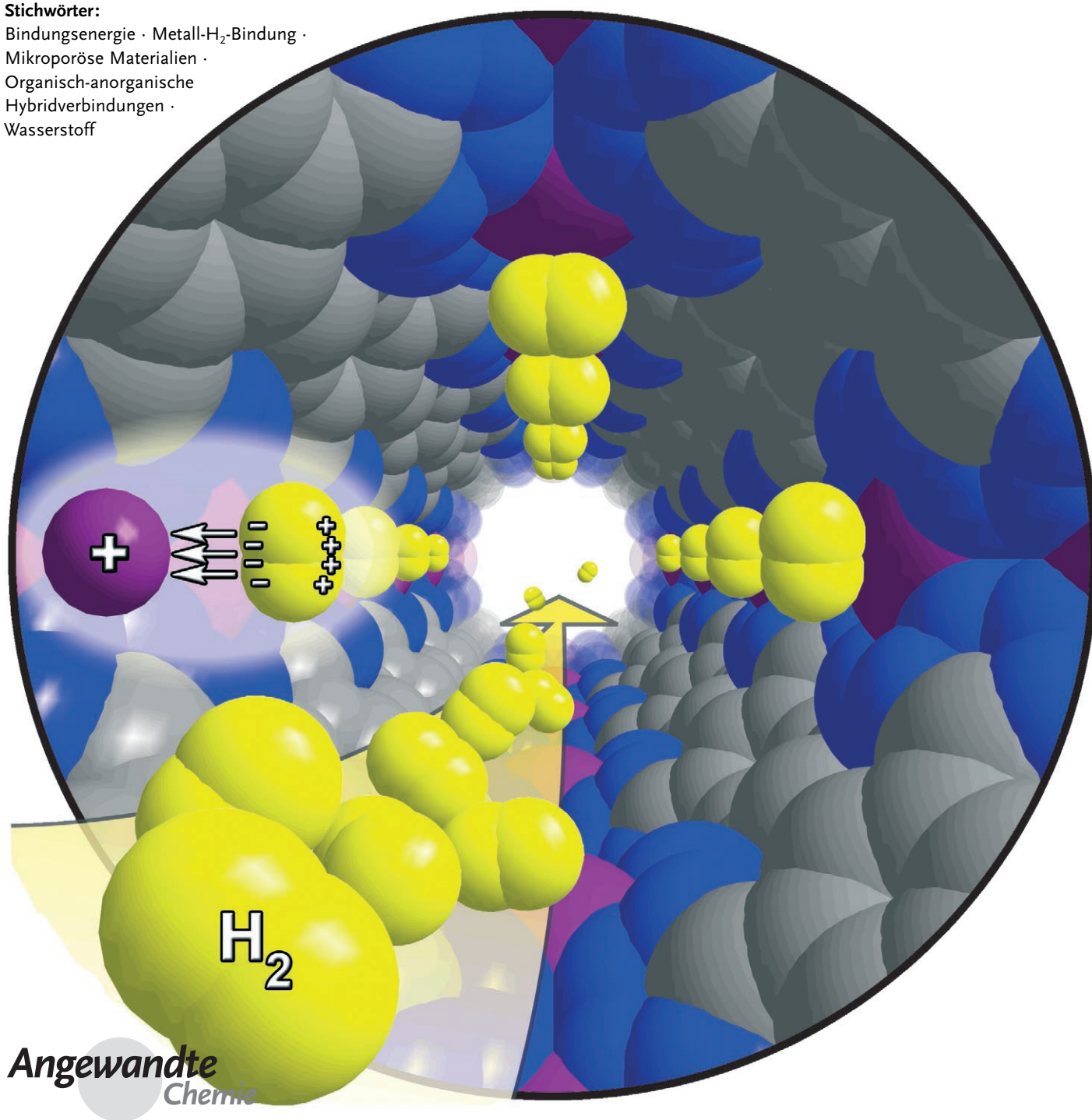


# Wasserstoffspeicherung in mikroporösen metall-organischen Gerüsten mit koordinativ ungesättigten Metallzentren

Mircea Dincă und Jeffrey R. Long\*

**Stichwörter:**

Bindungsenergie · Metall-H<sub>2</sub>-Bindung · Mikroporöse Materialien · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Wasserstoff



Angewandte  
Chemie

**M**etall-organische Gerüste sind wegen ihrer hohen Aufnahmekapazität bei tiefer Temperatur und der ausgezeichneten Reversibilitätskinetik interessant als mögliche Feststoffmaterialien zur Wasserstoffspeicherung. In den vergangenen Jahren hat man mehrere Methoden erforscht, um die Affinität dieser Materialien für Wasserstoff zu erhöhen, und die Bindung von  $H_2$  an ungesättigte Metallzentren ist eine der vielversprechendsten. Wir geben hier eine Übersicht über bisher entwickelte Synthesemethoden für Gerüste mit zugänglichen Metallzentren sowie über die entsprechenden Aufnahmekapazitäten für Wasserstoff und Bindungsenergien. Weiterhin werden die Ergebnisse von Untersuchungen zur Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung in ausgewählten Materialien diskutiert.

## 1. Einleitung

Wasserstoff gilt vor allem wegen seines hohen Energieinhaltes, seiner sauberen Verbrennung und potenziellen Erneuerbarkeit als möglicher Energieträger der Zukunft. Die Verwendung in der Fahrzeugtechnik setzt aber ein sicheres und praktikables Speichersystem voraus. Bei der ortsgebundenen Speicherung fallen Masse und Volumen des Tanks kaum ins Gewicht; die Speicherung großer  $H_2$ -Mengen in Fahrzeugen bedeutet demgegenüber ein beträchtliches wissenschaftliches und ingenieurtechnisches Unterfangen, weil Volumen, Masse und Wärmeaustausch hier wichtige Kenngrößen sind. Es gibt zahlreiche Berichte über Wasserstoff als Brennstoff sowie über seine Speicherung in verschiedenen Feststoffmedien und Hochdruck- oder Kryogentanks.<sup>[1]</sup> Die aussichtsreichsten Physisorptionskandidaten unter den neueren Materialien sind kristalline mikroporöse Feststoffe, die als metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs) bezeichnet werden und aus Metallionen sowie organischen Brückenliganden bestehen. Weil ihre normalerweise schwache Wechselwirkung mit  $H_2$  von Dispersionskräften dominiert wird, funktionieren solche Materialien am besten bei sehr tiefen Temperaturen. Sie könnten demzufolge nur bei kryogener Kühlung als mobile Speichermedien eingesetzt werden.

Neue Strategien zur Erhöhung der Affinität dieser Materialien für Wasserstoff könnten schwere und teure Kühlsysteme überflüssig machen. Um die Van-der-Waals-Kontakte mit den  $H_2$ -Molekülen zu verstärken, verringerte man z. B. die Größe der Poren.<sup>[2]</sup> In anderen Fällen wurde Wasserstoff in flexible metall-organische Gerüste eingelagert, die ein hysteretisches Adsorptionsverhalten zeigen und den Wasserstoff bei Temperaturerhöhung desorbieren.<sup>[3]</sup> Wie mehrere Studien bestätigten, sind koordinativ ungesättigte Metallzentren metall-organischer Gerüste direkt an der Bindung von  $H_2$  beteiligt, was zu einigen der höchsten Bindungsenergien führte, die bislang für hochleistungsfähige mikroporöse Materialien festgestellt wurden. Metall-organische Gerüste lassen sich maßschneidern, um einen definierten Einbau vieler verschiedener Metallkationen zu ermöglichen. Diese Methode ist daher eine aussichtsreiche Strategie, um

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6871
2. Anforderungen für die Wasserstoffspeicherung	6871
3. Bindung von $H_2$ an Metallspezies	6872
4. Die Metall-Wasserstoff-Bindung in metall-organischen Gerüsten	6875
5. Strategien für den Einbau ungesättigter Metallzentren in metall-organische Gerüste	6877
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	6881

die für eine Speicherung im Raumtemperaturbereich notwendige  $H_2$ -Bindungsenergie zu erreichen.

## 2. Anforderungen für die Wasserstoffspeicherung

### 2.1. DoE-Zielvorgaben für Speichersysteme

Die jüngsten Forschungen zur Wasserstoffspeicherung orientieren sich an 2003 verabschiedeten und 2006 ergänzten Zielvorgaben des US-Energieministeriums (DoE),<sup>[4]</sup> die für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge eine Reichweite von 300 Meilen (oder 480 km) unter Umgebungsbedingungen voraussetzen. Der Tankvorgang soll ebenso schnell, effizient und sicher sein wie das Tanken von Benzin. Aus Sicherheitserwägungen sind 100 bar der Maximaldruck der Speichereinheit. Das heißt, es müssen Feststoffmaterialien entwickelt werden, die bei einem Arbeitsdruck unterhalb dessen von Gasdruckbehältern betrieben werden können.

Da Wasserstoff die dreifache Energiedichte pro Masseneinheit von Benzin hat, müsste ein Wasserstofftank etwa 5 kg  $H_2$  aufnehmen. Die DoE-Kapazitätsanforderungen an das Treibstoffsystem (einschließlich des Tanks und seines Zubehörs) wurden für das Jahr 2010 auf 6 Gew.-% und 45 g L<sup>-1</sup> nutzbares  $H_2$  festgesetzt. Außerdem soll das System während 1000 aufeinander folgender Verbrennungszyklen nicht degenerieren, und der komplette Tankvorgang soll in weniger als 3 min beendet sein. Die Ziele für 2015 sind noch ehrgeiziger: 9 Gew.-% und 60 g L<sup>-1</sup>  $H_2$ , 1500 Zyklen und 2.5 min Tankzeit.

[\*] M. Dincă, J. R. Long  
Department of Chemistry  
University of California, Berkeley  
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)  
Fax: (+1) 510-643-3546  
E-Mail: jrlong@berkeley.edu  
Homepage: <http://alchemy.cchem.berkeley.edu>

Die enorme Aufgabe wird deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass 5 kg Wasserstoff unter Umgebungsbedingungen ein Volumen von 56000 L einnehmen und 5 kg kryogen gespeicherter flüssiger Wasserstoff einen 70-L-Tank erfordern. Darüber hinaus berücksichtigen diese Rechnungen weder die Masse noch das Volumen des Behälters oder des Kühlsystems.

## 2.2. Anforderungen an die Adsorptionsenthalpie für die H<sub>2</sub>-Speicherung mittels Physisorption

Es ist offensichtlich, dass nur wesentliche Innovationen letztlich zu einem brauchbaren Wasserstoffspeichersystem führen werden. Entscheidend für die Entwicklung von Materialien zur Physisorption ist die Verstärkung der H<sub>2</sub>-Bindung. Bhatia und Myers beschäftigten sich mit diesem Problem und leiteten aus der Langmuir-Gleichung Beziehungen zwischen den Betriebsdrücken des Speichertanks und der für die Speicherung im Raumtemperaturbereich erforderlichen Adsorptionsenthalpie ab.<sup>[5]</sup> Mit  $P_1$  und  $P_2$  als den Unter- und Obergrenzen des Betriebsdrucks und einer genäherten Entropie der H<sub>2</sub>-Adsorption von  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} \approx -8R$  ( $R$  = ideale Gaskonstante) wurde die Gleichung (1) erhalten. Mit ihrer Hilfe zeigten die Autoren, dass bei Betriebsbedingungen von 1.5–30 bar und 298 K die durchschnittliche optimale Adsorptionsenthalpie,  $\Delta H_{\text{opt}}^{\circ}$  eines mikroporösen Materials 15.1 kJ mol<sup>-1</sup> betragen sollte. Weiterhin vermindert sich bei einer Erhöhung von  $P_2$  auf 100 bar die notwendige durchschnittliche Adsorptionsenthalpie auf 13.6 kJ mol<sup>-1</sup>.

$$\Delta H_{\text{opt}}^{\circ} = T \Delta S_{\text{opt}}^{\circ} + \frac{RT}{2} \ln \left( \frac{P_1 P_2}{P_0^2} \right) \quad (1)$$



Mircea Dincă wurde 1980 in Făgăras (Rumänien) geboren. Er studierte bis 2003 an der Princeton University bei Prof. Jeffrey Schwartz und anschließend in der Gruppe von Prof. Jeffrey R. Long an der University of California in Berkeley Chemie. Im Rahmen seiner Promotion befasst er sich mit dem Design und der Synthese mikroporöser metall-organischer Gerüste für die Gasspeicherung, Gastrennung und Katalyse.



