

# Lithiumdotierung eines hydroxymodifizierten MIL-53-Struktur-analogons zur Verbesserung der Wasserstoffadsorption\*\*

Dieter Himsl, Dirk Wallacher und Martin Hartmann\*

Als Treibstoff für Elektromotoren auf Brennstoffzellenbasis (FCEV) ist molekularer Wasserstoff ein vielversprechender Energieträger zur Realisierung energieeffizienter und umweltverträglicher Beförderungssysteme.<sup>[1a]</sup> Festkörper-Wasserstoffspeicher könnten höhere Speicherdichten ermöglichen als die aktuell im Fahrzeugbereich verwendeten Speichersysteme mit stark komprimiertem Wasserstoff bei 70 MPa.<sup>[1]</sup> Poröse Koordinationspolymere (metall-organische Gerüste, MOFs) gelten als geeignete Kandidaten für zukünftige Anwendungen in der Wasserstoffspeicherung,<sup>[2]</sup> und letzthin wurde in einer Reihe theoretischer Arbeiten vorausgesagt, dass die Dotierung von MOFs mit Lithium zu einer deutlichen Verbesserung ihrer Wasserstoffadsorptionseigenschaften führen sollte.<sup>[3]</sup> Allerdings wurde in der Mehrzahl der Rechnungen eine Lithiumdotierung durch Lithiumkationen, die sich oberhalb des üblicherweise planaren Linkerkerns befinden, angenommen.<sup>[3b–h]</sup> Eine solche Situation ist jedoch experimentell nur schwer zu realisieren, da in diesem Fall kein klarer Bezug zur chemischen Struktur des Linkers des entsprechenden Materials besteht. Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dass nur wenig über die Reaktivität von MOFs gegenüber elementarem Lithium berichtet wurde.<sup>[4]</sup> Ein einfacherer Ansatz wurde von Klontzas et al. vorgeschlagen: die Lithiumdotierung von MOFs durch Funktionalisierung des organischen Linkers mit Lithiumalkoxidgruppen.<sup>[5a]</sup> Da es sich bei Lithiumalkoxidgruppen um gut bekannte funktionelle Gruppen handelt, dürfte dies die praktikabelste Option sein.

Unser Ansatz für eine Lithiumdotierung in der genannten Weise bestand in der Umsetzung eines MOF, das freie Hydroxygruppen trägt (d. h. Hydroxygruppen, die nicht koordinieren) und permanent porös ist, mit einer geeigneten Lithiumbase. Unter den bekannten MOFs, die die erste Bedingung

erfüllen,<sup>[5]</sup> finden sich jedoch lediglich zwei, die hinreichend als poröse Koordinationspolymere identifiziert wurden.<sup>[5a–c]</sup> Diese schienen allerdings für unsere Zwecke ungeeignet zu sein.<sup>[6]</sup> Somit bestand unsere erste Aufgabe in der Synthese eines MOF, das die oben geschilderten Anforderungen erfüllt. Es ist allerdings nicht einfach, ein hydroxymodifiziertes MOF unter Verwendung eines hydroxymodifizierten Linkers zu synthetisieren, da Hydroxygruppen wegen ihrer nucleophilen Eigenschaften oftmals an Metallzentren koordiniert vorliegen.<sup>[5d–g,7]</sup> Bauer et al. zeigten, dass sich isoretikuläre Formen von MIL-53(Fe), MIL-88B(Fe) und MIL-101(Fe) mit einer freien Aminogruppe am verwendeten Linker 2-Aminoterephthalsäure synthetisieren lassen. Geeignete Synthesebedingungen wurden mithilfe von Hochdurchsatzmethoden ermittelt.<sup>[8–11]</sup> Da sowohl die Aminogruppe als auch die Hydroxygruppe nucleophile Eigenschaften haben, lag die Vermutung nahe, dass die Synthese eines hydroxymodifizierten MIL-53(Al)-Struktur-analogons durch den Einsatz von 2-Hydroxyterephthalsäure als Liganden möglich ist.

