

Eine hochporöse Metall-organische Gerüstverbindung mit zugänglichen Nickelzentren**

Kristina Gedrich, Irena Senkovska, Nicole Klein, Ulrich Stoeck, Antje Henschel, Martin R. Lohe, Igor A. Baburin, Uwe Mueller und Stefan Kaskel*

Professor Rüdiger Kniep zum 65. Geburtstag gewidmet

Metall-organische Gerüste (Metal-Organic Frameworks, MOFs) sind eine Klasse kristalliner poröser Materialien, die mit ihren außergewöhnlich hohen Adsorptionskapazitäten und Porengrößen andere poröse Materialien in den Schatten stellen.^[1] Das Vorhandensein offener, zugänglicher Metallzentren macht MOFs zu vielversprechenden spezifischen Katalysatoren^[2] und Wasserstoffspeichermaterialien.^[3] Solche aktiven Zentren finden sich z.B. in quadratischen Schaufelradeinheiten $[M_2(O_2C)_4]$ ($M = Cu, Ni, Zn, Co, Mo$)^[4,5] und trigonalen $[M_3(\mu_3-O)(O_2C)_6]$ -Clustern ($M = Sc, Cr, Fe, Ni, Al, In$).^[6-8] Die Cluster agieren als Knoten oder strukturelle Baueinheiten (Secondary Building Unit, SBU), die durch multifunktionelle Carboxylatbrücken so miteinander verknüpft sind, dass hochporöse, dreidimensionale Netzwerke wie HKUST-1,^[4] MIL-100^[7] oder MOF-14 entstehen.^[9] Im Fall Zink-haltiger MOFs tritt häufig die oktaedrische $[Zn_4O(O_2C)_6]$ -SBU auf,^[10] mit der sich Materialien mit einer sehr hohen Porosität und außerordentlicher Wasserstoffspeicherkapazität generieren lassen.^[11] Die Metallzentren dieser Strukturen sind jedoch koordinativ abgesättigt.

Hier berichten wir über Synthese, Struktur und Eigenschaften des neuen porösen Materials DUT-9, (DUT = Dresden University of Technology), das aus btb-Brücken

(btb = Benzol-1,3,5-tribenzoat) und $[Ni_5(\mu_3-O)_2(O_2C)_6]$ -Clustern besteht, die ein Novum auf dem Gebiet der MOF-Forschung darstellen. $[Ni_5O_2(btb)_2]$ weist eine hohe Konzentration zugänglicher Metallzentren je Cluster und eine für Nickel-haltige MOFs zuvor unerreichte, sehr hohe Porosität auf.^[12]

DUT-9 wurde durch solvothermale Reaktion ausgehend von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und H_3btb in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder *N,N*-Diethylformamid (DEF, Details siehe *Experimentelles*) erhalten. Die Zusammensetzung des frisch synthetisierten Materials lautet entsprechend Elementaranalyse $[Ni_5O_2(btb)_2(def)_{21}(H_2O)_{21}]$. Die Phasenreinheit und Stabilität der Verbindung wurden mithilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft (Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen).

Die Kristallstruktur von DUT-9 (Raumgruppe $R\bar{3}$) enthält einen $[Ni_5(\mu_3-O)_2(O_2C)_6(L)_4(H_2O)_4]$ -Cluster ($L = dmf, def$) (verzerrt oktaedrische SBU), in dem fünf oktaedrisch koordinierte Nickelatome durch zwei μ_3 -O-Atome und sechs Carboxylatgruppen miteinander verbrückt sind (Abbildung 1a). Die fünf Nickelatome sind koplanar angeordnet. Das zentrale Nickelatom Ni(1) wird durch vier Sauerstoffatome vier verschiedener Carboxylatgruppen und die zwei μ_3 -O-Atome koordiniert. Ni(2), Ni(3) und die symmetrieäquivalenten Atome Ni(2)* und Ni(3)* (*: $1-x, -y, -z$) sind mit drei Sauerstoffatomen dreier Carboxylatgruppen, jeweils einem Sauerstoffatom eines Formamid- und eines Wassermoleküls und einem μ_3 -O-Atom verbunden. Die vier *dmf/def*-

[*] K. Gedrich, Dr. I. Senkovska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M. R. Lohe, Prof. Dr. S. Kaskel
Professur für Anorganische Chemie I
Technische Universität Dresden
Bergstraße 66, 01069 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-463-37287

E-Mail: stefan.kaskel@chemie.tu-dresden.de
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/>

Dr. I. A. Baburin
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Dresden (Deutschland)

Dr. U. Mueller
Institut für Weiche Materie und funktionelle Materialien, BESSY-MX
Gruppe, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1362) und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie unterstützt. Wir danken Dr. G. Auffermann (MPI für Chemische Physik fester Stoffe) für die Elementaranalysen und P. Wollmann für die IR-Spektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (zusätzliche Details zu Kristallstrukturbestimmung, Topologie-Analyse und SCD-Prozess sowie Röntgenpulverdiffraktogramme, thermogravimetrische Kurven, IR-Spektren und weitere Adsorptionsmessungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001735> zu finden.

