

Metall-organische Gerüste für die Katalyse

David Farrusseng,* Sonia Aguado und Catherine Pinel

Adsorption · Heterogene Katalyse · Metall-organische Gerüste · Porosität · Säure-Base-Katalyse

Die Vorzüge und Einschränkungen von Metall-organischen Gerüsten (MOFs) auf dem Gebiet der Katalyse und der „grünen Chemie“ bilden das Thema dieses Kurzaufsatzes. Struktur und Dynamik der MOFs werden im Zusammenhang katalytischer Funktionen betrachtet, und es wird diskutiert, wie durch das Design solcher Materialien die Lücke zwischen Zeolithen und Enzymen zu schließen ist. Arbeiten über MOFs auf dem Gebiet der Katalyse werden umfassend dargestellt, und als Ergänzung wurde eine Liste mit potenziell katalytisch aktiven MOFs zusammengetragen. Das Thema wird von einem multidisziplinären Standpunkt aus betrachtet, der die Festkörperchemie, die Materialwissenschaften und die Katalyse umfasst.

1. Einführung

Metall-organische Gerüste (MOFs; „metal–organic frameworks“) haben besondere Eigenschaften, die schon mehrmals im Überblick beschrieben worden sind.^[1,2] Die Nanoporosität dieser Materialien stellt sie zwischen Zeolithen und Metall-organische Oberflächenkatalysatoren. MOFs sind daher interessante Kandidaten für die Katalyse, ihr Potenzial wurde allerdings noch kaum ausgelotet.^[3,4] Wir stellen MOFs umfassend im Zusammenhang der Katalyse dar und legen dabei besonderes Augenmerk auf ihren Aufbau, ihre Struktur-Aktivitäts-Beziehungen sowie ihre Vorzüge und Einschränkungen. Außerdem stellen wir eine Liste mit potenziell katalytisch aktiven MOF-Materialien zusammen.

2. Molekulare Ansätze beim Festkörperdesign

Hier soll „Design“ das Identifizieren von Materialarchitekturen bedeuten, mit denen gewünschte Funktionen erzielt werden können.

2.1. Selbstorganisation und Design mithilfe des Bausteinmodells

Das Konzept des MOF-Engineering beruht auf der Selbstorganisation von kationischen Einheiten als Knoten mit organischen Liganden als Verbindungsgliedern (Abbildung 1).^[5] Dieser Ansatz – der Aufbau von MOFs aus sekundären Baueinheiten („secondary building units“, SBUs) – ermöglicht die Konstruktion von Gerüsten mit bestimmten geometrischen Eigenschaften, etwa mit Porenstrukturen im Nanometermaßstab, die Zeolithgerüsten analog sind. Im Unterschied zu den Zeolithen, für die nur eine beschränkte Zahl unterschiedlicher Strukturen bekannt ist (aktuell 178), bieten MOFs die Vorteile einer vielfältigen Koordinationschemie, vielgestaltiger Verbindungsglieder und endständiger Liganden (u.a. F^- , OH^- und H_2O), sodass eine praktisch unbeschränkte Zahl an MOF-Strukturen entworfen werden kann. Umfassende Übersichten über MOF-Strukturen sind an anderer Stelle zu finden.^[6–8]

MOF-Materialien können anhand der Dimensionalität ihres anorganischen Gerüsts in Gruppen eingeteilt werden (Abbildung 2):^[9] 1) Organisch-anorganische Hybridmaterialien, bei denen die anorganischen Einheiten in Ketten (1D) organisiert sein können (z.B. MIL-53), oder in Schichten (2D), die durch organische Säulen getrennt sind (z.B. Zn_2L);^[10] und 2) Koordinationspolymere mit offenem Gerüst, in denen „anorganische“ Cluster (0D) oder isolierte Metallatome durch organische Brückenliganden miteinander verbunden sind (MOP-1, MOF-5 und HKUST-1). Diese Einteilung ist nicht nur eine begriffliche, sondern sie lässt auch Schlüsse auf die realen Eigenschaften zu. Wie wir in Abschnitt 3.3 zeigen werden, sind 0D-Strukturen für photokatalytische Anwendungen und die Lewis-Säure/Base-Katalyse

[*] Dr. D. Farrusseng, Dr. S. Aguado, Dr. C. Pinel
Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon,
(IRCELYON), Universität Lyon 1, CNRS
2, Av. Albert Einstein, Villeurbanne, 69626 (Frankreich)
Fax: (+339) 4-72-44-53-99
E-Mail: david.farrusseng@ircelyon.univ-lyon1.fr

von Vorteil, während 1D-Strukturen für die Brønsted-Säure/Base-Katalyse gut geeignet sein können.

2.2. Der Weg zu robusten und funktionalisierten Gerüsten mit einstellbarer Porengröße

Koordinationspolymere sind schon seit Jahrzehnten bekannt, die aktuelle Entwicklung thermisch stabiler Koordinationspolymere mit permanenter Porosität auch ohne Gastmoleküle (PCPs; „porous coordination polymers“) hat aber zu einem neuen Durchbruch geführt.^[13,14] Das Konzept mit „Knoten“ und „Verbindungsgliedern“ ermöglicht die Herstellung von Netzwerken mit einstellbarer Porengröße und ist daher für die formselektive Katalyse sehr attraktiv.^[8,12] Durch Expansion bekannter Strukturtypen mithilfe längerer, aber geometrisch äquivalenter organischer Brückenliganden können Abmessung und Volumen der Poren gezielt vergrößert werden. Bei der IRMOF-Reihe, die auf der MOF-5-Struktur beruht, kann die Porengröße durch die Wahl unterschiedlich großer Verbindungsglieder von 3.8 bis 28.8 Å variiert werden (Abbildung 1).^[12] Andere Beispiele sind [Cu(OOC-R-COO)teda] (teda = Triethylendiamin),^[15] die IRMOP-Reihe,^[16] die MIL-53-Reihe,^[17] die MIL-88-Reihe,^[18] die MOF-69-Reihe,^[19] [Cu₂(L_x)(H₂O)₂]^[20] und UiO-66/68.^[21]

Die größte Schwäche von MOFs liegt in ihrer im Vergleich zu Oxiden (Zeolithen) geringeren thermischen, hydrothermalen und chemischen Stabilität. Leider werden in der Literatur meist keine Stabilitätsdaten angegeben. Zudem sind solche Daten, wenn sie denn gegeben werden, oft bei unterschiedlichen Bedingungen (beispielsweise an Luft oder unter Inertatmosphäre, bei unterschiedlichen Temperaturen) und mithilfe unterschiedlicher Verfahren erhalten worden (beispielsweise durch Thermogravimetrie (TGA) oder durch Thermodiffraktion), sodass die Ergebnisse nicht miteinander verglichen werden können. Nach TGA-Daten sind MOFs auf Carboxylat- und Imidazolatbasis^[22] an Luft meist nur bis 300–



David Farrusseng erhielt den BSc in Chemie an der Universität Montpellier (Frankreich) und promovierte 1999 in Materialwissenschaften am European Institute of Membranes (Montpellier) bei Dr. A. Julbe und Dr. C. Guizard. Nach einem Postdoktorat bei Prof. F. Schüth am MPI für Kohlenforschung (Deutschland) wechselte er 2001 als Arbeitsgruppenleiter zum IRCELYON. Seine Forschungsinteressen liegen bei der Konstruktion von Materialien für katalytische Verfahren und Trennverfahren sowie der Entwicklung von Hochdurchsatz-Methoden, für die er 2008 von der Französischen Chemischen Gesellschaft ausgezeichnet wurde.



Sonia Aguado promovierte 2005 an der Universität Zaragoza (Spanien) und arbeitete anschließend als Postdoktorandin in der Arbeitsgruppe für Katalysertechnologie an der Technischen Universität Delft (Niederlande). 2008 folgte ein Postdoktorat am IRCELYON. Ihre Interessen liegen bei der Synthese Metall-organischer Gerüste für die Katalyse, die Gastrennung und die Anwendung als Filme.



Catherine Pinel promovierte 1992 in organischer Chemie an der Universität Paris VI bei Prof. J. P. Genet und war danach als Marie-Curie-Stipendiatin bei Prof. S. V. Ley an der Universität Cambridge tätig. Seit 1994 arbeitet sie am IRCELYON. Ihre wichtigsten Forschungsinteressen liegen bei der Anwendung von Heterogenkatalysatoren in der Synthese von Feinchemikalien und der katalytischen Umwandlung von Biomasse.

