

# Funktionalisierter Koordinationsraum in metall-organischen Gerüsten

Roland A. Fischer\* und Christof Wöll\*

Fluorierte Liganden · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Poröse Materialien · Wirt-Gast-Systeme

Zu den Grundlagen moderner Architektur zählt der von dem deutschen Architekten Ludwig Mies van der Rohe (1886–1969) entwickelte minimalistische Ansatz zur Steuerung und Funktionalisierung des Raums. In seinem „Haut- und Knochen“-Konzept erfuhr der Raum seine Strukturierung mithilfe eines Rahmenwerks aus Industriestahl (Knochen) und Flachglas (Haut). Sein Slogan „weniger ist mehr“ könnte ebenso das Motto für eine aufregende Klasse von Verbindungen sein: Wie bei den berühmten Bauwerken von Mies van der Rohe werden bei metall-organischen Gerüsten (metal organic frameworks, MOFs) auf der Grundlage jüngst entwickelter Konstruktionsprinzipien sehr offene Strukturen erzeugt. Dabei werden Donor-Akzeptor-Metall-Ligand-Bindungen zur Definition eines charakteristisch strukturierten Koordinationsraums genutzt. Während in der traditionellen Koordinationschemie typischerweise die Struktur und Reaktivität eines gegebenen Metallzentrums betont werden, stehen in diesem neuen Kontext die maßgeschneiderte Konstruktion der Größe und Gestalt sowie der Anordnung des Raumes zwischen den Liganden im Zentrum.

Die Oberflächen der Lücken und Kavitäten, Gräben und Kanäle in diesen ausgedehnten, oft recht komplizierten periodischen Gerüsten definieren die Eigenschaften dieser Materialien. Poröse (kristalline) Koordinationspolymere (PCPs), auch als metallorganische offene Gerüste (MOFs) bezeichnet, stehen für eine Klasse hybrider organisch-anorganischer Festkörpermaterialien, die bezüglich der molekularen Kontrolle ihrer Eigenschaften praktisch unbegrenzte Möglichkeiten bieten.<sup>[1]</sup> Diese Verbindungen weisen ein infinites Gerüst mit Rückgratketten aus Metallionen als Konnektoren und organischen Liganden als Brücken auf.

Anders als in Zeolithen gibt es in MOFs keine inneren Atome; jede Komponente befindet sich in exponierter Posi-

tion und ist Bestandteil der inneren Oberfläche. Die Eigenschaften der zwischen den Gerüstkomponenten verbliebenen und von ihnen begrenzten Oberfläche lassen sich durch das Einbringen funktioneller Gruppen in den Liganden präzise steuern. Ursprünglich wurden MOFs wegen ihrer erstaunlichen Fähigkeit der Gasspeicherung eingeführt, in letzter Zeit haben sich jedoch weitere Anwendungsmöglichkeiten, z.B. zur Stofftrennung und -reinigung sowie in der Optoelektronik, herauskristallisiert.

Yaghi, O’Keeffe et al. prägten im Zusammenhang mit MOFs, als Verweis auf die Möglichkeit der gezielten Konstruktion solcher Gerüste mit einem modularen Ansatz, den Terminus der „retikulären Synthese“.<sup>[2]</sup> Voraussetzung für eine solche gezielte Synthese unter Verwendung anorganischer und organischer Molekülbausteine ist die Aufrechterhaltung der Strukturintegrität der einzelnen Komponenten während des gesamten Prozesses des Aufbaus und der Kristallisation des Gerüsts unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Dies ist jedoch für viele MOF-Typen nicht erwiesen. Die von der Gruppe um Ferey entwickelten MOFs mit der Bezeichnung Matériaux de l’Institut Lavoisier (MILs) scheinen dieses Kriterium bei dem auf Chromterephthalat basierenden MIL-101 bis zu einem gewissen Maße zu erfüllen. Diese Gerüstverbindung zeichnet sich durch die bisher größten erreichten Porenvolumina aus.<sup>[3]</sup> Hohe Konfigurierbarkeit und Gestaltbarkeit sind Schlüsselaspekte der chemischen Eigenschaften des Koordinationsraums der MOFs. Ein weiteres wichtiges, aus dem organisch-anorganischen Hybridcharakter der MOFs folgendes Merkmal sind die dynamischen Struktureigenschaften, wie sie Kitagawa und Mitarbeiter nachwiesen.<sup>[4]</sup>