Jeffrey R. Long wurde 1969 in Rolla (Missouri, USA) geboren. Er studierte bis 1991 Chemie an der Cornell University und promovierte 1995 an der Harvard University. Nach Postdoc-Aufenthalten in Harvard und an der University of California, Berkeley, forscht er seit 1997 an der Fakultät für Chemie in Berkeley. Seine Forschung umfasst die Synthese neuer anorganischer Cluster und Feststoffe, insbesondere magnetischer und mikroporöser Materialien.

Gleichung (2) ab, mit der sich die optimale Betriebstemperatur  $T_{\text{opt}}$  eines Wasserstoffspeichermaterials bei gegebener durchschnittlicher Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  berechnen lässt. Im Bereich von 1.5 bis 100 bar beträgt die optimale Temperatur eines mikroporösen Materials mit  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , einem typischen Wert aktueller metall-organischer Gerüste und anderer mikroporöser Feststoffe, demgemäß 131 K.

$$T_{\text{opt}} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{[\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} + (R/2) \ln(P_1 P_2 / P_0^2)]} \quad (2)$$

## 3. Bindung von H<sub>2</sub> an Metallspezies

Das Wasserstoffmolekül ist die einfachste chemische Verbindung und war Gegenstand unzähliger Experimente und theoretischer Untersuchungen, die zu grundlegenden Entdeckungen auf den Gebieten der elektronischen Struktur und chemischen Bindung führten. Metallkomplexe mit anderen, eher unreaktiven kleinen Molekülen wie N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> und sogar CO<sub>2</sub> waren schon lange bekannt,<sup>[6]</sup> als 1984 der erste Metallkomplex des H<sub>2</sub>-Moleküls isoliert wurde und Kubas et al. über den inzwischen berühmten „Kubas-Komplex“, [W(CO)<sub>3</sub>(PiPr<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>)] (*i*Pr = Isopropyl) berichteten.<sup>[7]</sup> Diese Autoren zeigten später mit Neutronenbeugungsexperimenten an Einkristallen sowie mit anderen Techniken, dass in diesem Komplex ein side-on gebundener H<sub>2</sub>-Ligand vorliegt, dessen H-H-Abstand nur leicht größer ist als jener in gasförmigem H<sub>2</sub>. Damit wurde eindeutig nachgewiesen, dass der Komplex kein klassisches Dihydrid ist.<sup>[8]</sup> Dieser bahnbrechenden Entdeckung folgten Berichte über  $\sigma$ -H<sub>2</sub>-Komplexe praktisch aller Übergangsmetalle, und ihre Eigenschaften und Reaktivität waren Gegenstand ausgezeichneter Übersichtsartikel sowie eines umfassenden Buches von Kubas.<sup>[9]</sup>

Allerdings überrascht, dass die sehr umfangreiche Literatur zu diesem Thema, trotz zahlreicher bekannter  $\sigma$ -H<sub>2</sub>-Komplexe, nur sehr wenige Studien zu den thermodynamischen Eigenschaften der Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkung und speziell zur Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der Metall-H<sub>2</sub>-Bindung enthält. Diese Wechselwirkungen wurden nur für wenige metallorganische Komplexe (Tabelle 1) durch Schwingungsspektroskopie, NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur oder photoakustische Kalorimetrie quantifiziert. Die Bestimmung der BDE-Werte für viele Komplexe dieser Art ist durch die kurzzeitige Bildung von Spezies mit koordiniertem Lösungsmittel oder von agostischen C-H-Wechselwirkungen beeinträchtigt. Zum Beispiel konnte man die H<sub>2</sub>-Dissoziationsenergie von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)Cr(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)] wegen der Bildung des kurzlebigen [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)Cr(CO)<sub>2</sub>(Xe)]-Komplexes nur näherungsweise auf 70 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmen.<sup>[27]</sup> Bekanntermaßen schwierig ist auch eine Bestimmung der Energie der agostischen C-H-Wechselwirkung, die besonders Komplexe mit Trialkylphosphinliganden beeinflusst, und die ermittelten BDE-Werte der entsprechenden  $\sigma$ -H<sub>2</sub>-Komplexe liegen wahrscheinlich um ca. 40 kJ mol<sup>-1</sup> unter den tatsächlichen Werten.<sup>[9b]</sup>

**Tabelle 1:** Experimentell ermittelte Werte der M-H<sub>2</sub>-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) in Metallspezies der allgemeinen Formel [M(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>].

M <sup>[a]</sup>	M-H <sub>2</sub> -BDE [kJ mol <sup>-1</sup> ]						Lit.
	1	2	3	4	5	6	
H <sup>+</sup> -SSZ13	9.7(3)						[10]
Li <sup>+</sup>	27(19)						[11]
Li <sup>+</sup> -ZSM5	6.5(5)						[12]
Li <sup>+</sup> -FER	4.1(8)						[13]
Na <sup>+</sup>	10.3(8)	9.4(8)					[14]
Na <sup>+</sup> -ZSM5	10.3(5)						[15]
Na <sup>+</sup> -FER	6.0(8)						[13]
Na <sup>+</sup> -ETS10	8.7(5)						[16]
Mg <sup>2+</sup> (MgO)	7.5 (C.N. = 3)						[17]
	4.6 (C.N. = 4)						
	3.6 (C.N. = 5)						
Mg <sup>2+</sup> -Y	18(1)						[18]
K <sup>+</sup>	6.1(8)	5.3(8)					[14]
K <sup>+</sup> -ZSM5	9.1(5)						[15]
K <sup>+</sup> -FER	3.5(8)						[13]
Sc <sup>+</sup>	23(1) <sup>[b]</sup>	27(2)	23(1)	21(3)			[19]
Ti <sup>+</sup>	31(2)	41(3)	39(3)	36(2)	34(2)	36(2)	[20]
V <sup>+</sup>	43(2)	45(2)	37(2)	38(2)	18(2)	40(2)	[21]
[V(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>	41(2)	36(2)	29(3)				[21]
[V(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	28(6)						[21]
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )V(CO) <sub>3</sub> ]	91(20)						[22]
Cr <sup>+</sup>	32(2)	38(2)	20(2)	14(2)	6(2)	5(2)	[23]
[Cr(CO) <sub>5</sub> ]	63(5) <sup>[c]</sup>						[24]
	78(4) <sup>[d]</sup>						[25]
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cr(CO) <sub>2</sub> ]	60(4)						[26]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Me)Cr(CO) <sub>2</sub> ]	70 <sup>[e]</sup>						[27]
[Cr(CO) <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	31(4) <sup>[f]</sup>						[28]
Mn <sup>+</sup>	8(2)	7(2)	5.9	5.0			[29]
(MnH) <sup>+</sup>	30(2)	20(2)					[29]
Fe <sup>+</sup>	45(3)	66(3)	31(2)	36(2)	9(1)	10(1)	[30]
Co <sup>+</sup>	75(4)	71(3)	40(2)	40(3)	18(3)	17(3)	[31]
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co] <sup>+</sup>	67.8	70.3	3.8				[32]
Ni <sup>+</sup>	72(1)	74(1)	47(1)	30(1)	18(1)	3(1)	[33]
Cu <sup>+</sup>	64(4)	70(4)	37(2)	21(3)	4(1)	4(1)	[34]
[Cu(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>	82(4)	16(2)					[34]
Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup>	52(4)	42(1)	21(1)	15.9(8)	8.8(4)	7.1	[35]
Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (Cu <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub> )	10.1(7)						[36]
Zn <sup>+</sup>	16(2)	12(2)	10(2)	7(2)	6(2)	5.9	[29]
Zr <sup>+</sup>	61(1) <sup>[b]</sup>	45(1)	42(1)	38(2)	39(2)	37(2) <sup>[g]</sup>	[37]
[Mo(CO) <sub>5</sub> ]	81(4)						[25]
[Mo(CO) <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	27.2(8) <sup>[f]</sup>						[38]
[RuHCl(CO)(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	32.2(8) <sup>[f]</sup>						[39]
[OsHCl(CO)(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	59.0(8) <sup>[f]</sup>						[40]
<i>trans</i> -[IrHCl <sub>2</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	29.7(8) <sup>[f]</sup>						[41]
[Ir(H) <sub>2</sub> X(PtBu <sub>2</sub> Me)]	29(1) (X = Cl <sup>-</sup> )	33(4) (X = Br <sup>-</sup> )	39(1) (X = I <sup>-</sup> )				[42]
[IrH(bq)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	13.2 <sup>[f]</sup>						[43]
[W(CO) <sub>5</sub> ]	> 67						[44]
[W(CO) <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	39(4) <sup>[f]</sup>						[38, 45]
[W(CO) <sub>3</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	47(2) <sup>[f]</sup>						[46]

[a] Abkürzungen: SSZ13 = Zeolith vom Chabazit-Typ (Si/Al = 11.6:1); ZSM5 = synthetischer Zeolith-5 von Mobil (Si/Al = 40:1); FER = Ferrierit der allgemeinen Formel (K,Na)<sub>2</sub>Mg(Si,Al)<sub>18</sub>O<sub>36</sub>·9 H<sub>2</sub>O; ETS10 = Titanosilicat Na<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>TiO<sub>13</sub>; C.N. = Koordinationszahl; Y = Zeolith Y der allgemeinen Formel (0.9 ± 0.2 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4.5 ± 1.5 SiO<sub>2</sub>); Cy = Cyclohexyl; iPr = Isopropyl; tBu = *tert*-Butyl; bq = Benzochinolinat. [b] Die Bindung von H<sub>2</sub> erfolgt durch oxidative Addition. [c] Durch transiente Infrarotspektroskopie erhalten. [d] Durch photoakustische Kalorimetrie erhalten. [e] Wert durch eine kurzlebige [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)Cr(CO)<sub>2</sub>(Xe)]-Spezies in der Xe-Matrix beeinflusst. [f] Der Wert ist wahrscheinlich um etwa 40 kJ mol<sup>-1</sup> unterschätzt, was der agostischen C-H-Wechselwirkung des H<sub>2</sub>-freien Fragmentes entspricht.<sup>[9]</sup> [g] die BDE für eine siebtes Wasserstoffmolekül, gebunden an [Zr(H<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, wird auf 36(3) kJ mol<sup>-1</sup> geschätzt.



Ungeachtet der experimentellen Probleme bei der Bestimmung von BDE-Werten metallorganischer  $\sigma$ -H<sub>2</sub>-Komplexe lassen sich aus der Betrachtung ausgewählter Reihen isoelektronischer Verbindungen wie  $[M(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) gewisse Trends ableiten. Aus den BDE-Werten der entsprechenden Cr-, Mo- und W-Komplexe – 31(4), 27.2(8) bzw. 39(4) – ergibt sich eine  $\text{Cr} \approx \text{W} > \text{Mo}$ -Abfolge für die Stärke der Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkung.<sup>[28,38,45]</sup> Qualitative Untersuchungen zur Stabilität von Komplexen anderer Übergangsmetalle zeigten allerdings, dass Übergangsmetalle der ersten und dritten Reihe den Wasserstoff keineswegs immer stärker binden als die Metalle der zweiten Reihe. Tatsächlich hängt der Beitrag der  $\sigma(\text{H}_2) \rightarrow \text{M}$ -Donorbindung und  $\text{M} \rightarrow \sigma^*(\text{H}_2)$ -Rückbindung zum Gesamtverhalten der Metall-H<sub>2</sub>-Bindung nicht nur vom Metallzentrum, sondern auch vom umgebenden Ligandensystem ab. Letzteres ist somit auch für die unterschiedlichen Trends verantwortlich, die man bei  $[M(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)]$  und weiteren Systemen ausgemacht hat.<sup>[9]</sup>

Ebenfalls mithilfe von Gasphasenexperimenten wurde die BDE der M-H<sub>2</sub>-Bindung für Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel  $[M(\text{H}_2)_n]^+$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; n = 1\text{--}6$ ) bestimmt. Zwar sind solche Komplexe keine idealen Modelle für ungesättigte Metallzentren in metall-organischen Gerüsten, sie geben aber einen aussagekräftigen Ansatzpunkt für das Design geeigneter Wasserstoffspeichermaterialien; ihre Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es ist z.B. bemerkenswert, dass einwertige Alkalimetallkationen viel kleinere H<sub>2</sub>-Bindungsenergien – 10.3 und 6.1 kJ mol<sup>-1</sup> für Na<sup>+</sup> bzw. K<sup>+</sup> – in der Gasphase haben als Übergangsmetallkationen, deren M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>-BDEs (von den Ausnahmen Mn<sup>+</sup> und Zn<sup>+</sup> abgesehen) zwischen 23 (Sc<sup>+</sup>) und 75 kJ mol<sup>-1</sup> (Co<sup>+</sup>) liegen. Diese Diskrepanz ist so interpretiert worden, dass die geschlossenschalige Konfiguration der Alkalimetallionen keine Rückbindung in das  $\sigma^*$ -Orbital des H<sub>2</sub>-Moleküls ermöglicht. Wie bereits ausgeführt, beruht die H<sub>2</sub>-Bindung von Side-on-H<sub>2</sub>-Komplexen zum Teil auf einer Rückbindung, die bei starker Ausprägung zur oxidativen Addition des H<sub>2</sub> an das Metallfragment unter gleichzeitiger Bildung eines klassischen Dihydrids führen kann.<sup>[9]</sup>