Üblicherweise bildet sich MIL-53(Al) durch die Reaktion von Terephthalsäure mit Aluminiumnitrat bei 220 °C binnen 72 h in einem Autoklav. Unser erster Ansatz zur Synthese des hydroxymodifizierten MIL-53(Al) bestand darin, in der Standardsyntheseprozedur Terephthalsäure gegen 2-Hydroxyterephthalsäure (H<sub>2</sub>BDC-OH) auszutauschen.<sup>[8a]</sup> Es gelang uns jedoch nicht, hierfür die passenden hydrothermalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln (Abbildung S1, Hintergrundinformationen). Daher wurde eine neue Syntheseroute zu hydroxymodifiziertem MIL-53(Al) bei Atmosphärendruck entwickelt, abgeleitet von der Route zu Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (BTC = 1,3,5-Benzotricarboxylat) aus früheren Studien unserer Arbeitsgruppe.<sup>[12]</sup> Wegen der schlechten Löslichkeit von H<sub>2</sub>BDC-OH auch in siedendem Wasser wurde eine 1:1-Mischung von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Wasser als Reaktionsmedium gewählt. Die Verwendung von reinem DMF scheidet aus, da das MIL-53(Al)-Netzwerk verbrückende Hydroxidionen zur Verkettung der AlO<sub>6</sub>-Oktaeder enthält. Somit kann man annehmen, dass ein gewisser Wassergehalt in der Synthesemischung nötig ist, um eine ausreichende Menge an Hydroxidionen für die Bildung des MIL-53-Netzwerkes bereitzustellen. Dieser Ansatz lieferte tatsächlich eine Verbindung **1**, die nahezu das gleiche Pulverdiffraktogramm zeigte wie die DMF-Form von MIL-53 (siehe Lit. [8b] und Abbildung S2, Hintergrundinformationen), d. h., die isolierte Verbindung hat eine zu MIL-53 analoge Struktur. Um Syntheserückstände zu entfernen und DMF-Gastmoleküle gegen ein leichter entfernbare Lösungsmittel auszutauschen (Abbildung S3, Hintergrundinformationen), wurde das Material durch Soxhlet-Extraktion mit Ethanol gereinigt.

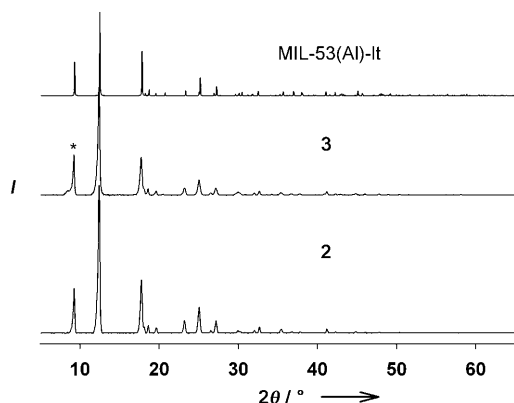
[\*] D. Himsl, Prof. Dr. M. Hartmann  
Institut für Physik, Advanced Materials Science  
Universität Augsburg  
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 821-598-3227  
E-Mail: martin.hartmann@physik.uni-augsburg.de

Dr. D. Wallacher  
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH  
Glienicke Straße 100, 14109 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Dieses Projekt wurde von der Universität Augsburg sowie von General Motors Fuel Cell Activities unterstützt. Besonderer Dank gilt Dr. Ulrich Eberle (GM Fuel Cell Activities) für interessante Diskussionen und Anregungen zum Thema Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie für Automobilanwendungen.

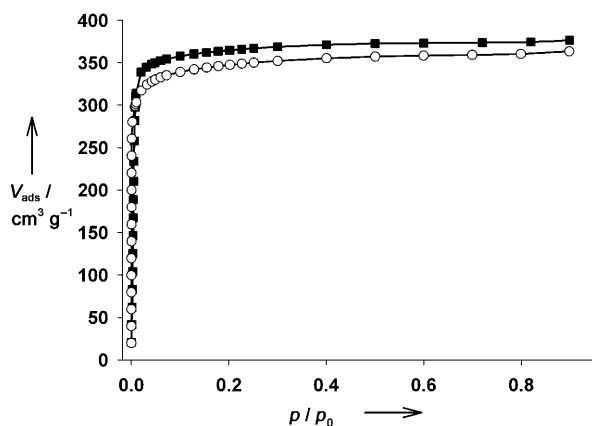
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Charakterisierung und Synthese von **2** und **3**) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806203> zu finden.

