, S. K. Kwak and J.-B. Baek, *Cell Rep. Phys. Sci.* 2021, **2**, 100653. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100653>
- 20 N. F. Cessford, N. A. Seaton and T. Düren, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 4911.
<https://doi.org/10.1021/ie202219w>

3.4 Co-Autor Veröffentlichungen

Synthesis, molecular structure, mesomorphism and DFT/TD-DFT calculations of square-planar bis [1-((p-tolylimino) methyl) naphthalen-2-olato- κ^2 N, O] nickel and copper (II) complexes.

Mim, A.; Enamullah, M.; Haque, I.; Mohabbat, A.; Janiak, C.

J. Mol. Struct. **2023**, 1291, 135669. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135669

Kurzfassung:

In dieser Arbeit wurden neue Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe (bezeichnet als 1 und 2) synthetisiert, indem der Schiff-Basen-Ligand (E)-1-((p-Tolylimino)methyl)naphthalen-2-ol (HL) mit Nickel(II)- und Kupfer(II)-acetat zur Reaktion gebracht wurde. Röntgenstrukturanalysen beider Komplexe zeigten, dass sie eine quadratisch-planare Geometrie aufweisen, wobei zwei N,O-Chelat-Schiff-Basen-Liganden an das jeweilige Metallion gebunden sind. Die Phasenreinheit der hergestellten mikrokristallinen Proben wurde mittels Pulver-Röntgenbeugung bestätigt. Die magnetischen Momente der Komplexe im festen Zustand ($2,73 \mu_{\text{eff}}$ für 1 und $2,06 \mu_{\text{B}}$ für 2) belegen ihre paramagnetische Natur. Thermische Analysen (Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) und Polarisationsmikroskopie (PLM)) deuteten darauf hin, dass der Kupfer(II)-Komplex 2 mesomorphe Eigenschaften besitzt. Zyklische Voltammetrie-Messungen des Komplexes 2 in Dimethylformamid ließen einen quasi-reversiblen Zwei-Ein-Elektronen-Ladungstransferprozess erkennen.

Zusätzlich wurden DFT/TD-DFT-Berechnungen durchgeführt. Diese Geometrieoptimierungen und Analyse der angeregten Zustände stimmten gut mit den experimentell bestimmten Bindungsabständen, -winkeln und den elektronischen Spektren überein.

Eigenanteile an der Publikation:

- Messungen und Auswertung der Einkristall-Strukturanalysen.

Square-planar nickel/copper (II) complexes of (E)-2-(((2-ethylphenyl) imino)(phenyl) methyl) phenol: Supramolecular analysis, keto-enol tautomerism, polymorphism and anti-bacterial activities.

Enamullah, M.; Aziz, T.; Haque, I.; Mohabbat, A.; Kacperkiewicz, A.; Herbert, D.E.; Janiak, C. *J. Mol. Struct.* **2024**, *1312*, 138509. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.138509

Kurzfassung:

In dieser Studie wurde ein neuartiger Schiff-Base-Ligand, (E)-2-(((2-Ethylphenyl)imino)(phenyl)methyl)phenol (HL), durch 2-Hydroxybenzophenon mit 2-Ethylanilin hergestellt und anschließend seine Koordinationschemie mit Nickel(II)- und Kupfer(II)-acetat untersucht. In Lösung zeigt der Ligand eine Ketoimin-Enolimin-Tautomerie, während im Feststoff ausschließlich die Enolimin-Form vorliegt. Der resultierende Nickelkomplex 1 kristallisiert in einer einzigen, blockförmigen Form, wohingegen der Kupferkomplex 2 zwei polymorphe Kristallformen ausbildet: (2a, monokline Raumgruppe $P2_1/c$) und rhombische Kristalle (2b, trikline Raumgruppe $P-1$). Röntgenstrukturanalysen belegt, dass die zweiwertigen Metallionen mit quadratisch-planarer Geometrie in den isostrukturellen 1 und 2a und in einer verzerrten quadratisch-planaren Geometrie mit einem dihedralen Chelat-Ebenenwinkel von $27,9^\circ$ in 2b chelatisiert. Zusätzlich zeigte der Kupferkomplex 2 eine ausgeprägte antibakterielle Wirksamkeit gegenüber *E. coli* und moderate Aktivität gegen *S. aureus*. Die thermischen, elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften wurden umfassend untersucht.

Eigenanteile an der Publikation:

- Messungen und Auswertung der Einkristall-Strukturanalysen.

Cold and Liquid Crystal Properties of Square-Planar Copper (II) Versus Nickel (II)-Imino-phenolate/Naphthalen-2-Olate Schiff Base Complexes.

Haque, I.; Enamullah, M.; Resma, A.K.; Jhumur, N.T.; Woschko, D.; Mohabbat, A.; van Leusen, J.; Kögerler, P.; Janiak, C.

Chem. Asian J. **2024**, *19*, e202400915. DOI: 10.1002/asia.202400915

Kurzfassung:

Die Reaktion von auf Phenolat bzw. Naphthalin-2-olat basierenden Schiffischen Basenliganden, namentlich (E)-1-((2-Ethylphenylimino)methyl)phenol (HL1) oder (E)-1-((2-Ethylphenylimino)methyl)naphthalin-2-ol (HL2) mit Nickel(II)- und Kupfer(II)-acetat ergeben die Komplexe Bis[(E)-1-((2-ethylphenylimino)methyl)phenolato- κ^2 N,O]Ni/Cu(II), [Ni(L1)₂] (1) und [Cu(L1)₂] (2) bzw. bis[(E)-1-((2-Ethylphenylimino)methyl)naphthalen-2-olato- κ^2 N,O]Ni/Cu(II), [Ni(L2)₂] (3) und [Cu(L2)₂] (4). Die Einkristallstrukturanalyse ergab für die Komplexe 1, 3 und 4 eine N₂O₂-Metallkoordination von zwei chelatisierenden Schiffischen Basenliganden in quadratisch-planarer Anordnung um das Metallzentrum. Die Phasenreinheit der mikrokristallinen Substanzen wurde durch Pulverröntgendiffraktometrie bestätigt.

Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) und Untersuchungen mittels polarisiertem Lichtmikroskop (PLM) belegten, dass die Kupfer(II)-Komplexe Eigenschaften von Kaltkristallen (2) und Flüssigkristallen (4) aufweisen. Elektrochemische Analysen durch zyklische Voltammetrie offenbarten zwei irreversible Ein-Elektronen-Transfers in N,N-Dimethylformamid. Temperaturabhängige magnetische Messungen zeigten für die Nickelkomplexe 1 und 3 ein diamagnetisches Verhalten, wie es für Low-Spin-d⁸-Zentren, es aufgrund der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie mit relativ starken Liganden zu erwarten ist. Die Komplexe zeigten zudem eine moderate antioxidative Aktivität in Methanol.

Die mittels DFT/TD-DFT berechnete Molekülstruktur und angeregten Zustände stimmten gut mit den experimentell bestimmten elektronischen und strukturellen Eigenschaften im Grundzustand überein.

Eigenanteile an der Publikation:

- Messungen und Auswertung der Einkristall-Strukturanalysen.

Rational Fine-Tuning of MOF Pore Metrics: Enhanced SO₂ Capture and Sensing with Optimal Multi-Site Interactions

Xing, S.; Mohabbat, A.; Boldog, I.; Möllmer, J.; Lange, M.; Haiduk, Y.; Heinen, T.; Pankov, V.; Weingart, O.; Janiak, C.

Adv. Funct. Mater. **2025**, 2503013. DOI: 10.1002/adfm.202503013

Kurzfassung:

In dieser Arbeit wurden zur umweltschonenden Entfernung von Schwefeldioxid (SO₂) gezielt poröse Materialien untersucht, die über physikalisch-adsorptive Eigenschaften verfügen. Metall-organische Gerüste (MOFs) bieten hierfür aufgrund ihrer strukturellen Anpassungsfähigkeit ein hohes Potenzial. In dieser Studie wurden besonders stabile DMOFs der Zusammensetzung [Ni₂L₂(DABCO)] entwickelt, wobei unterschiedliche aromatische Linker L = 1,4-Benzoldicarboxylat (BDC), 1,4-Naphthalindicarboxylat (NDC), 2,6-Naphthalindicarboxylat (2,6-NDC), 9,10-Anthracendicarboxylat (ADC) und 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO) eingesetzt wurden. Durch die Einführung größerer aromatischer Systeme, insbesondere im DMOF-ADC, konnte ein optimaler Porendurchmesser von etwa 4–5 Å erzielt werden. Dies fördert effektive Multi-Site-MOF⋯SO₂-Wechselwirkung, wodurch bei niedrigen Konzentrationen die Bindung deutlich verbessert wird, wie durch Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen gezeigt. DMOF-ADC zeigt herausragende Trenneigenschaften gegenüber SO₂/CO₂-Gemischen mit einer Selektivität über 100 bei 0,01 bar und übertrifft herkömmliche Materialien wie DUT-8 deutlich. Dies wurde durch die Adsorption von einzelnen SO₂- und SO₂/CO₂-Mischkomponenten und ein dynamisches Durchbruchexperiment nachgewiesen. Zudem wurde DMOF-ADC erfolgreich als chemoresistiver Sensor für SO₂ demonstriert mit einer verdoppelten Widerstandsreaktion bei 100 ppm unterhalb von 120 °C.

Eigenanteile an der Publikation:

- SO₂ und CO₂ Sorptionskurven der Materialien
- Zyklische SO₂-Messungen (wobei ein Zyklus = 1. SO₂, 2. N₂, 3. PXRD)
- SO₂/CO₂-Selektivitätsberechnungen durch Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)
- Durchsicht und Korrektur des Manuskripts als Co-Autor

Synthesis and characterization of lignin-modified geopolymer composites for aqueous phase sequestration of methyl orange dye in a fixed-bed column.

Taquieteu, I.K.; Tamaguelon, H.D.; Shikuku, V.; Tome, S.; Njouond, D.K.; Dongmo, M.F.; Othman, H.; Vollrath, A.; Mohabbat, A.; Janiak, C.

Mater. Adv. **2025**. DOI: 10.1039/D5MA00248F

Kurzfassung:

In dieser Studie wurde die Wirksamkeit der Geopolymer-Lignin-Verbundwerkstoffen untersucht, die aus Puzzolan und Lignin aus Sägemehl hergestellt wurden, für die Sequestrierung von Methylorange (MO) in einem Festbett als vielversprechende Strategie zur Verwertung von Sägemehlabbfällen.

Dazu wurden drei Materialien (GP0, GP-CL5 und GP-CL10) mit steigendem Ligninanteil (0 %, 5 %, 10 %) synthetisiert und umfassend mittels XRD, FTIR, TGA, BET und REM charakterisiert. Mit zunehmendem Ligninanteil (53,4 auf 24,9 m² g⁻¹) für GP0 bzw. GP-CL10 verringerte sich die spezifische Oberfläche der Materialien. Gleichzeitig entstand ein neues Poly(ferro-lignino-sialat)-Einzelnetzwerk. Trotz der geringeren Porosität verbesserten sich Durchbruchzeit und Gesamtbetriebsdauer der Säule deutlich. Besonders das Material mit GP-CL10 zeigte eine dreifach höhere MO-Sequestrierungsleistung. Der MO-Fixierungsmechanismus erfolgte primär über externe und interne Diffusion sowie elektrostatische Wechselwirkungen. Entscheidend für die Wirksamkeit war dabei die chemische Oberfläche und nicht die Porenstruktur. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial ligninmodifizierter Geopolymere als nachhaltige Adsorbentien und für die Entfernung von Azofarbstoffen in einem kontinuierlichen Adsorptionssystem sind und einen plausiblen Weg für das Recycling von Sägemehl darstellen.

Eigenanteile an der Publikation:

- Durchführung der PXRD-Messungen einschließlich Probenvorbereitung

4 Unveröffentlichte Arbeiten

Dieses Kapitel präsentiert eigenständig im Verlauf der Promotion durchgeführte Synthesen und Charakterisierungen, deren Ergebnisse bislang unveröffentlicht geblieben sind.