Entgegen der Erwartung ergaben Messungen in der Gasphase, dass sich die BDE von Übergangsmetallionen beim Wechsel von  $n = 1$  zu  $n = 2$  im Normalfall erhöht. Diese anfängliche Zunahme wurde damit erklärt, dass sich das 3d-Orbital und das schon in den  $[M(\text{H}_2)]^+$ -Spezies auftretende leere 4s-Orbital mischen. Die typische lineare Anordnung der  $[M(\text{H}_2)_2]^+$ -Spezies ermöglicht es den beiden H<sub>2</sub>-Liganden, sich die Kosten der Hybridisierung zu teilen und verleiht dem zweiten H<sub>2</sub>-Molekül eine höhere BDE.<sup>[29]</sup> Bei noch größeren  $n$ -Werten nehmen die BDEs aller Übergangsmetallionen etwas ab, was mit einer verminderten Fähigkeit der polyhydrierten Metallspezies zur  $\sigma$ -Akzeptorbindung erklärt wurde. Eine wichtige Schlussfolgerung aus diesem Trend bezieht sich auf ungesättigte Metallzentren metall-organischer Gerüste, die typischerweise von drei, vier oder fünf Liganden umgeben sind, deren Fähigkeit zur  $\sigma$ -Donorbindung besser als die von H<sub>2</sub> ist. Die Affinitäten für H<sub>2</sub> sollten hier noch geringer sein als bei den analogen  $[M(\text{H}_2)_3]^+$ -,  $[M(\text{H}_2)_4]^+$ - bzw.  $[M(\text{H}_2)_5]^+$ -Spezies.

Es wurden nicht nur molekulare Metall-H<sub>2</sub>-Spezies erforscht, es gibt auch viele Untersuchungen zur Wechselwirkung von H<sub>2</sub> mit Metalloberflächen. Zwar ist molekularer Wasserstoff gewöhnlich kurzlebig und dissoziiert an der Oberfläche der meisten Metalle, aber es gelang, relativ viele dieser flüchtigen Wechselwirkungen in Tieftemperaturexperimenten und durch direkte kalorimetrische Messungen zu charakterisieren. Die bekannten Enthalpiewerte der H<sub>2</sub>-Adsorption auf Metalloberflächen reichen von 39 und 42 kJ mol<sup>-1</sup> für Cu(311) bzw. Pt(111) bis 142 und 155 kJ mol<sup>-1</sup> für Mo(110) bzw. W(111).<sup>[47]</sup>

Die kürzlich experimentell ermittelten BDE-Werte der Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkungen in ionenausgetauschten Zeolithen dürften größte Bedeutung für das Design neuer Gerüste als Wasserstoffspeicher haben.<sup>[12,13,15]</sup> Mithilfe temperaturabhängiger Infrarotspektroskopie wurde die Wechselwirkungsenergie zwischen H<sub>2</sub> und Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>- sowie K<sup>+</sup>-Ionen in den Zeolithen ZSM-5 und Ferrierit bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass H<sub>2</sub> durchweg stärker an Na<sup>+</sup> als an Li<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup> gebunden wird. Zwar erreichte keines der untersuchten Kationen die für die Wasserstoffspeicherung bei Raumtemperatur notwendigen 13–15 kJ mol<sup>-1</sup>, aber ein Zeolith Y mit Mg<sup>2+</sup>-Austauschionen hatte eine H<sub>2</sub>-Adsorptionsenthalpie von 18 kJ mol<sup>-1</sup>. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei Kationen mit höherer Formalladung, aber ohne Rückbindungsfähigkeiten die elektrostatische Wechselwirkung mit H<sub>2</sub> erhöht, was letztlich zu Materialien mit einer optimalen H<sub>2</sub>-Bindungsenergie führen kann.

Trotz ihres beschränkten Umfangs lassen sich aus den in Tabelle 1 zusammengefassten Informationen einige wichtige Schlussfolgerungen bezüglich der Metall-H<sub>2</sub>-Bindung für die Wasserstoffspeicherung ableiten. Der Einbau von Alkalimetallkationen in metall-organische Gerüste wird wahrscheinlich nicht zu Materialien mit einer ausreichenden H<sub>2</sub>-Bindungsenergie für die Raumtemperaturspeicherung führen. Hingegen haben die Affinitäten der Übergangsmetalle für H<sub>2</sub> eine viel größere Bandbreite, und einige Werte fallen in den erwünschten Bereich von 15–20 kJ mol<sup>-1</sup>. Messungen an einwertigen Kationen in der Gasphase ergaben außerdem, dass besonders der Einsatz von Co<sup>+</sup>-, Ni<sup>+</sup>- und Cu<sup>+</sup>-Verbindungen, deren anfängliche H<sub>2</sub>-Bindungsenergien höher sind als die anderer Ionen, vorteilhaft sein kann. Die Daten metallorganischer Komplexe zeigen allerdings auch, dass die H<sub>2</sub>-Bindungsenergie niedervalenter Metalle für Raumtemperaturanwendungen zu hoch sein sollte. Also müssen neue Wege für den Einbau von Metallen mit einer höheren Oxidationsstufe und geringeren Befähigung zur Rückbindung gefunden werden. Beim Design metall-organischer Gerüste mit koordinativ ungesättigten Metallzentren ist außerdem auf das Gewicht der verwendeten Metalle zu achten. Die Auswahl der zur Verfügung stehenden Kandidaten beschränkt sich somit auf die erste Reihe der Übergangsmetalle sowie leichte, hochvalente Hauptgruppenkationen wie Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> und Ga<sup>3+</sup>.

Da noch keine umfassende experimentelle Basis vorhanden ist, könnten auch theoretische Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Bindung an Metalle zum Design neuer Wasserstoffspeichermaterialien beitragen. Die Wechselwirkungen von H<sub>2</sub> mit einzelnen Metallionen, Metalloberflächen und metallorgani-

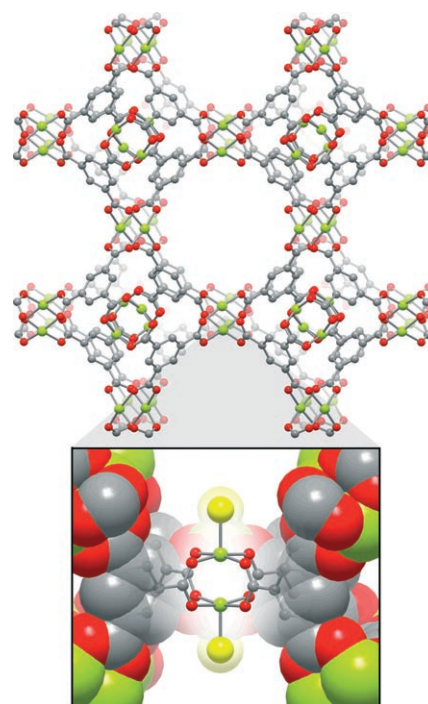
schen  $\sigma$ -H<sub>2</sub>-Komplexen wurden schon in vielen theoretischen Studien modelliert.<sup>[48]</sup> Zum Beispiel präsentierten Head-Gordon und Lochan kürzlich DFT-Rechnungen zur Bindung von H<sub>2</sub> an Li<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen in der Gasphase. Sie fanden, dass sich wegen elektrostatischer Wechselwirkungen die Stärke der H<sub>2</sub>-Bindung mit der Ladung erhöht.<sup>[49]</sup> Rechnungen offenbarten auch neue Strukturen mit möglicherweise hervorragenden H<sub>2</sub>-Speichereigenschaften, wie Fullerene, die mit Alkalimetallen oder Ti bedeckt sind,<sup>[50]</sup> und Li-dotierte metall-organische Gerüste.<sup>[51]</sup> Wegen der zu erwartenden Instabilität vieler der vorgeschlagenen Materialien ist ihre Synthese wahrscheinlich schwierig.

Modellierungen der Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkung in metall-organischen Gerüsten sind ebenfalls rar, wobei die meisten bisher bekannten Beispiele auf großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen und Ab-initio-Rechnungen beruhen.<sup>[52]</sup> Die Behandlung solch komplexer Feststoffsysteme wird dadurch erschwert, dass DFT-Rechnungen durch die Berücksichtigung offenschaliger Konfigurationen und negativer Ladungen numerisch aufwändig und unzuverlässig werden. Die Modellierung der Wechselwirkung von H<sub>2</sub> mit koordinativ ungesättigten Metallzentren in metall-organischen Gerüsten ist somit immer noch eine wichtige und größtenteils ungelöste Aufgabe.

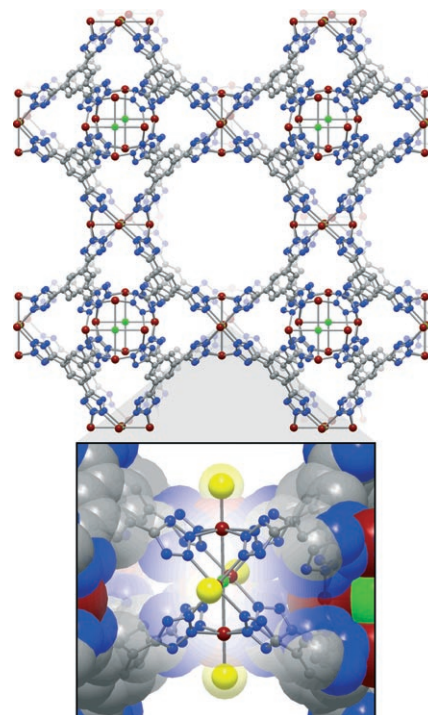
#### 4. Die Metall-Wasserstoff-Bindung in metall-organischen Gerüsten

Infrarotspektroskopische Untersuchungen lieferten den ersten experimentellen Beleg einer Bindung von H<sub>2</sub> an ein Metallzentrum eines metall-organischen Gerüsts. Nach Bordiga, Zecchina und Mitarbeitern ergab auf Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub> adsorbiertes H<sub>2</sub> eine für Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkungen charakteristische IR-Streckschwingungsbande bei 4100 cm<sup>-1</sup>.<sup>[53]</sup> Durch Tieftemperatur-Neutronenpulverdiffraktometrie wurde später bestätigt, dass D<sub>2</sub> an die leeren, axialen Koordinationsstellen der Cu<sub>2</sub>-Tetracarboxylat-„Schaufelrad“-Baueinheiten bindet (Abbildung 1).<sup>[54]</sup> Der Cu<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Abstand von 2.39 Å liegt etwas über dem Mn<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Wert von 2.27 Å in Mn<sub>3</sub>[(Mn<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(btt)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>10</sub>]<sub>2</sub> (Abbildung 2), wo ebenfalls eine durch Neutronendiffraktometrie bestätigte Bindung von D<sub>2</sub> an quadratisch-planare Mn<sub>4</sub>Cl-Einheiten vorliegt.<sup>[55]</sup> Die Differenz der zwei Abstände passt gut zur Beobachtung, wonach H<sub>2</sub> in der Mn<sup>2+</sup>-Verbindung stärker gebunden wird als in der Cu<sup>2+</sup>-Verbindung; die entsprechenden Adsorptionsenthalpien bei Nullbedeckung betragen 10.1 bzw. 6.8 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[55,56]</sup>

Direkt beobachtet wurden Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkungen bisher nur in jenen fünf mikroporösen Gerüsten, deren Eigenschaften als Wasserstoffspeichermaterialien in Tabelle 2 aufgelistet sind. Neutronenpulverdiffraktometrie ermöglichte den Nachweis von Cu<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Wechselwirkungen im Preußisch-Blau-Analogon Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub><sup>[64]</sup> und in HCu[(Cu<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(btt)<sub>8</sub>]<sub>3.5</sub>HCl,<sup>[65]</sup> einem Gerüst des Sodalith-Typs, das mit der in Abbildung 2 gezeigten Mn<sup>2+</sup>-Verbindung isostrukturell ist. Im Preußisch-Blau-Analogon bindet D<sub>2</sub> erst bei einer höheren Beladung mit D<sub>2</sub> an die ungesättigten Cu<sup>2+</sup>-Zentren. Demgegenüber wurden im Gerüst des Sodalith-Typs fünffach



**Abbildung 1.** Ausschnitt der Kristallstruktur von Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub> mit der durch Neutronenpulverdiffraktion bestimmten Anordnung Cu<sup>2+</sup>-gebundener D<sub>2</sub>-Moleküle (gelbe Kugeln). Grüne, rote und graue Kugeln entsprechen Cu-, O- bzw. C-Atomen. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.