Das flexible Umschalten zwischen offenen und geschlossenen Zuständen bestimmter MOFs beeinflusst, in Abhängigkeit von den adsorbierten Gastmolekülen, die Poren oder allgemeiner den Koordinationsraum. Diese Eigenschaft, die durch externe Stimuli wie Druck- und Temperaturänderungen gesteuert werden kann, ermöglicht die Entwicklung fortgeschrittener funktionaler Materialien, deren Fähigkeiten weit über diejenigen von starreren Materialien wie Zeolithen hinausgehen. Eine interessante Weiterführung wäre die Erzeugung kooperativer Eigenschaften, dank derer (z.B. durch eine Funktionalisierung der organischen Liganden) die Einbettung von Gastmolekülen zu einer spezifischen Reaktion des Gerüsts führt.

[\*] R. A. Fischer

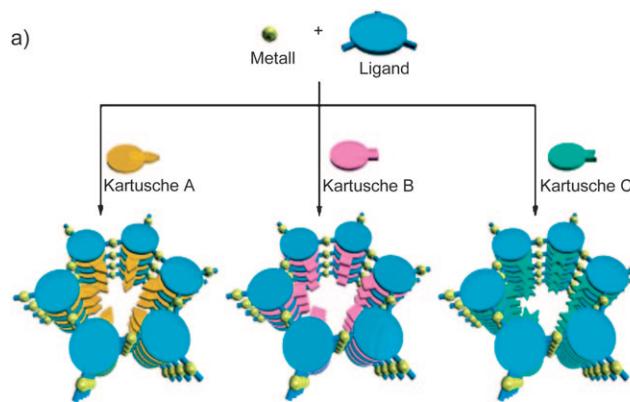
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials  
Ruhr-Universität Bochum  
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-32-14174  
E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de  
C. Wöll  
Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum  
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-32-14182  
E-Mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de

Der rasante Zuwachs der Veröffentlichungen über MOFs und verwandte Materialien in den letzten zehn Jahren ist zweifellos in der Aussicht begründet, MOFs als neuartige Materialien für die Wasserstoffspeicherung zu nutzen.<sup>[5]</sup> Aber auch andere, nicht weniger interessante Anwendungen, wie Stofftrennungen,<sup>[6]</sup> Katalyse,<sup>[7]</sup> Ionenaustausch,<sup>[8]</sup> Sensoren,<sup>[9]</sup> Optoelektronik, Photovoltaik<sup>[10]</sup> und Wirkstofftransport,<sup>[11]</sup> sind vorgeschlagen worden. Viele dieser Anwendungen machen es jedoch erforderlich, dass sich die organischen Brückenmoleküle selektiv nach Belieben und ohne Veränderung der Gesamtstruktureigenschaften des Gerüstes funktionalisieren lassen – dies ist keine leichte Aufgabe.<sup>[12,13]</sup> Die Gerüstbildung von MOFs ist hochempfindlich gegenüber den Reaktionsbedingungen, was die funktionellen Gruppen der organischen Brückenmoleküle einschließt. Insbesondere koordinierende Gruppen wie -OH, -NH<sub>2</sub> und -COOH können unter Solvothermalbedingungen offensichtlich den Gerüstaufbau und damit die Bildung von Kristallisationskeimen sowie das Kristallwachstum mit nicht vorhersagbaren Ergebnissen beeinflussen. Eine mögliche Lösung für dieses Problem ist die Funktionalisierung der Brückenmoleküle nach der Bildung des Gerüstes, was jedoch in vielen Fällen nicht machbar ist – ein Erfolg hängt hier entscheidend vom gegebenen MOF ab.<sup>[14]</sup>