4.1 Ausblick für weitere CTF-Monomere mittels P_4O_{10} -Synthese

Um das Anwendungspotenzial der P_4O_{10} -vermittelten CTFs über die reine Gasadsorption hinaus zu erweitern, ist es sinnvoll, weitere Funktionsbereiche in den Blick zu nehmen. Eine Studie zu ionothermal hergestellten CTFs zeigte, dass thiophenhaltige Dinitril-Präkursoren erfolgreich zur Synthese von CTFs eingesetzt wurden, um deren elektrokatalytisches Verhalten bei der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) zu untersuchen. Dabei wurde festgestellt, dass ein erhöhter Thiophenanteil insbesondere in Bithiophen- und Quaterthiophen-basierten Gerüsten die Aktivität und Stabilität von Rutheniumkatalysatoren durch verbesserte elektronische Eigenschaften und stärkere Metallwechselwirkungen deutlich steigert. Darüber hinaus wurde hervorgehoben, dass Materialien mit hoher Wasseradsorption und der Fähigkeit, die Spaltung der O–H-Bindung zu erleichtern, besonders vielversprechend für elektrokatalytische Anwendungen sein können.⁸⁸

Auf dieser Grundlage erscheint es vielversprechend, auch P_4O_{10} -vermittelte CTFs auf ihre Eignung für elektrokatalytische Anwendungen zu prüfen. Neben der hohen Wasseraffinität kann die mildere Methode zu höheren Schwefelgehalten im CTF führen. In einem ersten Schritt wurde daher erfolgreich ein thiophenbasiertes CTF (Monomer: 2,5-Thiophendicarboxamid) mittels P_4O_{10} Synthese hergestellt und im Folgenden charakterisiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte in zukünftigen Arbeiten der Einbau mehrerer Thiopheneinheiten gezielt weiterverfolgt werden. Die elektrochemischen Messungen stehen noch aus.

Die Stickstoffsorptionsisotherme von CTF-Th zeigt überwiegend mikroporöse Charakteristika vom Typ I/lb, ergänzt durch geringe mesoporöse Anteile (Typ II). Die BET-Oberfläche beträgt $240 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Gesamtporenvolumen von $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Verglichen mit dem ionothermal hergestellten CTF-Th_{ion} (BET: $935 \text{ m}^2/\text{g}$) fällt die BET Oberfläche noch gering aus (Abbildung 5).⁸⁸

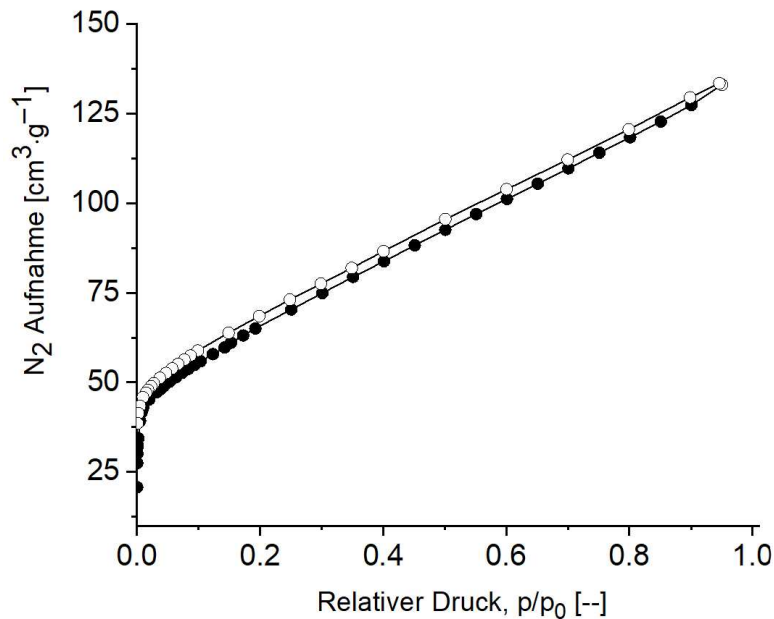


Abbildung 5: Stickstoff Adsorptions-Desorptions-Isotherme bei 77 K für CTF-Th (gefüllte Symbole stehen für die Adsorption und leere Symbole für die Desorption), wobei p den Gasdruck und p_0 den Sättigungsdruck darstellen.

Zudem weist CTF-Th eine breite Verteilung der Poren auf und zeigt neben Mikroporen auch deutlich ausgeprägte Peaks im Mesoporenbereich (Abbildung 6).

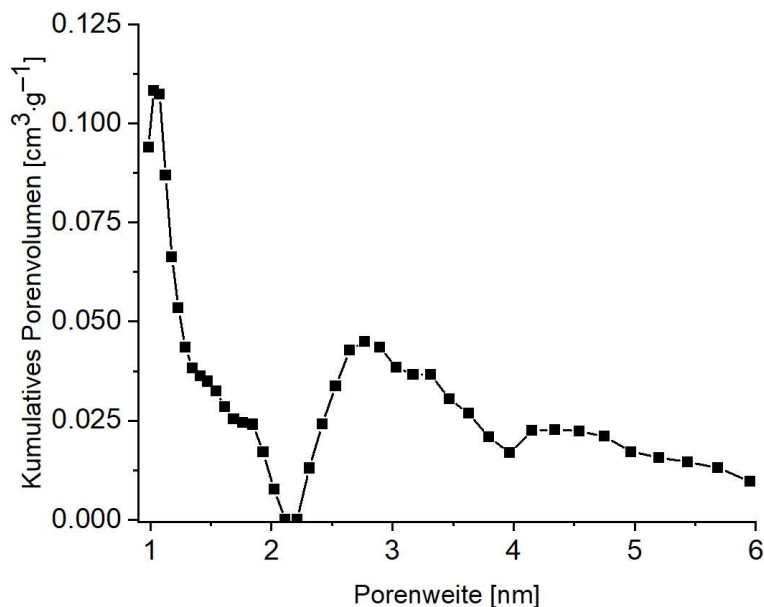


Abbildung 6: Porengrößenverteilung des hergestellten CTF-Th mittels NLDFT-Methode.

Die unter Stickstoffatmosphäre gemessene TG-Kurve von CTF-Th zeigt, wie in Abbildung 7 dargestellt, einen deutlichen Masseverlustverlauf. Sie zeigt zunächst einen Gewichtsverlust im Temperaturbereich von 30 °C bis 110 °C, der auf eingeschlossene Lösungsmittel wie Methanol und Wasser in den Poren zurückzuführen ist. Im Bereich zwischen 250 °C und 500 °C erfolgt

ein weiterer signifikanter Massenverlust, der dem thermischen Zerfall des Kohlenstoff- und Triazingerüsts zugeordnet werden kann.

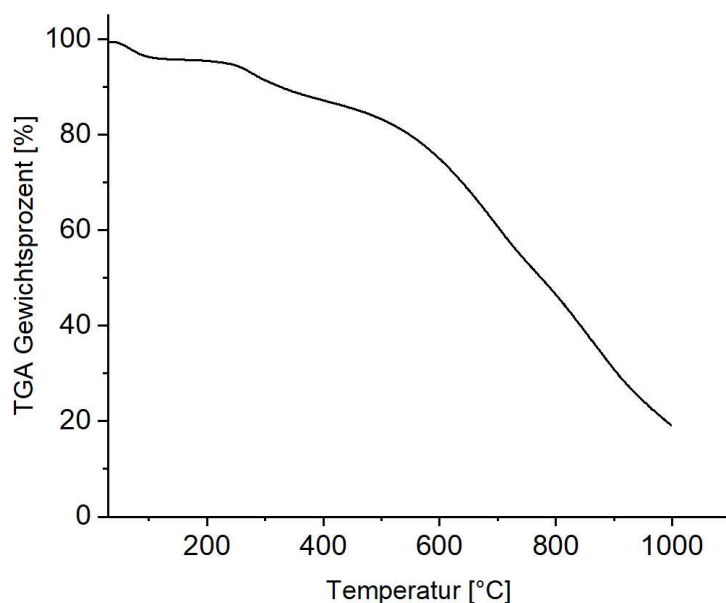


Abbildung 7: TG-Kurve vom P_4O_{10} -synthetisierten CTF-Th, gemessen unter Stickstoffatmosphäre.

Das Ergebnis der Elementaranalyse enthält eine nicht CHNS-Restmasse im CTF-Th (Tabelle 2). Dies spricht für das Vorhandensein phosphorhaltiger Rückstände bzw. eines integrierten Polyphosphatnetzwerks, wie es bereits in dieser Arbeit für andere P_4O_{10} -vermittelte CTFs beobachtet wurde.

Tabelle 2: Ergebnisse der Elementaranalyse von CTF-Th, hergestellt mittels P_4O_{10} -vermittelter Kondensation (CTF-Th), sowie von CTF-Th_{ion},^[88] synthetisiert unter ionothermalen Bedingungen, im Vergleich zu den theoretischen Werten CTF-Th_{theor.} unter idealisierten Bedingungen.

Element [% Atom]	% C	% N	% H	% S	C/S
CTF-Th _{theor.} [88]	53,72	20,88	1,50	23,90	2,57
CTF-Th _{ion}	55,19	17,13	2,19	14,21	3,89
CTF-Th	43,50	11,13	2,07	18,31	2,48

4.2 Ausblick für weitere Kristallstrukturen von Dicarboxamiden

In diesem Kapitel werden zusätzliche Kristallstrukturanalysen von Dicarboxamiden vorgestellt mit stickstoffhaltigen Heteroaromaten wie Pyrazol, Pyridin und Triazin, welche nach der Synthese, wie in den Publikationen dieser Arbeit, erhalten wurden (Abbildung 8).¹⁴⁶

Um diese Strukturen diskutieren zu können, sind jedoch vergleichbare Dicarboxamide erforderlich. In der ersten Arbeit wurde bereits gezeigt, dass Heteroatome wie Stickstoff klassische Wasserstoffbrückenmotive signifikant beeinflussen können.⁴¹ Vor diesem Hintergrund wurde die bislang literaturunbekannte Kristallstruktur des 2,5-Pyridindicarboxamids untersucht, um den Einfluss stickstoffhaltiger Dicarboxamide auf die klassischen H-Brücken-Motive weiter zu analysieren.

Als sinnvoller struktureller Vergleichspartner würde sich das lineare (2,2'-Bipyridin)-4,4'-dicarboxamid anbieten, da es ebenfalls Stickstoffatome in vergleichbarer Anordnung enthält. Für das 1H-3,5-Pyrazoldicarboxamid sind durch sein NH-Motiv Vergleiche mit weiteren stickstoffhaltigen Systemen wie Imidazol oder Pyrrol erforderlich.

Schließlich wurde auch die Kristallstruktur eines Triphenyltriazin-Derivats untersucht, das den zentralen Kern von CTF-1 darstellt. Die präorganisierte Anordnung in der Kristallstruktur kann Hinweise auf die Umsetzung in der P_4O_{10} -vermittelten CTF-Synthese liefern. Die strukturelle Vorordnung könnte einen Beitrag zum Verständnis der im Vergleich zu CTF-1 reduzierten BET-Oberfläche von CTF-1(Trz) leisten. Die Kristalldaten dieser Strukturen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

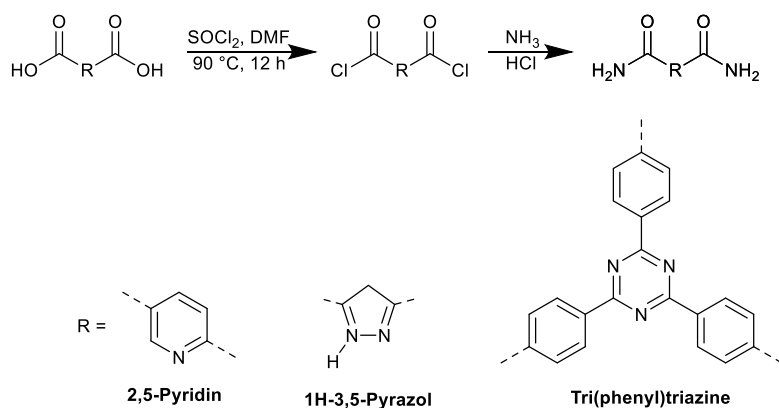


Abbildung 8: Syntheseroute für die in dieser Arbeit hergestellten Dicarboxamide, ausgehend von Dicarbonsäuren. Abbildung angelehnt an die Literatur.⁴¹

Tabelle 3: Kristalldaten für 2,5-Pyridindicarboxamide, 1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid und Tri(phenyl)triazinetricarboxamid.