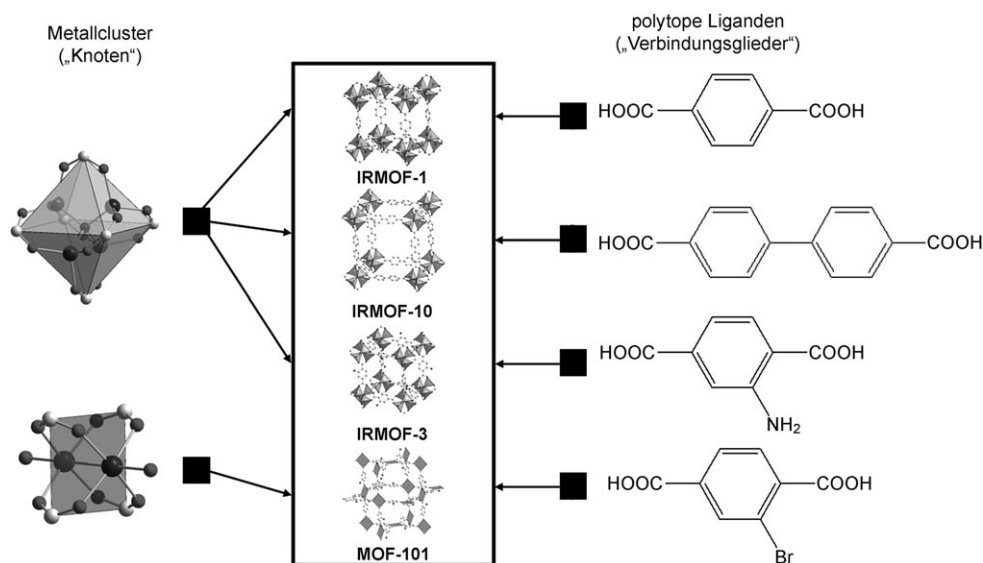


Abbildung 1. Selbstorganisation von Metallclustern als Knoten (links; oben: μ^4 -Oxo-Cluster $\{M_4O(-CO_2)_6\}$, unten: schaufelradförmige $\{M_2(-CO_2)_4\}$ -Einheit) und organischen Verbindungsgliedern (rechts) zu metallorganischen Gerüsten (Mitte).^[11,12]

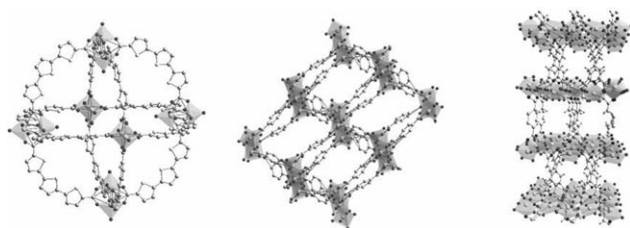


Abbildung 2. Von links nach rechts: Beispiele für 0D- (MOP-1), 1D- (MIL-53) und 2D-Strukturen (Zn_2L).

400 °C stabil (siehe die Hintergrundinformationen), was aber für die meisten katalytischen Anwendungen ausreicht. Die chemische Stabilität hängt wiederum stark von der Kationenkoordination ab, vorausgesetzt, dass die Verbindungsglieder robust sind. Es ist bekannt, dass IRMOFs mit Zn_4O -Clustern sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und leicht in den MOF-69-Typ umgewandelt werden, wobei sich die Oberfläche drastisch verkleinert.^[23,24] Ferner sind MIL-53(Al), MIL-100(Fe), MIL-101(Fe) sowie ZIF-8, -9 und -10 unter Hydrothermalbedingungen sehr stabil, während *rho*-ZIF-11 dabei seine Struktur stark ändert.^[25]

2.3. Funktionalisierung und Pfropfen

Das Konzept, die Porengröße von MOFs durch Verwendung längerer Liganden zu vergrößern, kann auf die Konstruktion multifunktionaler MOFs ausgedehnt werden, die an der organischen Einheit eine funktionelle Gruppe tragen. Beispiele dafür sind IRMOF-3(-NH_2),^[12] MOF-101(-Br)^[11] und MIL-53(-NH_2)^[26] (siehe Tabelle 1 in Abschnitt 5). In der Praxis ist eine solche Erweiterung aber nicht ganz einfach.^[27,28] So reagiert die Netzbildung der MOFs sehr empfindlich auf die chemische Reaktivität und die Löslichkeit der funktionalisierten Verbindungsglieder.^[29] Dies ist für OH- , NH_2 - und COOH- sowie für N-Donorgruppen, die das Koordinationsverhalten bei der Organisation der SBUs stören und so die Bildung isostruktureller Verbindungen verhindern können, besonders ausgeprägt. Ein Beispiel ist die Selbstorganisation von ZIF, bei der bereits eine „kleine“ Änderung der Ligandenzusammensetzung zu völlig unterschiedlichen Netzwerk- und Porenstrukturen führt.^[30]

Wenn die Selbstorganisation zur Synthese von MOFs mit funktionalisierten Verbindungsgliedern versagt, kann alternativ auch ein Ausgangs-MOF nachträglich funktionalisiert werden. Bei diesem Ansatz wird der organische Teil des MOF durch eine chemische Reaktion modifiziert, die innerhalb des porösen Netzwerks stattfindet (Abbildung 3). Das Ausgangs-MOF muss also über reaktive funktionelle Gruppen verfügen, die auch zugänglich sind. Ähnliche Fragen wurden für MCM-Materialien behandelt, für die verschiedene Funktionalisierungsverfahren entwickelt wurden.^[31] Wie Alkylamin-funktionalisiertes MCM auch stellen MOFs mit Aminogruppen (wie IRMOF-3) ausgezeichnete Plattformen zum Aufpfropfen von Aldehyden,^[32] Isocyanaten^[33] oder Säureanhydriden dar.^[34] Die chemische Modifizierung der anhängenden Carbonylgruppen von ZIF-90 durch Kondensation mit einem

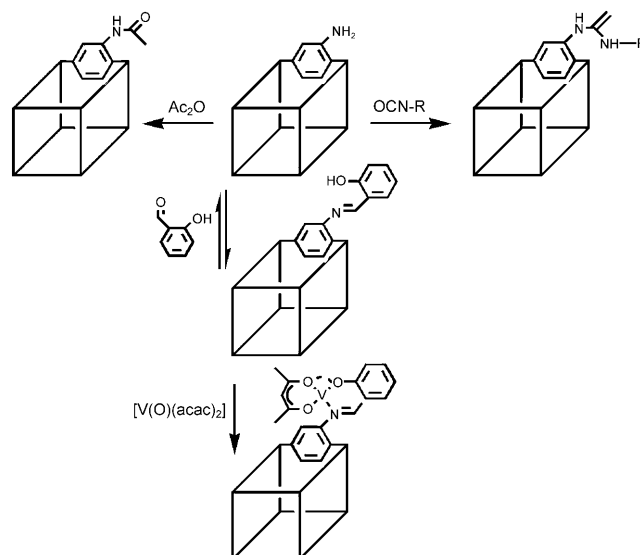


Abbildung 3. Beispiele für Verfahren zur nachträglichen Funktionalisierung.

Amin zum Imin oder durch Reduktion mit NaBH_4 zum Alkohol ist ebenfalls erwähnenswert.^[35] Eine solche nachträgliche Funktionalisierung ermöglicht ein verbessertes Engineering poröser Festkörper in mehreren Syntheseschritten^[36] und systematische Untersuchungen von Adsorption und Katalyse, die mit der Beschaffenheit der funktionellen Gruppen zusammenhängen.^[34] Allerdings reichen Eignung, Vielseitigkeit und Verfügbarkeit solcher Synthone oft für diese Art von Untersuchung nicht aus. Als Alternative werden unterschiedliche Nachfunktionalisierungsverfahren entwickelt, die keine Beiprodukte freisetzen (die die Poren blockieren könnten), das Aufpfropfen verschiedenartiger funktioneller Gruppen ermöglichen und dabei ausreichend allgemein sind, dass maßgeschneiderte Eigenschaften vermittelt werden können. Diese Erfordernisse werden von der „Klick-Chemie“ erfüllt, die erst kürzlich wirkungsvoll bei Azid-funktionalisierten MOFs eingesetzt wurde.^[37] Die Instabilität nichtgepfropfter Azide erfordert aber weitergehende Aufmerksamkeit. Außerdem muss die Größe der erzeugten Einheit bezogen auf die Größe der Hohlräume begrenzt sein, damit die Poren nicht blockiert werden.

3. MOF-Materialien: Gute Aussichten für die Katalyse

In diesem Abschnitt werden Porenstrukturen und dynamische Eigenschaften im Zusammenhang der Funktionen für die Katalyse beschrieben. Dabei werden Parallelen zu Zeolithen und Enzymen herausgearbeitet.