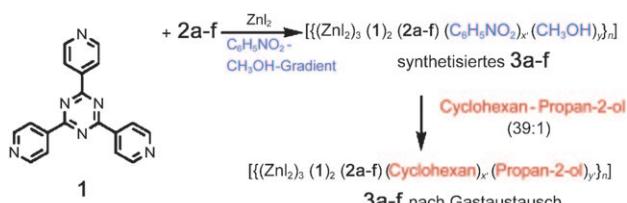
In diesem Highlight wollen wir zwei bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der funktionalisierten MOFs vorstellen. Omary und Mitarbeiter beschrieben Perfluor-MOFs mit einer ausgezeichneten volumetrischen Gasaufnahme und einer Hysteresesorption von H<sub>2</sub> – ein Hinweis darauf, dass zwar die Möglichkeit einer Lastaufnahme bei hohen Drücken besteht, eine effektive Wasserstoffspeicherung jedoch bei niedrigen Drücken erfolgt.<sup>[12]</sup> Die Gruppe um Fujita entwickelte eine modulare Synthese funktionaler MOFs mithilfe eines Zweikomponentengerüstes. Während die eine Komponente integraler Bestandteil des Gerüstes ist, liegt die andere eher lose gebunden vor und lässt sich sogar nach Aufbau der porösen, kristallinen Matrix noch austauschen.<sup>[13]</sup>

Lassen Sie uns mit dem zweiten Beitrag beginnen. 2004 entdeckten Kawano et al. ein biporöses MOF, das aus zwei sich gegenseitig durchdringenden Gerüsten auf der Grundlage aromatischer Bausteine besteht (Abbildung 1).<sup>[15]</sup> Bei diesen Bausteinen handelt es sich um 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (**1**) und Triphenylen (**2a**). Während **1** durch Koordination an ZnI<sub>2</sub> ein infinites dreidimensionales Gerüst bildet, interkaliert **2a** unter Bildung von π-π-Stapelwechselwirkungen zwischen die parallel liegenden Einheiten von **1**, was zu einem Kompositmaterial der Formel [(ZnI<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(**1**)<sub>2</sub>(**2a**)] (**3a**) führt (Schema 1). **3a** enthält zwei Arten von Kanälen (A und B): Der zylinderförmige Kanal A ist mit Wasserstoffatomen der π-Stapel von den Bausteinen **1** und **2a** ausgekleidet. Kanal B hat die Form eines trigonalen Prismas, bei dem zwei der drei Wände von den π-Flächen von **1** gebildet werden und die dritte Wand aus den Kanten von **1** und **2a** besteht.

Bemerkenswert ist, dass Triphenylen (**2a**), obgleich nicht kovalent an das Gerüst gebunden, sich nicht durch gewöhnliche aromatische Verbindungen ersetzen lässt und daher unter Gastaustauschbedingungen als Teil des Gerüstes agiert.<sup>[15]</sup> Nun beobachteten die Autoren, dass sich **2a** wäh-



**Abbildung 1.** a) Modular Synthese von dreidimensionalem, porösem  $[(\text{ZnI}_2)_3(\mathbf{1})_2(\mathbf{2n})] \ (\mathbf{3n})$  ( $n = \mathbf{a}-\mathbf{f}$ ). b) Die Bibliothek der (substituierten) Triphenylenkartuschen **2a-f**. Wiedergabe aus Lit. [13].