	2,5-Pyridindicarboxamide	1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid	Tri(phenyl)triazinetricarboxamid
Summenformel	C ₇ H ₇ N ₃ O ₂	C ₅ H ₆ N ₄ O ₂	C ₂₄ H ₁₈ N ₆ O ₃
mol wt (g mol⁻¹)	165,16	154,14	438,44
Temperatur (K)	150	150	150
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁ /c
a (Å)	25,1553 (4)	19,5057 (4)	27,2211 (2)
b (Å)	3,82676 (5)	8,71031 (13)	23,7928 (2)
c (Å)	14,5994 (2)	3,61745 (6)	7,0991 (1)
α (deg)	90,00	90,00	90,00
β (deg)	101,1673 (15)	90,00	91,693 (1)
γ (deg)	90,00	90,00	90,00
Volume, V (Å³)	1378,78 (3)	614,61 (2)	4595,84 (8)
Z, Z'	Z = 8, Z' = 1	Z = 4, Z' = 1	Z = 8, Z' = 2
D_{calc} (g/cm³)	1,591	1,666	1,267
μ (mm⁻¹)	1,022	1,141	0,717
F(000)	688	320	1824
Kristallgröße [mm³]	0,330×0,100×0,050	1,52×0,21×0,06	0,65 × 0,12 × 0,05
Wellenlänge (Å)	1,54184	1,54184	1,54184
Anzahl der eindeutigen Reflexionen	1476	1335	9059
Anzahl der gesamten Reflexionen	25684	24192	9059
Anzahl der Parameter	129	122	650
R_{int}	0,0414	0,0436	(c)
R₁[F² > 2σ(F²)]^(a)	0,0516	0,0250	0,0950
wR₁[F² > 2σ(F²)]^(a)	0,1353	0,0686	0,2968
R₂; wR₂(F²) [all data]^(a)	0,0532; 0,1363	0,0258; 0,0691	0,0969; 0,3064
S [all data]^(a)	1,130	1,081	1,547
Δρ_{max}; Δρ_{min} (e·Å⁻³)^(b)	0,259; -0,232	0,180; -0,194	0,579, -0,313

(a) $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|]$; $wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$. Goodness-of-fit $S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)]^{1/2}$. (b) Größter Unterschied zwischen Peak und Hole. (c) Diese Messung basiert auf einer nicht-merohedralen Zwillingsstruktur. Bei nicht-merohedraler Zwillingsbildung dürfen die Daten nicht zusammengeführt werden, daher ist der R_{int}-Wert nicht definiert.

Das Produkt wurde in ein mit Methanol gefülltes Pyrex®-Röhrchen überführt und mit einem Silikonstopfen verschlossen. Anschließend wurde das verschlossene Röhrchen für 12 Stunden bei 100 °C im Ofen erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde das Röhrchen über einen Zeitraum von 96 Stunden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das 2,5-Pyridindicarboxamid kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe C2/c (Abbildung 9). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül ($Z = 8$, $Z' = 1$). Ein Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm sowie das zugehörige Graph-Set-Muster sind in Abbildung 10 dargestellt. Die Parameter der Wasserstoffbrücken vom Typ N–H···O bzw. N–H···N sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

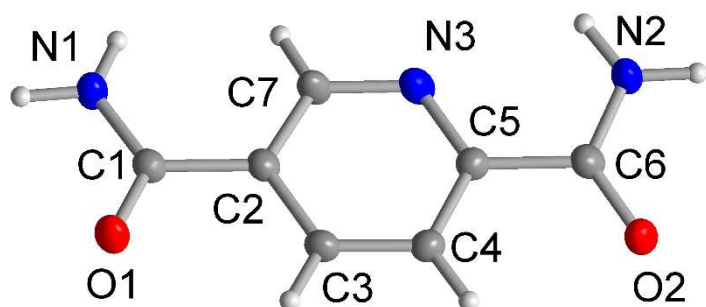


Abbildung 9: Asymmetrische Einheit von 2,5-Pyridindicarboxamid.

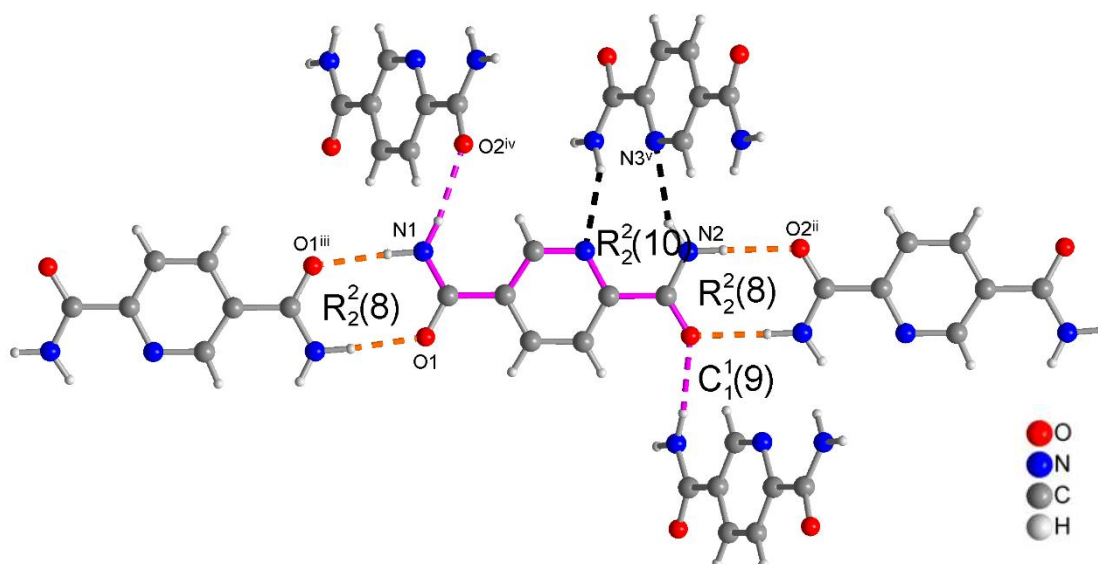


Abbildung 10: Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm von 2,5-Pyridindicarboxamid und das Graph-Set-Muster.

Tabelle 4: Wasserstoffbrückenparameter der Kristallstruktur von 2,5-Pyridinedicarboxamid.

$D-H \cdots A$ ^(a)	$D-H$ [Å]	$H \cdots A$ [Å]	$D \cdots A$ [Å]	$D-H \cdots A$ [deg]
N2—H2A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.92 (3)	2.02 (3)	2.946 (2)	178 (2)
N1—H1A $\cdots$ O1 ⁱⁱⁱ	0.94 (3)	2.00 (3)	2.935 (2)	171 (2)
N1—H1B $\cdots$ O2 ^{iv}	0.89 (3)	2.14 (3)	3.030 (2)	171 (2)
N2—H2B $\cdots$ N3 ^v	0.91 (3)	2.28 (3)	3.122 (2)	153 (2)

^(a) Symmetrie Kodierung: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $-x+1/2, -y+5/2, -z+1$; (iv) $x, -y+1, z-1/2$; (v) $-x+1, y, -z+3/2$.

Die erste Veröffentlichung dieser Arbeit zeigte, dass vermutlich aufgrund der basischen Natur und der freien Position des Pyridin-Stickstoffatoms im 3,5-Pyridindicarboxamid (PDC) die Interaktion mit dem Wasserstoffbrückennetzwerk erfolgt. Im analogen 2,6-Pyridindicarboxamid hingegen befinden sich die Amidgruppen direkt benachbart zum Pyridin-N-Atom, wo es folglich nicht interagiert.

In 3,5-Pyridindicarboxamid ist die Orientierung der Amidgruppen (C=O und NH₂) anti-zueinander. Im Gegensatz dazu zeigen die Amidgruppen im 2,5-Pyridindicarboxamid eine syn-Anordnung.

Die Kristallstruktur von 2,5-Pyridindicarboxamid besteht aus Molekülen, die über Wasserstoffbrücken zu R₂²(8)-Ringen verbunden sind (Abbildung 10). Beide kristallographisch unabhängigen Amidgruppen bilden jeweils einen solchen Ring mit ihrem invers-symmetrischen Gegenüber. Die N–C- bzw. C=O-Bindungen dieser Ringe verlaufen entlang der C₁¹(9)-Kette. Die C₁¹(9)-Kette folgt dem Pfad O=C–C–N–C–C–C–N–H $\cdots$ und involviert die anti-ständigen Wasserstoffatome der NH₂-Gruppen, während die cis-ständigen H-Atome an der Ausbildung der R₂²(8)-Ringe beteiligt sind.

Wie bereits in der ersten Studie dieser Arbeit beobachtet, ist auch hier das Heteroatom Stickstoff in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden. Dies geschieht erneut über die anti-H-Atome der NH₂-Gruppen. Im Unterschied zu 3,5-Pyridindicarboxamid erfolgt die Einbindung diesmal jedoch nicht in Form einer Kette, sondern über einen weiteren R₂²(10)-Ring. Die Struktur erfordert weiterführende Vergleichsstrukturen, insbesondere mit dem (2,2'-Bipyridin)-4,4'-dicarboxamid.

Das Produkt wurde in ein mit Wasser gefülltes Pyrex®-Röhrchen überführt und mit einem Silikonstopfen verschlossen. Anschließend wurde das verschlossene Röhrchen für 12 Stunden bei 100 °C im Ofen erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde das Röhrchen über einen Zeitraum von 96 Stunden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das 1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_12_12$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül ($Z = 4$, $Z' = 1$), siehe Abbildung 11. Ein Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm sowie das zugehörige Graph-Set-Muster sind in Abbildung 12 dargestellt. Die Parameter der Wasserstoffbrücken vom Typ N–H···O bzw. N–H···N sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

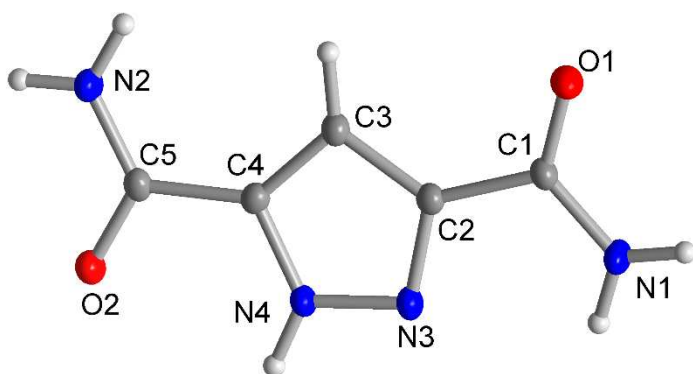


Abbildung 11: Asymmetrische Einheit von 1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid.