3.1. Die Lücke der Porengröße zwischen Zeolithen und mesoporösen Materialien wird geschlossen

Die kleinen Poren von Zeolithen bilden eine wesentliche Beschränkung für katalytische Umwandlungen von großen

Molekülen wie Polyarenen, Kohlenhydraten und Glyceriden. Deshalb wird einerseits intensiv an der Entwicklung von Alumophosphaten und Zeolithen mit großen Poren gearbeitet (z. B. VPI-5,^[38] IM-12^[39] und ITQ-33^[40]), andererseits sind die Poren mesoporöser Silicatmaterialien wie MCM-41 zu groß, um noch Beschränkungseffekte auszuüben. MOFs

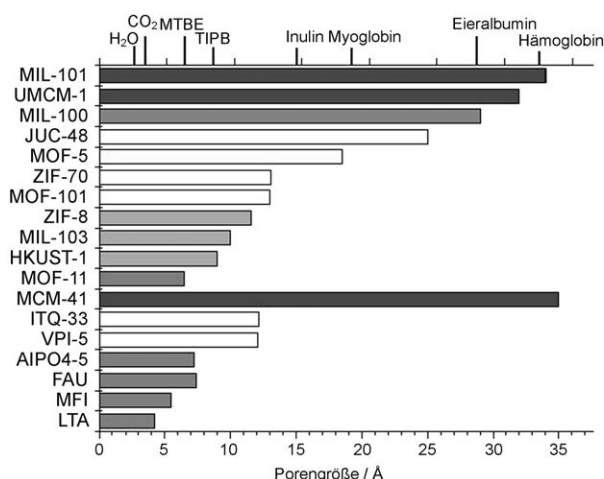


Abbildung 4. Größe der Hohlräume [Å] in porösen MOFs im Vergleich zu gewöhnlichen Aluminosilicaten (MCM-41, ITQ-33, VPI-5, FAU, MFI, LTA) und Alumophosphaten (AlPO₄-5). Die Größe einiger potenzieller Gastmoleküle ist auf der oberen Achse gezeigt (MTBE = Methyl-*tert*-butylether; TIPB = 1,3,5-Triisopropylbenzol). Die porösen Materialien wurden willkürlich ausgewählt; wegen der variablen Form der Poren stellen die angegebenen Porengrößen nur Richtwerte dar.

schließen die Lücke zwischen diesen beiden Typen poröser Materialien, da sie Porensysteme im gesamten Bereich von ultramikroporös bis mesoporös enthalten können – wie auch an der willkürlichen Auswahl in Abbildung 4 zu sehen ist. Die Strukturvielfalt ermöglicht es, die Porengröße einzustellen, und bietet gute Aussichten für den Aufbau von MOFs mit Porenöffnungen, die für eine gewünschte Größen- und Formselektivität geeignet sind. Außerdem können die sehr großen Hohlräume von isoretikulärem MIL-101 (46 Å) im Prinzip Triglyceride und kleine Proteinsubstrate (< 10 000 Dalton) auswählen.^[41]

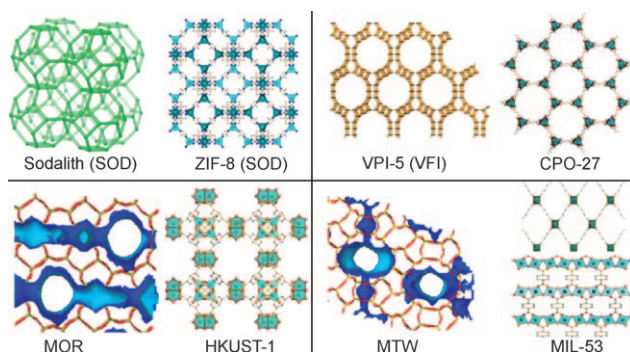


Abbildung 5. Vergleich von Poren in Zeolithen (jeweils links) und MOFs (jeweils rechts): Alpha-Käfige (oben links), Seitentaschen (unten links), 1D-Kanäle (oben rechts) und 2D-poröse Strukturen mit kleinen kreuzenden Kanälen (unten rechts).

Außer bei der Porengröße werden auch bei der Porenologie Analogien zwischen Zeolithen und MOFs gefunden. So kann die Porenstruktur eindimensional mit geraden Kanälen, zwei- oder dreidimensional sein (Abbildung 5). Wie bei Zeolithen können komplexe Porenarchitekturen mit großen Hohlräumen, verkleinerten Porenöffnungen und Seitentaschen vorkommen. Ein Beispiel ist die Struktur von HKUST-1, die zwei Arten von „Käfigen“ enthält, sowie zwei Arten von „Fenstern“ zwischen den Käfigen.^[42] Große Käfige (mit Durchmesser von 13 und 11 Å) sind durch 9 Å große, quadratische Fenster miteinander verbunden. Außerdem sind die großen Käfige über dreieckige, etwa 4,6 Å große Fenster mit tetraederförmigen Seitentaschen mit Abmessungen um 6 Å verbunden. Solche poröse Architekturen sind für die Produktselektivität besonders gut geeignet, wie sie bei der katalytischen Alkylierung^[43] und beim Cracken^[40] beobachtet wird. In MOFs auf Imidazolbasis können Riesenkäfige vorkommen;^[44] Beispiele dafür sind die Alpha- (18,2 Å) und Beta-Käfige von *rho*- bzw. *sod*-ZMOF.^[45] Und schließlich sind solche Topologien sehr gut für einen Katalysatoraufbau nach Art eines „Flaschenschiffs“ geeignet, bei dem große Katalysatormoleküle, wie Metalloporphyrine zur selektiven Oxidation, in dem Netzwerk eingeschlossen sind.^[46]

3.2. Der Weg zum biomimetischen Design

Ein Hauptmerkmal von Enzymen sind voneinander isolierte, mehrkernige Cluster in einer spezifischen, flexiblen chemischen Umgebung. Einige MOF-Materialien könnten die Lücke zwischen Zeolithen und Enzymen schließen, wenn sie über isolierte mehrkernige Zentren, eine dynamische Wirt-Gast-Wechselwirkung und einen hydrophoben Hohlraum verfügen. Diese drei Eigenschaften sollen getrennt diskutiert werden.

1) Die kooperative Katalyse mit zwei Metallionen ist ein häufiges Merkmal von Enzymen. Die sich ergebende kooperative Aktivierung beider Reaktionspartner führt zu einer erhöhten Reaktivität und einer höheren Spezifität, die die Enzyme zu sehr wirkungsvollen Katalysatoren macht. Gut bekannte Beispiele von zweikernigen und mehrkernigen Metallzentren in biologischen Systemen sind die Dieisenzentren in Methanmonooxygenase, das Dikupferzentrum in Cytochrom-*c*-Oxidase sowie Trikupferoxidasen.^[47] Analoge mehrkernige Cluster werden in 0D-Koordinationspolymeren gefunden, z. B. zweikernige schaufelradförmige {Cu₂}-Einheiten^[6, 48] in MOP-1^[49, 50] und {Cu₃(btc)₂} (HKUST-1; btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) und dreikernige Einheiten wie {Fe₃O(CO₂)₆} in MIL-88^[18] und IRMOP-51.^[16] 0D-MOFs verfügen also über zugängliche biomimetische katalytische Zentren.

2) In Enzymen zeigen die Proteineinheiten eine hohe Affinität für bestimmte Substrate („molekulare Erkennung“). Die räumliche Beschränkung (chiraler) Substrate in den Mikroporen eines Feststoffs kann zumindest im Prinzip eine (Enantio)Selektivität induzieren oder verstärken, die über jene in homogener Lösung hinaus geht. Das „Einsperren“ einer bestimmten Konfiguration des metallorganischen Komplexes in der beengten Umgebung erhöht die Selektivität.

tät.^[51] Anscheinend sind die Mechanismen der molekularen Erkennung in Zeolithen durch die starre Zeolithstruktur beschränkt.^[52] Im Vergleich dazu sind die dynamischen Eigenschaften und die Antwort auf die Form des Gastmoleküls bei MOFs den Enzymen ähnlicher. Viele Hybridgerüste enthalten organische Teile, die als Antwort auf Reize wie Licht oder Wärme rotieren können.^[53] Beispiele dafür sind Gerüste wie IRMOF, MIL-53 und $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]_n$ (ndc = Naphthalindicarboxylat, dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan).

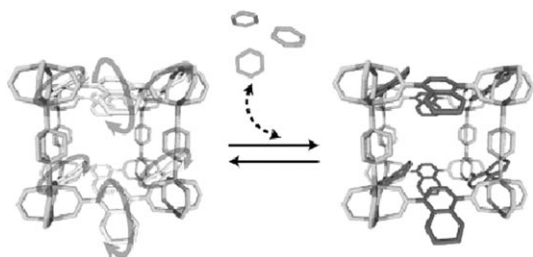


Abbildung 6. Intrinsische Bewegung bei Zufuhr thermischer Energie: Die freie Rotation von Naphthalin-Verbindungseinheiten zwischen den Knoten in $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]_n$ kann durch die Aufnahme eines Gastmoleküls eingeschränkt werden.

Bei $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]_n$ können sich die aromatischen Systeme drehen, wenn nicht ein adsorbiertes Gastmolekül die Drehung durch sterische Effekte verhindert (Abbildung 6).^[54,55]

Außerdem können einige Hybridsysteme, wie etwa die von Kitagawa et al. klassifizierten, bei der Adsorption/Desorption von Gastmolekülen vielfältige gastinduzierte Strukturübergänge zeigen.^[14,54] MIL-53 ist ein schönes Beispiel für ein Gerüst, das entsprechend der Polarität der Gastmoleküle kontrahiert oder expandiert. Bei der Adsorption von Wasser oder CO_2 entstehen Wasserstoffbrücken mit $\mu_2\text{-OH}$ -Einheiten des Gerüsts, sodass der rautenförmige Kanal kontrahiert.^[56] Neben dieser Anpassung in Antwort auf die Polarität wurde auch eine Anpassung in Antwort auf die Form beobachtet: Die Schichtverbindung $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]_n$, CPL-2, (pzdc = 2,3-Pyrazindicarboxylat; bpy = 4,4'-Bipyridin) mit bpy-Säulen kann sich der Form von Benzol-Gastmolekülen anpassen, wobei sich die Koordinationsgeometrie um die Kupferzentren von quadratisch-pyramidal zu quadratisch-planar ändert (Abbildung 7).^[57] Man könnte annehmen, dass sich die Form des Hohlraums bei der Adsorption verändert und so die Formselektion des Übergangszustands ermöglicht.