Die so erhaltene Verbindung, **2** (MIL-53(Al)-OH), zeigt das gleiche Pulverdiffraktogramm wie die lt-Variante (lt = Niedertemperatur) von MIL-53(Al) (Abbildung 1; nach



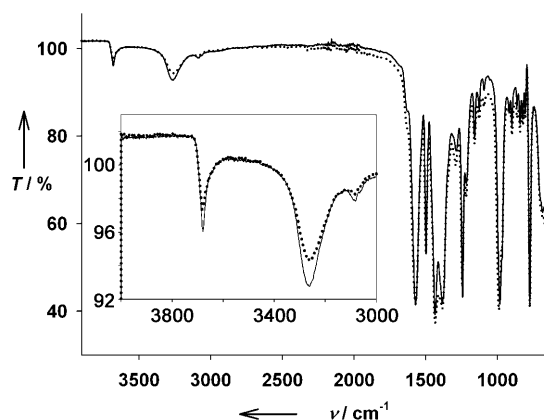
**Abbildung 1.** Pulverdiffraktogramme von **2** (unten) und **3** (Mitte) nach 24 h Ausheizen bei 120 °C im Vakuum und anschließender Rehydratisierung; zum Vergleich das berechnete Diffraktogramm von MIL-53(Al)-lt mit Strukturdaten aus Lit. [8a] (oben). Die Hydroxygruppen sind offensichtlich fehlgeordnet, da keine Symmetrierniedrigung zu beobachten ist. Dies wurde auch schon für das aminofunktionalisierte MIL-53 gefunden.<sup>[11]</sup> Pulverdiffraktogramme der ausgeheizten Proben finden sich in den Hintergrundinformationen (Abbildung S4).

Ausheizen und anschließender Rehydratisierung). Die Stickstoffadsorptionsisotherme von **2** (Abbildung 2) belegt dessen Mikroporosität mit spezifischen Oberflächen von 1566



**Abbildung 2.** Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen von **2** (■) und **3** (○) bei 77 K. Die Proben wurden vor den Adsorptionsmessungen 24 h bei 120 °C im Vakuum aktiviert.

und 1631 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> nach dem BET- bzw. Langmuir-Modell. Demzufolge lieferte die von uns gewählte Synthese unter Atmosphärendruck in der Tat eine zu MIL-53(Al) strukturell analoge Verbindung. Um nachzuweisen, dass das isolierte Material tatsächlich freie Hydroxygruppen im Gerüst trägt und um jegliche Umwandlung während der Synthese auszuschließen, wurde **2** IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 3). Der für OH-Streckschwingungsmoden signifikante Spektralbereich zeigt zwei Banden: eine scharfe Bande bei



**Abbildung 3.** ATR-IR-Spektren (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) von **2** (—) und **3** (.....). Die Materialien wurden vor der Messung 24 h bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Einschub: vergrößerter Ausschnitt des Spektrums zwischen 3000 und 4000 cm<sup>-1</sup>. (Das IR-Spektrum von MIL-53 findet sich in den Hintergrundinformationen; Abbildung S6.)

3680 cm<sup>-1</sup>, die den μ<sub>2</sub>-OH-Brücken zwischen den AlO<sub>6</sub>-Oktaedern zuzuordnen ist, und eine breite Bande bei 3265 cm<sup>-1</sup>.<sup>[8a]</sup> Dies belegt, dass zusätzliche Hydroxygruppen im Gerüst vorhanden sind, und zwar diejenigen des 2-Hydroxyterephthalatliganden. Die relativ große Signalbreite ist ein Zeichen dafür, dass Wasserstoffbrücken gebildet werden. Eine intramolekulare Verbrückung, wie sie in Salicylsäure vorliegt, ist wahrscheinlich, da Salicylsäure ebenso wie 2-Hydroxyterephthalat eine Hydroxygruppe in *ortho*-Stellung zu einer Carboxygruppe aufweist.<sup>[13]</sup> Das poröse Netzwerk von **2** trägt also in der Tat freie Hydroxygruppen, und zusammen mit der chemischen Analyse (siehe Hintergrundinformationen) ergibt sich für **2** die Formel [Al(OH)(BDC-OH)].