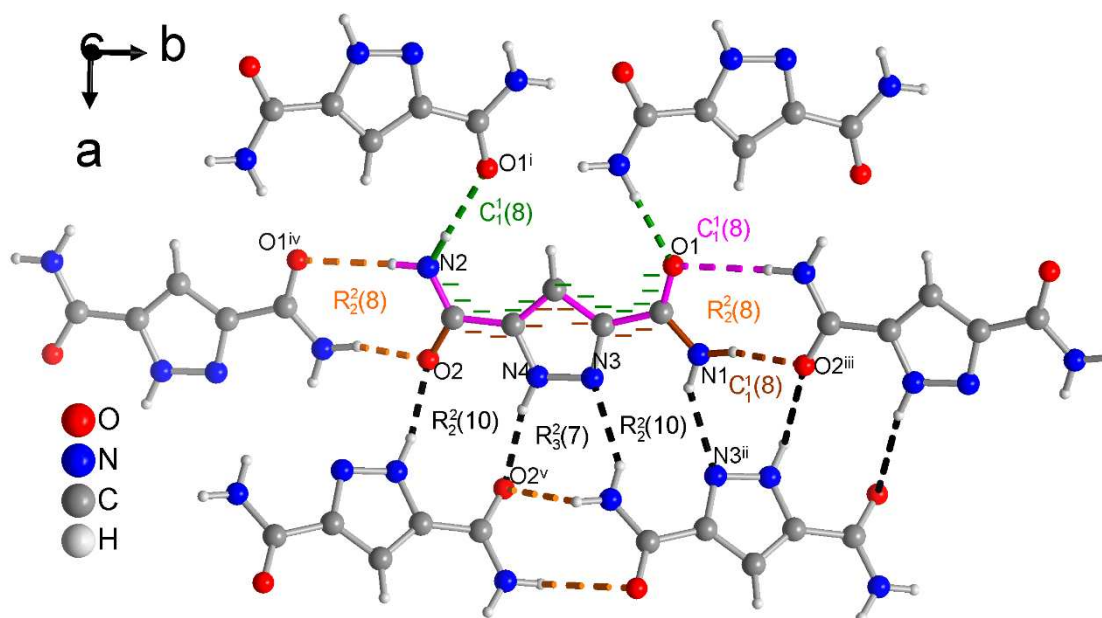


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm von 1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid und das Graph-Set-Muster.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der ersten Studie, die nahelegte, dass das Pyridin-Stickstoffatom im 3,5-Pyridindicarboxamid (PDC) aufgrund seiner basischen Natur und freien Position aktiv am Wasserstoffbrückennetzwerk beteiligt ist, sowie auf der Analyse des 2,5-Pyridindicarboxamids, wurde im nächsten Schritt das 1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid untersucht. Dieses besitzt sowohl ein ringintegriertes Stickstoffatom als auch eine NH-Gruppe, wodurch zwei potenzielle zusätzliche Interaktionsstellen für die Ausbildung supramolekularer Netzwerke vorliegen. Die Kristallstruktur von 1H-Pyrazol-3,5-dicarboxamid besteht aus Molekülen, die beidseitig über Wasserstoffbrückenbindungen in $R_2^2(8)$ -Ringe eingebunden sind. Darüber hinaus verlaufen zwei $C_1^1(8)$ -Ketten parallel zur b-Achse. Diese Ketten folgen dem Pfad $O=C-C_4-N-H_{cis}\cdots$ und involvieren die cis-ständigen Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppen. Eine weitere $C_1^1(8)$ -Kette erstreckt sich entlang der a-Achse über den Pfad $O=C-C_4-N-H_{anti}\cdots$ und verbindet die Wasserstoffbrückenstränge, was zur Ausbildung eines zweidimensionalen supramolekularen Netzwerks führt. Die Rolle der zusätzlichen Stickstoffatome im Pyrazolring zeigt sich insbesondere in der Ausbildung erweiterter Ringmotive, die durch die Abfolge der Hauptketten und der bereits beschriebenen achtegliedrigen $R_2^2(8)$ -Ringe bedingt sind. So treten zwei $R_2^2(10)$ -Ringe auf, in denen das NH des Pyrazolrings sowie Carbonylgruppen $O=C$, jedoch keine NH_2 -Wasserstoffe, beteiligt sind. Ergänzend dazu bildet sich ein $R_3^2(7)$ -Ring aus, der drei Wasserstoffdonoren (zwei aus den NH_2 -Gruppen und einer vom NH des Pyrazols sowie zwei Akzeptoren der Carbonyl-Sauerstoffatome $O=C$) umfasst. Dieses Zusammenspiel führt zu einem dicht vernetzten und komplexen Wasserstoffbrückennetzwerk. Tabelle 5 zeigt, dass die Bindungen der $R_2^2(8)$ -Ringe am stärksten sind.

Tabelle 5: Wasserstoffbrückenparameter der Kristallstruktur von 1H-Pyrazole-3,5-dicarboxamid.

$D-H\cdots A$ ^(a)	$D-H$ [Å]	$H\cdots A$ [Å]	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [deg]
N1—H1A $\cdots$ N3 ⁱⁱ	0.89 (3)	2.22 (2)	3.008 (2)	147 (2)
N1—H1B $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0.90 (3)	1.98 (3)	2.857 (2)	166 (2)
N2—H2A $\cdots$ O1 ⁱ	0.89 (3)	1.93 (3)	2.8232 (19)	175 (2)
N2—H2B $\cdots$ O1 ^{iv}	0.88 (3)	2.51 (3)	3.3767 (19)	171 (3)
N4—H4 $\cdots$ O2 ^v	0.90 (2)	1.96 (2)	2.8467 (18)	168 (2)

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

Das Produkt wurde in ein mit DMF gefülltes Pyrex®-Röhrchen überführt und mit einem Silikonstopfen verschlossen. Anschließend wurde das verschlossene Röhrchen für 12 Stunden bei 100 °C im Ofen erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde das Röhrchen über einen Zeitraum von 96 Stunden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Triphenyltriazinetricarboxamid kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 9). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen ($Z = 8$, $Z' = 2$). Ein Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm sowie das zugehörige Graph-Set-Muster sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Parameter der Wasserstoffbrücken vom Typ N–H···O sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

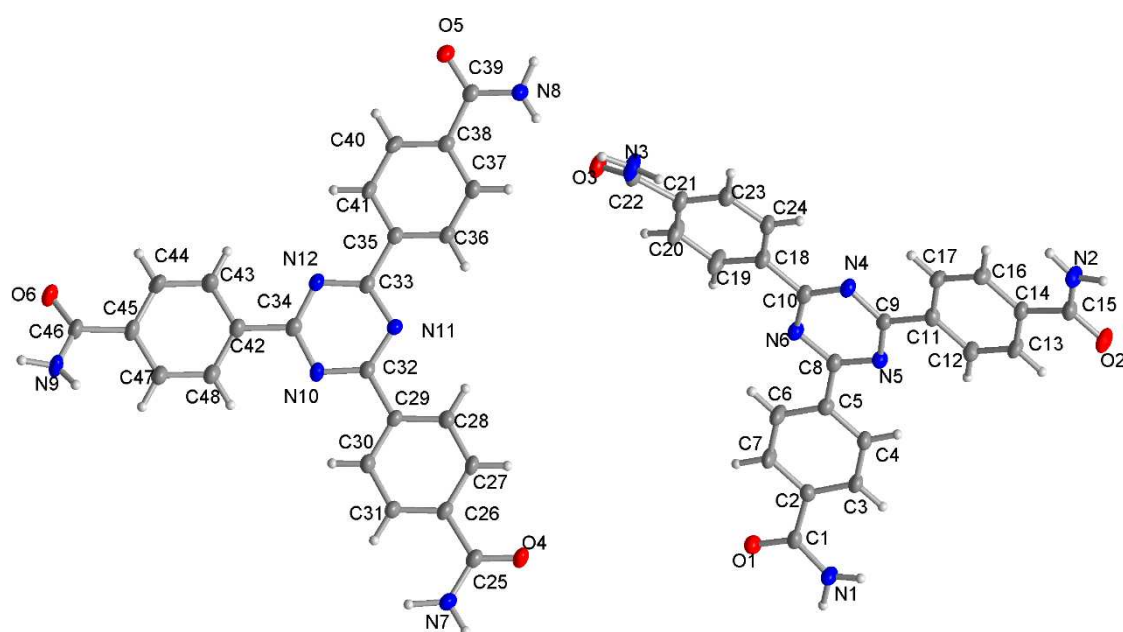


Abbildung 13: Asymmetrische Einheit von Tri(phenyl)triazinetricarboxamid.

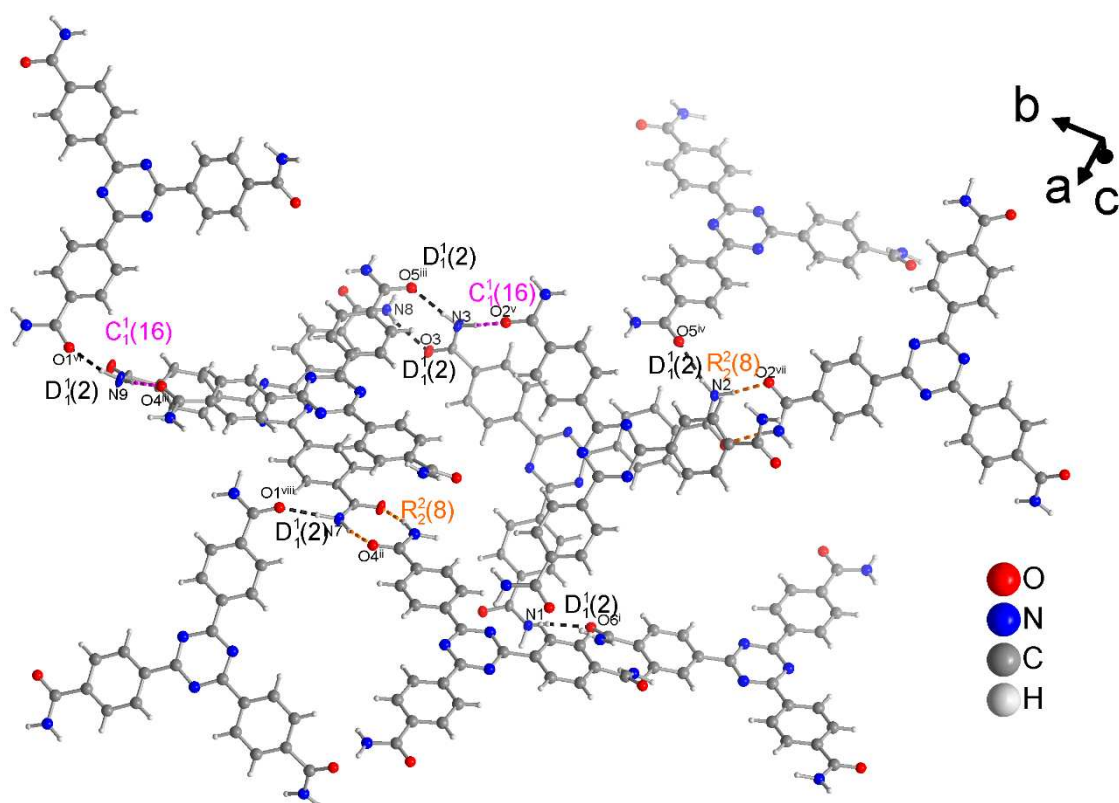


Abbildung 14: Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm von Tri(phenyl)triazinetricarboxamid und das Graph-Set-Muster.

Tabelle 6: Wasserstoffbrückenparameter der Kristallstruktur von Tri(phenyl)triazinetricarboxamid.