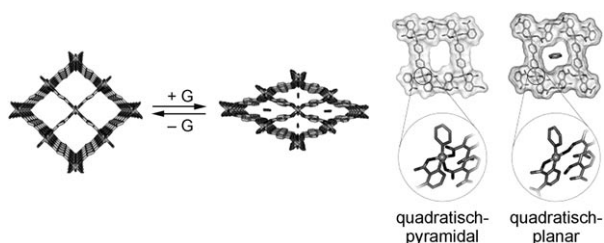


Abbildung 7. Anpassung der Porenform bei der Adsorption und Desorption eines Gastmoleküls G (rechts). Dabei kann es auch zu einer Änderung der Koordinationsgeometrie von Metallzentren im Gerüst kommen (links).

Ein überzeugendes Beispiel ist die Aktivierung von Acetylen in $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ (pyz = Pyrazin) durch einen Beschränkungseffekt aufgrund eines molekularen Erkennungsvorgangs, der von einer Strukturumwandlung begleitet ist.^[58] Die Aktivierung durch Deprotonierung ermöglicht die anionische Polymerisation von Acetylderivaten. Die geraden Kanäle ($4.0 \text{ \AA} \times 6.0 \text{ \AA}$) erzwingen die Polymerisation unter *trans*-Addition, die ein Produkt mit besonderen Eigenschaften ergibt.^[4]

3) Enzyme können Reaktanten entsprechend der Polarität auswählen und dabei Reaktionen zwischen zwei Reaktanten mit sehr unterschiedlichen Polaritäten ausführen. Dabei ist zu betonen, dass Enzyme dank ihrer kontrollierten Wasseradsorption in wässrigen Medien arbeiten. In Anlehnung an das Enzymmodell kann die katalytische Leistungsfähigkeit eines porösen Festkörpers durch Einstellen des hydrophil/hydrophob-Verhältnisses verbessert werden.^[43] Geladene Zeolithe sind gewöhnlich hydrophil, während defektfreie, ungeladene Zeolithe aus reinem Siliciumdioxid stark hydrophob sind. Die hydrophobe Beschaffenheit steuert die Selektivität bei der Oxidation von nichtpolaren Kohlenwasserstoffen durch H_2O_2 .^[59] Für einige MOFs wurden diese Eigenschaften durch Messung der Wasseradsorption untersucht.^[25] HKUST-1 ist stark hydrophil, MIL-101 und MIL-100(Fe) sind mäßig hydrophil, während ZIF-8 stark hydrophob ist. Es ist anzunehmen, dass MOF-Materialien mit ungesättigten Koordinationszentren, z.B. HKUST-1^[60] oder CPO-27,^[61] die unlängst im Überblick beschrieben worden sind,^[62] ebenfalls hydrophil sind. Wenn das Gerüst verbrückende Hydroxygruppen enthält, wie bei MIL-53, so kann wiederum H_2O unter Bildung von Wasserstoffbrücken an den polaren Gruppen adsorbiert werden. Anders als Zeolithe können MOFs in einer Struktur Porensysteme mit unter-

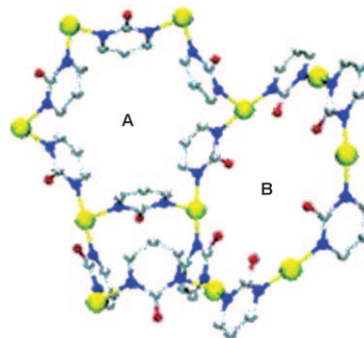


Abbildung 8. Hohlräume mit unterschiedlicher Polarität in $[\text{Cu}/\text{Pd}(\text{pymo})]$: A hydrophil, B hydrophob. (O rot, N blau, Cu/Pd gelb.)

schiedlicher Polarität enthalten. So zeigt $[\text{Cu}/\text{Pd}(\text{pymo})]$ (pymo = 2-Hydroxypyrimidin) zwei hexagonale Kanäle: einen hydrophilen 4.8-\AA -Kanal und einen hydrophoben 8.8-\AA -Kanal (Abbildung 8).^[63,64] Bei einem weiteren MOF mit zwei sich durchdringenden Netzwerken werden zwei stark unterschiedliche chemische Umgebungen gefunden; die hydrophilen und hydrophoben Netzwerke können jeweils selektiv 2-Propanol und Cyclohexan aus einem Gemisch adsorbieren.^[65] Schließlich können stark hydrophobe poröse MOFs

durch Funktionalisierung mit perfluorierten Einheiten erzeugt werden.^[27,66]

3.3. Der Weg zu neuen Photokatalysatoren

Bei der Photokatalyse ist die Verwendung einkerniger Komplexe in der Regel beschränkt, entweder weil sie nur Einelektronenvorgänge durchlaufen oder weil sie eine hoch-energetische Bestrahlung erfordern. Bessere Katalysatoren würden im sichtbaren Bereich absorbieren und könnten an Zweielektronenreaktionen teilnehmen, wie sie für die Erzeugung von H_2 erforderlich sind. Auch in diesem Fall haben zweikernige Systeme mehrere Eigenschaften, die für die Entwicklung von Photokatalysatoren interessant sind.^[67] Bei 0D-MOF-Strukturen können polykationische Knoten als Halbleiter-Quantenpunkte wirken, die durch Lichtreize aktiviert werden können, wobei die Verbindungsglieder als Photonen sammelnde Antennen dienen.^[68,69] Rechnungen haben gezeigt, dass MOFs Halbleiter oder Isolatoren mit Bandlücken zwischen 1.0 und 5.5 eV sind, die durch Veränderung des Konjugationsgrads der Liganden einstellbar sind.^[70] Experimentellen Ergebnissen zufolge kann die Bandlücke (die eng mit der HOMO-LUMO-Lücke zusammenhängt) von IRMOFs durch variierende Funktionalisierung des Verbindungsglieds moduliert werden, während die Länge des Verbindungsglieds keinen wesentlichen Einfluss hat.^[71] Beispiele für Photooxidationen sind an anderer Stelle zu finden.^[66,69,71,72] Ferner können TiO_2 -^[73] und ZnO-Nanopartikel^[74] (1.4 nm) in MOF-5 aufgenommen werden, um neuartige Quantenpunkt-Materialien zu erzeugen. Leider beziehen sich die meisten theoretischen und experimentellen Arbeiten bislang auf MOF-5. Diese Verbindung setzt in einer feuchten Atmosphäre, während des Oxidationsvorgangs^[75] und beim Erhitzen über 250 °C^[73] möglicherweise aktive ZnO-Spezies frei. Um das Potenzial von MOFs für photokatalytische Anwendungen sicher abschätzen zu können, sollten stabilere Systeme untersucht werden.

4. Aktueller Stand bei katalytischen MOFs

4.1. Lewis-Säure-Katalysatoren

Wegen seiner zugänglichen Kupfercluster ist HKUST-1 ein schönes Beispiel für ein Lewis-Säure-MOF.^[76,77] Die Struktur von $[Cu_3(btc)_2(H_2O)]$ enthält schaufelradförmige Cu_2 -Einheiten,^[60] in denen die Cu^{2+} -Ionen eine schwache Bindung ausbilden, während ihre zweite axiale Koordinationsstelle von einem schwach gebundenen Wassermolekül besetzt wird, das in das Käfiginnere gerichtet ist. Dieses koordinierte Wassermolekül kann durch Erhitzen auf 383 K leicht entfernt werden, sodass ein Lewis-saures Cu-Zentrum entsteht, das für Reaktanten, die in dem porösen Netzwerk diffundieren, direkt zugänglich ist. Zur Charakterisierung der Lewis-Azidität wurden die Cyanosilylierung von Benzaldehyd,^[77] die Isomerisierung von α -Pinenoxid, die Cyclisierung von Citronellal und die Umlagerung des Ethylenacetals von 2-Brompropionphenon^[76] als Modellreaktionen getestet.

