

Eine mesoporöse Metall-organische Gerüstverbindung**

Nicole Klein, Irena Senkovska, Kristina Gedrich, Ulrich Stoeck, Antje Henschel, Uwe Mueller und Stefan Kaskel*

Eine neue Klasse poröser Materialien, die Metall-organischen Gerüste (Metal-Organic Frameworks, MOFs), haben in den letzten Jahren neue Rekorde hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens erzielt.^[1–4] Allerdings bleibt die Suche nach neuen Verbindungen mit großen Poren und hohen spezifischen Oberflächen auf dem rasant wachsenden MOF-Gebiet noch immer ein wichtiges Ziel im Hinblick auf mögliche Anwendungen in Katalyse,^[5] gezielter Pharmakotherapie^[6] und Gasspeicherung bei hohen Drücken.^[7–9] Kleine Poren und Poreneingänge limitieren die Zugänglichkeit für sterisch anspruchsvolle Katalysatoren oder behindern die Imprägnierung mit Katalysatorvorstufen oder Wirkstoffen. Dies schränkt die möglichen Anwendungsgebiete ein, z. B. was die Synthese von Feinchemikalien, die Bildung von Nanopartikeln oder die Verwendung als pharmakologische Wirkstoffspeicher angeht. Zudem sind größere Poren von 2–3 nm für die Energiespeicherung bis zu 200 bar notwendig, um das Maximum der Exzessadsorption zu höheren Drücken zu verschieben und somit höhere Speicherkapazitäten zu erreichen. Trotz der niedrigeren Adsorptionsthalpien übertreffen großporige MOFs wegen ihres größeren Porenvolumens die Speicherkapazitäten der kleinsten.

Ein gängiges Konzept für die Aufweitung von Poren in MOFs ist die Verwendung längerer Brückenmoleküle (Linker) in einer bekannten Netzwerktopologie. Das erste Beispiel hierfür ist eine Reihe von kubischen Netzwerken, die IRMOFs (isoretikuläre MOFs).^[10] In dieser Gruppe von Verbindungen ist der maximal erreichbare Porendurchmesser allerdings wegen der gegenseitigen Durchdringung zweier oder mehrerer Netzwerke eingeschränkt. Weitere Beispiele für das genannte Prinzip zur Generierung größerer Poren sind die Strukturen von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ ^[11]; (btc = Benzol-1,3,5-tricarboxylat) (**tbo**-Topologie), PCN-6^[12] ($[\text{Cu}_3(\text{tatb})_2]$; (tatb = 4,4',4''-s-Triazin-2,4,6-triyltribenzoat)) (**tbo**) und MOF-14^[13]

($[\text{Cu}_3(\text{btb})_2]$ (btb = Benzol-1,3,5-tribenzoat)) (**pto**), die aus einer Schaufelradeinheit und einem trifunktionellen Linker bestehen. Im Fall der Koordinationspolymere PCN-6 und MOF-14 wird die Porosität jedoch wegen der Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes mit zweifacher gegenseitiger Durchdringung verringert. Die Bildung einer nicht durchdrungenen PCN-6-Struktur (PCN-6')^[14] wird nur durch den Einsatz eines Templats ermöglicht, während das nicht interpenetrierte Pendant zu MOF-14 derzeit noch nicht bekannt ist. Hier wird eine neue hochporöse Verbindung beschrieben, bei der eine mögliche Durchdringung durch den Einsatz eines zweiten Linkers, der als Vernetzungssagens in einer aufgeweiteten Pt_3O_4 -Topologie fungiert, unterbunden wird. Das neue mesoporöse MOF DUT-6 (DUT = Dresden University of Technology) vermeidet eine ungewollte Durchdringung und zeigt darüber hinaus sehr hohe Adsorptionskapazitäten für *n*-Butan, Wasserstoff und Methan.