$D-H \cdots A$ ^(a)	$D-H$ [Å]	$H \cdots A$ [Å]	$D \cdots A$ [Å]	$D-H \cdots A$ [deg]
N8—H8A $\cdots$ O3	0.81 (3)	2.07 (4)	2.837 (3)	158 (4)
N1—H1A $\cdots$ O6 ⁱ	0.92 (4)	1.98 (4)	2.867 (3)	162 (4)
N7—H7A $\cdots$ O4 ⁱⁱ	0.91 (3)	2.00 (3)	2.892 (3)	164 (3)
N9—H9A $\cdots$ O4 ⁱⁱⁱ	0.86 (4)	2.14 (4)	2.989 (3)	170 (3)
N3—H3A $\cdots$ O5 ⁱⁱⁱ	0.90 (3)	2.11 (3)	2.969 (3)	160 (3)
N2—H2A $\cdots$ O5 ^{iv}	0.91 (3)	2.11 (4)	2.956 (3)	154 (3)
N3—H3B $\cdots$ O2 ^v	0.94 (3)	2.08 (3)	2.990 (3)	162 (3)
N9—H9B $\cdots$ O1 ^{vi}	0.94 (3)	2.07 (3)	2.975 (3)	160 (3)
N2—H2B $\cdots$ O2 ^{vii}	0.92 (3)	1.99 (3)	2.893 (3)	165 (3)
N7—H7B $\cdots$ O1 ^{viii}	1.05 (3)	1.94 (3)	2.977 (3)	168 (3)

^(a) Symmetrie Kodierung: (i) $x, y-1, z+1$; (ii) $-x+2, -y+1, -z$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $x, -y+3/2, z-3/2$; (vii) $-x+1, -y, -z+1$; (viii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Besonders an dieser Kristallstruktur ist die Verwendung eines Tricarboxamids mit einem triazinbasierten aromatischen Kern. Für vergleichende Betrachtungen bieten sich daher ebenfalls Tricarboxamide mit erweiterten aromatischen Systemen an. Im Unterschied zu den zuvor untersuchten Dicarboxamiden zeigt die Struktur des Tri(phenyl)triazintricarboxamids eine Vielzahl an dimeren Wasserstoffbrückenwechselwirkungen. Insgesamt konnten sechs unterschiedliche $D_1^1(2)$ -Motivpaare identifiziert werden, was an das Verhalten des FDC-Monomers aus der ersten Studie erinnert, das ebenfalls dimere Wechselwirkungen aufwies.

Zudem wurden zwei $R_2^2(8)$ -Ringe beobachtet, die jeweils durch eine kristallographisch unabhängige Amidgruppe mit ihrem invers-symmetrischen Partner gebildet werden. Ergänzt wird das Netzwerk durch zwei $C_1^1(16)$ entlang des Pfads $O=C-C_5-N-C_6-N-H\cdots$, die die anti-orientierten Wasserstoffatome der Amidgruppen einbeziehen.

Anders als in der ersten Studie und beim 2,5-Pyridindicarboxamid, bei dem der Stickstoff aktiv am Wasserstoffbrückennetzwerk beteiligt war, ist in dieser Struktur das Heteroatom Stickstoff nicht eingebunden. Die drei Stickstoffatome des Triazinrings bleiben unbeteiligt, da sie aufgrund ihrer zentralen Lage im aromatischen Ringsystem intermolekular nicht zugänglich sind. Aus dem beobachteten Wasserstoffbrückennetzwerk lassen sich Rückschlüsse auf die Präorganisation der Monomere im Kontext der P_4O_{10} -vermittelten CTF-Synthese ziehen. Die ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen weisen auf eine starke supramolekulare Ordnung hin. Allerdings erschwert die sperrige Struktur des Tricarboxamids eine optimale Ausrichtung der Reaktanten, da drei funktionelle Gruppen gleichzeitig in reaktive Position gebracht werden müssen. Im Gegensatz dazu begünstigt die lineare, weniger sterisch gehinderte Struktur des Terephthalamids eine effizientere Monomeranordnung, was die Umsetzung zu CTF-1 erleichtert.

4.3 Experimenteller Teil

Die in Kapitel 4 eingesetzten Chemikalien, einschließlich Herstellerangaben und Reinheiten, sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Chemikalienliste der in Kapitel 4 verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit [%]	Anbieter
2,5-Pyridindicarbonsäure	98	TCI
2,5-Thiophendicarbonsäure	99	BLD Pharmatech Ltd.
4,4',4''-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoe-säure	98	BLD Pharmatech Ltd.
Ammoniaklösung 25%	25	Merck
Dimethyl sulfoxid-d6	99,9	Sigma-Aldrich
Ethanol	≥99,9	ChemSolute
Methanol	≥99,9	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamid	99,5	Fisher Chemical
n-Hexan	97	VWR Chemicals
Phosphorpentoxid	98	AppliChem Panreac
Reinstwasser	-	Milipore
Thionylchlorid	99,7	Acros Organics

4.3.1 Geräte und Methoden

Die Stickstoffsorptionsisothermen wurden mithilfe eines Quantachrome *Autosorb iQ* MP-Geräts aufgezeichnet. Vor der Messung wurden alle Proben mindestens 12 Stunden lang bei 150 °C unter Hochvakuum (< 0,01 mbar) aktiviert. Die spezifischen BET-Oberflächen wurden anhand von fünf ausgewählten Datenpunkten aus dem Adsorptionszweig der Isotherme ermittelt und unter Berücksichtigung einer geschätzten Standardabweichung von $\pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ gerundet angegeben. Das Gesamtporenvolumen wurde aus den N_2 -Sorptionsdaten bei $p/p_0 = 0,95$ berechnet.

Die thermogravimetrische Analyse erfolgte mithilfe eines Netzsch TG 209 F3 Tarsus-Geräts im Temperaturbereich von 30 °C bis 1000 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} unter Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels durchgeführt.

Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte an einem Rigaku XtaLAB Synergy S Diffraktometer (Rigaku, Tokio, Japan) mit einer PhotonJet Cu K_α -Strahlungsquelle ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) und einem Hybrid-Pixel-Array-Detektor. Geeignete Kristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop

(Leica M80, Leica, Wetzlar, Deutschland) ausgewählt und in Öl auf einem Kryoloop fixiert. Die Datenauswertung einschließlich Zellverfeinerung, Reduktion und Absorptionskorrektur wurde mit CrysAlisPro durchgeführt. Die Strukturaufklärung und Verfeinerung erfolgte mit SHELXT und SHELXL in der Software Olex2.^{147,148,149} Die Darstellungen wurden mit Diamond 5 erstellt.¹⁵⁰

5 Zusammenfassung

Der steigende Bedarf an Energie, Wasser und sauberer Luft erfordert neue Lösungen zur effizienten Schadstoffbindung und Wassergewinnung. Poröse Materialien gelten dabei als besonders vielversprechend. In dieser Arbeit stehen CTFs im Fokus, da sie aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität insbesondere gegenüber korrosiven Gasen wie SO_2 ein großes Potenzial bieten.

Konventionelle Syntheserouten für CTFs sind bislang jedoch mit extremen Reaktionsbedingungen verbunden, was häufig zur Ausbildung struktureller Defekte (weniger Stickstoffanteile) führt. Insbesondere ein hoher Stickstoffanteil, nahe dem theoretischen Maximum, wäre im Hinblick auf Anwendungen in der Gassorption wie für SO_2 sehr vorteilhaft.

Ein innovativer Ansatz zur Herstellung von CTFs ist die P_4O_{10} -vermittelte Amid-Kondensation. Diese Methode verspricht die Umsetzung aromatischer Amide zu stickstoffreichen, hochporösen Netzwerken unter milderen Bedingungen als die konventionellen Methoden. Ziel dieser Arbeit ist es, systematisch zu untersuchen, unter welchen strukturellen Voraussetzungen aromatische Amid-Monomere durch die P_4O_{10} -vermittelte Amid-Kondensation in CTFs überführt werden können (Abbildung 15).

Zunächst jedoch wurde das selbstorganisierende Verhalten der Amid-Monomere im Festkörper untersucht, bevor sie in CTFs überführt wurden. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte Einkristallstrukturen untersucht, um die supramolekulare Präorganisation der Moleküle vor der Umwandlung in CTFs zu analysieren.

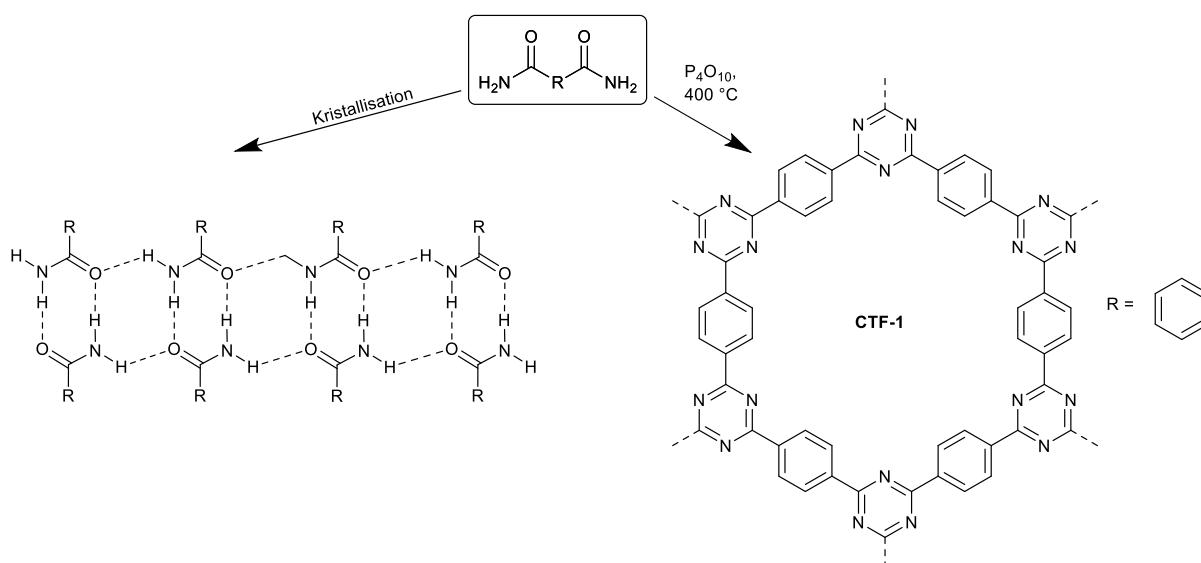


Abbildung 15: Schematische Übersicht über das Ziel der Arbeit: Untersuchung des selbstorganisierenden Verhaltens aromatischer Amid-Monomere im Festkörper sowie deren anschließende Umsetzung zu CTFs mittels P_4O_{10} . Abbildung angelehnt an die Literatur.⁷³

Die Amidgruppen ($R-CO-NH_2$) spielen dabei eine zentrale Rolle. Neben ihrer zentralen Rolle in der retikulären Netzbildung eignet sich die Amidgruppe insbesondere durch ihre ausgeprägte Fähigkeit zur Ausbildung gerichteter Wasserstoffbrücken auch hervorragend zur Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen in Kristallstrukturen (supramolekulare Chemie).

Der Einfluss von Heteroatomen auf die supramolekulare Präorganisation solcher Amid-Monomere wurde in der ersten Studie mit dem Titel „*Single-Crystal Structure Analysis of Dicarboxamides: Impact of Heteroatoms on Hydrogen Bonding of Carboxamide Groups*“ untersucht.

Diese Arbeit untersucht, wie Heteroatome in sechs- oder fünfgliedrigen Ringsystemen, namentlich Pyridin-, Thiophen- oder Furan-Einheiten als Spacer zwischen zwei Carboxamidgruppen das Wasserstoffbrückennetzwerk beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden die Dicarboxamide 3,5-Pyridindicarboxamid (PDC), 2,5-Thiophendicarboxamid (TDC) und 2,5-Furandicarboxamid (FDC) aus den entsprechenden Dicarbonsäuren synthetisiert, indem zunächst die Acylchloride dargestellt und anschließend amidiert wurden. Nach der Synthese wurden die Verbindungen mittels 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Die Dicarboxamide PDC, TDC und FDC-solv konnten aus Methanol kristallisiert werden, während die Kristalle von FDC-subl durch Sublimation erhalten wurden.