HKUST-1 ist ziemlich selektiv, wie es für Verbindungen mit harten Lewis-Säure-Zentren typisch ist. Der Festkörper weist zwar bei geeigneter Aktivierung keine Brønsted-Säure-Zentren auf, protische Lösungsmittel können aber zu einer Brønsted-Azidität führen, was die Variationen bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel erklärt.^[78] Stark koordinierende Lösungsmittel wie THF können allerdings an die Cu-Zentren binden und so Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen verhindern.^[77]

Lewis-saure Festkörper können sich auch für selektive Oxidationen eignen; so oxidiert das Titansilicat TS-1 selektiv Alkene zu den entsprechenden Epoxiden. Unlängst wurde für Netzwerke mit dreikernigen Cu^{2+} -Einheiten eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Oxidation von Cyclohexan zum entsprechenden Alkohol und Keton beobachtet (Medium: MeCN/ H_2O/HNO_3).^[79] Die Struktur beruht auf der stabilen SBU $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Pyrazol)]$ mit leicht zugänglichen axialen Positionen an den vierfach koordinierten Metallzentren. Ihre Aktivität ist mit jener der besten molekularen Systeme vergleichbar, z. B. von Kupfer- und Eisenkomplexen (32 % Ausbeute und eine Wechselzahl (TON; „turnover number“) von 44 h^{-1}). Auch wenn der Mechanismus noch unklar ist, sind diese Kupfernetzwerke bisher die wirkungsvollsten Katalysatoren für die milde Peroxidierung von Alkanen.

4.2. Brønsted-Säure-Katalyse

Férey und Mitarbeiter haben die katalytische Aktivität von zwei MIL-100-Systemen mit Fe und Cr bei der Friedel-Crafts-Benzilylierung beschrieben.^[80] Bei identischen Strukturen der Zusammensetzung $[M_3OF_{0.85}(OH)_{0.15}(H_2O)_2(btc)_2]$ zeigt der Fe^{3+} -Katalysator eine viel höhere katalytische Aktivität als der Cr^{3+} -Katalysator und übertrifft sogar HBEA- und HY-Zeolithe. Wie für die Chemisorption von CO bei tiefen Temperaturen gezeigt wurde, enthält MIL-100(Cr^{3+}) Brønsted-saure Cr-OH-Zentren mittlerer Azidität und mehrere Arten von Lewis-sauren Zentren.^[78,81] Wir haben die 1D-MOF-Materialien $[Ga(OH)(bdc)]$ ($bdc = 1,4$ -Benzoldicarboxylat) und $[Zn_3(OH)_2(bdc)]$ mit strukturell gut identifizier-

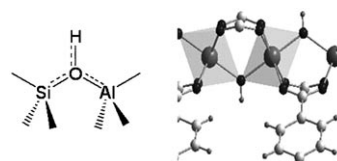


Abbildung 9. Analogie zwischen einem Brønsted-sauren Zentrum eines H-Zeoliths (links, aus Lit. [43]) und einem MOF mit einer verbrückenden Hydroxygruppe zwischen Kationen (in MIL-53, rechts).

ten Hydroxylzentren untersucht, die auch als IM-19 bzw. MOF-69C bekannt sind.^[82] Wir vermuteten, dass die verbrückenden OH-Gruppen zu einer Brønsted-Azidität führen, wie sie in H-Zeolithen^[43] gefunden wird (Abbildung 9). IM-19 ist die Ga-Form der Ausgangsstruktur MIL-53(Ga), die aus Ketten von eckenverknüpften $[MO_4(\mu_2-OH)_2]$ -Einheiten ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$) aufgebaut ist,^[83] während MOF-69C aus

Ketten von $\{\text{ZnO}_2(\text{OH})_2\}$ -Tetraedern und $\{\text{ZnO}_4(\text{OH})_2\}$ -Oktaedern mit μ_3 -OH als verbrückende Spezies besteht.^[19] IM-19 ergibt bei der Terbutylierung von Toluol bei 50 °C einen vollständigen Umsatz ($\text{TON} = 220 \text{ h}^{-1}$ bei 100 °C),^[84] während MOF-69C sehr formselektiv für die Alkylierung polycyclischer Arene wie Biphenylen ist.^[85] Eine systematische Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften dieser Klasse von 1D-MOFs wäre wünschenswert, um mögliche Anwendungsgebiete zu definieren.

4.3. Basenkatalyse

Einige aminofunktionalisierte MOFs sind direkt durch Selbstorganisation erhalten worden. In Solvothermalsynthesen entstehen aus den Liganden 2-Aminoterephthalsäure oder 3,5-Diamino-1,2,4-triazol (Am_2Taz) und Zinkverbindungen die Festkörper IRMOF-3 bzw. $[\text{ZnF}(\text{Am}_2\text{Taz})]$. IRMOF-3 vermittelt eine Knoevenagel-Reaktion,^[86] während IRMOF-3 und $[\text{ZnF}(\text{Am}_2\text{Taz})]$ für Aza-Michael-Kondensationen ($\text{TON} = 1.4 \text{ h}^{-1}$ bzw. 0.15 h^{-1} bei 25 °C) und die Umesterung von Fettsäuremethylester ($\text{TON} = 3.3 \text{ h}^{-1}$ bzw. 0.3 h^{-1} bei 130 °C) aktiv sind.^[87] Mit Ausnahme von POST-1 (siehe Abschnitt 4.4) gibt es nur wenige MOFs mit freien Lewis-Basen, die für katalytische Anwendungen geeignet sind. Dies könnte an Problemen bei der Synthese von Materialien mit freien Stickstoff-Donorfunktionen liegen. Wenn Carboxylate von aromatischen Stickstoffheterocyclen (z. B. Pyridin- oder Imidazol-Dicarboxylate^[88]) als Liganden verwendet werden, koordiniert das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms gewöhnlich stark an das Metallion und ist folglich nicht für die Substrataktivierung verfügbar. Die Nachfunktionalisierung dürfte eine interessante Option für die Basenkatalyse sein (siehe Abschnitt 2.3).

4.4. Enantioselektive Katalyse

Viele wichtige Reaktanten für asymmetrische Umwandlungen haben Größen im Nanometerbereich, sodass die Konstruktion homochiraler MOFs für die enantioselektive Katalyse eine interessante Aufgabe darstellt.^[89] Die meisten bisher verfügbaren homochiralen MOFs sind aber nicht robust genug, um eine permanente Porosität zu zeigen.^[90] Für die Synthese homochiraler MOFs sind drei Strategien angewendet worden: 1) Verwendung eines starren homochiralen organischen Liganden als Verbindungsglied (wie bei POST-1); 2) Aufpfropfen eines homochiralen Liganden als Hilfsgruppe am Rückgrat, die nicht direkt am Aufbau des Gerüsts beteiligt ist, aber der Struktur eine bestimmte Chiralität verleiht; 3) in manchen Fällen kann eine spezifische Orientierung achiraler Verbindungsstücke homochirale poröse Feststoffe erzeugen.^[91]

Mithilfe eines chiralen MOF mit basischen Zentren (POST-1) konnte eine enantioselektive Umesterung erzielt werden.^[92] Die Selbstorganisation eines Pyridyl-substituierten D-Weinsäure-Derivats mit Zn^{2+} ergibt dreikernige SBUs $\{\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Tartrat})\}$, die durch die Koordination einiger Pyridylgruppen an die Zn-Ionen zu einem System mit hexa-

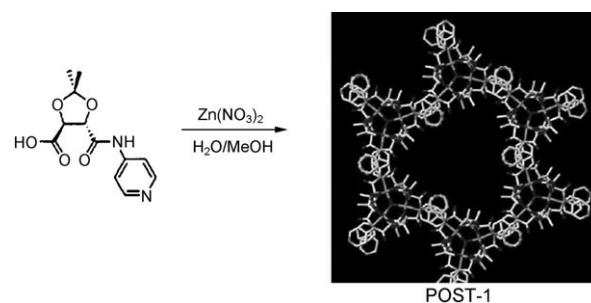


Abbildung 10. Herstellung von POST-1.

gonalen Poren verbunden sind (Abbildung 10). Andere Pyridylgruppen zeigen auf das Zentrum von großen chiralen Kanälen (13 Å). Durch die Chiralität der Liganden wird auch die Struktur chiral, sodass D-POST-1- und L-POST-1-Materialien gezielt erhalten werden können. Die Umesterung von Dinitrobenzylacetat mit racemischem 1-Phenyl-2-propanol in Gegenwart von D-POST-1 oder L-POST-1 ergibt die entsprechenden Ester mit etwa 8 % Enantiomerenüberschuss zugunsten des S- bzw. R-Enantiomers.