Durch die Reaktion von $\text{H}_3(\text{btb})$, $\text{H}_2(2,6\text{-ndc})$ (2,6-ndc = 2,6-Naphthalindicarboxylat) und Zinknitrat in einem Verhältnis von 3:2:14 konnten für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-ndc})_4(\text{btb})_{16}(\text{def})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{9/2}]$ (DUT-6; def = *N,N*-Diethylformamid) erhalten werden. DUT-6 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}n$. Mesoporöse, dodekaedrische Käfige mit einem Durchmesser von 2.5–3 nm, die aus zwölf Zn_4O^{6+} -Clustern, vier 2,6-ndc- und acht btb-Molekülen bestehen, bilden das Hauptmotiv der Struktur (Abbildung 1a). Des Weiteren wird durch vier Zn_4O^{6+} -Cluster, zwei 2,6-ndc- und vier btb-Linker eine zweite Porenart gebildet (Abbildung 1b), welche die dodekaedrischen Mesoporen so verbindet, dass eine komplette periodische Raumerfüllung gewährleistet ist (Abbildung 1c). Eine Porenanalyse durch PLATON^[15] ergab allerdings die Gegenwart nur eines Leer-raums mit dem Zentrum in 000. Mit einem Volumen von unter 25 Å³ sind die kleineren Poren demnach nicht zugänglich. Das insgesamt zugängliche Volumen beträgt 21902 Å³ und entspricht 79.2% des Volumens der Elementarzelle. Dieser Wert stimmt mit den aus der thermogravimetrischen und der Elementaranalyse ermittelten Anteilen an Lösungsmitteln überein. Des Weiteren weist DUT-6 mit einer Zersetzungstemperatur von ca. 380°C eine hohe thermische Stabilität auf (Abbildung 3H, Hintergrundinformationen).

Der Sekundärbaustein (Secondary Building Unit, SBU) der Struktur besteht aus einem Zn_4O^{6+} -Cluster, der oktaedrisch von sechs verbrückenden Carboxylatgruppen koordiniert wird. Dabei sind vier btb-Linker, ähnlich der Schaufelradeinheit in MOF-14,^[13] quadratisch-planar um den Cluster angeordnet, und zwei 2,6-ndc-Moleküle besetzen die restlichen Oktaederplätze. Innerhalb des resultierenden (3,4)-Netzwerkes mit Pt_3O_4 -Topologie stellen die Zn_4O^{6+} -

[*] N. Klein, Dr. I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, Prof. Dr. S. Kaskel
Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden
Mommensenstraße 6, 01069 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4633-7287
E-Mail: stefan.kaskel@chemie.tu-dresden.de
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/>

Dr. U. Mueller
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
BESSY-MX Gruppe
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom BMWF (FKZ: 0327796B) und von der DFG (SPP 1362) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904599> zu finden.

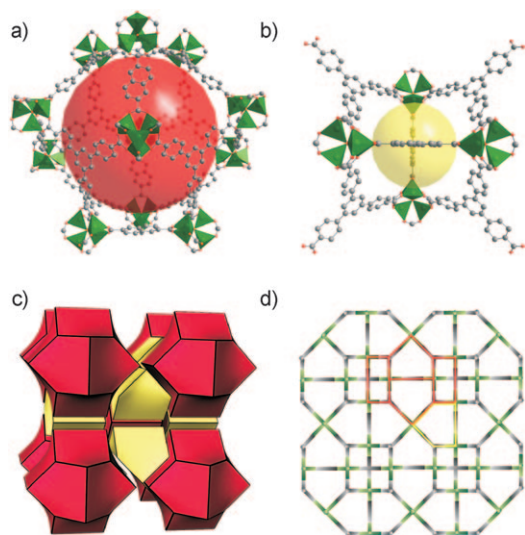


Abbildung 1. a) Mesopore, b) kleine Pore und c) Topologie von DUT-6; d) vereinfachtes Netzwerk [Cluster in Grün und Linker in Grau; die rote Linie zeigt die Mesopore aus (a) und die gelbe Linie die kleine Pore aus (b)].

Cluster die vierfach, die btb-Linker die dreifach verknüpfenden Knoten dar. Im Fall von DUT-6 wird durch die difunktionellen 2,6-ndc-Linker zusätzlich eine Vernetzung der Pt_3O_4 -Topologie erzielt (Abbildung 1 b, c).