Alle drei Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem. Die asymmetrischen Einheiten von PDC, TDC und FDC-solv bestehen jeweils aus einem Molekül ($Z = 4$, $Z' = 1$), während in der asymmetrischen Einheit von FDC-subl zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorliegen ($Z = 8$, $Z' = 2$). PDC kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Thiophen- und Furan-Derivate (TDC und FDC-subl) kristallisieren beide in der Raumgruppe $P2_1/c$. Für FDC-solv wurde die Raumgruppe $C2/c$ erhalten. Das Molekül kristallisiert mit einem Wassermolekül, wobei sowohl das FDC als auch das Kristallwasser auf einer speziellen Lage entlang der C_2 -Achse liegen, die durch die Atome O1 und O3 verläuft. Auffällig ist zudem das vergleichsweise große Volumen der Elementarzelle von FDC-subl, das mit $1375 \text{ \AA}^3$ deutlich über den Zellvolumina der übrigen Verbindungen liegt. Im Gegensatz dazu bewegen sich die Volumina von TDC ($691 \text{ \AA}^3$), PDC ($700 \text{ \AA}^3$) und FDC-solv ($742 \text{ \AA}^3$) in einem ähnlichen, kompakteren Bereich. Eine weitere Besonderheit zeigt sich in der Kristallstruktur von PDC. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Dicarboxamiden fungiert hier das Pyridin-Stickstoffatom als Wasserstoffbrückenakzeptor. Dieses Verhalten lässt sich vermutlich durch die höhere Basizität und die räumlich offene Position des Stickstoffatoms in der 3,5-Anordnung erklären, da es nicht direkt von Amidgruppen flankiert wird.

Im strukturell verwandten 2,6-Pyridindicarboxamid hingegen befinden sich die Amidgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Pyridin-N-Atom, was dessen Beteiligung an intermolekularen Wasserstoffbrücken einschränkt.

Ergänzend wurde nach der Veröffentlichung auch die Kristallstruktur des 2,5-Pyridindicarboxamids analysiert, das eine lineare Anordnung der Amidgruppen aufweist. Auch in dieser Struktur ist der Stickstoff des Pyridinrings aktiv in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden. Im Gegensatz dazu zeigen die Heteroatome in TDC, FDC-solv und FDC-subl keine direkten Wechselwirkungen mit den Amidgruppen. Die charakteristischen Muster und Motive der beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen wurden systematisch anhand der Etter-Graph-Set-Notation beschrieben.

Demnach zeigt die Kristallstruktur von PDC, dass die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen in $R_2^2(8)$ -Ringen miteinander verknüpft sind. Beide kristallographisch unabhängigen Amidgruppen bilden jeweils solche Ringe mit ihren invers-symmetrischen Gegenstücken. Die N–C- bzw. C=O-Bindungen dieser Ringe verlaufen entlang der $C_1^1(8)$ -Kette oder teilweise entlang einer Kombination aus $C_1^1(6)$ -Kette und $C_1^1(8)$ -Kette.

Die $C_1^1(6)$ -Kette folgt dem Pfad $\cdots N_{py}-C-C-C-N-H\cdots$, während die $C_1^1(8)$ -Kette entlang $\cdots O=C-C-O-C-C-N-H\cdots$ verläuft. An diesen Ketten sind jeweils die anti-ständigen Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppen beteiligt, während die cis-ständigen Wasserstoffatome in der Ausbildung der $R_2^2(8)$ -Ringe beteiligt sind.

In der Kristallstruktur von TDC ist lediglich eine der beiden symmetrieunabhängigen Amidgruppen an der Bildung eines $R_2^2(8)$ -Rings beteiligt. Die entsprechenden N–C- und C=O-Bindungen sind zugleich Bestandteil einer $C_1^1(4)$ -Kette, an der ebenso das anti-ständige Wasserstoffatom der NH_2 -Gruppe beteiligt ist.

Im Gegensatz dazu bildet die zweite Amidgruppe keinen Ring, sondern beteiligt sich an zwei unterschiedlichen $C_1^1(4)$ -Ketten. Über das anti-H-Atom entsteht eine typische, lineare $C_1^1(4)$ -Kette. Überraschenderweise bindet auch das syn-ständige H-Atom, das wie zuvor üblicherweise in $R_2^2(8)$ -Ringmotiven zu finden ist, in diesem Fall in eine weitere $C_1^1(4)$ -Kette, die sich spiralförmig als 2_1 -Helix ausbreitet.

FDC-solv kristallisiert aus Methanol mit einem Wassermolekül, das aktiv in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden ist. Zum einen wirkt das Wassermolekül als Wasserstoffbrückenakzeptor gegenüber den NH_2 -Gruppen, zum anderen als Donor für Brücken zu den C=O Gruppen. Daraus resultieren zwei unterschiedliche dimere Wechselwirkungsmotive $D_1^1(2)$.

Darüber hinaus beteiligt sich das Kristallwasser an der Ausbildung einer $C_2^2(10)$ -Kette, die entlang der Sequenz $\cdots O=C-C-O-C-C=O\cdots H-O-H\cdots$ innerhalb der FDC-Struktur verläuft. Aufgrund der C_2 -Symmetrieachse, die den Furanring halbiert, enthält das Molekül nur eine

kristallographisch unabhängige Amidgruppe. Diese Amidgruppe ist an der Ausbildung eines klassischen $R_2^2(8)$ -Rings beteiligt.

Quer zu diesem Ring verlaufen zwei zusätzliche Wasserstoffbrückenmotive. Eine kürzere $C_1^1(8)$ -Kette, die entlang der Verbindungseinheit $\cdots O=C-C-O-C-C-N-H\cdots$ verläuft, sowie eine längere $C_1^1(16)$ -Kette, die zwei FDC-Moleküle über alternierende Fragmente $\cdots O=C-C-O-C-C=O\cdots$ und $\cdots H-N-C-C-O-C-C-N-H\cdots$ miteinander verknüpft.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Kristallstrukturen zeigt FDC-subl, das durch Sublimation erhalten wurde, einen deutlichen Unterschied hinsichtlich charakteristischer H-Brücken Motive.

So entstehen vier verschiedene endliche $D_1^1(2)$ -Motive sowie jeweils zwei unterschiedliche $C_1^1(4)$ - und $C_1^1(8)$ -Ketten, was deutlich mehr als in den drei zuvor betrachteten Strukturen ist. Besonders hervorzuheben ist, dass FDC-subl im Gegensatz zu PDC, TDC und FDC-solv keine Amid-Amid- $R_2^2(8)$ -Synthone ausbildet.

Der Vergleich der vier Dicarboxamidstrukturen (und 2,5-Pyridindicarboxamide) verdeutlicht, wie stark die Art des Heteroatoms und seine Position die Ausbildung von klassischen Wasserstoffbrückenmuster beeinflussen.

Im Gegensatz zum Pyridin-Stickstoff in PDC (3,5-Pyridindicarboxamid) und 2,5-Pyridindicarboxamid, der aktiv als Wasserstoffbrückenakzeptor fungiert, zeigen weder das Schwefelatom in TDC noch das Sauerstoffatom in den beiden FDC-Varianten eine Beteiligung am Wasserstoffbrückennetzwerk.

Jedoch lässt sich vermuten, dass die höhere negative Ladungsdichte des Furan-O-Atoms im Vergleich zum Thiophen-S-Atom für die beobachtete Orientierung der Amidgruppen verantwortlich sein könnte. In FDC sind beide NH_2 -Gruppen zur Seite des Furan-O-Atoms ausgerichtet, während sie in TDC vom Schwefelatom wegzeigen.

Neben der Graph-set- Analyse der Wasserstoffbrückenmotive wurde zusätzlich eine Hirshfeld-Oberflächenanalyse durchgeführt, um die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstrukturen detaillierter zu untersuchen. Diese Analyse ermöglichte die Quantifizierung spezifischer Kontakte wie $O\cdots H$, $N\cdots H$, $S\cdots H$, $C\cdots H$, $C\cdots C$ und $H\cdots H$. Dadurch konnten ergänzende Einblicke in die Art und Verteilung der Wechselwirkungen innerhalb der vier Dicarboxamidstrukturen gewonnen werden.

Ergänzend wurden TGA-Messungen durchgeführt, um die thermische Stabilität der Materialien zu bewerten. PDC wies einen schrittweisen Masseverlust bis 240 °C auf, gefolgt von einer Hauptzersetzung ab 240 °C und vollständiger Zersetzung bei etwa 550 °C. TDC zeigte Stabilität bis 280 °C, bevor es sich rasch zersetzte und bei 350 °C vollständig zerfiel. FDC hingegen begann bereits bei 170 °C-300 °C zu degradieren und zersetzte sich vollständig bis 550 °C.

Aufbauend darauf folgte die zweite Studie mit dem Titel „Hydrogen-Bonded Ladder Motifs in Naphthalene Dicarboxamides: Influence of Linear vs. Angular Amide Orientation“, in der der Einfluss der räumlichen Anordnung der Amidgruppen auf die supramolekulare Selbstorganisation systematisch untersucht wurde.

Hierfür wurden folgende Einkristallstrukturen untersucht: 1,4-Naphthalindicarboxamid (1,4-NDA), 2,6-Naphthalindicarboxamid (2,6-NDA) und 2,7-Naphthalindicarboxamid (2,7-NDA).

Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals vorgestellt und im Hinblick auf ihre supramolekulare Organisation analysiert. Analog zur ersten Studie erfolgte die Kristallisation solvothermal aus Methanol.

Die Verbindungen 1,4-NDA und 2,6-NDA kristallisieren im triklinen System, während 2,7-NDA im monoklinen System kristallisiert. Sowohl 1,4-NDA als auch 2,6-NDA gehören zur Raumgruppe $P\bar{1}$, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer asymmetrischen Einheiten: Bei 1,4-NDA umfasst diese ein vollständiges Molekül ($Z = 2$, $Z' = 1$), bei 2,6-NDA lediglich ein halbes Molekül ($Z = 4$, $Z' = 0,5$). Im Gegensatz dazu kristallisiert 2,7-NDA in der Raumgruppe $C2/c$, wobei ein Viertel des Moleküls die asymmetrische Einheit darstellt. Auch in dieser Studie wurden die Wasserstoffbrückenbindungen mithilfe der Etter Notation analysiert. Dabei ist zu beobachten, dass alle drei untersuchten Naphthalin-Dicarboxamide eindimensionale Wasserstoffbrücken-Leitermotive bilden, die sich jeweils aus der Kombination von $C_1^1(4)$ -Ketten und $R_2^2(8)$ -Ringen mit zusätzlichen $R_4^2(8)$ -Mustern zusammensetzen. Bei 1,4-NDA verlaufen diese in nahezu geradlinigen Leitern und lagern sich durch π - π -Interaktionen in zweidimensionale Schichten mit sql-Topologie an. Auch in 2,6-NDA entstehen vergleichbare, jedoch leicht gewinkelte Leitermotive mit einer sql-Topologie.

2,7-NDA zeigte hingegen eine deutlich abweichende supramolekulare Organisation. Die beiden Amidgruppen stehen hier in einem annähernd rechten Winkel zueinander ($88,2^\circ$), wodurch die zugehörigen Wasserstoffbrücken-Leitern weder zueinander noch zu kristallographischen Achsen parallel verlaufen. Diese geknickte, nahezu orthogonale Anordnung resultiert aus der asymmetrischen Geometrie des 2,7-Substitutionsmusters und unterscheidet sich deutlich von der ko-planaren Ausrichtung in 1,4-NDA und 2,6-NDA. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, das einer cds-Topologie entspricht, wenn zwei von vier benachbarten Knoten außerhalb der Ebene liegen. Wie bei 2,6-NDA sind auch in 2,7-NDA keine π - π -Stapelungen oder C-H $\cdots$ π -Wechselwirkungen zwischen den Naphthalin-Einheiten zu beobachten. Ergänzend wurden sowohl Hirshfeld-Oberflächenanalysen als auch NCI-Plots herangezogen, um eine umfassende visuelle und qualitative Bewertung der nicht-kovalenten Kontakte innerhalb der Kristallstrukturen zu ermöglichen. Auch die TGA-Analysen zeigen ein vergleichbares thermisches Verhalten aller untersuchten Dicarboxamide. Sowohl 1,4-NDA als auch 2,6-NDA beginnen ihre oxidative Zersetzung bei etwa 305°C , die bis ca. 360°C abgeschlossen ist. 2,7-

NDA weist ein ähnliches Verhalten auf, zeigt jedoch einen leicht früheren Zersetzungsbeginn bei ca. 290 °C und eine nahezu vollständige Oxidation bei 345 °C.