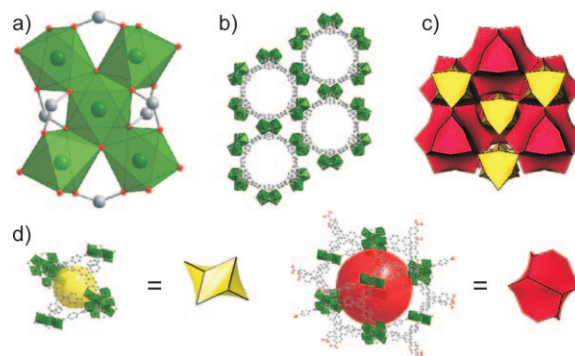


Abbildung 1. Kristallstruktur von DUT-9. a) $[Ni_5(\mu_3-O)_2(O_2C)_6(Ol)_8]$ -Cluster (Ol = Sauerstoff aus Lösungsmittelmolekülen); grau C, grün Ni-Cluster, rot O. b) Blick entlang $[001]$. c) Topologie von DUT-9 (Blick entlang $[001]$). d) Die beiden verschiedenen Porentypen (Blick entlang $[100]$) sind gelb bzw. rot dargestellt. Auf die Darstellung zusätzlich koordinierter Lösungsmittelmoleküle wurde verzichtet.

und vier Wassermoleküle können entfernt werden, wodurch zugängliche Metallzentren in der Struktur entstehen (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Die SBUs ordnen sich in Kagome-Netzen an, die sich parallel in einer ABC-Sequenz senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse stapeln (Abbildungen S4 und S5 in den Hintergrundinformationen). Jede SBU ist mit vier Brückeneinheiten innerhalb einer Schicht und mit zwei zusätzlichen Brückeneinheiten, die zu den beiden angrenzenden Schichten ober- und unterhalb der betrachteten gehören, verbunden. Dies führt zur Bildung einer Struktur mit der Topologie eines zuvor unbekannten (3,6)-Netzes (Details siehe Hintergrundinformationen).

Die Struktur von DUT-9 weist zwei verschiedene Porentypen auf (Abbildung 1 c,d): eine kleinere mit einem Durchmesser von ca. 13 Å und eine größere mit einem ungefähren Durchmesser von 25 Å (siehe auch Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Beide Porentypen ordnen sich in alternierender Weise entlang der kristallographischen *c*-Achse an (Abbildung 1 c), sodass hexagonale Kanäle, welche die gesamte Kristallstruktur durchziehen, entstehen (Abbildung 1 b).

Der thermischen Analyse zufolge ist DUT-9 bis mindestens 200 °C stabil (Abbildung S14 in den Hintergrundinformationen). Während der konventionellen Methode der Lösungsmittelentfernung durch Erhitzen im Vakuum kollabiert das Netzwerk von DUT-9 partiell, was sich in einer niedrigen Porosität und einer signifikanten Änderung des Röntgenpulverdiffraktogramms widerspiegelt (Abbildungen S7 und S10 in den Hintergrundinformationen). Eine Resolvatation des Netzwerks mit DEF ist nicht möglich (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Auch der Austausch des hochsiedenden Lösungsmittels durch Dichlormethan führte zur Zerstörung des Materials (Abbildungen S7 und S10 in den Hintergrundinformationen). Erst kürzlich wurde die Trocknung mit überkritischem CO₂ („überkritische Trocknung“, Supercritical Drying, SCD) zur zerstörungsfreien Entfernung enthaltenen Lösungsmittels vorgeschlagen.^[13] Urteilend auf Grundlage der Röntgenpulverdiffraktogramme von DUT-9 vor und nach dem SCD-Prozess (DUT-9-SCD) ist dieses Verfahren essenziell, um das Netzwerk in lösungsmittelfreier Form zu erhalten.

Die äußerst hohe permanente Porosität von DUT-9-SCD wurde anhand von Gas- und Flüssigphasenadsorptionsmessungen (Abbildung S11 in den Hintergrundinformationen) belegt. Das spezifische Porenvolumen, berechnet anhand der bei –196 °C gemessenen Stickstoffadsorptionsisotherme (Abbildung 2, Einschub), beträgt 1.77 cm³ g^{–1} ($p/p_0 = 0.91$). Da sich kein linearer Bereich im BET-Diagramm festlegen ließ, ist diese Methode in diesem Fall nicht zur Berechnung einer spezifischen Oberfläche geeignet. Die thermogravimetrische Analyse des überkritisch getrockneten Materials (Abbildung S15 in den Hintergrundinformationen) zeigt, dass die Lösungsmittelmoleküle während des Aktivierungsprozesses koordiniert bleiben.