**Abbildung 2.** Ausschnitt der Kristallstruktur von Mn<sub>3</sub>[(Mn<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(btt)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>10</sub>]<sub>2</sub> mit den durch Neutronenpulverdiffraktion bestimmten Positionen der Mn<sup>2+</sup>-gebundenen D<sub>2</sub>-Moleküle (gelbe Kugeln). Braune, grüne, blaue und graue Kugeln entsprechen Mn-, Cl-, N- bzw. C-Atomen. Wasserstoffatome und Methanolmoleküle sind nicht dargestellt.

**Tabelle 2:** Porositätsdaten und Eigenschaften der Wasserstoffspeicherung von mikroporösen Gerüsten, für die eine H<sub>2</sub>-Bindung an ungesättigte Metallzentren durch eine unabhängige Methode eindeutig nachgewiesen wurde.

Material <sup>[a]</sup>	SA <sub>BET</sub> <sup>[a]</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	SA <sub>Langmuir</sub> <sup>[a]</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> -Aufnahme <sup>[b]</sup> [Gew.-%]	Druck [bar]	max. ΔH <sub>ads</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Lit.
Mn <sub>3</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>10</sub> ] <sub>2</sub>	2057	2230	2.23 5.1 (6.9 <sup>[c]</sup> )	1.2 90	10.1	[55]
NaNi <sub>3</sub> (OH)(sip) <sub>2</sub>	700		0.94	1	10.4	[57]
Ni <sub>20</sub> (OH) <sub>12</sub> [(HPO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	500		0.53	0.79		[58, 59]
Cu <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub>	1507	2175	2.5	1	6.8 <sup>[d]</sup>	[56]
	1944	2257	3.26	77		[60]
		872	1.38	0.92		[53]
			1.44	1	6.6	[61]
			2.27	1		[62]
			3.6	10		
	1154		3.6	70	4.5	[63]
Cu <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[e]</sup>	730		1.8	1.2	7.0	[64]
HCu[(Cu <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ]-3.5HCl	1710	1770	4.2 (5.7 <sup>[c]</sup> )	90	9.5	[65]
Zn <sub>2</sub> (dhtp)	783	1132	1.77/2.3	1/26	8.3	[56]
	870		2.8	30	8.8	[103]

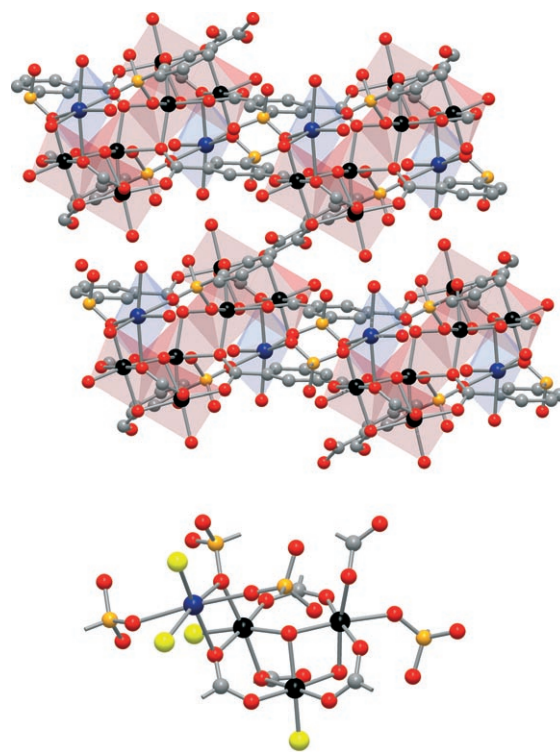
[a] Abkürzungen: SA = scheinbare Oberfläche; BTT = 1,3,5-Benzotristetrazolat; SIP = 5-Sulfoisophthalat; BTC = 1,3,5-Benzotricarboxylat; DHTP = 2,5-Dihydroxyterephthalat. [b] Gemessen bei 77 K. [c] Werte der Gesamtadsorption. [d] Die Adsorptionseenthalpie eines isolierten Cu<sup>2+</sup>-Zentrums wird auf 10.1 (7) kJ mol<sup>-1</sup> geschätzt.<sup>[36]</sup> [e] Adsorption an den ungesättigten Cu<sup>2+</sup>-Zentren wurde nur bei höheren D<sub>2</sub>-Beladungen beobachtet.

koordinierte Cu<sup>2+</sup>-Ionen als stärkste Adsorptionsstellen identifiziert; die Cu<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Abstände betragen 2.47 Å. Wie auch bei Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub> sind der etwas größere Cu<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Abstand als im Mn<sup>2+</sup>-Analogon und die niedrigere H<sub>2</sub>-Bindungsenthalpie bei Nullbedeckung, 9.5 kJ mol<sup>-1</sup>, vermutlich auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen. Anders als in Mn<sub>3</sub>[(Mn<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(btt)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>10</sub>]<sub>2</sub>, bei dem etwa 80 % der Plätze an den Mn<sup>2+</sup>-Positionen mit Methanolmolekülen besetzt sind, stehen in HCu[(Cu<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(btt)<sub>8</sub>]-3.5HCl gemäß Neutronendiffraktometrie alle Cu<sup>2+</sup>-Zentren für die D<sub>2</sub>-Bindung zur Verfügung. Die vollständige Desolvatation der Cu<sup>2+</sup>-Zentren führt über die gesamte Breite an eingesetzten Gasdrücken zu einer höheren Adsorptionseenthalpie. Somit ist zu erwarten, dass die H<sub>2</sub>-Desorption beim Cu<sup>2+</sup>-Analogon bei einer höheren Temperatur erfolgt als beim Mn<sup>2+</sup>-Analogon.<sup>[65]</sup>

Bei einer aktuellen neutronendiffraktometrischen Untersuchung wurden Zn<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>-Wechselwirkungen im mikroporösen Gerüst Zn<sub>2</sub>(dhtp) (DHTP = 2,5-Dihydroxyterephthalat) nachgewiesen.<sup>[103]</sup> Der geschätzte Zn<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Abstand von ca. 2.6 Å dieses Materials liegt etwas über den entsprechenden Mn<sup>2+</sup>- und Cu<sup>2+</sup>-Werten, was vermutlich zur vergleichsweise niedrigen anfänglichen Bindungsenergie von 8.8 kJ mol<sup>-1</sup> beiträgt.<sup>[103]</sup> Innerhalb der ersten Adsorptionsschicht wurden sehr kleine D<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Abstände von 2.85 Å beobachtet – ein Beleg dafür, dass die Packungseffizienz von H<sub>2</sub> in mikroporösen Gerüsten mit ungesättigten Metallzentren tatsächlich höher ist als im festen Wasserstoff, dessen zwischenmolekulare Abstände 3.6 Å betragen.<sup>[103]</sup>

In zwei weiteren Experimenten hat man Ni<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Wechselwirkungen im mikroporösen Nickelphosphat Ni<sub>20</sub>(OH)<sub>12</sub>[(HPO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[58]</sup> und im Nickelsulfoisophthalat NaNi<sub>3</sub>(OH)(sip)<sub>2</sub><sup>[57]</sup> durch Inelastische-Neutronenstreuungs-

(INS)-Spektroskopie nachgewiesen. Abbildung 3 zeigt, dass es im Isophthalatgerüst drei kristallographisch unabhängige Nickelatome gibt. Zwei davon werden von Wassermolekülen umgeben, bei deren Entfernung man ungesättigte Ni<sup>2+</sup>-Plätze erhält. Die INS-Experimente ergaben Metall-D<sub>2</sub>-Wechselwirkungen, die den Ni<sup>2+</sup>-Ionen zugeordnet wurden. Künftige Experimente könnten durchaus auch eine Bindung von D<sub>2</sub> an die Na<sup>+</sup>-Ionen aufzeigen, die anfangs zwei endständige Wasserliganden aufweisen. Gemäß der Diskussion in Abschnitt 3 und Tabelle 1 ist zu erwarten, dass die Wechselwirkung zwischen Na<sup>+</sup> und H<sub>2</sub> viel schwächer ist als jene zwischen Ni<sup>2+</sup> und H<sub>2</sub>. Letztere sollte demzufolge fast ausschließlich für die bei NaNi<sub>3</sub>(OH)(sip)<sub>2</sub> beobachtete hohe H<sub>2</sub>-Bindungsenergie bei Nullbedeckung von 10.4 kJ mol<sup>-1</sup> verantwortlich sein.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 3.** Ausschnitt der Kristallstruktur von NaNi<sub>3</sub>(OH)(sip)<sub>2</sub> und die Baueinheit dieses Materials. Gelbe Kugeln markieren die durch inelastische Neutronenstreuung bestimmten D<sub>2</sub>-Positionen. Die Positionen der D<sub>2</sub>-Moleküle wurden durch den Austausch der gebundenen und durch Röntgenkristallographie bestimmten Wassermoleküle generiert. Schwarze, dunkelblaue, orange, rote und graue Kugeln entsprechen Ni-, Na-, S-, O- bzw. C-Atomen. Wasserstoffatome und Methanolmoleküle sind nicht dargestellt.



Die relativ hohen Adsorptionseenthalpien dieser Verbindungen begünstigen ihre Fähigkeit zur Wasserstoffaufnahme. Die Gesamtadsorptionskapazität von  $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$  für  $\text{H}_2$  beträgt bei 90 bar und 77 K 6.9 Gew.-%. Dies entspricht einer volumetrischen Kapazität von  $60 \text{ g L}^{-1}$  und liegt damit nur  $11 \text{ g L}^{-1}$  unter der Dichte von flüssigem  $\text{H}_2$  bei 20 K. Wie schon erwähnt, sind die Metall- $\text{H}_2$ -Abstände in diesem Material um wenigstens  $1 \text{ \AA}$  kleiner als die typischer Van-der-Waals-Kontakte, die mehr als  $3.3 \text{ \AA}$  betragen. Das lässt darauf schließen, dass sich  $\text{H}_2$ -Moleküle in Poren mit ungesättigten Metallzentren effizienter packen, und bestätigt die gewählte Strategie zum Erreichen hoher volumetrischer Speicherdichten. Für das isomorphe Gerüst  $[\text{Mn}(\text{dmf})_6]_3-[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8(\text{dmf})_{12}]_2$ , in dem die Koordinationssphäre aller  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen durch DMF-Moleküle abgesättigt wird, ist die Adsorptionseenthalpie bei Nullbedeckung lediglich  $7.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , und bei 50 bar und 77 K werden insgesamt nur 3.9 Gew.-% adsorbiert.<sup>[55]</sup>

Die positive Wirkung ungesättigter Metallzentren wird deutlich, wenn man die Raumtemperaturadsorptionskapazitäten der Gerüste in Tabelle 3 mit den Daten der effizientesten metall-organischen Gerüste ohne ungesättigte Metallzentren vergleicht. Die Bestmarken für die Tieftemperaturadsorption von  $\text{H}_2$  in metall-organischen Gerüsten haben gegenwärtig  $\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-Benzotribenzoat})_2$  und  $\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-Benzoldicarboxylat})_3$  inne, auch als MOF-177 bzw. MOF-5 bekannt. Diese Verbindungen adsorbieren bei 90 bar und 77 K eine Gesamtmenge von 11 bzw. 9.8 Gew.-%  $\text{H}_2$ , was 49 bzw.  $64 \text{ g L}^{-1}$  entspricht.<sup>[66,67]</sup> Wie zu erwarten, steigt die Gesamtadsorptionskapazität von MOF-5 oberhalb 100 bar fast linear mit dem Druck an, erreicht bei 180 bar und 77 K 11.9 Gew.-% sowie  $79 \text{ g L}^{-1}$  und übertrifft damit die Dichte von flüssigem  $\text{H}_2$  bei 20 K. Die geringe Adsorptionseenthalpie von ca.  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  führt bei Raumtemperatur und 90 bar allerdings zu einer Gesamtaufnahme von lediglich 1.4 Gew.-% und  $8.1 \text{ g L}^{-1}$ .<sup>[67]</sup> Dagegen hat  $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$  unter den gleichen Bedingungen eine Gesamtkapazität bei Raumtemperatur von 1.5 Gew.-%, ungeachtet seiner BET-Oberfläche von nur  $2057 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , was etwa der Hälfte des Wertes von  $3800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MOF-5 entspricht.<sup>[55]</sup> Weiterhin beträgt die volumetrische Kapazität des Mangangerüsts  $12.1 \text{ g L}^{-1}$  und liegt damit 50 % über dem Wert von MOF-5, was einer 77-proz. Erhöhung der Dichte gegenüber der von komprimiertem  $\text{H}_2$  unter den gleichen Bedingungen entspricht.<sup>[68]</sup>