Es gibt nur wenige Beispiele, bei denen molekulare katalytische Einheiten nachträglich an die Wände eines porösen Netzwerks aufgepfropft wurden. Das homochirale $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{L}_4)_3] \cdot 4 \text{ DMF} \cdot 6 \text{ MeOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{L}_4 = (R)$ -6,6'-Dichlor-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphtyl-4,4'-bipyridin) ist ein 3D-Netzwerk mit großen chiralen Kanälen ($16 \text{ Å} \times 18 \text{ Å}$) und einer spezifischen Oberfläche von $601 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[93] Die Dihydroxy-Gruppen, die von den offenen Kanälen her leicht zugänglich sind, können Titanalkoxid-Einheiten als isolierte katalytische Zentren verankern. Der so erhaltene Katalysator vermittelt die Addition von Diethylzink an 1-Naphthaldehyd zu (R)-1-(1-Naphthyl)propanol mit vollständigem Umsatz und 93 % ee; dieses Resultat ist vergleichbar mit Ergebnissen für analoge Homogenkatalysatoren.^[94]

4.5. C-C-Bindungsknüpfung und Polymerisation

$[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (2-pymo = 2-Hydroxypyridimido-lat) ist ein schönes Beispiel für die Konstruktion eines MOF-Materials für katalytische Anwendungen.^[63] Als Knoten dienen vierfach koordinierte Palladiumionen, die von zwei Kanälen mit unterschiedlichen Größen (4.8 Å und 8.8 Å) aus zugänglich sind und die Aktivierung von Substraten unter Bildung von fünf- oder sechsfach koordinierten Intermediaten ermöglichen (siehe Abbildung 8). Die als Suzuki-Miyaura-Kupplung bekannte C-C-Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden und Arylboronsäuren ist eine Bezugsreaktion für die Bewertung der Aktivität von Palladiumkatalysatoren. Das Palladium-MOF zeigt in dieser Reaktion bei 150 °C eine Wechselzahl von 1230 h^{-1} und kann ohne besondere Behandlung wiederverwendet werden.

Die BASF hat bei der Untersuchung der Polymerisation mit MOFs bahnbrechende Arbeiten geleistet. So wurde gezeigt, dass Zinkcarboxylate die Polymerisation von Propylenoxid und CO_2 (20 bar) zu Polycarbonaten ($M_w = 60000$ – 75000 g mol^{-1}) katalysieren.^[95] Durch Alkoxylierung von

Propylenglycol oder Acrylsäure mit Ethylen- oder Propylenoxid auf dem gleichen Katalysatortyp wurden Polyole erhalten.^[96] Mit 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator gelang die topotaktische radikalische Polymerisation von Divinylbenzol in $[M_2(bdc)_2(teda)_n]$ ($M = Zn^{2+}$, Cu^{2+}) mit Säulenstruktur. In dem 1D-Kanal ($7.8 \text{ \AA} \times 7.8 \text{ \AA}$) ist die Mobilität der Styrolmoleküle ($7.2 \text{ \AA} \times 7.2 \text{ \AA}$) beschränkt, was zu der hohen Selektivität und der sehr niedrigen Polydispersität ($M_w/M_n = 1.6$) führt.^[97,98] In $[Cu_2(pzdc)_2(py_2)_n]$ läuft eine ungewöhnliche *trans*-selektive Polymerisation von Methylpropiolat ab. Kurze Übersichten zu diesem Thema sind an anderer Stelle zu finden.^[99]

4.6. Metallnanoteilchen auf MOFs

Wegen der sehr großen Oberfläche von MOFs sollten auf solchen Materialien hoch disperse Metalle vorliegen können, wie es auch auf Kohlenstoffträgern der Fall ist.^[100] Außerdem kann die schmale Verteilung der Mikroporengröße zur Entstehung von Metallnanoclustern einheitlicher Größe führen, was im Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität und Selektivität von größtem Interesse ist. Die Position der Metallcluster innerhalb der MOFs und ihre Größenverteilung sind elektronenmikroskopisch untersucht worden.^[100] Durch Bedampfen mit molekularen metallorganischen Vorstufen kann leicht eine sehr hohe Beladung ($> 30 \text{ Gew.-%}$) mit Metallnanoteilchen, beispielsweise aus Pt, Au, Pd^[74,101] und Ru,^[102] in den Poren von MOF-5 und MOF-177 erzielt werden.^[103] Der palladiumhaltige Katalysator war bei der Oxidation von CO und bei der Hydrierung von Cycloocten aktiv. Unlängst sind chemische Verfahren zur Herstellung von MOF-5 mit 1 Gew.-% Palladium durch Imprägnierung^[24] oder Copräzipitation^[104] entwickelt worden. Bei der Hydrierung verschiedener Alkene und Ester, die als Dreiphasenreaktionen verläuft, wurde eine höhere Aktivität gefunden als mit Pd/C.^[104] Durch Abscheidung von $[Me_2Au(acac)]$, gefolgt von milder Reduktion unter einem H_2 -Strom (20 % in N_2) bei $120^\circ C$, wurden Goldnanoteilchen in verschiedene Träger inkorporiert (CPL-1, CPL-2, HKUST-1, MIL-53 und MOF-5).^[105] MIL-53(Al) mit 1 Gew.-% Au zeigt eine sehr schmale Größenverteilung der Goldcluster mit dem Maximum bei 1 nm. Alle diese Goldkatalysatoren waren bei der aeroben Oxidation von Benzylalkohol in Methanol aktiv. Dabei zeigte Au/MOF-5 mit einer Ausbeute von 91 % bei vollständigem Umsatz ($TOF = 82 \text{ h}^{-1}$ bei $80^\circ C$) die höchste Aktivität für die Herstellung von Benzoesäuremethylester, während Lewis-

saure MOFs auf Kupferbasis die Selektivität zugunsten von Benzaldehyd verschoben. Es wird vermutet, dass der MOF-Träger die Goldcluster so beeinflusst, dass die Aktivierung des Alkohols – anders als bei Aktivkohleträgern – auch ohne Base möglich ist. Schließlich wurde mit einem fortgeschrittenen Syntheseverfahren ein aktiver Cu/ZnO/MOF-5-Nanokomposit zur Methanolsynthese erhalten (60 % der Aktivität eines üblichen Katalysators), der sich allerdings unter Arbeitsbedingungen schnell zersetzt.^[106]

4.7. Katalyse durch metallorganische Komplexe auf MOFs

5,10,15,20-Tetra(carboxyphenyl)porphyrin (tcpp), ein an seinen vier *meso*-Positionen mit 4-Carboxyphenyl-Gruppen funktionalisierter Porphyrin-Makrocyclus, ist eine sehr vielseitige Baueinheit für selbstorganisierte Festkörper (Abbildung 11). Seine quadratisch planare, symmetrische Struktur und die voneinander weg gerichteten Carbonsäurefunktionen sind für die Konstruktion von offenen supramolekularen Gerüsten perfekt geeignet.^[107,108] Ein Überblick über Koordinationspolymere mit porphyrinfunktionalisierten Liganden ist an anderer Stelle zu finden.^[109] Die Kombination von tcpp mit einer $[Zn_4O]$ -SBU ergibt das 3D-poröse MOF PIZA-4 mit einer Langmuir-Oberfläche von $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, das bis $400^\circ C$ stabil ist. Es wurde gezeigt, dass das hydrophob/hydrophil-Verhältnis solcher MOFs sehr empfindlich gegen Variationen der Struktur ist, die ihrerseits von der SBU abhängt.

Mori et al. konnten Rhodium-tcpp-Koordinationspolymere mit schaufelradförmigen Rhodium-Zweikernkomplexen als Knoten synthetisieren.^[110,111] Diese sind für die Hydrierung von Propen in der Gasphase sehr aktiv. Auf der Grundlage von H_2 -D₂-Austauschexperimenten bei 100 K wurde vorgeschlagen, dass H_2 auf dem Metalloporphyrin aktiviert wird, Propen dagegen auf den Knoten adsorbiert. Ein ähnlicher mikroporöser Ruthenium(II,III)-Komplex, $[Ru_2(H_2tcpp)]BF_4$, zeigte eine außergewöhnliche Selektivität für die Oxidation primärer aliphatischer Alkohole mit Luft bei Raumtemperatur ohne jegliche Additive.^[112] So ergab die Oxidation von Benzylalkohol nach 24 h das entsprechende Aldehyd mit einer Selektivität von 95 % und einer TON von 10. Die Konstruktionsmöglichkeiten für MOFs wurde durch die Einführung von Mangan-Salen-Komplexen als chirale Säulen erweitert.^[113] Diese Mangan-Salen-Komplexe wurden über Pyridineinheiten an Metallzentren gebunden, die durch Biphenyldicarboxylat-Liganden vernetzt waren. Die Oxidation von 2,2-Dimethyl-2H-chromen mit Iodosobenzol ergab

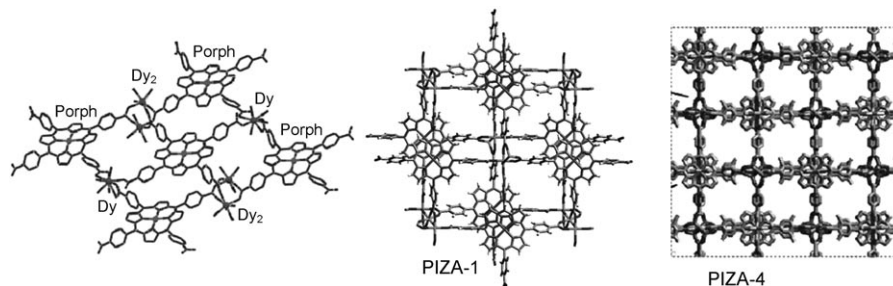


Abbildung 11. Verschiedene MOF-Strukturen mit Porphyrin(Porph)-Carboxylaten als Verbindungsgliedern (aus Lit. [107] und [109]).