Bisher wurden nur zwei hochporöse MOFs – UMCM-1 ($[\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bdc})(\text{btb})_{4/3}]$; 1,4-bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat) und UMCM-2 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{t}^2\text{dc})(\text{btb})_{4/3}]$; t^2dc = Thieno[3,2-b]-thiophen-2,5-dicarboxylat)^[3,16] – durch die Kombination des trifunktionellen btb-Linkers und einer zusätzlichen Dicarbonsäure synthetisiert. Die Netzwerktopologie von DUT-6 ist völlig anders als die von UMCM-1 oder -2. DUT-6 hat ein ausgeprägt starres Gerüst sowie eine hohe permanente Porosität, wie unter anderem anhand von Gas- und Flüssigphasenadsorption und durch die Adsorption voluminöser Moleküle nachgewiesen wurde.

Die Stickstoffadsorptionsisotherme von DUT-6, die bei -196°C gemessen wurde, erreicht die Sättigung bei $1380\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (Abbildung 2 a). Das Gesamtporenvolumen beträgt $2.02\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Diese Werte liegen im Bereich der bislang höchsten für MOFs veröffentlichten [MOF-5 (Stickstoffvolumen in der Sättigung (SVS): $830\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, Porenvolumen (V_P): $1.05\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$),^[10] MOF-177 (SVS: $1350\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, V_P : $1.59\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$),^[11] MIL-101 (SVS: $1200\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, V_P : $1.5\text{--}1.9\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$),^[2] UMCM-2 (SVS: $1500\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$)^[3]].

Nicht zuletzt galt unser Interesse der Speicherkapazität von DUT-6 für gasförmige Energieträger bei höheren Drücken. Die Adsorptionsisotherme von Wasserstoff (Abbildung 3 a), aufgenommen mit einer volumetrischen Messapparatur, zeigt eine Exzesswasserstoffspeicherkapazität von $666\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ bei 50 bar. Dies entspricht einer Beladung von 60 mg g^{-1} (5.64 Gew.-%), womit DUT-6 zu den MOFs mit den besten Wasserstoffspeicherkapazitäten gehört.^[9]

Die Physisorptionsisotherme von Methan wurde mithilfe einer Magnetschwebewaage bis 150 bar bei 25°C gemessen. Bei 35 bar zeigt DUT-6 eine Exzessspeicherkapazität von

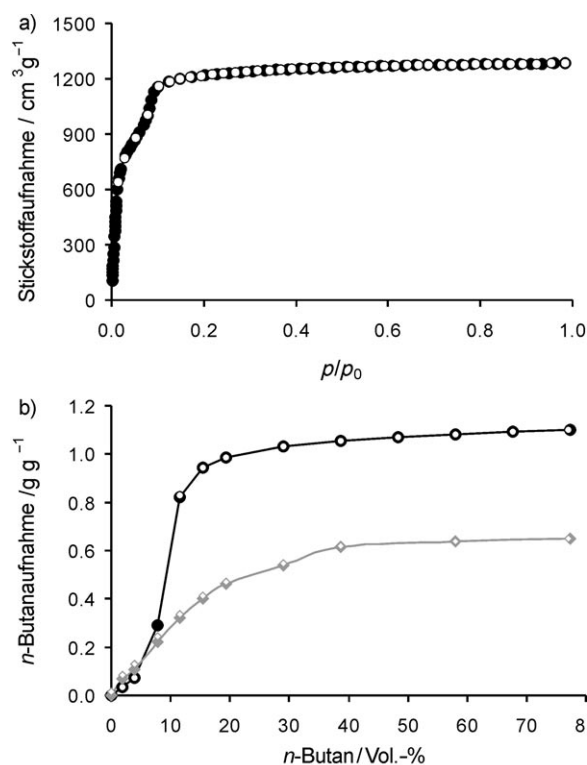


Abbildung 2. a) Stickstoffadsorptions- (●) und -desorptionsisotherme (○) (-196°C) von DUT-6; b) nBu-Adsorptionsisothermen (●/◆) und -desorptionsisothermen (○/◇) (20°C) für DUT-6 (schwarz) und MIL-101 (grau).