Diese Befunde nähren die Hoffnung, dass neue Materialien, die die Vorteile einer großen Oberfläche und einer hohen Bindungsenergie in sich vereinen, noch bessere Speichereigenschaften bei Raumtemperatur aufweisen werden. Solche Materialien könnten z. B. hergestellt werden, indem man bekannte Baueinheiten mit ungesättigten Metallzentren wie das  $\text{Cu}_2$ -Schaufelrad oder die quadratisch-planaren  $\text{Mn}_4\text{Cl}$ -Cluster verwendet und die Brückenliganden verlängert. Mit dieser Methode lassen sich isomorphe Gerüste mit größerer Oberfläche herstellen (allerdings können Komplikationen wie die Bildung sich durchdringender Gerüste auftreten).<sup>[85]</sup>

## 5. Strategien für den Einbau ungesättigter Metallzentren in metall-organische Gerüste

Beim Einbau koordinativ ungesättigter Metallzentren in metall-organische Gerüste verfolgte man bisher drei unterschiedliche Ansätze. Obwohl die Eigenschaften vieler Gerüste mit zugänglichen Metallzentren für eine Speicherung von Wasserstoff interessant sind, wurden maßgebliche Messungen nur für die Beispiele in den Tabellen 2 und 3 sowie für eine Reihe cyanoverbrückter mikroporöser Gerüste (siehe Abschnitt 5.1) durchgeführt.

Die weitestverbreitete Methode zur Herstellung von Gerüsten mit koordinativ ungesättigten Metallzentren ist die Entfernung metallgebundener flüchtiger Spezies (gewöhnlich endständiger Liganden an den Metallzentren). Die zwei anderen Methoden sind das Einbetten von Metallspezies in die organischen Brückenliganden und das Imprägnieren eines Gerüsts mit zusätzlichen Metallkationen.

### 5.1. Metallische Baueinheiten mit koordinativ ungesättigten Zentren durch Lösungsmittelentzug

Die derzeit häufigste Methode zur Erzeugung koordinativ ungesättigter Metallzentren ist die Synthese solvatisierter metall-organischer Gerüste, aus denen man anschließend metallgebundene Lösungsmittelmoleküle wie *N,N'*-Dimethylformamid, *N,N'*-Diethylformamid, Wasser oder Methanol entfernt. Auf diese Weise wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Gerüste hergestellt, von denen die meisten aber auf nur relativ wenigen metallischen Baueinheiten beruhen. Diese Baueinheiten sind entweder kleine mehrkernige Metallcluster oder über Carboxylat- oder Tetrazolatgruppen verbrückte Metallketten.

Abbildung 4 zeigt die Typen ungesättigter Metallcluster, die man in den metall-organischen Gerüsten von Tabelle 3 identifiziert hat. Eines der häufigsten Clustermotive ist das zweikernige Tetracarboxylat-Schaukelrad  $\{\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\}$  (**1**), das bei Reaktionen unter Beteiligung von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen häufig zu beobachten ist. Jedes Metallion in **1** ist quadratisch-planar von vier Carboxylatgruppen sowie von einem Lösungsmittelmolekül umgeben. Die an beide Ionen gebundenen Lösungsmittelmoleküle können unter Entstehung von Metallzentren mit freien Bindungsstellen entfernt werden, was z. B. für  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  und  $\text{Mo}_3(\text{btc})_2$  nachgewiesen wurde. Ein anderer geläufiger carboxylatverbrückter Cluster ist die trigonale  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6\}$ -Baueinheit mit Oxozentrum (**4**), die gemäß Tabelle 3 in Gerüsten der Kationen  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$  anzutreffen ist. Diese Gerüste können synthetisiert werden, indem man die Bildungsbedingungen der molekularen Cluster mit analoger Raumstruktur kopiert. Die molekularen Cluster sind sogar für eine noch größere Bandbreite von Metallkombinationen bekannt.<sup>[96]</sup> Jedes Metallion der Baueinheit **4** hat eine mögliche Bindungsstelle für  $\text{H}_2$ . Im Unterschied dazu haben zwei der Metallzentren des linearen dreikernigen  $\{\text{M}_3(\text{O}_2\text{CR})_6\}$ -Clusters (**6**) zwei mögliche Bindungsstellen für  $\text{H}_2$ . Die lineare  $\{\text{M}_3(\text{N}_4\text{CR})_6\}$ -Einheit (**5**) und die quadratisch-planare  $\{\text{M}_4(\mu_4\text{-Cl})(\text{N}_4\text{CR})_8\}$ -Einheit mit Cl-Zentrum (**7**) sind geometrisch



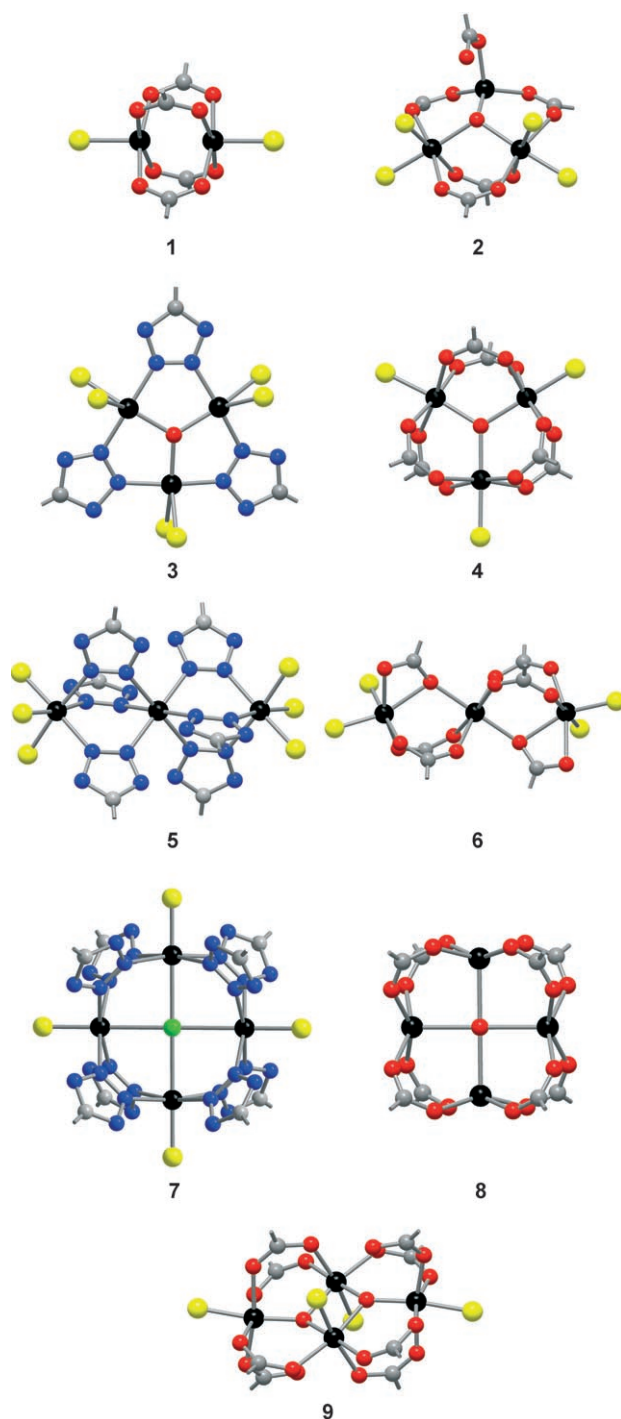
**Tabelle 3:** Porositätsdaten und Eigenschaften der Wasserstoffspeicherung von mikroporösen metall-organischen Gerüsten mit koordinativ ungesättigten Metallzentren.<sup>[a]</sup>

Material <sup>[b]</sup>	Baueinheit Formel (Abb. 4)	SA <sub>BET</sub> <sup>[c]</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	SA <sub>Langmuir</sub> <sup>[c]</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> -Aufnahme [Gew.-%, 77 K]	P [bar]	ΔH <sub>ads</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Lit.
Li <sub>3.2</sub> Mn <sub>1.4</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·0.4 LiCl	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	1904	2057	2.06	1.2	8.9	[68]
Li <sup>+</sup> @Zn <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> (diPyNI)	Li <sup>+</sup> -Intercalation	756		1.63	1	6.1	[69]
Mg <sub>3</sub> (ndc) <sub>3</sub>	Mg <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (6)	10 <sup>[d]</sup>		0.46	1.2	9.5	[70]
			520	0.78	1		[71]
Al <sub>12</sub> O(OH) <sub>18</sub> [Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ](btc) <sub>6</sub>	Al <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)			1.91 <sup>[e]</sup>	3		[72]
Cr <sub>3</sub> OF(btc) <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)		2700	3.3	25	6.3	[73]
Cr <sub>3</sub> OF(bdc) <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)		5900	4.5	30		[73]
			5500	6.1	60	10.0	[74]
Cr <sub>3</sub> OF(ntc) <sub>1.5</sub>	Cr <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)		42	1.0	35	6.0	[75]
Mn <sub>3</sub> (bdt) <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> (N <sub>4</sub> CR) <sub>6</sub> (5)	290		0.97	1.2	8.4	[76]
Mn <sub>2</sub> (bdt)Cl <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> (μ-Cl)(μ-N <sub>4</sub> CR) (15)	530		0.82	1.2	8.8	[76]
Mn(ndc)	Mn(μ-O <sub>2</sub> CR)-Ketten (11)	191		0.57	1		[77]
Mn <sub>3</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (tpt-3tz) <sub>8</sub> (dmf) <sub>12</sub> ] <sup>[f]</sup>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	1580	1700	3.7 (4.5 <sup>[g]</sup> )	80	7.6	[78]
Fe <sub>3</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·FeCl <sub>2</sub>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	2033	2201	2.21	1.2	10.2	[68]
Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (btb) <sub>8/3</sub>	Fe <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>8</sub> (9)	1121	1835	2.1	1		[79]
Fe <sub>3</sub> O(F <sub>4</sub> bdc) <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)		635	0.9	1		[80]
H <sub>2</sub> [Co <sub>4</sub> O(tatb) <sub>8/3</sub> ]	Co <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>8</sub> (8)		1355	1.53	1	10.1	[81]
Co <sub>3</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·1.7CoCl <sub>2</sub>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	2096	2268	2.12	1.2	10.5	[68]
Ni <sub>2.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	2110	2282	2.29	1.2	9.1	[68]
Ni <sub>2</sub> (dhtp)	Ni(μ-O <sub>2</sub> CR, O)-Ketten (10)		1083	1.8	70		[82]
H <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> O(tatb) <sub>2</sub> ]	Ni <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)		225	0.63 <sup>[e]</sup>	1		[83]
Cu <sub>2</sub> (bptc)	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1)		1830	2.47	1		[84]
		1670		2.59/4.20	1/20		[85]
Cu <sub>2</sub> (tptc)	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1)	2247		2.52/6.06	1/20		[85]
Cu <sub>2</sub> (qptc)	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1)	2932		2.24/6.07	1/20		[85]
Cu(bdt)·0.25DMF	Cu(μ-N <sub>4</sub> CR) <sub>2</sub> -Ketten (14)	200 <sup>[d]</sup>		0.66	1.2		[76]
Cu <sub>3</sub> (tatb) <sub>4</sub> (nicht cateniert)	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1)		2700	1.62	1		[86]
Cu <sub>3</sub> (tatb) <sub>4</sub> (cateniert)	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1)		3800	1.9	1		[87]
Cu <sub>3</sub> (BPTriC)	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1) und Cu <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4) (kein μ <sub>3</sub> -O)	2300	3100	5.7	45	7.3	[88]
Cu <sub>6</sub> O(tzi) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> )	Cu <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1) und Cu <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(N <sub>4</sub> CR) <sub>3</sub> (3)	2847	3223	2.4	1	9.5	[89]
Cu <sub>3</sub> [(Cu <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (tpb-3tz) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·11CuCl <sub>2</sub>	Cu <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	1120	1200	2.8	30	8.2	[78]
Mn <sub>3</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·0.75CuPF <sub>6</sub>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	1911	2072	2.00	1.2	9.9	[68]
Cu <sub>3</sub> [(Cu <sub>2.9</sub> Mn <sub>1.1</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·2CuCl <sub>2</sub>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	1695	1778	2.02	1.2	8.5	[68]
Zn <sub>3</sub> [(Zn <sub>0.7</sub> Mn <sub>3.3</sub> Cl) <sub>3</sub> (btt) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·2ZnCl <sub>2</sub>	Mn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -Cl)(N <sub>4</sub> CR) <sub>8</sub> (7)	1927	2079	2.10	1.2	9.6	[68]
Zn <sub>3</sub> (ntb) <sub>2</sub> <sup>[h]</sup>			419	1.0	1		[90]
Zn <sub>3</sub> (bdt) <sub>3</sub>	Zn <sub>3</sub> (N <sub>4</sub> CR) <sub>6</sub> (5)	640		1.46	1.2	8.7	[76]
Zn <sub>3</sub> (OH)(p-cdc) <sub>2.5</sub>	Zn <sub>3</sub> (μ-OH)(O <sub>2</sub> CR) <sub>5</sub> (2)		152	2.1	1	7.2	[91]
Y <sub>2</sub> (pdc) <sub>3</sub>	Y(μ-O <sub>2</sub> CR)-Ketten (12)	676		0.76	1		[92]
Mo <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> (1)	1280	2010	1.75	1		[93]
[In <sub>3</sub> O(abtc) <sub>1.5</sub> ](NO <sub>3</sub> )	In <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(O <sub>2</sub> CR) <sub>6</sub> (4)		1417	2.61	1.2	6.5	[94]
Dy(btc)	Dy(μ-O <sub>2</sub> CR)-Ketten (13)	655		1.32	1		[95]
Er <sub>2</sub> (pdc) <sub>3</sub>	Er(μ-O <sub>2</sub> CR)-Ketten (12)	427		0.68	1		[92]