einen Enantiomerenüberschuss von 82 %, was den Ergebnissen mit molekularen Analoga nahe- oder gleichkommt. Ähnlich wurden Metallkomplexe von Schiff-Basen als Liganden verwendet, um koordinativ ungesättigte Metallzentren in poröse Netzwerke einzuführen.^[114]

5. Herausforderungen und Ausblick

Bei den veröffentlichten Untersuchungen zu katalytischen Anwendungen von MOF-Materialien war die Charakterisierung der Probenhomogenität und -reinheit oft dürftig. Meist wurde nur eine Röntgen-Pulverdiffraktionsanalyse (XRD) ausgeführt, obwohl bereits geringe Mengen an amorphen Metalloxidphasen oder anderen kristallinen Phasen die beobachteten katalytischen Aktivitäten verursachen könnten.^[76,77] Außerdem wird die Homogenität der Nahordnung in den Proben meist nicht untersucht, obwohl katalytische Prozesse auf der molekularen Ebene stattfinden. So ist bekannt, dass Strukturdefekte bei der Katalyse eine wesentliche Rolle spielen, insbesondere bei Zeolithen.^[115] Wir haben beobachtet, dass Strukturdefekte in MOF-5, die auf dessen Wasserempfindlichkeit zurückzuführen sind, saure Zentren erzeugen, die eine aromatische Alkylierung katalysieren können.^[116] Beim Konzept des Aufbaus von MOFs aus Bausteinen können solche Materialien als große Moleküle betrachtet werden, obwohl sie im Wesentlichen Festkörper sind. In dieser Hinsicht sind MOFs den Zeolithen ähnlich, sodass bei der Charakterisierung auch das Auftreten von lokalen Defekten berücksichtigt werden muss.

In Tabelle 1 sind MOFs zusammengestellt, die unter dem Gesichtspunkt ihrer Struktur-Aktivitäts-Beziehungen mögliche Kandidaten für die Säure-Base-Katalyse darstellen. Dort werden auch Eigenschaften der porösen Strukturen wie Dimensionalität und Porengröße angegeben.

MOFs sind aktive und selektive Katalysatoren für vielfältige Reaktionen von der Säure-Base- bis zur Redoxkatalyse. Sie werden neue Möglichkeiten für die Synthese von Gebrauchsgütern und Spezialprodukten eröffnen, vorausgesetzt, dass nicht nur die Beschaffenheit der aktiven Zentren und die Größe und Form der Poren maßgeschneidert werden können, sondern auch die Adsorptionseigenschaften und die geometrische Umgebung der aktiven Zentren. Bisher werden bei vielen industriellen heterogenkatalytischen Verfahren saure Zeolithe verwendet. Es ist zwar unwahrscheinlich, dass MOFs die bestehenden Katalysatoren in ausgereiften Verfahren ersetzen werden, aber für viele wichtige Anwendungen sind die Poren von Zeolithen zu klein für die gezielte Herstellung wertvoller Produkte mit sperrigen Molekülstrukturen. MOFs könnten daher bei Anwendungen eine Rolle spielen, die Rohstoffe aus Biomasse nutzen, z. B. Terpene, Kohlenhydrate, Fettsäuremethylester (FAMES) und Glyceride. In diesem Fall werden maßgeschneiderte Adsorptions- und Diffusionseigenschaften wichtig sein; um das erforderliche stöchiometrische Verhältnis der Reaktanten im Festkörper einzustellen, müssen poröse Kanäle mit einem geeigneten hydrophil/hydrophob-Verhältnis hergestellt werden. Dieser Ansatz wird Möglichkeiten der „grünen Katalyse“ mit Wasser als Lösungsmittel öffnen. Schließlich bieten homochirale und photolumineszierende MOFs neue Möglichkeiten der enantioselektiven Katalyse und der Photoka-

Tabelle 1: Auswahl von MOF-Kandidaten für die Säure-Base- oder Redoxkatalyse.

Verbindung ^[a]	Name	Metallkoordination	Por/Anorg ^[b]	Größe der Hohlräume [Å]	A ^[c]	B ^[d]	Lit.
[Cu ₃ (btc) ₂]	HKUST-1	{Cu ₂ O ₄ }	3D/0D	n.b.	L	nein	[60]
[Cu ₂ (bptc)]	MOF-505	{Cu ₂ O ₈ }	3D/0D	8.3, 10.1	L	nein	[118]
[Zn ₂ (dhbc)]	MOF-74	{ZnO ₆ }	1D/1D	5.5 × 10.3	B + L	nein	[19]
[V(OH)(bdc)] _{0.75}	MIL-47	{VO ₆ }	1D/1D	10.5 × 11	B	nein	[119]
[M(OH)(bdc)] _{0.75} (M = Al, Cr, Ga)	MIL-53	{MO ₆ }	1D/1D	8.5 × 8.5	B	nein	[2]
[V(OH)(bdc)]	MIL-68	{V(OH) ₂ O ₄ }	1D/1D	18.6	B	nein	[120]
[Tb(btc)]	MIL-103	{TbO ₉ }	1D/1D	10	L	nein	[121]
[M(bdc)] (M = Rh, Cu, Mo)	–	n.b.	2D/0D	6	L	nein	[111]
[Mg ₃ (ndc) ₃ (dmf) ₄]	TUDMOF-2	{Mg ₃ O ₆ }	2D/0D	n.b.	L	nein	[122]
[Ni _{2.5} (OH)(L-Asp) ₂]	–	{NiO ₆ }, {NiO ₅ N}	1D/1D	5 × 8	B	ja	[123]
[M ₂ (dhtp)] (M = Co, Ni)	CPO-27 (Ni)	{NiO ₆ }	1D/1D	11	L	nein	[61, 124]
[Co ₂ (bdc) ₂ (dabco)]	–	{Co ₂ O ₈ }	3D/0D	7.6 × 7.6/5.4	L	nein	[125]
[Mn(ndc)]	–	{MnO ₆ }	1D/1D	6.1	L	nein	[126]
[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (CO ₂) ₁₂]	UiO-66/67/68	{Zr ₆ O ₆ O ₂₄ }	3D/0D	6/8/10	B	nein	[127]
[Fe(OH)(nbdc)]	MIL-53-NH ₂	{MO ₆ }	1D/1D	n.b.	B	ja	[26]
[M ₃ (HCOO) ₆] (M = Co, Mn, Ni)	–	{MO ₆ }	1D/0D	5.5	L	nein	[128]
[Zn ₃ (NH ₂ bdc) ₃]	–	{Zn ₃ O ₁₂ }	1D/0D	n.b.	n.b.	ja	[129]
[Cu(bdc)]	MOP-1	{Cu ₂ O ₈ }	3D/0D	15	L	nein	[49]
[M(OH)(bdc)] (M = In, Ga)	MIL-68	{MO ₄ (OH) ₂ }	1D/1D	6 und 16	B	nein	[130]
[Cr ₃ XO(bdc) ₃] (X = F, OH)	MIL-101	{MO ₄ X}	3D/0D	29 und 34	B + L	nein	[131]
[Fe ₃ (O) ₃ Cl(bdc)]	MIL-88B-NH ₂	{FeO ₆ }	1D/1D	n.b.		ja	[26]
[Fe(OH)(NH ₂ -nbdc)]	MIL-101-NH ₂	{FeO ₆ }	3D/0D	29 und 34	B	ja	[26]

[a] Koordiniertes Lösungsmittel oder H₂O-Moleküle sind weggelassen. [b] Dimensionalität des anorganischen Teils (Klassifizierung nach Férey) und der porösen Struktur. [c] Saure Zentren: verbrückende OH-Gruppen und Cluster mit ungesättigter Koordination sind als B (für Brønsted) bzw. L (für Lewis) gekennzeichnet. [d] Basische Zentren: freie NH₂-Gruppen. bptc = Biphenyltetracarboxylat, dhbc = 2,5-Dihydroxybenzoesäure, dhtp = 2,5-Dihydroxyterephthalat, nbdc = 2-Aminobenzoldicarboxylat.

talyse – Gebiete, auf denen mit Zeolithen nur beschränkte Erfolge erzielt wurden.^[117]

MOFs sind also aus zwei Gründen faszinierende Verbindungen für die Katalyse: Erstens können sie gezielt entworfen werden, und zweitens lassen sich Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufstellen, weil die aktiven Zentren voneinander isoliert vorliegen. Durch ihre Einstellbarkeit, Vielseitigkeit und Flexibilität stehen MOFs zwischen Zeolithen und Enzymen. Die Kombination verschiedener Funktionen wird komplexe Reaktionskaskaden und konzertierte Mechanismen in ungeahntem Umfang ermöglichen und der Forschung neue Wege öffnen.