Auf Basis der gewonnenen strukturellen Erkenntnisse zur Selbstorganisation und Wasserstoffbrückenbildung der Amid-Monomere wurde im letzten Teil dieser Arbeit die Umsetzung zu CTFs untersucht. Hierfür wurde die P_4O_{10} -vermittelte Amid-Kondensation als milder und effizienter Syntheseansatz herangezogen.

Insgesamt wurden zwölf Diamide und ein Triamid mit unterschiedlichen aromatischen bzw. heteroaromatischen Kernstrukturen zur Synthese von CTFs (POF-CTFs) eingesetzt. Dazu zählen symmetrisch *para*-substituierte Benzol-, Biphenyl- und Terphenyl-Diamide (CTF-1, -2, -3), *ortho*- und *meta*-substituierte Benzole (CTF-Phth, CTF-Isoph), anellierte Systeme wie Naphthalin und Anthracen (CTF-Naph, CTF-Anth) sowie stickstoffhaltige Heteroaromaten wie Pyridin-, Bipyridin- und Pyrazin-Derivate (CTF-2,4-Py, CTF-2,5-Py, CTF-2,6-Py, CTF-Bipy, CTF-Pyr). Ergänzt wurde die Reihe durch ein Triazin-basiertes Triamid (CTF-1(Trz)). Die FT-IR-Spektren belegten die erfolgreiche Bildung von Triazin-Einheiten anhand charakteristischer C=N-Valenzschwingungen. Die CHN-Elementaranalyse zeigte niedrigere C/N-Verhältnisse, also eine höhere Stickstoffretention und geringere Karbonisierung im Vergleich zum ionothermal hergestellten CTF-1(400)- $ZnCl_2$. Die hohe Restmasse nach der Elementaranalyse, konnte mittels EDX als Phosphor und Sauerstoff identifiziert werden, was auf ein polyphosphorsäurebasiertes Netzwerk hindeutete. Die TGA wies nahezu identische Zersetzungsprofile auf. Der erste Masseverlust bei etwa 290 °C ließ sich vermutlich auf das Entfernen flüchtiger, porenfüllender Rückstände zurückführen. Die eigentliche thermische Zersetzung der CTFs setzte in allen Fällen ab ca. 450 °C ein. Die Stickstoffsorptionsmessungen zeigten bei den meisten CTFs eine ausgeprägte mikroporöse Struktur vom Typ I oder Ib, ergänzt durch einen geringen Anteil an meso- bis makroporösen Bereichen (Typ II). Die ermittelten BET-Oberflächen lagen abhängig von der Struktur der Monomere zwischen 440 m² g⁻¹ bei CTF-Isoph und bis zu 1460 m² g⁻¹ bei CTF-2. Besonders hohe Werte zeigten lineare Verbindungen wie CTF-1, CTF-2 und CTF-3. Im Gegensatz dazu führten gewinkelte oder sperrige Linker wie bei CTF-Isoph oder CTF-Phth zu deutlich geringeren BET-Oberflächen. Auch das aus einem vororganisierten Triazinkern hergestellte CTF-1(Trz) wies mit 830 m² g⁻¹ eine niedrigere Oberfläche auf als das klassische CTF-1 mit 1150 m² g⁻¹. Wie die Kristallstruktur von Tri(phenyl)triazinetricarboxamid in dieser Arbeit zeigt, lässt sich die geringere Oberfläche von CTF-1(Trz) durch die erhöhte sterische Hinderung des Tricarboxamids erklären. Die Verwendung von Pyridin- und Pyrazin-Monomeren, mit dem Ziel den Stickstoffgehalt der CTFs zu erhöhen, führte allerdings zu keiner Porenbildung, sodass keine mikro- oder mesoporösen Materialien entstanden sind. Aufgrund ihrer stark hydrophilen Eigenschaften zeigten die POF-CTFs ein hohes Potenzial für die Wasseradsorption. Die Wassersorptionsisothermen belegten, dass bereits bei relativen Drücken

unter 0,5 ein Großteil der Gesamtwasseraufnahme erfolgte. Der schnelle Anstieg bei p/p_0 unter 0,3 lässt sich auf die bevorzugte Adsorption an polaren Phosphor-Sauerstoff-Stellen zurückführen. Die weitere, allmähliche Zunahme bis zu einem relativen Druck von etwa 1,0 deutet auf die Ausbildung von Multilagen und Wasserclustern hin.

Aufgrund des erhöhten Stickstoffgehalts in den POF-CTFs wurden zusätzlich Sorptionsmessungen mit SO_2 und CO_2 durchgeführt. Die resultierenden Isothermen zeigten eine stark ausgeprägte Aufnahme von SO_2 bereits bei niedrigen Drücken (bis 0,1 bar). Auch bei höheren Drücken setzte sich die Sorption fort, ohne dass vollständige Sättigung erreicht wurde. Die spezifischen SO_2 -Aufnahmen lagen deutlich über denen vergleichbarer ionothermal hergestellter CTFs. So erreichte POF-CTF-1 bei $p/p_0 = 0,1$ eine Aufnahme von $145 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, während ionothermales CTF-Bipy unter ähnlichen Bedingungen lediglich etwa $50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ adsorbierte; das entsprechende POF-CTF-Bipy hingegen lag mit $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nahezu doppelt so hoch, trotz vergleichbarer BET-Oberfläche.

Die Berechnung der SO_2/CO_2 -Selektivität erfolgte anhand der IAST-Theorie bei Stoffmengenanteilen von 0,01, 0,1 und 0,5. Dabei zeigte sich, dass alle untersuchten CTFs ihre höchste Selektivität bei einem SO_2 -Molenbruch von 0,01 (293 K, 1 bar) erreichten. Unter diesen Bedingungen übertrafen sie die Referenz CTF-1(400)- ZnCl_2 , das ionothermal hergestellt wurde. Besonders hervorzuheben ist CTF-Bipy, das mit einer IAST-Selektivität von 279 bei 0,01 alle anderen Materialien deutlich übertraf. Diese Eigenschaften unterstreichen das Potenzial der POF-CTFs für Anwendungen in der atmosphärischen Wassergewinnung sowie in der selektiven Aufnahme von SO_2 . Darüber hinaus bietet sich eine gezielte Erweiterung des Anwendungsspektrums an, indem künftig auch das elektrokatalytische Verhalten P_4O_{10} -vermittelter CTFs, insbesondere im Hinblick auf die Wasserstoffentwicklungsreaktion, untersucht wird. Da vergangene Studien eine deutliche Leistungssteigerung durch thiophenhaltige Monomere gezeigt haben, wurde in dieser Arbeit mittels P_4O_{10} das CTF-Th (Thiophen als Monomer) hergestellt. Im Vergleich zum ionothermalen Pendant zeigte es einen höheren Schwefelanteil und weist somit ein Potenzial für die Anwendung der Wasserstoffentwicklungsreaktion auf. Künftige Arbeiten sollten hier die Synthesebedingungen weiterhin anpassen, da die BET-Oberfläche mit $240 \text{ m}^2/\text{g}$ noch zu gering ist. Darüber hinaus sollten Monomere mit höherem Schwefelgehalt wie Bithiophen oder Quaterthiophen eingesetzt werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] T. A. Maula, H. W. Hatch, V. K. Shen, S. Rangarajan, J. Mittal, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2019**, *4*, 644.
- [2] R. Milo, S. Shen-Orr, S. Itzkovitz, N. Kashtan, D. Chklovskii, U. Alon, *Science* **2002**, *298*, 824.
- [3] J. M. Zayed, N. Nouvel, U. Rauwald, O. A. Scherman, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2806.
- [4] M. Gosak, R. Markovič, J. Dolensek, M. S. Rupnik, M. Marhl, A. Stožer, M. Perc, *Phys. Life Rev.* **2018**, *24*, 118.
- [5] P. Uetz, R. L. Finley Jr, *FEBS Lett.* **2005**, *579*, 1821.
- [6] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [7] R. Wang, M. K. Sing, R. K. Avery, B. S. Souza, M. Kim, B. D. Olsen, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2786.
- [8] L. Tan, B. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322.
- [9] P. Hagenmuller, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1983**, *92*, 1–2
- [10] L. Zhao, M. Zhi, G. Frenking, *Int. J. Quantum Chem.* **2022**, *122*, e26773.
- [11] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326.
- [12] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802.
- [13] C. J. Bruns, J.F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond*, 1. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2016**.
- [14] Watson, J.D.; Crick, F.H.C. *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [15] L. G. Volkert, M. Conrad, *J. Theor. Biol.* **1998**, *193*, 287.
- [16] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502.
- [17] L. Szente, J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [18] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH, 1. Aufl., Weinheim, **2019**.
- [19] R. Freund, S. Canossa, S. M. Cohen, W. Yan, H. Deng, V. Guillermin, M. Eddaoudi, D. G. Madden, D. Fairen-Jimenez, H. Lyu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23946.
- [20] I. V. Kolesnichenko, E. V. Anslyn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2385.
- [21] F. Haase, P. Hirschle, R. Freund, S. Furukawa, Z. Ji, S. Wuttke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22350.
- [22] R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscińska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23975.
- [23] K. Dey, S. Mohata, R. Banerjee, *ACS nano* **2021**, *15*, 12723.
- [24] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3 Aufl., Academic press (Elsevier), San Diego, United States of America. **2011**.
- [25] R. J. Ouellette, J. D. Rawn, *Organic chemistry: structure, mechanism, synthesis*, 2. Aufl., Academic Press: San Diego, CA, USA, **2018**.
- [26] P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, *Introduction to coordination chemistry*, 2. Aufl., Wiley, **2025**.
- [27] K. N. Aziz, K. M. Ahmed, R. A. Omer, A. F. Qader, E. I. Abdulkareem, *Rev. Inorg. Chem.* **2025**, *45*, 1.
- [28] C.-H. Li, J.-L. Zuo, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903762.
- [29] P. K. Chattaraj, H. Lee, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1855.
- [30] L.-J. Li, W.-L. Mu, Y.-Q. Tian, W.-D. Yu, L.-Y. Li, J. Yan, C. Liu, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7643.
- [31] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.
- [32] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *120*, 325.
- [33] K. Leus, T. Bogaerts, J. de Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. van Speybroeck, P. van der Voort, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, *226*, 110.
- [34] M. C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani, *Foundations of biomaterials engineering*, 1 Aufl., Academic press, (Elsevier), **2019**.
- [35] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, 2 Aufl., Academic press (Elsevier), San Diego, California, **2004**.
- [36] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225.
- [37] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. in English* **1995**, *34*, 2311.
- [38] S.-J. Park, M.-K. Seo, *Interface science and composites*, 1 Aufl., Academic press (Elsevier), **2011**.