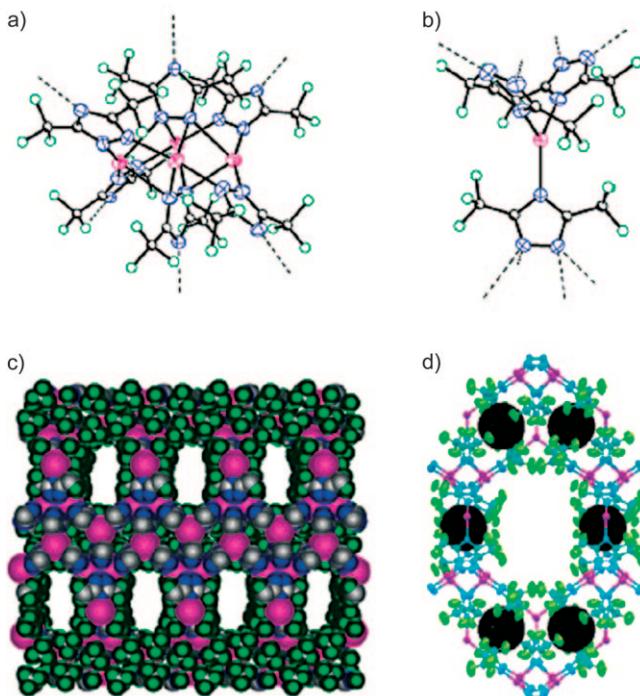
**Schema 1.** Herstellung und Gastaustausch von **3a-f**. Wiedergabe aus Lit. [13].

rend der Gerüstsynthese leicht und unter vollständiger Beibehaltung sämtlicher Struktureigenschaften des Gerüstes durch die funktionalisierten Triphenylene **2b-f** (von den Autoren als Kartuschen bezeichnet) ersetzen lässt. Die resultierenden MOFs **3b-f** unterscheiden sich nur durch die funktionellen Gruppen der Triphenyleneinheit, die von den Wänden in den offenen Raum des Gerüstes hineinragen (Schema 1). So sind z.B. die aciden OH-Gruppen in **3b** hauptsächlich auf die Pore A gerichtet (68 % Besetzung gemäß Röntgenstrukturanalyse), während die restlichen Gruppen sich in der Region zwischen den Poren A und B befinden.

Mit **2c** statt **2b** wurden die OH-Gruppen des resultierenden Gerüstes **3c** zu 100 % auf die Pore A ausgerichtet. Infolge des oben skizzierten biporösen Strukturtyps hat dies zwei auffallend verschiedene chemische Umgebungen der beiden Kanäle zur Folge: Die Poren A werden hydrophil, und die Poren B bleiben im Vergleich mit dem Ausgangsgerüst **3a** hydrophob. Diese Eigenschaft ermöglicht eine eindrucksvolle Feineinstellung der Gastaustauschreaktion. Wurde z. B. **3c** in ein Gemisch aus 2-Propanol und Cyclohexan (1:39) gegeben, dann wurden die ursprünglichen – aus der Synthese von **3c** stammenden – Gastmoleküle Nitrobenzol und Methanol vollständig ausgetauscht, wobei 2-Propanol von den Poren A mit perfekter Selektivität erkannt wurde, während Cyclo-

hexan ausschließlich von den Poren B aufgenommen wurde (Schema 1). Gemäß einer Röntgenstrukturanalyse erfolgte das Erkennen von 2-Propanol über die Bildung von Wasserstoffbrücken mit den Oberflächen-OH-Gruppen der Porenwände. Die Autoren schlagen MOFs mit entsprechend modifizierten Poren für „intelligente“ Membranmaterialien zur Alkoholtrennung in großem Maßstab vor, was sich möglicherweise als nützlich für die industrielle Biotreibstoffproduktion erweisen könnte.