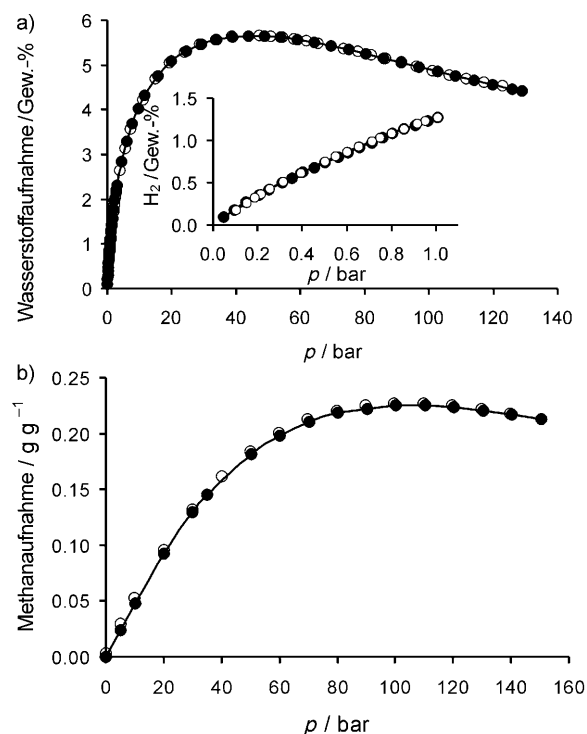


Abbildung 3. DUT-6-Hochdruckexzessadsorptionsisothermen (●) und -desorptionsisothermen (○) a) von Wasserstoff bei -196°C (Einschub: Niederdruckbereich) und b) Methan bei 25°C .

145 mg g⁻¹ (79 cm³ cm⁻³ basierend auf der kristallographischen Dichte). Die Sättigung der Adsorption tritt wegen des mesoporösen Charakters der Verbindung erst bei höherem Druck auf. DUT-6 speichert bei 100 bar maximal 230 mg g⁻¹ (126 cm³ cm⁻³) Methan und zeichnet sich damit durch eine der höchsten bisher bekannten gravimetrischen Methanspeicherkapazitäten für MOFs im Hochdruckbereich aus.^[8,10,18]

n-Butan gilt als Modellsubstanz für hydrophobe Lösungsmittelmoleküle und toxische Substanzen, die aus der Luft entfernt werden sollen; daher wurde eine Adsorptionsmessung bei 20 °C und Atmosphärendruck unter dynamischen Bedingungen durchgeführt (*n*-Butan gemischt mit Stickstoff). Dabei erreicht die Verbindung eine Kapazität von bis zu 1.1 Gramm *n*-Butan pro Gramm MOF. Dies entspricht der fünffachen Menge an *n*-Butan, die an dem kommerziell erhältlichen MOF [Cu₃(btc)₂] adsorbiert werden konnte, und übertrifft auch die *n*-Butanspeicherkapazität des mesoporösen MIL-101 (Abbildung 2b).^[17]

Um einen Nachweis für die Zugänglichkeit der DUT-6-Mesoporen für große Moleküle zu erbringen, wurden Flüssigphasenadsorptionsexperimente durchgeführt. Die Adsorption des Reichardt-Farbstoffes sowie von C₆₀ aus Dichlormethan resultierte in einer Färbung der vorher farblosen Kristalle. Zusätzlich konnte durch die größenselektive Adsorption von C₆₀ gegenüber [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester die Uniformität des Porensystems bestätigt werden (Abbildung 2H, Hintergrundinformationen).