[a] Siehe auch Tabelle 2. [b] Abkürzungen: BTT = 1,3,5-Benzoltristetrazolat; NDC = 2,6-Naphthalindicarboxylat; diPyNI = N,N'-Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalintetracarboxyldiimid; BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat; BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat; NTC = 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxylat; BDT = 1,4-Benzolditetrazolat; TPT-3tz = 2,4,6-Tris(*p*-phenyltetrazolat)-s-triazin; BTB = 1,3,5-Benzoltribenzoat; TATB = 4,4',4''-s-Triazin-2,4,6-triyltribenzoat; DHTP = 2,5-Dihydroxyterephthalat; BPTC = 3,3',5,5'-Biphenyltetracarboxylat; TPTC = 3,3'',5,5'''-Terphenyltetracarboxylat; QPTC = 3,3''',5,5''''-Quaterphenyltetracarboxylat; BPTriC = Biphenyl-3,4',5-tricarboxylat; TZI = 5-Tetrazolylisophthalat; TPB-3tz = 1,3,5-Tris(*p*-phenyltetrazolat)benzol; NTB = 4,4',4''-Nitrilotribenzoat; *p*-CDC = 1,12-Dihydroxycarbonyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran; PDC = Pyridin-3,5-dicarboxylat; ABTC = 3,3',5,5'-Azobenzotetracarboxylat. [c] Aus der N<sub>2</sub>-Isotherme bei 77 K erhalten. [d] Aus der O<sub>2</sub>-Isotherme bei 77 K erhalten. [e] Desorption erfolgt mit Hysterese. [f] DMF-Moleküle besetzen die Mn<sup>2+</sup>-Lewis-Säure-Zentren. [g] Gesamtadsorption von H<sub>2</sub>. [h] Bei der Desolvation werden Zn<sup>2+</sup>-gebundene DMF-Moleküle durch benachbarte Carboxylatgruppen ersetzt.

verwandt mit den tetrazolatverbrückten Analoga des Clusters **4** bzw. dem quadratisch-planaren [M<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(O<sub>2</sub>CR)<sub>8</sub>]-Cluster mit Oxozentrum (**8**). Der letztgenannte Cluster tritt im sodalithähnlichen Gerüst Mn<sub>3</sub>[(Mn<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(btt)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>10</sub>]<sub>2</sub> und seinem Cu<sup>2+</sup>-Analogon auf.

Weniger häufig sind die hydroxo- und bis(μ-oxo)-verbrückten Cluster [Zn<sub>3</sub>(μ-OH)(O<sub>2</sub>CR)<sub>3</sub>] (**2**) bzw. [Fe<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>8</sub>] (**9**), die in Tabelle 3 je nur einmal anzutreffen sind. Ebenfalls einmalig ist der kürzlich in Cu<sub>6</sub>O(tzi)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>) nachgewiesene tetrazolatverbrückte Cluster mit Oxozentrum



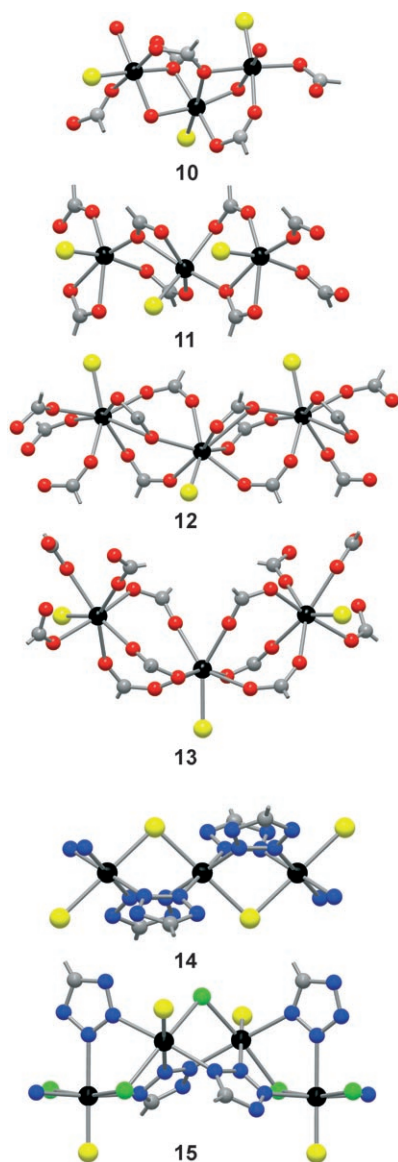
**Abbildung 4.** Röntgenkristallographisch bestimmte Strukturen einiger Cluster, die als Baueinheiten von metall-organischen Gerüsten in Tabelle 3 fungieren. Mögliche Positionen für eine H<sub>2</sub>-Bindung sind als gelbe Kugeln dargestellt. Schwarze, grüne, rote, blaue und graue Kugeln entsprechen Metall-, Cl-, O-, N- bzw. C-Atomen.

{Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(N<sub>4</sub>CR)<sub>3</sub>} (3), ein seltenes Beispiel eines aus zwei Typen ungesättigter Metallcluster aufgebauten Gerüsts. Der Cluster 3 hat, anders als die dreikernige Carboxylateinheit 4, nur drei verbrückende Tetrazolatringe, und die Koordinationsumgebung jedes Metallzentrums ist trigonal-bipyramidal mit zwei möglichen H<sub>2</sub>-Bindungsstellen.

Materialien auf Basis der Cluster in Abbildung 4 haben, ähnlich wie die Gerüste in Tabelle 2, einige der höchsten H<sub>2</sub>-Kapazitäten aller metall-organischen Gerüste. Die bei hohem Druck untersuchten isoretikulären Gerüste Cu<sub>2</sub>(bptc), Cu<sub>2</sub>(tptc) und Cu<sub>2</sub>(qptc) haben bei 20 bar und 77 K gravimetrische H<sub>2</sub>-Überschusskapazitäten (Aufnahme aufgrund des Gaskompression im verfügbaren Leervolumen) von 4.20, 6.06 bzw. 6.07 Gew.-%.<sup>[85]</sup> Die entsprechenden Werte für Cr<sub>3</sub>OF(bdc)<sub>3</sub> und Cu<sub>3</sub>(BPTric) bei 77 K und 60 bzw. 45 bar betragen 6.1 bzw. 5.7 Gew.-%. Die maximalen Adsorptionsenthalpien dieser Verbindungen einschließlich vermuteter Beiträge von ungesättigten Cr<sup>3+</sup>- bzw. Cu<sup>2+</sup>-Ionen sind 10.0 und 7.3 kJ mol<sup>-1</sup> und gehören zu den höchsten für mikroporöse Materialien gemessenen Werten. Bei H<sub>2</sub>[Co<sub>4</sub>O(tatb)<sub>8/3</sub>] und Cu<sub>6</sub>O(tzi)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>) wurde ebenfalls eine starke H<sub>2</sub>-Adsorption beobachtet. Die Adsorptionsenthalpien bei Nullbedeckung, 10.1 bzw. 9.5 kJ mol<sup>-1</sup>, wurden mit der Bindung von H<sub>2</sub> an ungesättigte Co<sup>2+</sup>- bzw. Cu<sup>2+</sup>-Zentren erklärt. Zwar gibt es für diese Verbindungen keine Hochdruckdaten, aber relativ hohe Kapazitäten, 1.53 und 2.4 Gew.-% bei 1 bar und 77 K, sind für die Cobalt- bzw. Kupfergerüste bekannt. Bemerkenswerte Kapazitäten bei niedrigem Druck haben auch [In<sub>3</sub>O(abtc)<sub>1.5</sub>](NO<sub>3</sub>) und Fe<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(btb)<sub>8/3</sub>, die bei ca. 1 bar und 77 K 2.61 bzw. 2.1 Gew.-% H<sub>2</sub> adsorbieren.

Die Ketten in Abbildung 5 sind die anorganischen Baueinheiten der restlichen in Tabelle 3 aufgeführten Materialien. Diese Motive kommen weit weniger oft vor als die bereits diskutierten kleinen mehrkernigen Cluster. Außer der Kette 12 mit Carboxylatbrücken, die sowohl in Y<sub>2</sub>(pdc)<sub>3</sub> als auch in Er<sub>2</sub>(pdc)<sub>3</sub> auftritt, sind alle diese Ketten Einzelbeispiele in Tabelle 3. Im Unterschied zu den Materialien auf Clusterbasis, die gewöhnlich dreidimensionale Kanäle bilden und eine große Oberfläche sowie ein großes Mikroporenvolumen haben, sind die Kanäle kettenbasierter metall-organischer Gerüste typischerweise eindimensional, woraus sich eine kleinere Oberfläche und ein geringeres Mikroporenvolumen ergeben. Bei 30 bar und 77 K liegt die H<sub>2</sub>-Kapazität von Zn<sub>2</sub>(dhtp) trotz der relativ großen Adsorptionsenthalpie von 8.8 kJ mol<sup>-1</sup> nur bei 2.8 Gew.-%, was noch immer der beste bekannte Wert eines kettenbasierten mikroporösen Gerüsts mit koordinativ ungesättigten Metallzentren ist.

Die thermogravimetrische Analyse und Daten aus der Pulverröntgenbeugung zeigen zwar, dass in den Gerüsten von Tabelle 3 leere Koordinationsstellen verfügbar werden können, aber der direkte Beweis für die Bindung von H<sub>2</sub> an diese Stellen steht noch aus. In den meisten Fällen liegt das am Verlust der Fernordnung und Kristallinität bei der hohen, für die Entfernung der ans Metallzentrum gebundenen Lösungsmittelmoleküle notwendigen Temperatur. Wegen der geringen thermischen Stabilität der meisten Gerüste sind die gebräuchlichsten Neutronendiffraktionsexperimente zum direkten strukturellen Nachweis der Metall-H<sub>2</sub>-Bindung also nicht möglich. Zum Beispiel wurden die für Mn<sub>2</sub>(bdt)Cl<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(bdt)<sub>3</sub> und Mn<sub>3</sub>(bdt)<sub>3</sub> ermittelten Adsorptionsenthalpien von 8.8, 8.7 bzw. 8.4 kJ mol<sup>-1</sup> mit der Bindung von H<sub>2</sub> an Mn<sup>2+</sup>- und Zn<sup>2+</sup>-Zentren erklärt, doch scheiterte eine weitergehende Untersuchung der vermuteten Metall-H<sub>2</sub>-Bin-



**Abbildung 5.** Röntgenkristallographisch bestimmte Teilstrukturen einiger Ketten metall-organischer Gerüste, bei denen die Entfernung von Lösungsmittelmolekülen koordinativ ungesättigte Metallzentren ergeben kann. Die Bindungsstellen des Lösungsmittels und mögliche H<sub>2</sub>-Bindungsstellen sind als gelbe Kugeln dargestellt. Schwarze, grüne, rote, blaue und graue Kugeln entsprechen Metall-, Cl-, O-, N- bzw. C-Atomen.

dingungswchselwirkungen an der schlechten Kristallinität dieser Gerüste.