- [39] David L. Andrews, Gregory D. Scholes, Gary P. Wiederrecht (Hrsg.) *Comprehensive Nano-science and Technology*, Academic press (Elsevier), Amsterdam, **2011**.
- [40] L. Leiserowitz, G. M. Schmidt, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2372.
- [41] A. Mohabbat, J. Salama, P. Seiffert, I. Boldog, C. Janiak, *Crystals* **2024**, *14*, 811.
- [42] K. Roy, S. Kar, R. N. Das, *Understanding the basics of QSAR for applications in pharmaceutical sciences and risk assessment*, 1. Aufl., Academic press (Elsevier), London, **2015**.
- [43] G.-Y. Wu, W.-T. Dou, F. Zheng, H.-B. Yang, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *519*, 216107.
- [44] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1894, **27**, 2985–2993.
- [45] A. Nangia, *J. Chem. Sci.* **2010**, *122*, 295.
- [46] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342.
- [47] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [48] M. C. Etter, *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 312.
- [49] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601.
- [50] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. in English* **1995**, *34*, 1555.
- [51] C. Zhang, C. Wang, C. Li, T. Zhang, Y. Jiang, X. Cheng, K. Wang, C. Ma, Y. Li, *Appl. Phys. Rev.* **2024**, *11*.
- [52] Z. Xiong, S. Xiang, Y. Lv, B. Chen, Z. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2403635.
- [53] L. Chen, B. Zhang, L. Chen, H. Liu, Y. Hu, S. Qiao, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 3680.
- [54] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 3885.
- [55] S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051.
- [56] N. A. A. Nazri, N. H. Azeman, Y. Luo, A. A. A. Bakar, *Opt. Laser Technol.* **2021**, *139*, 106928.
- [57] H. Ohshima, K. Makino, *Colloid and interface science in pharmaceutical research and development*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam **2014**.
- [58] M. Moo-Young, *Comprehensive biotechnology*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [59] A. A. Majed, D. Al-Duhaidahawi, H. A. Omran, S. Abbas, D. S. Abid, A. Y. Hmood, *Journal of J. Biomol. Struct. Dyn.* **2024**, *42*, 13485.
- [60] Y. Xu, H. Tang, Y. Xu, J. Guo, X. Zhao, Q. Meng, J. Xiao, *Molecules* **2022**, *27*, 3335.
- [61] Sewald, N. Jakubke, H.D. *Peptides: Chemistry and Biology*, 2. Aufl. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
- [62] S. Kumari, A. V. Carmona, A. K. Tiwari, P. C. Trippier, *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 12290.
- [63] K. M. Hutchins, *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, 180564.
- [64] Y. Zhao, X. Li, J. Shen, C. Gao, B. van der Bruggen, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7548.
- [65] V. V. Prasad, S. Talupula, *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 5993.
- [66] F. Garzón-Posse, Y. Quevedo-Acosta, D. Gamba-Sánchez, *J. Chem. Educ.* **2022**, *99*, 2385.
- [67] W. Huang, X. Hu, J. Zhai, N. Zhu, K. Guo, *Mater. Today Sustain.* **2020**, *10*, 100049.
- [68] C. Panda, A. Sarkar, S. S. Gupta, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *417*, 213314.
- [69] V. Kumar, P. Kumar, R. Gupta, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 13285.
- [70] H. Rahimi, R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, *J. Photochem. Photobiol., A* **2021**, *407*, 113049.
- [71] A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg, J. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3794.
- [72] O. D. Bonner, S. C. Young, *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol.* **1975**, *31*.
- [73] A. Mohabbat, I. Boldog, T. H. H. Sohi, N. Reistel, P. Seiffert, C. Janiak, *Crystals* **2025**, *15*, 406.
- [74] S.-Y. Yu, J. Mahmood, H.-J. Noh, J.-M. Seo, S.-M. Jung, S.-H. Shin, Y.-K. Im, I.-Y. Jeon, J.-B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8438.
- [75] S.-Y. Yu, J. C. Kim, H.-J. Noh, Y.-K. Im, J. Mahmood, I.-Y. Jeon, S. K. Kwak, J.-B. Baek, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100653.
- [76] T. D. Bennett, F.-X. Coudert, S. L. James, A. I. Cooper, *Nature Materials* **2021**, *20*, 1179.
- [77] S. Fajal, S. Dutta, S. K. Ghosh, *Mater. Horiz.* **2023**, *10*, 4083.
- [78] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [79] T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 332.
- [80] Z. Zhang, J. Jia, Y. Zhi, S. Ma, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2444.
- [81] L. Liao, M. Li, Y. Yin, J. Chen, Q. Zhong, R. Du, S. Liu, Y. He, W. Fu, F. Zeng, *ACS omega* **2023**, *8*, 4527-4542.
- [82] C. Krishnaraj, H. S. Jena, K. Leus, P. Van Der Voort, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1038-1071.

- [83] M. Liu, L. Guo, S. Jin, B. Tan, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 5153-5172.
- [84] J.-S. M. Lee, A. I. Cooper, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2171.
- [85] S. Aggarwal, S. K. Awasthi, *Dalton Trans.* **2024**, 53, 11601.
- [86] P. Brandt, A. Nuhnen, S. Öztürk, G. Kurt, J. Liang, C. Janiak, *Adv. Sustain. Syst.* **2021**, 5, 2000285.
- [87] S. Bügel, Q.-D. Hoang, A. Spieß, Y. Sun, S. Xing, C. Janiak, *Membranes* **2021**, 11, 795.
- [88] L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, B. Ali, L. Sondermann, T. Strothmann, I. Boldog, J. Barthel, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2024**, 12, 2093.
- [89] A. Maity, M. Siebels, A. Jana, M. Eswaran, R. Dhanusuraman, C. Janiak, A. Bhunia, *ChemSusChem* **2025**, 18, e202401716.
- [90] A. Maity, A. Jana, S. K. Dey, C. Janiak, A. Bhunia, *Mater. Adv.* **2025**, 6, 4337-4344.
- [91] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3450-3453.
- [92] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13333.
- [93] X. Zhu, C. Tian, S. M. Mahurin, S.-H. Chai, C. Wang, S. Brown, G. M. Veith, H. Luo, H. Liu, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10478-10484.
- [94] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2357-2361.
- [95] H. Lim, M. C. Cha, J. Y. Chang, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1385.
- [96] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3841.
- [97] M. Razum, S. Marijan, J. C. Filho, A. A. Andrade, A. C. A. Silva, N. O. Dantas, J. Pisk, A. Šantić, L. Pavić, *Coatings* **2023**, 13, 185.
- [98] F. Behrends, H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17175.
- [99] D. Viviani, A. Faivre, C. Levelut, M. Smaïhi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7281.
- [100] A. Faivre, D. Viviani, J. Phalippou, *Solid State Ion.* **2005**, 176, 325.
- [101] U. P. Strauss, J. W. Day, *J. Polym. Sci. C Polym. Symp.*, **1967**, 16, 2161-2169.
- [102] U. P. Strauss, T. L. Treitler, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3553.
- [103] Y. Fu, Z. Wang, S. Li, X. He, C. Pan, J. Yan, G. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 36002-36009.
- [104] S. Pourebrahimi, M. Pirooz, M. Kazemeini, L. Vafajoo, *J. Porous Mater.* **2024**, 31, 643-657.
- [105] T.-M. Chen, W. G. Kuschner, J. Gokhale, S. Shofer, *Am. J. Med. Sci.* **2007**, 333, 249.
- [106] V. E. Fioletov, C. A. McLinden, N. Krotkov, C. Li, J. Joiner, N. Theys, S. Carn, M. D. Moran, *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, 16, 11497.
- [107] W. Moeller, K. Winkler, *J. Air. Pollut.* **1968**, 18, 324-325.
- [108] Q. Zhou, W. Zeng, W. Chen, L. Xu, R. Kumar, A. Umar, *Sens. Actuators B: Chem.* **2019**, 298, 126870.
- [109] R. J. Andres, A. D. Kasgnoc, *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, 25251.
- [110] T. Berndt, E. H. Hoffmann, A. Tilgner, F. Stratmann, H. Herrmann, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 4849.
- [111] S. E. Schwartz, *Science* **1989**, 243, 753.
- [112] G. E. Likens, F. H. Bormann, *Science* **1974**, 184, 1176.
- [113] Z. Klimont, S. J. Smith, J. Cofala, *Environ. Res. Lett.* **2013**, 8, 14003.
- [114] Z. Meng, W. Bai, *Environ. Res. J.* **2004**, 96, 298.
- [115] World Health Organization, *Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide*, World Health Organization, **2006**.
- [116] Y. Khajeamiri, S. Sharifi, N. Moradpour, A. Khajeamiri, *J. Air Pollut. Health.* **2021**.
- [117] P. Amoatey, H. Omidvarborna, M. S. Baawain, A. Al-Mamun, *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, 123, 215.
- [118] R. J. Melia, C. D. Florey, A. V. Swan, *J. Epidemiol. Community Health* **1981**, 35, 161.
- [119] R. K. Srivastava, W. Jozewicz, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2001**, 51, 1676.
- [120] S. R. Lim, J. Hwang, C. S. Kim, H. S. Park, M. Cheong, H. S. Kim, H. Lee, *J. Hazard. Mater.* **2015**, 289, 63-71.
- [121] X. Ma, T. Kaneko, T. Tashimo, T. Yoshida, K. Kato, *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 4643-4652.
- [122] H.-J. Ryu, J. R. Grace, C. J. Lim, *Energy & fuels* **2006**, 20, 1621-1628.
- [123] S. Wu, N. Sumie, C. Su, E. Sasaoka, M. A. Uddin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1352-1356.
- [124] A. B. Rao, E. S. Rubin, *Environ. Sci. Tech.* **2002**, 36, 4467.
- [125] J. H. Goo, M. F. Irfan, S. D. Kim, S. C. Hong, *Chemosphere* **2007**, 67, 718.
- [126] Carpenter, A. CO₂ Abatement in the Iron and Steel Industry; CCC/193; IEA Clean Coal Centre: London, UK, **2012**.

- [127] J. L. Obeso, C. V. Flores, R. A. Peralta, M. Viniegra, N. Martín-Guaregua, M. T. Huxley, D. Solís-Ibarra, I. A. Ibarra, C. Janiak, *Chem. Soc. Rev.* **2025**, *54*, 4135-4163.
- [128] W. Zhao, J. L. Obeso, V. B. López-Cervantes, M. Bahri, E. Sánchez-González, Y. A. Amador-Sánchez, J. Ren, N. D. Browning, R. A. Peralta, G. Barcaro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, *137*, e202415088.
- [129] J.-Y. Lee, T. C. Keener, Y. J. Yang, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2009**, *59*, 725.
- [130] Zhang, D. Hu, Y. Fu, Q. Feng, C. Mu, K. Gao, H. Ma, M. Liu, M. Zhang, *Aggregate* **2024**, *5*, e408.
- [131] J. Jia, P. M. Bhatt, S. R. Tavares, E. Abou-Hamad, Y. Belmabkhout, H. Jiang, A. Mallick, P. T. Parvatkar, G. Maurin, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202318844.
- [132] H. Tao, G. Shi, L. Jiang, W. Lin, H. Li, C. Wang, *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *333*, 125974.
- [133] J. Liu, H. Yang, S. N. Gosling, M. Kumm, M. Flörke, S. Pfister, N. Hanasaki, Y. Wada, X. Zhang, C. Zheng, *Earth's future* **2017**, *5*, 545.
- [134] N. Chitsaz, A. Azarnivand, *Water Resour. Manag.* **2017**, *31*, 233.
- [135] M. Flörke, C. Schneider, R. I. McDonald, *Nat. Sustain.* **2018**, *1*, 51.
- [136] A. Issakhov, A. Alimbek, Y. Zhandaulet, *J. Clean. Prod.* **2021**, *282*, 125239.
- [137] C. Sun, D. Sheng, B. Wang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *135*, e202303378.
- [138] W. Xu, O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1348.
- [139] K. Park, K. Lee, H. Kim, V. Ganesan, K. Cho, S. K. Jeong and S. Yoon, *J. Mater. Chem., A*, **2017**, *5*, 8576–8582.
- [140] Y. Byun, S. H. Je, S. N. Talapaneni and A. Coskun, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 10262–10283.
- [141] H. Mabuchi, T. Irie, J. Sakai, S. Das and Y. Negishi, *Chem. Eur. J.*, **2024**, *30*, e202303474.
- [142] D. M. Steinert, S.-J. Ernst, S. K. Henninger, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4502.
- [143] E. Hastürk, S.-J. Ernst, C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26.
- [144] S. Hug, L. Stegbauer, H. Oh, M. Hirscher, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8001.
- [145] M. Mousavi, A. Rajib, A. M. Hung, E. H. Fini, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 1313.
- [146] Y. Y. Wu, M. Meng, G. Y. Wang, P. Feng, C. Y. Liu, *Chem. Comm.*, **2017**, *53*, 3030.
- [147] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [148] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, **2015**, *71*, 3–8.
- [149] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C*, **2015**, *71*, 3–8.
- [150] Brandenburg, K. Diamond, Version 5.0.0. Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact. K. Brandenburg & H. Putz Gbr: Bonn, Germany, 1997–2023.