Die Flüssigphasenadsorption von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan bei 25 °C spiegelt ebenfalls die sehr hohe Adsorptionskapazität von DUT-6 wider (Abbildung 4). Das Experiment zeigt, dass DUT-6 eine doppelt so hohe Adsorptionskapazität wie MOF-5^[19] bei gleicher Adsorptionsgeschwindigkeit zeigt. Die Übereinstimmung von Röntgenpulverdiffraktogrammen, die vor und nach dem Adsorptionsexperiment aufgenommen wurden, bestätigt die Stabilität des Netzwerkes von DUT-6 während des Adsorptionsexperimentes.

Wir haben hier eine neuartige Gerüstverbindung mit uniformen Mesoporen, [Zn₄O(2,6-ndc)(btb)_{4/3}(def)₁₆(H₂O)_{9/2}] (DUT-6), vorgestellt. Die Vernetzung der Pt₃O₄-Topologie verhindert eine gegenseitige Durchdringung des Netzwerkes und ermöglicht somit die Generierung einer sehr hohen per-

manenten Porosität. Die großen Poren ermöglichen besonders hohe Methan- (230 mg g⁻¹) und Wasserstoffaufnahmen (5.64 Gew.-%) und die höchste *n*-Butanspeicherkapazität (1.1 g g⁻¹), die bisher für MOFs veröffentlicht wurde.

Experimentelles

Allgemeine Informationen:

Kommerziell erhältliche Reagentien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. DEF wurde über P₂O₅ getrocknet und destilliert. Die Elementaranalyse wurde für C, H und N mit einem CHNS 932 Analysator (LECO) und für O mit demselben Analysator in Kombination mit dem Ofen VTF-9000 durchgeführt. Der Gehalt an Zn wurde mit dem Gerät ICP-OES Vista RL der Firma Varian ermittelt.

Synthese von (DUT-6): Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.142 g, 0.543 mmol), H₂(2,6-ndc) (0.017 g, 0.079 mmol) und H₃(btb) (0.054 g, 0.123 mmol) wurden in 10 cm³ DEF gelöst. Das Gemisch wurde fünf Minuten mit Ultraschall behandelt und 24 h bei 100 °C in einem Pyrex-Röhrchen erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mutterlauge dekantiert, und die Kristalle wurden mit DEF gewaschen; Ausbeute: 49 %. Die erhaltenen Kristalle wurden zwei Tage mit überschüssigem CH₂Cl₂ behandelt, wobei das Lösungsmittel dreimal gegen frisches ersetzt wurde. Elementaranalyse (%): ber. für C₁₂₈H₂₁₁O_{33.5}N₁₆Zn₄: C 55.5, H 7.67, O 19.34, N 8.09, Zn 9.44; gef.: C 56.2 ± 0.3, H 7.66 ± 0.07, O 19.95 ± 0.09, N 8.01 ± 0.08, Zn 9.22 ± 0.05. Die Phasenreinheit des Produktes wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt (Abbildung 1H, Hintergrundinformationen).

Adsorptionsmessungen: N₂- und H₂-Physisorptionsisothermen im Niederdruckbereich wurden mit einem Adsorptionsgerät der Firma Quantachrome (Autosorb1C) bis 1 bar gemessen. Die Messung der Hochdruck-Wasserstoffadsorption bei -196 °C bis zu 135 bar wurde mit einer Probenmenge von 0.7 g unter Verwendung des volumetrischen Gerätes BELSORP-HP durchgeführt. Die Hochdruckadsorptionsisotherme von Methan wurde an einer Magnetschwebewaage (Rubotherm) gemessen. Die Adsorption von *n*-Butan wurde mit einer Mikrowaage (B111, Setaram) unter Umgebungsbedingungen untersucht. Es wurden hochreine Gase verwendet (N₂: 99.999 %, H₂: 99.999 %, CH₄: 99.5 %, *n*-C₄H₁₀: 99.95 %). Die Flüssigphasenadsorption wurde mit einer 0.1 mol L⁻¹ Lösung von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan bei 25 °C durchgeführt. Nach Zugabe der aktivierten Probe zu dieser Lösung wurde 3 h gerührt. Der Adsorptionsverlauf wurde durch GC-MS-Analytik (SHIMADZU GCMS QP5000 mit BPX5-SGE-Säule) verfolgt. Vor allen Adsorptionsmessungen wurden die Proben 16 h bei 30 °C evakuiert.