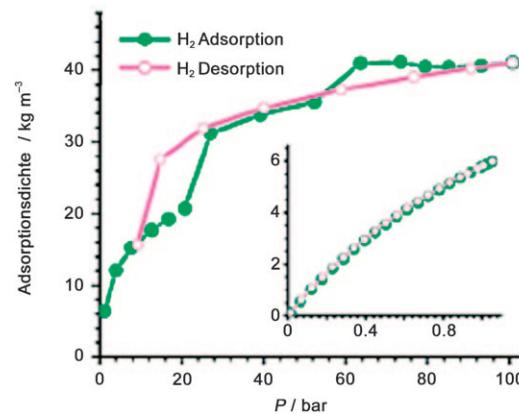
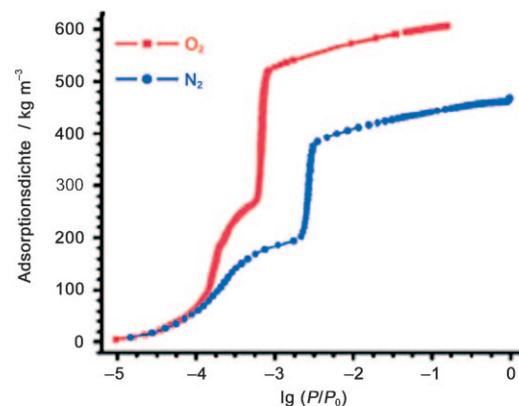
Wegweisend sind die Aussagen von Omary et al. in der Einleitung zu ihrer Mitteilung über die ersten Perfluor-MOFs (FMOFs): „Es wird erwartet, dass FMOFs mit fluorausgekleideten oder fluorbeschichteten Kanälen oder Hohlräumen eine höhere Thermostabilität, katalytische Aktivität, Gasaffinität und -selektivität sowie Stabilität gegenüber Sauerstoff und Licht aufweisen als ihren nichtfluorierten Gegenstücke.“<sup>[12]</sup> Im Anschluss an ihre Vorläuferarbeit zu den optoelektronischen Eigenschaften von Münzmetall-Triazolaten<sup>[16]</sup> setzten die Autoren das Natriumsalz von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,4-triazolat, NaTz, in einer Methanolösung mit Silbernitrat um. Die Röntgenstrukturanalyse der erzielten farblosen Kristalle ließ ein neutrales, offenes Gerüst erkennen, das aus sechsfach gebundenen vierkernigen  $[Ag_4Tz_6]$ -Einheiten besteht, die tetrakoordinierte  $Ag^I$ -Ionen enthalten, die durch einzelne dreifach koordinierte  $Ag^I$ -Zentren miteinander verbunden sind (FMOF-1; Abbildung 2). Sämtliche Stickstoffatome der Triazolatliganden sind an der Bindung an die beiden verschiedenen Arten von  $Ag^I$ -Atomen beteiligt. Das Schlüsselmerkmal dieses FMOF sind Kanäle (halb rechtwinkliger



**Abbildung 2.** Struktur von FMOF-1: a) ein vierkerniger  $[Ag_4Tz_6]$ -Cluster, b) dreifach koordinierte  $Ag^I$ -Zentren, c) ein Kalottenmodell der fluorausgekleideten Kanäle und d) eine perspektivische Ansicht der die großen Kanäle umgebenden, kleinen Hohlräume, genannt „schwarze Sphären“; grau C, blau N, grün F, pink Ag. Wiedergabe aus Lit. [12].

Querschnitt von  $12.2 \times 7.3 \text{ Å}^2$ ) mit stark hydrophoben Wänden, da die  $CF_3$ -Gruppen der Tz-Liganden zur Kanalachse hin weisen. Eine nähere Untersuchung der Kanalwände offenbart das Vorliegen von rhombenförmigen kleinen,  $6.4 \times 4.9 \text{ Å}^2$  messenden Porenöffnungen in den Wänden, dekoriert mit zwei Paaren von  $CF_3$ -Substituenten, welche die Kommunikation zwischen den Hohlräumen und den angrenzenden Kanälen ermöglichen (Abbildung 2d).