In anderen Fällen, z. B. bei Mg<sub>3</sub>(ndc)<sub>3</sub> und Mn(ndc), wird die Desolvation von einer Umordnung zu anderen kristallinen Phasen begleitet. Die Pulverbeugungsmuster der desolvatisierten Phasen unterscheiden sich von denen der ursprünglich synthetisierten Materialien, und die Identifizierung der umgeordneten Strukturen ist oft schwierig, wenn die Einkristalle der betreffenden Verbindungen bei der Desolvation nicht erhalten bleiben. Für die weitergehende Untersuchung der Metall-H<sub>2</sub>-Bindung in bekannten Materialien müssen daher mildere Desolvationsmethoden entwickelt werden. Darüber hinaus sollte die Synthese thermisch wi-

derstandsfähigerer Materialien neue Möglichkeiten für die Untersuchung von Metall-H<sub>2</sub>-Wechselwirkungen eröffnen und letztlich zur Formulierung von Designprinzipien für verbesserte Wasserstoffspeichermaterialien führen.

Da Gerüste mit Cyanobrücken eine ausgezeichnete Kristallinität aufweisen, eignen sie sich für Neutronendiffraktionsexperimente.<sup>[97]</sup> Wie bei den metall-organischen Gerüsten werden bei diesen Materialien koordinativ ungesättigte Metallzentren durch vorsichtiges Entfernen metallgebundener Wassermoleküle erzeugt. Zum Beispiel belegten Tieftemperatur-Neutronbeugungsuntersuchungen am Preußisch-Blau-Analogon Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> Cu<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Wechselwirkungen bei einer erhöhten Beladung mit D<sub>2</sub>.<sup>[64]</sup> Überraschend war, dass das verwandte Preußisch-Blau-Analogon Mn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> selbst bei höheren D<sub>2</sub>-Beladungen keine Mn<sup>2+</sup>-D<sub>2</sub>-Wechselwirkungen einging,<sup>[98]</sup> was den bereits diskutierten Beobachtungen an isostrukturellen Verbindungen des Sodalith-Typs zuwider läuft, wonach H<sub>2</sub> stärker an Mn<sup>2+</sup>- als an Cu<sup>2+</sup>-Zentren gebunden wird.<sup>[55,65]</sup> Dieser Befund ist aber im Einklang mit zuvor für eine Reihe von Preußisch-Blau-Analoga M<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> ermittelten Adsorptionsdaten, wobei die maximalen H<sub>2</sub>-Adsorptionseenthalpien für M = Mn<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> 5.9 bzw. 7.4 kJ mol<sup>-1</sup> betrugen.<sup>[97a]</sup> Messungen der Wasserstoffspeicherung in Metall-Cyanid-Gerüsten der allgemeinen Formel A<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (A = Alkalimetall) ermöglichten den Vergleich der H<sub>2</sub>-Bindungsstärken von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Li(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup>.<sup>[97c]</sup> Die Reihenfolge dieser Materialien bezüglich ihrer Adsorptionseenthalpie bei Nullbedeckung ist K<sup>+</sup> > H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> ≈ Li(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> bei Werten zwischen 9.0 (K<sup>+</sup>) und 7.7 kJ mol<sup>-1</sup> (Na<sup>+</sup>).

## 5.2. Einbettung koordinativ ungesättigter Metallzentren in die organischen Brückenliganden

Eine zweite Methode für den Einbau ungesättigter Metallzentren in metall-organische Gerüste ist die Einbettung von Metallfragmenten in die organischen Brückenliganden. Als Brückenliganden verwendet man dafür z. B. 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat (H<sub>2</sub>BipyDC) und ähnliche chelatisierende Dicarboxylate oder Ditetrazolate. Anders als bei der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Methode gehören die so erzeugten Metallzentren nicht zur Metallbaueinheit des betreffenden Gerüsts. Der Einbau kann vor oder nach der Synthese des Gerüsts erfolgen. Besonders interessant ist, dass die mit dieser Methode erzeugten Metallzentren auch einer chemischen Modifizierung besser zugänglich sind. Damit lassen sich mehrfache Metall-H<sub>2</sub>-Bindungsstellen erzeugen, z. B. durch das Entfernen aller vier Carbonylliganden im hypothetischen Brückenliganden [(BipyDC)M(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (**16**; Abbildung 6). Man hat mit diesem Liganden zwar noch keine ungesättigten Metallzentren hergestellt, aber es gibt Berichte über poröse metall-organische Gerüste, die sowohl metallfreie als auch metallgebundene BipyDC<sup>2-</sup>-Einheiten enthalten.<sup>[99]</sup>

Weiterhin wurden chelatisierte Metallzentren in porösen Gerüsten mithilfe von Porphyrin<sup>[100]</sup> und N,N'-Bis(salicyliden)ethylendiamin(Salen)-Liganden,<sup>[101]</sup> z. B. mit dem Salen-Mn<sup>3+</sup>-Komplex **17**, eingebettet. Innerhalb eines säulenförmigen Gerüsts auf Zn<sup>2+</sup>-Basis fungiert dieser Metallkomplex



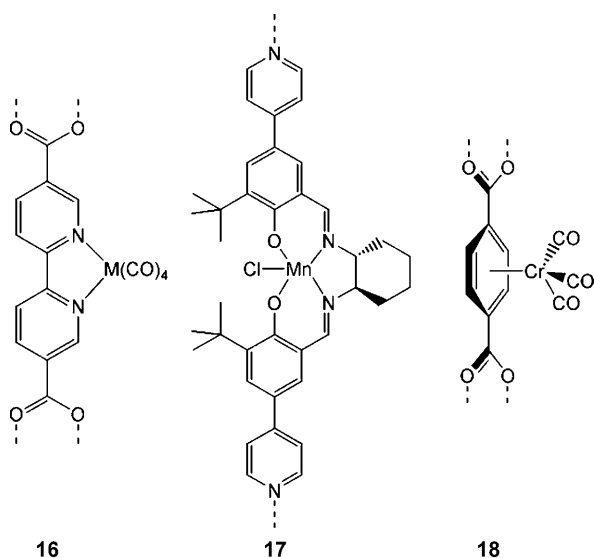


Abbildung 6. Molekülstrukturen von Brückenliganden mit Metallfragmenten, an die  $H_2$  binden kann.

als Brückenligand.<sup>[101b]</sup> Zwar liegen keine Daten über die  $H_2$ -Aufnahme des Materials vor, das  $Mn^{3+}$ -Ion kann aber als Lewis-Säure-Katalysator wirken – dies lässt auf freie Koordinationsstellen schließen, die zu einer starken  $H_2$ -Adsorption befähigen. Diese und weitere Befunde, die Suslick et al.<sup>[100]</sup> mit Gerüsten auf Porphyrinbasis erhalten haben, lassen darauf schließen, dass eine Strategie auf der Grundlage von Metallchelaten zu neuartigen Materialien mit interessanten  $H_2$ -Speichereigenschaften führen könnte.

Eine wichtige Arbeit auf diesem Gebiet war die Einbettung der Halbsandwichenheiten  $\{(bdc)Cr(CO)_3\}$  (**18**) in  $Zn_4O(bdc)_3$ .<sup>[102]</sup> Durch thermogravimetrische Analyse wurde eine Entfernung aller drei CO-Moleküle aus den  $\{Cr(CO)_3\}$ -Einheiten von  $Zn_4O[(bdc)Cr(CO)_3]_3$  nachgewiesen, und die Unversehrtheit des Gerüsts wurde durch Pulverröntgenbeugung bestätigt. Allerdings weist eine Farbänderung von Farblos nach Grau auf die mögliche Aggregation der Cr-Atome bei erhöhter Temperatur hin, und die Adsorptionskapazität dieses Materials erreicht nur 0.2 Moleküle  $H_2$  pro Formeleinheit. Aus diesem Grund decarbonylierte man  $Zn_4O[(bdc)Cr(CO)_3]_3$  mit milderer Photolysemethoden, und infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass unter UV-Licht in  $H_2$ -Atmosphäre und  $N_2$ -Atmosphäre  $Zn_4O[(bdc)Cr(CO)_2(H_2)]_3$  bzw.  $Zn_4O[(bdc)Cr(CO)_2(N_2)]_3$  entstehen. Die geringe Effizienz der Photolyse in Feststoffproben verhindert leider eine weitere Decarbonylierung dieser Produkte. Somit müssen neue, effizientere Methoden zur Entfernung von Carbonylliganden entwickelt werden, sofern man alle drei Bindungsstellen am Metallzentrum dieser Halbsandwichenheiten nutzen möchte. Die  $H_2$ -Bindungsenergie für die hydrierte Spezies ist in dem von  $[(C_6H_6)Cr(CO)_2(H_2)]^{[26]}$  und  $[(C_6H_5Me)Cr(CO)_2(H_2)]^{[27]}$  bekannten Bereich von 60–70 kJ mol<sup>-1</sup> zu erwarten. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass eine solche Funktionalisierung organischer Brückenliganden zu Materialien mit einer sehr hohen  $H_2$ -Affinität führen kann.

### 5.3. Imprägnierung metall-organischer Gerüste mit Metallionen

Eine aktuelle Entwicklung auf dem Gebiet der  $H_2$ -Speicherung in metall-organischen Gerüsten ist die Anwendung von Techniken des Ionenaustauschs<sup>[68b]</sup> und der Imprägnierung mit Metallen, wodurch eine stärkere  $H_2$ -Bindung erreicht werden soll. So führten Versuche des Austauschs der  $Mn^{2+}$ -Kationen, die die Ladung des Anionengerüsts in  $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(btt)_8(CH_3OH)_{10}]_2$  ausgleichen, fast unweigerlich zum Einbau zusätzlicher Äquivalente an Metallchloriden und zur Entstehung von Materialien des Typs  $M_3[(Mn_4Cl)_3(btt)_8(CH_3OH)_{10}]_2 \cdot xMCl_2$  ( $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; x = 0-2$ ).<sup>[68a]</sup> Tabelle 3 zeigt, dass die  $H_2$ -Adsorptionsenthalpien bei Nullbedeckung dieser neuen Materialien in eine große Bandbreite fallen, die von 8.5 kJ mol<sup>-1</sup> für das  $Cu^{2+}$ -Austauschgerüst bis 10.5 kJ mol<sup>-1</sup> für die  $Co^{2+}$ -Austauschphase reicht. Der zweite Wert ist der höchste bisher für ein mikroporöses metall-organisches Gerüst gemessene.

Eine andere Methode nutzten Hupp und Mulfort, die  $Zn_2(ndc)_2(diPyNI)$ , ein metall-organisches Gerüst mit Säulenstruktur, mit einer Suspension von Li-Metall in DMF reduzierten.<sup>[69]</sup> Durch dieses Verfahren wurde das frisch synthetisierte Material mit etwa 5 Mol-%  $Li^+$ -Kationen dotiert, was zu einer bemerkenswerten Zunahme der  $H_2$ -Adsorptionskapazität von 0.93 auf 1.63 Gew.-% bei 77 K und 1 atm führte. Die berechnete isostere Adsorptionsenthalpie ergab einen Anstieg gegenüber dem ursprünglichen Material über den gesamten Bereich der  $H_2$ -Beladung. Die  $H_2$ -Bindungsenergie bei Nullbedeckung beträgt im  $Li^+$ -dotierten Material nur 6.1 kJ mol<sup>-1</sup>, was aber gut mit vorangegangenen Messungen an Zeolithen mit ausgetauschten  $Li^+$ -Ionen übereinstimmt.<sup>[11-13]</sup> Beispiele, mit denen die Strategie der Imprägnierung mit Metallen demonstriert wird, haben Seltenheitswert. Die zwei bisher bekannten Fälle sind aber ermutigend und deuten darauf hin, dass ähnliche Modifizierungen bei anderen Materialien gelingen und mikroporöse Gerüste mit verbesserter Wasserstoffaffinität hergestellt werden können.