Wie eingangs erwähnt, hatten wir die Synthese eines Lithiumalkoxid-modifizierten MOF, entsprechend dem Vorschlag von Klontzas et al.,<sup>[3a]</sup> zum Ziel. Hierfür sollte die Hydroxygruppe von **2** in einer heterogenen Reaktion mit einer Lithiumbase umgesetzt werden. Nach Deprotonierung der Hydroxygruppe sollten dann die entsprechenden Lithiumalkoxidgruppen im Material vorliegen. Die Wahl der Base ist entscheidend, da die meisten herkömmlichen Basen (wie LiOH und *n*BuLi) wegen ihrer starken Nucleophilie die Carboxylatgruppen vom Metallzentrum verdrängen und so das Netzwerk zerstören können. Wir wählten Lithiumdiisopropylamid (LDA), da es sterisch gehindert ist und eine geeignete Größe hat, um in die Kanäle des MIL-53-Netzwerkes einzudringen (Abbildung S5, Hintergrundinformationen). Die Reaktion von **2** mit LDA in Tetrahydrofuran bei -78 °C und anschließende Soxhlet-Extraktion mit Ethanol lieferten den gelblichen Feststoff **3**.

Um zu überprüfen, ob die Netzwerkstruktur durch diesen Prozess beeinflusst worden war, erfolgte zunächst eine Charakterisierung mithilfe von Röntgenpulverdiffraktion und Stickstoffadsorption. Die Stickstoffadsorptionsisotherme von **3** zeigt gegenüber derjenigen von **2** eine geringfügige Verringerung des adsorbierten Gasvolumens an (Abbildung 2). Die spezifischen Langmuir- und BET-Oberflächen von **3** be-

tragen 1450 bzw. 1384  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Dies entspricht einer Reduktion der Langmuir- und BET-Oberflächen um ca. 180  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , was zeigt, dass die Reaktion mit LDA das Netzwerk nicht wesentlich beschädigt. Eine analoge Schlussfolgerung lässt das Röntgenpulverdiffraktogramm von **3** (Abbildung 1) zu. Die ausgeheizten Materialien **2** und **3** zeigen nach Rehydratisierung beinahe die gleichen Diffraktogramme, d. h., sie haben die MIL-53(Al)-lt-Struktur (Abbildung 1). Der einzige Unterschied ist das Auftreten einer kleinen Schulter auf der linken Seite des mit einem Stern markierten Reflexes im Fall von **3**. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Strukturdomänen, die nach der Hydratisierung nicht die MIL-53(Al)-lt-Struktur annehmen, sondern in der MIL-53(Al)-ht-Struktur verbleiben (siehe unten; ht = Hochtemperatur).

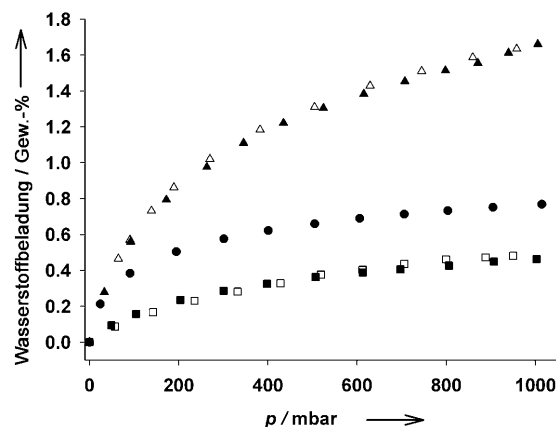
Um einen ersten Nachweis für das Vorhandensein von Lithium zu erbringen und um Informationen über seinen chemischen Zustand zu erhalten, wurde ein  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3** aufgenommen (Abbildung S7, Hintergrundinformationen). Das Spektrum zeigt ein einzelnes Signal bei  $\delta = 0.40$  ppm. Die chemische Verschiebung von festem LDA liegt, je nach seiner chemischen Umgebung, zwischen  $\delta = 2.9$  und 0.7 ppm.<sup>[14]</sup> Da das für **3** beobachtete Signal nicht in diesem Bereich liegt, wird es wahrscheinlich nicht von Rest-LDA in den Netzwerkporen verursacht. Außerdem liegt die chemische Verschiebung für ein Lithiumphenolat, das der Situation in **3** sehr nahe kommt (Lithium-(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolat)), bei  $\delta = 0.39$  ppm.<sup>[15]</sup> Das NMR-Experiment lässt also den Schluss zu, dass das  $^7\text{Li}$ -Signal von **3** von einer Lithiumphenolat-artigen Spezies, d. h. von Lithiumkationen mit Sauerstoffkontakt, stammt. Weitere Informationen über den Zustand der Lithiumatome im Netzwerk liefert der Vergleich der IR-Spektren von **2** und **3** (Abbildung 3). Es lassen sich drei Schlüsse ziehen:

- 1) Die IR-Spektren von **2** und **3** sind prinzipiell identisch, was ein weiterer Beleg dafür ist, dass die Struktur des Netzwerkes bei der Umsetzung mit LDA erhalten oder zumindest nicht stark beschädigt wurde. Dies wurde bereits durch Stickstoffadsorptionsmessungen (Abbildung 2) und Röntgenpulverdiffraktion (Abbildung 1) gezeigt.
- 2) LDA-Verunreinigungen können ausgeschlossen werden, da sonst zusätzliche IR-Absorptionen im Bereich aliphatischer C-H-Streckschwingungen auftreten müssten. Da dies nicht der Fall ist, kann das Signal im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum (Abbildung S7, Hintergrundinformationen) allein auf Lithiumionen, die von LDA auf das Netzwerk übertragen wurden, zurückgeführt werden.
- 3) Beide OH-Spezies des Netzwerkes – die verbrückenden OH-Gruppen und die freien Hydroxyterephthalat-OH-Gruppen – sind betroffen, da beide IR-Signale an Intensität verlieren. (Diese Signale sind im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum nicht aufgelöst, und es ist nur ein einziges Signal sichtbar.) Somit erfolgte der Angriff von LDA, wie zu erwarten war, nicht selektiv an einer Sorte OH-Gruppen. Dies liefert auch eine mögliche Erklärung für die im Pulverdiffraktogramm von **3** beobachtete Schulter (Abbildung 1): Als treibende Kraft für die ht-lt-Phasenumwandlung in MIL-53 wurden Wasserstoffbrücken zwischen den  $\mu_2$ -Hydroxygruppen und adsorbierten Wassermolekülen diskutiert.<sup>[8a]</sup> Durch den partiellen Austausch der Protonen der

$\mu_2$ -Hydroxygruppen gegen Lithiumkationen könnte die ht-lt-Phasenumwandlung verhindert werden, und im Diffraktogramm tritt ein zusätzlicher Reflex an einer Position auf, die zur ht-Variante von MIL-53(Al) passt.

Die IR-Spektren zeigen auch, dass der Austausch von Protonen gegen Lithium bei Weitem nicht vollständig ist, da die entsprechenden IR-Absorptionen sonst komplett verschwinden müssten. Dies gilt für beide OH-Spezies des Netzwerkes. Aus der chemischen Analyse von **3** (siehe Hintergrundinformationen) ergibt sich, dass 15% aller aciden Protonen des Gerüsts gegen Lithium ausgetauscht wurden. Somit ist **3** ein MIL-53(Al)-Strukturanalogon, das Lithiumalkoxidgruppen am organischen Liganden trägt und bei dem einige der  $\mu_2$ -Hydroxyprotonen gegen Lithiumkationen ausgetauscht sind.

Nicht zuletzt galt unser Interesse der Fähigkeit von **2** und **3** zur  $\text{H}_2$ -Adsorption. Abbildung 4 zeigt die Wasserstoffadsorptionsisothermen bis 1 bar bei 77 K. Die adsorbierten



**Abbildung 4.** Wasserstoffadsorptionsisothermen von **2** (■) und **3** (▲) bis 1 bar (Die Messungen wurden 15 min nach Kühlen der Probe auf 77 K gestartet) sowie von **3**, nachdem die Probe 3 h auf 77 K gekühlt wurde (●). Geschlossene Symbole: Adsorption; offene Symbole: Desorption.

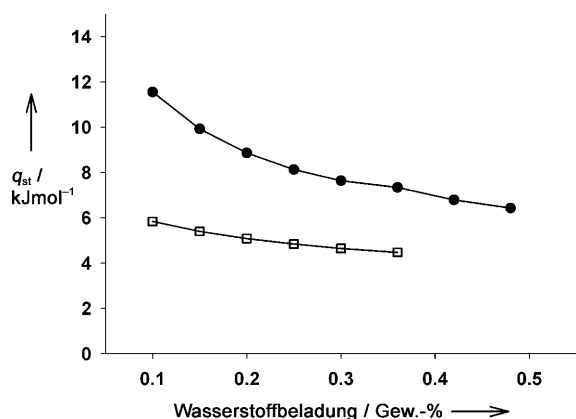
Wasserstoffmengen entsprechen 0.50 und 1.7 Gew.-% für **2** bzw. **3** bei 1 bar. Während der Befund für **2** im für MIL-53(Al) zu erwartenden Bereich liegt,<sup>[16]</sup> ergibt sich für **3** eine deutliche Steigerung der Wasserstoffaufnahme um 1.2 Gew.-%. Die Wasserstoffadsorption ist, wie sich den Ad- und Desorptionsisothermen entnehmen lässt (Abbildung 4), für beide Materialien reversibel.