Wir danken der Europäischen Gemeinschaft (TOPCOMBI-Projekt NMP2-CT2005-515792) und dem IFP für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Dr. Claude Mirodatos, Dr. Pierre Gallezot und Dr. Patricia Denton für wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 12. Dezember 2008,
veränderte Fassung am 14. März 2009
Online veröffentlicht am 18. August 2009

- [1] a) S. Natarajan, S. Mandal, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4798; b) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966; c) D. Maspoth, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 770; d) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781; e) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [2] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [3] G. Férey, *Actual. Chim.* **2007**, 304.
- [4] T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4112.
- [5] a) O. M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474; b) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319; c) J. Kim, B. L. Chen, T. M. Reineke, H. L. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239; d) M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. L. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3; e) G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37; f) M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313.
- [6] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [7] a) M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 15; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; c) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466; d) F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Band 2, Wiley-VCH, **2002**; e) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.
- [8] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401.
- [9] G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084.
- [10] X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10745.
- [11] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376.
- [12] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [13] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739.
- [14] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109.
- [15] K. Seki, W. Mori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380.
- [16] A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ocking, A. P. Cote, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110.
- [17] a) T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 765; b) I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.02.020.
- [18] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- [19] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. L. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- [20] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358.
- [21] J. Hafizovic, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [22] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186.
- [23] a) S. Hausdorf, F. Baitalow, J. Seidel, F. Mertens, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4259; b) S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176; c) K. Schröck, F. Schroder, M. Heyden, R. A. Fischer, M. Havenith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4732.
- [24] M. Sabo, A. Henschel, H. Froede, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827.
- [25] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325.
- [26] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568.
- [27] C. Yang, X. P. Wang, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454.
- [28] M. Kawano, T. Kawamichi, T. Haneda, T. Kojima, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15418.
- [29] R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8164.
- [30] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939.
- [31] A. P. Wright, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
- [32] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. B. Guillaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680.
- [33] E. Dugan, Z. Q. Wang, M. Okamura, A. Medina, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2008**, 3366.
- [34] K. K. Tanabe, Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508.
- [35] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626.
- [36] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699.
- [37] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14354.
- [38] M. E. Davis, C. Saldaña, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeolites* **1988**, *8*, 362.
- [39] J. L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990.
- [40] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842.
- [41] A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Froeba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem.* **2009**, DOI: 10.1002/ange.200805980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, DOI: 10.1002/anie.200805980.

- [42] a) C. Chmelik, J. Kaerger, M. Wiebcke, J. Caro, J. M. van Baten, R. Krishna, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *117*, 22; b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304.
- [43] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
- [44] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207.
- [45] Y. Liu, V. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* **2006**, 1488.
- [46] M. H. Alkordi, R. Larsen, J. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12639.
- [47] E. I. Solomon, A. J. Augustine, J. Yoon, *Dalton Trans.* **2008**, 3921.
- [48] S. Vagin, A. Ott, B. Rieger, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 767.
- [49] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368.
- [50] a) Z. Ni, A. Yassar, T. Antoun, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12752; b) H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650.
- [51] M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 173.
- [52] T. F. Degnan, *J. Catal.* **2003**, *216*, 32.
- [53] a) A. Kuc, A. Enyashin, G. Seifert, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8179; b) E. Y. Lee, S. Y. Jang, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6374.
- [54] S. Bureekaew, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 014108.
- [55] S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, R. Matsuda, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7226.
- [56] F. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14294.
- [57] a) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, S. Kitagawa, T. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4932; b) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14063.
- [58] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. Belosludov, T. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238.
- [59] A. Corma, M. Domine, J. A. Gaona, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, J. Perez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L. T. Nemeth, *Chem. Commun.* **1998**, 2211.
- [60] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [61] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.* **2006**, 959.
- [62] M. Dincă, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766.
- [63] F. Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.* **2007**, *250*, 294.
- [64] F. Xamena, O. Casanova, R. Galiasso Tailleur, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *255*, 220.
- [65] M. Kawano, T. Kawamichi, T. Haneda, T. Kojima, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15418.
- [66] F. Gándara, A. de Andres, B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snejkó, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378.
- [67] A. Esswein, D. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022.
- [68] a) S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K. P. Lillerud, M. Bjorgen, A. Zecchina, *Chem. Commun.* **2004**, 2300; b) C. Yang, M. Messerschmidt, P. Coppens, M. A. Omary, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6592.
- [69] F. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80.
- [70] a) M. Fuentes-Cabrera, D. M. Nicholson, B. G. Sumpter, M. Widom, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 124713; b) B. Civalleri, F. Napoli, Y. Noel, C. Roetti, R. Dovesi, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 364; c) A. Kuc, A. Enyashin, G. Seifert, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8179.
- [71] J. Gascon, M. D. Hernández-Alonso, A. R. Almeida, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, G. Mul, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 981.
- [72] a) M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. Xamena, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5106; b) P. Mahata, G. Madras, S. Natarajan, *J. Chem. Phys.* **2006**, *110*, 13759.
- [73] M. Müller, X. N. Zhang, Y. M. Wang, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2009**, 119.
- [74] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464.
- [75] J. Hafizovic, M. Bjorgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612.
- [76] L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353.
- [77] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81.
- [78] A. Vimont, J. M. Goupil, J. C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218.
- [79] C. Di Nicola, Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 221.
- [80] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820.
- [81] A. Vimont, H. Leclerc, F. Mauge, M. Daturi, J. C. Lavalley, S. Surble, C. Serre, G. Férey, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 383.
- [82] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284.
- [83] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822.
- [84] U. Ravon, M. Savonnet, D. Farrusseng, A. Simon-Masseron, G. Chaplais, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, FR 0805536, **2008**.
- [85] U. Ravon, M. Savonnet, S. Aguado, M. E. Domine, D. Farrusseng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.06.008.
- [86] J. Gascon, M. D. Hernandez-Alonso, A. R. Ameida, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, G. Mul, *J. Catal.* **2009**, *261*, 75.
- [87] M. Savonnet, U. Ravon, S. Aguado, D. Bazer-Bachi, V. Lecocq, N. Bats, C. Pinel, D. Farrusseng, *Green Chem.* **2009**, DOI: 10.1039/b915291c.
- [88] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501.
- [89] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [90] a) D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 273; b) D. Bradshaw, T. J. Prior, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6106; c) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158; d) C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31.
- [91] W. Li, Z. F. Ju, Q. X. Yao, J. Zhang, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1325.
- [92] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982.
- [93] a) C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940; b) C. D. Wu, W. B. Lin, *Chem. Commun.* **2005**, 3673; c) W. B. Lin, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2486.
- [94] C. Wu, W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1075.
- [95] U. Mueller, G. Luinstra, O. M. Yaghi (BASF AG, University of Michigan), US 6617467, **2003**.
- [96] U. Mueller, M. Stober, R. Ruppel, E. Baum, E. Bohres, M. Sigi, L. Lobree, O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, (BASF AG, University of Michigan), PL370429, **2003**.

- [97] T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4987.
- [98] T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Commun.* **2005**, 5968.
- [99] a) S. Kitagawa, D. Tanaka, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 922; b) T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 36.
- [100] S. Turner, O. I. Lebedev, F. Schröder, D. Esken, R. A. Fischer, G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5622.
- [101] S. Hermes, M. K. Schroter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237.
- [102] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119.
- [103] M. Muller, O. I. Lebedev, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5274.
- [104] S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1286.
- [105] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8456.
- [106] M. Muller, S. Hermes, K. Kaehler, M. W. E. van den Berg, M. Muhler, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4576.
- [107] S. George, S. Lipstman, I. Golberg, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2651.
- [108] a) I. Goldberg, *Chem. Commun.* **2005**, 1243; b) M. Shmilovits, Y. Diskin-Posner, M. Vinodu, I. Golberg, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 855.
- [109] K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 283.
- [110] W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 31.
- [111] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. N. Kato, T. Takei, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2555.
- [112] a) C. N. Kato, M. Ono, T. Hino, T. Ohmura, W. Mori, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 673; b) C. N. Kato, W. Mori, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 284.
- [113] S. H. Cho, B. Q. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563.
- [114] a) S. Noro, H. Miyasaka, S. Kitagawa, T. Wada, T. Okubo, M. Yamashita, T. Mitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 133; b) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684.
- [115] M. A. Camblor, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, S. Valencia, *J. Catal.* **1997**, *172*, 76.
- [116] U. Ravon, M. E. Domine, C. Gaudillère, A. Desmartin-Chomel, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 937.
- [117] S. B. Ogunwumi, T. Bein, *Chem. Commun.* **1997**, 901.
- [118] B. L. Chen, N. W. Ockwig, F. R. Fronczek, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 181.
- [119] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [120] K. Barthelet, J. Marrot, G. Férey, D. Riou, *Chem. Commun.* **2004**, 520.
- [121] T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12788.
- [122] I. Senkovska, S. Kaskel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4564.
- [123] E. V. Anokhina, Y. B. Go, Y. Lee, T. Vogt, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9957.
- [124] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvag, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354.
- [125] H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkovska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 653.
- [126] H. R. Moon, N. Kobayashi, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8672.
- [127] J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [128] K. Li, D. H. Olson, J. Lee, W. Bi, K. Wu, T. Yuen, Q. Xu, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2205.
- [129] X. Wang, Y. Zhang, X. Cheng, X. Chen, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 753.
- [130] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11892.
- [131] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.