Kristallstrukturbestimmung: Ein DUT-6-Kristall wurde in einer Glaskapillare mit einer kleinen Menge DEF eingeschlossen. 100 Aufnahmen (Schritt 1°; Belichtungszeit 1.2 s (0.29 mm Aluminiumfilter)) wurden bei 20 °C mithilfe von Synchrotronstrahlung an der Beamline BL14.2 des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie BESSY-II (Berlin, Deutschland) mit einem MX-225-CCD-Detektor (Rayonics, Illinois) gemacht. Die Integration und Skalierung der Daten erfolgte mithilfe des XDS-Programmpakets.^[20] Die Struktur wurde anhand Direkter Methoden mithilfe von SHELXS-97^[21] gelöst und im Vollmatrix-Verfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Nutzung von SHELXL-97^[22] verfeinert. Ähnlich zu IRMOF-8^[10] ist das 2,6-ndc-Molekül fehlgeordnet (Abbildung 4H, Hintergrundinformationen). Wegen der hohen Symmetrie der Raumgruppe und der niedrigen Restelektronendichte war es nicht möglich, die Gastmoleküle DEF und Wasser zu lokalisieren. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen positioniert und entsprechend verfeinert. Kristalldaten: C₄₈H₂₆O₁₃Zn₄, *M* = 1072.16; kubisch; *Pm* $\bar{3}$ *n* (Nr. 224); *a* = 30.245(4) Å; *V* = 27667(6) Å³; *Z* = 6; $\rho_{\text{ber.}}$ = 0.386 g cm⁻³; λ = 0.88561 Å; *T* = 20 °C; $2\theta_{\text{max}}$ = 57.6°; Reflexe gemessen/unabhängig 71990/3339; *R*_{int} = 0.0613; *R*₁ = 0.0982; *wR*₂ = 0.2864; max./min.

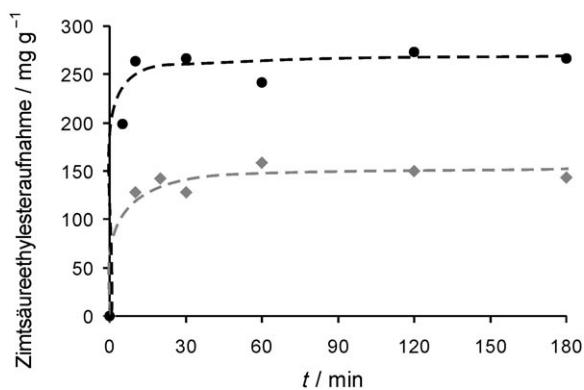


Abbildung 4. Flüssigphasenadsorption von Zimtsäureethylester in DUT-6 (●) und MOF-5 (◆) bei 25 °C.

Restelektronendichte: $0.776 \text{ e } \text{\AA}^{-3} / -0.393 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. CCDC741720 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Die Topologieanalyse des Netzwerkes erfolgte mithilfe des Programms TOPOS.^[23]

Eingegangen am 18. August 2009

Online veröffentlicht am 24. November 2009

Stichwörter: Adsorption · Gasspeicherung · Mesoporöse Materialien · Metall-organische Gerüste

- [1] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527.
- [2] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [3] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [5] a) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293; b) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256; c) J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
- [6] a) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120–6124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978; b) J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376–8377.
- [7] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197–3204.
- [8] I. Senkovska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 108–115.
- [9] K. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1487–1505.
- [10] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [11] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [12] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896–3897.
- [13] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023.
- [14] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
- [15] a) P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201; b) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Niederlande, **2008**.
- [16] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689–692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680.
- [17] N. Klein, A. Henschel, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.09.022.
- [18] a) H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4995–5000; b) S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012–1016; c) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, G. Ferey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245–7250.
- [19] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [20] W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 67–71.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1997**.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993/1997**.
- [23] V. A. Blatov, *IUCr Compcomm Newsletter* **2006**, *7*, 4–38.