Zu beachten ist allerdings, dass die Zunahme der gravimetrischen Speicherkapazität für Wasserstoff nicht ausschließlich durch die Lithiumdotierung verursacht wurde: Liu et al. haben kürzlich gezeigt, dass MIL-53(Al) eine temperaturinduzierte Phasenumwandlung von der ht- in die lt-Phase (diese Phase hat ein reduziertes Porenvolumen) durchläuft. Diese Umwandlung erfolgt langsam beim Abkühlen der Probe. Da bei Wasserstoffadsorptionsexperimenten typischerweise sehr niedrige Temperaturen nötig sind, ist die gemessene Isotherme von der Dauer der Vorbehandlung abhängig,<sup>[17]</sup> d. h., die adsorbierten Wasserstoffmengen bei

einem bestimmten Druck werden von der Gleichgewichtslage der ht-lt-Phasenumwandlung und somit auch von der Zeitdauer, welche die Probe kryogenen Temperaturen ausgesetzt war, beeinflusst. Es ist durchaus vorstellbar, dass **2** und **3** ein unterschiedliches ht-lt-Phasenumwandlungsverhalten zeigen und sich diese Strukturunterschiede mit dem Effekt der Lithiumdotierung überlagern.

Um diese Effekte zu trennen, wurde die Wasserstoffadsorptionsisotherme von **3**, nachdem die Probe 3 h bei 77 K gehalten worden war, aufgenommen; dabei wurde eine verminderte Kapazität von nur noch 0.8 Gew.-% gefunden (Abbildung 4). Allerdings sind genaue Strukturuntersuchungen unter einer kontrollierten Wasserstoffatmosphäre erforderlich, um den reinen Effekt der Lithiumdotierung von den Auswirkungen der ht-lt-Phasenumwandlung zu trennen und zu quantifizieren.

Die Analyse der isosteren Adsorptionswärme ( $q_{st}$ ; Abbildung 5) zeigt hingegen klar, welchen Einfluss die  $\text{Li}^+$ -Dotierung auf die Wasserstoffadsorption hat: Während  $q_{st}$  für **2** mit



**Abbildung 5.** Auftragung der isosteren Adsorptionswärme von **2** (□) und **3** (●) gegen die Wasserstoffbeladung (Details zur Messung siehe Hintergrundinformationen).

Werten zwischen 5.8 und 4.4  $\text{kJ mol}^{-1}$  im erwarteten Bereich liegt,<sup>[18]</sup> reicht der Wert für **3** von 11.6 bis 6.4  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Es ist anzunehmen, dass der Wasserstoff zunächst an den Stellen mit hoher Affinität adsorbiert, die sich entweder direkt an den Lithiumkationen oder in deren näherer Umgebung befinden. Anschließend werden die weniger bevorzugten Adsorptionsstellen belegt, die aber immer noch eine leicht höhere Adsorptionswärme als **2** zeigen. Die anfänglich erreichten Adsorptionswärmen von 11.6  $\text{kJ mol}^{-1}$  für **3** kommen dem vorhergesagten Maximalwert von 13  $\text{kJ mol}^{-1}$  sehr nahe.<sup>[3a]</sup>

Unsere Befunde zeigen deutlich, dass eine Lithiumdotierung nach dem geschilderten Verfahren deutliche Auswirkungen auf die Adsorption von Wasserstoff durch MIL-53 hat, und liefern zusätzlich zu den Arbeiten von Mulfort et al.<sup>[4]</sup> einen weiteren experimentellen Beleg für die Nützlichkeit einer Lithiumdotierung. Darüber hinaus ist unsere Strategie wesentlich leichter umzusetzen als bisherige Verfahren und sollte auch breiter anwendbar sein.<sup>[4]</sup>