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Mikroporöse metall-organische Gerüste sind vielversprechende Materialien für die Speicherung von Wasserstoff; als systematische Methode zur weiteren Erhöhung ihrer  $H_2$ -Bindungsaffinität bietet sich der Einbau isolierter ungesättigter Metallionen an. Die Annahme, dass viele bekannte Gerüste Metall- $H_2$ -Wechselwirkungen eingehen können, wurde erst in sehr wenigen Experimenten überprüft. Weitere Fortschritte versprechen die Entwicklung milderer Desolvationsmethoden für die Metalle in den Poren sowie die Synthese widerstandsfähigerer Gerüste, deren Kristallinität bei der thermischen Entfernung metallgebundener Lösungsmittelmoleküle erhalten bleibt. Desolvationstechniken für thermisch empfindliche Gerüste könnten auf Mikrowellen- oder photolytischen Methoden aufbauen. Materialien mit einer größeren thermischen Stabilität sollten sich aus neuen Liganden mit Metall bindenden Gruppen erhalten lassen, die zu einer stärkeren Bindung zwischen dem Metallzentrum und

dem Liganden führen. Eine andere mögliche Synthesestrategie hin zu metall-organischen Gerüsten mit größerer H<sub>2</sub>-Affinität ist das Einführen einer höheren Konzentration an geladenen Zentren in die Poren. Erreichbar wäre dies entweder durch den Einsatz von multianionischen Brückenliganden, wodurch sich die Zahl der Metallatome je Formeleinheit erhöhen sollte, oder durch den Einbau negativer Ladungen, die auch elektrostatisch mit dem H<sub>2</sub>-Quadrupol wechselwirken können.

Die innerhalb eines relativ kurzen Zeitraumes erzielten Fortschritte sind sehr ermutigend; einige Strategien zur Erzeugung ungesättigter Metallzentren sind sogar erst seit dem vergangenen Jahr bekannt. Einige Publikationen berichten von metall-organischen Gerüsten, die bei einer Arbeitstemperatur von 77 K die meisten der von der DoE für das Jahr 2010 formulierten Ziele erreichen können. Man darf daher zuversichtlich sein, dass eine Erhöhung der H<sub>2</sub>-Bindungsenergie sowie die Entwicklung eines nahe den Umgebungsbedingungen funktionierenden Wasserstoffspeichersystems gelingen werden.<sup>[104]</sup>

## Addendum

In zwei aktuellen Beiträgen wurden starke Wechselwirkungen zwischen H<sub>2</sub> und zugänglichen Metallstellen innerhalb metall-organischer Gerüste demonstriert. Eine isostere Adsorptionswärme von 12.3 kJ mol<sup>-1</sup> wurde für Zn<sub>3</sub>-(bdc)<sub>3</sub>[Cu(Pyen)] (PyenH<sub>2</sub> = 5-Methyl-4-oxo-1,4-dihydropyridin-3-carbaldehyd)<sup>[104]</sup> und eine anfängliche Adsorptionsenthalpie von 13.5 kJ mol<sup>-1</sup> für Ni<sub>2</sub>(dhtp) mithilfe von Infrarotspektroskopie bei variabler Temperatur ermittelt.<sup>[105]</sup>

Wir danken dem US-Energieministerium und der General Motors Corporation für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 11. März 2008

Addendum am 26. Juli 2008

Online veröffentlicht am 8. August 2008

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] a) A. Züttel, *Naturwissenschaften* **2004**, *91*, 157; b) A. M. Seayad, D. M. Antonelli, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 765; c) B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121; d) S.-i. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4111; e) M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2643, zit. Lit.
- [2] a) J. A. R. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. O. Ania, J. B. Parra, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2397; b) X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schroder, N. R. Champness, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 438; c) D. J. Collins, H. C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154, zit. Lit.
- [3] a) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, *306*, 1012; b) C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454.
- [4] Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005–2015, Webadresse (Februar 2008): <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenand-fuelcells/mypp/>.
- [5] S. K. Bhatia, A. L. Myers, *Langmuir* **2006**, *22*, 1688.
- [6] *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [7] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.
- [8] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, D. Wroblewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1339; b) G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000.
- [9] a) G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes—Structure, Theory, and Reactivity*, Kluwer-Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**; b) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.
- [10] A. Zecchina, S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem.* **2005**, *127*, 6361.
- [11] C. H. Wu, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 783.
- [12] C. Otero Areán, O. V. Manoilova, B. Bunelli, M. Rodríguez Delgado, G. Turnes Palomino, E. Garrone, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 631.
- [13] C. Otero Areán, D. Nachtigallova, P. Nachtigall, E. Garrone, M. Rodríguez Delgado, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1421.
- [14] J. E. Bushnell, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2044.
- [15] C. Otero Areán, M. Rodríguez Delgado, G. Turnes Palomino, M. Tomás Rubio, N. M. Tsyganenko, A. A. Tsyganenko, E. Garrone, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 247.
- [16] G. Ricchiardi, J. G. Vitillo, D. Cocina, E. N. Gribov, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2753.
- [17] E. N. Gribov, S. Bertarione, D. Scarano, C. Lamberti, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16174.
- [18] G. Turnes Palomino, M. R. Llop Carayol, C. Otero Areán, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2884.
- [19] J. E. Bushnell, P. R. Kemper, P. Maitre, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9710.
- [20] J. E. Bushnell, P. Maitre, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 10153.
- [21] J. E. Bushnell, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11628.
- [22] M. W. George, M. T. Haward, R. A. Hamley, C. Hughes, F. P. A. Johnson, V. K. Popov, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2286.
- [23] P. R. Kemper, P. Weis, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, *160*, 17.
- [24] J. R. Wells, P. G. House, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8343.
- [25] E. F. Walsh, V. K. Popov, M. W. George, M. Poliakoff, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12016.
- [26] E. F. Walsh, M. W. George, S. Goff, S. M. Nikiforov, V. K. Popov, X.-Z. Sun, M. Poliakoff, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19425.
- [27] S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4804.
- [28] J. M. Millar, R. V. Kastrup, M. T. Melchior, I. T. Horvath, C. D. Hoff, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9643.
- [29] P. Weis, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2809.
- [30] J. E. Bushnell, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15602.
- [31] P. R. Kemper, J. E. Bushnell, G. von Helden, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 52.
- [32] C. J. Carpenter, P. A. M. van Koppen, P. R. Kemper, J. E. Bushnell, P. Weis, J. K. Perry, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *230*, 161.
- [33] P. R. Kemper, P. Weis, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 503.
- [34] P. R. Kemper, P. Weis, M. T. Bowers, P. Maitre, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13494.
- [35] M. J. Manard, J. E. Bushnell, S. L. Bernstein, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10027.

- [36] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2676.
- [37] J. E. Bushnell, P. R. Kemper, P. van Koppen, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2216.
- [38] A. A. Gonzalez, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4295.
- [39] D. M. Gusev, A. B. Vymenits, V. I. Bakhmutov, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1.
- [40] V. I. Bakhmutov, J. Bertran, M. A. Esteruelas, A. Lledos, F. Maseras, J. Modrego, L. A. Oro, E. Sola, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 815.
- [41] V. I. Bakhmutov, E. V. Vorontsov, A. B. Vymenits, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 214.
- [42] B. E. Hauger, D. Gusev, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 208.
- [43] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032.
- [44] Y.-I. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 652.
- [45] A. A. Gonzalez, K. Zhang, S. P. Nolan, R. L. de La Vega, S. L. Mukerjee, C. D. Hoff, G. J. Kubas, *Organometallics* **1988**, *7*, 2429.
- [46] A. A. Gonzalez, K. Zhang, S. L. Mukerjee, C. D. Hoff, G. R. K. Khalsa, G. J. Kubas, *ACS Symp. Ser.* **1990**, *428*, 133.
- [47] K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *9*, 1.
- [48] a) A. Dedieu, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543; b) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717; c) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353; d) M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.
- [49] R. C. Lochan, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1357.
- [50] a) O. Sun, Q. Wang, P. Jena, Y. Kawazoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14582; b) Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9741; c) K. R. S. Chandrakumar, S. K. Ghosh, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 13.
- [51] A. Blomqvist, C. Moysés Araújo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20173.
- [52] a) Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 655; b) Y. Y. Sun, Y. H. Kim, S. B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12606; c) J. L. Belof, A. C. Stern, M. Eddaoudi, B. Space, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15202.
- [53] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1337.
- [54] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15578.
- [55] M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876.
- [56] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304.
- [57] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jung, J.-S. Chang, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16846.
- [58] N. Guillou, Q. Gao, P. M. Forster, J.-S. Chang, M. Noguès, S.-E. Park, G. Férey, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2831.
- [59] P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309.
- [60] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494.
- [61] J.-Y. Lee, J. Li, J. Jagiello, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2527.
- [62] B. Xiao, P. S. Wheatley, X. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203.
- [63] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520.
- [64] M. R. Hartman, V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3221.
- [65] M. Dincă, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1419.
- [66] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197.
- [67] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.
- [68] a) M. Dincă, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11172; b) Y. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* **2006**, 1488.
- [69] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9604.
- [70] M. Dincă, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9376.
- [71] I. Senkovska, S. Kaskel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4654.
- [72] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223.
- [73] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227.
- [74] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [75] S. Surblé, F. Millange, C. Serre, T. Düren, M. Latroche, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14889.
- [76] M. Dincă, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904.
- [77] H. R. Moon, N. Kobayashi, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8672.
- [78] M. Dincă, A. Dailly, C. Tsay, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11.
- [79] S. B. Choi, M. J. Seo, M. Cho, Y. Kim, M. K. Jin, D.-Y. Jung, J.-S. Choi, W.-S. Ahn, J. L. C. Rowsell, J. Kim, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2290.
- [80] J. H. Yoon, S. B. Choi, Y. J. Oh, M. J. Seo, Y. H. Joon, T.-B. Lee, D. Kim, S. H. Choi, J. Kim, *Catal. Today* **2007**, *120*, 324.
- [81] S. Ma, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11734.
- [82] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **2006**, 959.
- [83] S. Ma, X.-S. Wang, E. S. Manis, C. D. Collier, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3432.
- [84] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745.
- [85] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, R. Hubbert, M. Schröder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358.
- [86] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858.
- [87] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, J. D. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896.
- [88] A. G. Wong-Foy, O. Lebel, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15740.
- [89] F. Nouar, J. F. Eubank, T. Bousquet, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1833.
- [90] Y. E. Cheon, E. Y. Lee, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4208.
- [91] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, M. F. Hawthorne, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12680.
- [92] J. Jia, X. Lin, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubbert, L. Shao, G. Walker, C. Wilson, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8838.
- [93] M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2245.
- [94] Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3278.



- [95] X. Guo, G. Zhu, Z. Li, F. Sun, Z. Yang, S. Qiu, *Chem. Commun.* **2006**, 3172.
- [96] R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press Inc. London, **1983**.
- [97] a) S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506; b) K. W. Chapman, P. D. Southon, C. L. Weeks, C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2005**, 3322; c) J. T. Culp, C. Matranga, M. Smith, E. W. Bittner, B. Bockrath, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8325; d) S. Natesakhawat, J. T. Culp, C. Matranga, B. Bockrath, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1055; e) S. S. Kaye, J. R. Long, *Chem. Commun.* **2007**, 4486.
- [98] K. W. Chapman, P. J. Chupas, E. R. Maxey, J. W. Richardson, *Chem. Commun.* **2006**, 4013.
- [99] a) E. Y. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2798; b) G.-L. Law, K.-L. Wong, Y.-Y. Yang, Q.-Y. Yi, G. Jia, W.-T. Wong, P. A. Tanner, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9754; c) K. C. Szeto, K. O. Kongshaug, S. Jakobsen, M. Tilset, K. P. Lillerud, *Dalton Trans.* **2008**, 2054.
- [100] a) M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 118; b) D. W. Smithenry, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7719; c) K. S. Suslick, P. Bhayappa, J.-H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, B. W. Smithenry, S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 283.
- [101] a) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684; b) S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563.
- [102] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 806.
- [103] Y. Liu, H. Kabbour, C. M. Brown, D. A. Neumann, C. C. Ahn, *Langmuir* **2008**, *24*, 4772.
- [104] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 641.
- [105] J. G. Vitillo, L. Regli, S. Chavan, G. Ricchiardi, G. Spoto, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8386.