Die Messung der Adsorptionsisotherme (77 K) von  $O_2$  und  $N_2$  zeigte für die beiden Porentypen erwartungsgemäß zwei klar voneinander getrennte Schritte der Porenfüllung (Abbildung 3). Die Anwendung der BET-Gleichung auf die



**Abbildung 3.** Volumetrische Aufnahme der Gase  $N_2$  und  $O_2$  (oben) und  $H_2$  (unten) in FMOF-1 bei 77 K. Einschub: Isotherme des Niederdruck-Durchlaufs des  $H_2$ -Adsorptions-/Desorptionszyklus. Wiedergabe aus Lit. [12].

$N_2$ -Isotherme ergab eine nominelle, spezifische Oberfläche von  $810.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und ein Gesamtporenvolumen von  $0.324 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Das volumetrische Wasserstoffspeichervermögen für FMOF-1 bei 77 K und 64 bar wurde zu  $41 \text{ kg m}^{-3}$  bestimmt. Dieser Wert erreicht fast die vom US-Energieministerium (DOE) für das Jahr 2010 im Zusammenhang mit der Entwicklung von Gaspeichertanks für  $H_2$ -betriebene Fahrzeuge definierte Zielvorgabe von  $45 \text{ kg m}^{-3}$  und gehört damit zu den besten bis heute für die  $H_2$ -Speicherung in MOFs berichteten Werten. Bei dem erwähnten DOE-Zielwert handelt es sich allerdings um die volumetrische  $H_2$ -Aufnah-

mekapazität bei Praxistemperaturen von –20 bis +50 °C für das Befüllen normaler Fahrzeuge – würden die Autoren die H<sub>2</sub>-Aufnahme bei diesen Bedingungen anstatt bei der Flüssigstickstoff-Temperatur von –196 °C (77 K) messen, wäre die Kapazität viel geringer. Ferner belaufen sich die gravimetrische Speicherkapazität von O<sub>2</sub> bei 77 K und 0.03 bar auf 33.7 Gew.-% und die H<sub>2</sub>-Aufnahme unter denselben Bedingungen auf 2.3 Gew.-%. Diese Daten sind nicht besser als die anderer, nicht fluorierter MOFs, was eine Konsequenz der vergleichsweise hohen Dichte des FMOF-1-Materials (1.790 g cm<sup>–3</sup>) ist.

Noch interessanter jedoch ist das hysteretische H<sub>2</sub>-Adsorptions-/Desorptionsverhalten. Die Desorptionsisotherme (Abbildung 3, unten) folgt nicht der Adsorptionskurve, sondern zeigt bei ca. 14 bar einen merklichen Abfall. Die Autoren verweisen darauf, dass es sich bei diesen Daten nicht um ein Artefakt handelt, eine wirklich befriedigende Erklärung bleiben sie jedoch schuldig. Stattdessen zitieren sie die frühere Arbeit von Thomas et al. zu einer ähnlichen hysteretischen Adsorption und Desorption von Wasserstoff in nanoporösen Gerüsten des allgemeinen Typs  $\left[\text{Ni}_2(\text{bipy})_3(\text{NO}_3)_4\right]_\infty$  (bipy = 4,4-Bipyridyl). Dieser Artikel enthält eine recht detaillierte Diskussion dieses Effekts.<sup>[17]</sup> Die Schlüsselfaktoren scheinen demnach vergleichsweise kleine Porenfenster mit Größen nahe dem kinetischen Durchmesser des Wasserstoffmoleküls sowie das große spezifische Porenvolumen und eine gewisse Flexibilität des Gerüstes zu sein, was die Kommunikation zwischen den Poren und den Kanälen – d.h. das Öffnen und Schließen der „Klappen“ dieser Fenster – ermöglicht. In FMOF-1 können die CF<sub>3</sub>-Substituenten der Triazolatbrücke die Rolle solcher Tore zu den Hohlräumen spielen (Abbildung 2). Obgleich eine detaillierte Erklärung bislang noch fehlt, rechtfertigen die Befunde von Omary und Mitarbeitern eine genauere Untersuchung einschließlich der Erstellung eines theoretischen Modells dieses interessanten Effektes und könnten eine systematischere Suche nach MOF-Werkstoffen mit derartigen hysteretischen Beladungseigenschaften einleiten.