Wir haben hier die Synthese und Charakterisierung eines MIL-53(Al)-Strukturanalogons mit freien Hydroxygruppen vorgestellt. Zudem wurden die üblichen hydrothermalen Reaktionsbedingungen durch eine Synthese unter Atmosphärendruck ersetzt. Die freien Hydroxygruppen ließen sich mit LDA in Lithiumalkoxidgruppen umwandeln. Unsere Prozedur verringert die Strukturintegrität nicht wesentlich und eröffnet so die Möglichkeit, Lithiumalkoxid-modifizierte MOFs zu synthetisieren und ihre Wasserstoffadsorptionseigenschaften detailliert zu untersuchen. Der Austausch acider Protonen gegen Lithiumkationen erfolgte nicht vollständig, allerdings stiegen die gravimetrische Wasserstoffspeicherdichte und die isostere Adsorptionswärme gegenüber den Werten des undotierten Materials. Das Ziel zukünftiger Arbeiten ist ein möglichst vollständiger Austausch von aciden Netzwerkprotonen gegen Lithiumkationen.

Eingegangen am 19. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 19. Mai 2009

**Stichwörter:** Adsorption · Dotierung · Lithium · Metall-organische Gerüste · Wasserstoff

- [1] a) R. von Helmolt, U. Eberle, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 833–843; b) M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2643–2653.
- [2] a) D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 222–235; b) D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154–3160.
- [3] a) E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1572–1576; b) A. Blomqvist, C. M. Araújo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20173–20176; c) S. S. Han, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8422–8423; d) A. Mavrandonakis, W. Kloppe, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11580–11585; e) P. Dalach, H. Frost, R. Q. Snurr, D. E. Ellis, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9278–9284; f) A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, A. K. Stubos, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7290–7294; g) B. Huang, H. Lee, W. Duan, J. Ihm, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 063107; h) Y. J. Choi, J. W. Lee, J. H. Choi, J. K. Kang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 173102; i) S. J. Kolmann, B. Chan, M. J. T. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467*, 126–130.
- [4] a) K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7936–7938; b) K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9604–9605; c) K. L. Mulfort, T. M. Wilson, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp, *Langmuir* **2009**, *25*, 503–508; d) F. Millange, G. Férey, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, J.-M. Tarascon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170B*, 2037–2041.
- [5] a) C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940–8941; b) C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1093–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1075–1078; c) W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627; d) X. Li, R. Cao, W. Bi, Y. Wang, X. Li, Z. Guo, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1651–1656; e) A. Roth, A. Buchholz, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 383–392; f) S.-R. Fan, L.-G. Zhu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7935–7942; g) H.-L. Gao, L. Yi, B. Zhao, X.-Q. Zhao, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5980–5988; h) P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3624–3632; i) A. Zingiryan, J. Zhang, X. Bu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8607–8609; j) C. D. Ene, F. Tuna, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, A. M. Madalan, H. W. Roesky, M. Andruh, *Polyhedron* **2008**, *27*, 574–582; k) P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg,

- Dalton Trans.* **2006**, 2055–2057; l) Y. Huang, B. Yan, M. Shao, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2935–2940; m) X.-J. Li, X.-Y. Wang, S. Gao, R. Cao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1508–1516.
- [6] Eine der Verbindungen hat eine komplizierte, chirale Struktur. Wir hielten sie daher für ungeeignet, um Lithiumalkoxidgruppen unter möglichst einfachen Bedingungen in ein MOF einzuführen. Die andere Verbindung wurde erst veröffentlicht, als unsere Arbeiten schon abgeschlossen waren (Dezember 2008).
- [7] a) P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **2006**, 959–961; b) N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518; c) N. Xu, W. Shi, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, P. Chen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8748–8756; d) P. Thuéry, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 79–85.
- [8] a) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382; b) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [9] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16273–16278.
- [10] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [11] S. Bauer, C. Serre, Th. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568–7576.
- [12] M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst, A. Wagener, *Langmuir* **2008**, *24*, 8634–8642.
- [13] a) W. Cochran, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 260–268; b) M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 1053–1058; c) G. E. Bacon, R. J. Jude, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 19–40.
- [14] M. Hartung, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernández, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S61–S70.
- [15] A. Pepels, Dissertation, Universität Siegen, **2001**.
- [16] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976–2977.
- [17] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11813–11818.
- [18] B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey, M. Hirscher, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2181–2184.