Zu guter Letzt zeigt FMOF-1 die größte volumetrische O<sub>2</sub>-Aufnahme, die bis heute für einen porösen Festkörperadsorbenten mit einer Adsorptionsdichte von 592 kg m<sup>–3</sup> selbst bei einem niedrigen Druck von 0.03 bar gefunden wurde. Damit passen die Speichereigenschaften dieses perfluorfunktionalisierten MOF zum bekannten Charakteristikum von Perfluorkohlenstoffen als ausgezeichneten Lösungsmitteln für Sauerstoff, mit einem zehnfach größeren Aufnahmevermögen als das der Ausgangskohlenwasserstoffe oder von Wasser.

Das gemeinsame Motiv der beiden oben beschriebenen Fortschritte bei der Schaffung poröser kristalliner Koordinationsmatrices ist die Feineinstellung der Liganden oder Brückenmoleküle der MOFs. Da sämtliche Bestandteile eines Liganden auch Bestandteil einer Innenwand in diesen offenen Strukturen sind, modifizieren bereits geringfügige Veränderungen eines Liganden die chemischen und physikalischen Eigenschaften und folglich die Funktionalität des verbliebenen Koordinationsraums. Die MOF-Eigenschaften lassen sich somit für eine effektive Adsorption und sogar für die Erkennung bestimmter Gastmoleküle optimieren.

Der Nachweis durch Omary und Mitarbeiter, dass eine CF<sub>3</sub>-substituierte Triazolatbrücke einem MOF interessante Eigenschaften verleiht, ist zwar recht überzeugend, doch daraus ist noch nicht zwangsläufig zu folgern, dass sich dieses Konzept auch verallgemeinern lässt. Bei einer möglichen Übertragung des Konzeptes auf andere MOFs mit interessanten Strukturen und dynamischen Eigenschaften wird auch, wie oben angesprochen, die höhere Dichte dieser Materialien ein Problem für die gravimetrische Speicherkapazität darstellen. Dasselbe gilt für die modulare Synthese auf der Grundlage spezieller, per  $\pi$ -Stapelung gebildeter Gerüste, wie sie von Fujita und Mitarbeitern entwickelt wurden. Der Nachweis einer maßgeschneiderten Gestaltung der Adsorptionseigenschaften dieser besonderen, biporösen metallorganischen Gerüste ist jedoch höchst bemerkenswert und wird gewiss ein Anreiz für eine systematische und intensive Erforschung funktionalisierter MOFs sein. Wahrscheinlich wird das Modularsynthesekonzept  $\pi$ -gestapelter MOFs des Triazin/Triphenylen-Typs auch die Konstruktion teilfluorierter Wände ermöglichen, indem CF<sub>3</sub>-Substituenten in die Triphenylenkartuschen anstelle der polaren OH-Gruppen in **2b** eingeführt werden.

Auf dem sich rasch entwickelnden Gebiet poröser (kristalliner) Koordinationspolymere beleuchten die beiden hier erörterten Berichte nur einige wenige Aspekte. In einer aktuellen, sehr informativen Übersicht<sup>[1b]</sup> behandeln Kitagawa und Matsuda fünf weitere Entwicklungsbereiche funktionaler MOFs:

- 1) In eingeschränkten Mikroporen werden kooperative Effekte zwischen Gastmolekülen und dem Gerüst erwartet, wenn im Koordinationsraum eine geeignete Kombination von Struktur und funktionellen Gruppen vorhanden ist.<sup>[18]</sup>
- 2) Die Herstellung homogener, dünner Gerüstsichten ist wichtig für vielfältige Anwendungen im Bereich der Sensoren, Membranen und (opto-)elektronischen Geräte.<sup>[19]</sup>
- 3) Ein Ziel ist die Steuerung der Kanalanordnung auf der Mesoskala. Hierfür sind Verfahren für die Herstellung kleiner MOF-Nanokristalle von ausgewählter Größe und Gestalt zu entwickeln.<sup>[20]</sup>
- 4) Eine besonders anspruchsvolle Aufgabe ist die Einführung von Anisotropie durch invers isomere Gerüste, mit Anwendungen in enantioselektiver Sorption oder Erkennung und asymmetrischer Katalyse.<sup>[7, g]</sup>
- 5) Ein „heißes“ Thema wird nicht zuletzt die Konstruktion redoxaktiver und in noch allgemeinerer Weise durch elektrische und magnetische Felder oder Lichteinwirkung „schaltbarer“ Gerüste sein.<sup>[21]</sup>

Online veröffentlicht am 18. September 2008

[1] a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214; b) D. Tanaka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 922–931; c) S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490–2509; d) K. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119.

[2] a) O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1035–1043; b) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182; c) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig,

- H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714; d) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- [3] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margioliaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [5] a) H. Frost, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18794–18803; b) T. B. Lee, D. Kim, D. H. Jung, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, K. Choi, S. H. Choi, *Catal. Today* **2007**, *120*, 330–335; c) J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *309*, 1350–1354; d) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472; e) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725–1727; f) M. Dincă, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2008**, DOI: 10.1002/ange.200801163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, DOI: 10.1002/anie.200801163.
- [6] a) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636; b) R. Q. Snurr, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *AICHE J.* **2004**, *50*, 1090–1095; c) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belesludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238–241.
- [7] a) F. X. Llabres i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.* **2007**, *250*, 294–298; b) M. Sabo, A. Henschel, H. Froede, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827–3832; c) R. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2604–2608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2542–2546; d) S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563–2565; e) S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394–6397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241; f) C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940–8941; g) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, J. Young, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- [8] T. Y. Shvareva, S. Skanthakumar, L. Soderholm, A. Clearfield, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 132–134.
- [9] a) C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136–7144; b) B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693–1696; c) B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. Garcia, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1096–1099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080–1083.
- [10] a) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765; b) F. X. Llabres i Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80–85; c) M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabres i Xamena, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5106–5112.
- [11] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120–6124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978.
- [12] C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454–15455.
- [13] M. Kawano, T. Kawamichi, T. Haneda, T. Kojima, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15418–15419.
- [14] a) Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369; b) S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 806–807.
- [15] O. Ohmori, K. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1998–2000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1962–1964.
- [16] C. Yang, M. Messerschmidt, P. Coppens, M. A. Omary, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6592–6594.
- [17] X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, *306*, 1012–1015.
- [18] a) T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 87–94; b) K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3817–3828; c) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- [19] a) O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119; b) E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054–8055; c) S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745.
- [20] a) S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahnmüller, G. Langstein, K. Huber, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5324–5325; b) S. Masaoka, D. Tanaka, H. Kitahata, S. Araki, R. Matsuda, K. Yoshikawa, K. Kato, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15799–15808; c) T. Uemura, Y. Hoshino, S. Kitagawa, K. Yoshida, S. Isoda, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 992–995; d) T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 132–137.
- [21] a) J. Milon, M. C. Daniel, A. Kaiba, P. Guionneau, S. Brandes, J. P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13872–13878; b) L. H. Xie, S. X. Liu, C. Y. Gao, R. G. Cao, J. F. Cao, C. Y. Sun, Z. M. Su, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7782–7788; c) M. P. Suh, H. R. Moon, E. Y. Lee, S. Y. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4710–4718; d) H. R. Moon, J. H. Kim, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1287–1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1261–1265; e) Z. Wang, Y. J. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo, S. Gao, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1523–1536.