Eine zusätzliche Aktivierung von DUT-9-SCD durch Erhitzen im Vakuum führt zur teilweisen Entfernung der koordinierten Lösungsmittelmoleküle, was sich in einer deutlichen Erhöhung der Stickstoffaufnahmekapazität (1406 cm³ g^{–1} in der Sättigung) und des Porenvolumens auf 2.18 cm³ g^{–1} wi-

derspiegelt. Nach bestem Wissen gehört dieser Wert zu den höchsten, die bislang für MOFs publiziert wurden,^[8,14,15] und ist einzigartig für Nickel-haltige MOFs.

Die Analyse der Porengrößenverteilung von DUT-9-SCD auf der Grundlage von Niederdruck-Stickstoffadsorptionsisothermen (Abbildungen S8 und S9 in den Hintergrundinformationen) zeigt zwei Maxima bei 16–17 und 22–23 Å, was gut mit den aus der Kristallstruktur von DUT-9 bestimmten Porendurchmessern übereinstimmt. Darüber hinaus konnte eine Vergrößerung des Porendurchmessers nach der zusätzlichen Aktivierung im Vakuum bei 100 °C verzeichnet werden. Dies ist ein weiterer Beleg für die Erhöhung des zugänglichen Porenvolumens.

Aufgrund des bemerkenswert hohen Porenvolumens und des Vorhandenseins zugänglicher Metallzentren und im Hinblick auf den Bedarf an effizienten Energiespeichermaterialien wurde die Speicherkapazität von DUT-9 für verschiedene Gase untersucht. 2006 hatten Cheetham und Mitarbeiter gezeigt, dass [NaNi₃(OH)(sip)₂] (sip = 5-Sulfoisophthalat) Wasserstoff stark an die koordinativ ungesättigten Nickelatome bindet.^[16] Dieser Befund wurde durch inelastische Neutronenstreuung und temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente belegt. Entsprechend den durchgeführten Wasserstoffadsorptionsmessungen speichert [NaNi₃(OH)(sip)₂] 0.94 Gew.-% Wasserstoff bei 1 bar und –196 °C.

Die Gibbs-Exzess-Wasserstoffphysorptionsisothermen von DUT-9-SCD sind in Abbildung 2 dargestellt. Wegen der besseren Vergleichbarkeit verschiedener Materialien und der

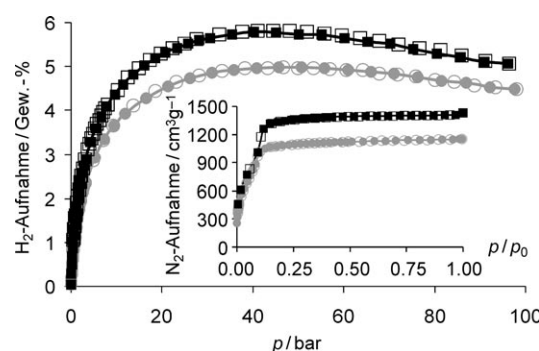


Abbildung 2. Gibbs-Exzess-Wasserstoffphysorptionsisothermen (–196 °C). Einschub: Stickstoffphysorptionsisothermen (–196 °C) von DUT-9-SCD (graue Kreise) und von zusätzlich bei 120 °C im Vakuum aktiviertem DUT-9 (schwarze Quadrate). Gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: entsprechende Desorption.

auf Annahmen basierenden Umrechnung ineinander wurde auf die Umwandlung der Exzess-Daten in absolute Werte verzichtet. DUT-9-SCD zeigt eine maximale Exzess-Wasserstoffspeicherkapazität von 4.99 Gew.-% (52 mg g^{–1}) bei 45 bar und –196 °C. Wiederum konnte durch zusätzliche thermische Aktivierung im Vakuum eine bemerkenswerte Erhöhung der Kapazität auf 5.85 Gew.-% (62 mg g^{–1}) bei 40 bar erzielt werden. Die adsorbierte Wasserstoffmenge bei 1 bar und –196 °C beträgt 1.33 Gew.-% für DUT-9-SCD sowie 1.66 Gew.-% im Fall der zusätzlich aktivierten Verbindung.

Die Exzess-Wasserstoffspeicherkapazität des zusätzlich aktivierten Materials DUT-9-SCD liegt im Bereich der höchsten, die bislang für MOFs bekannt sind,^[17] und ist vergleichbar mit der von MIL-101 (6.1 Gew.-% bei 60 bar),^[18] DUT-6 (5.64 Gew.-% bei 50 bar)^[14] oder Cu₂(tpc) und Cu₂(qpc) (tpc = Terphenyl-3,3'',5,5''-tetracarboxylat, qpc = Quaterphenyl-3,3'',5,5''-tetracarboxylat) (6.06 bzw. 6.07 Gew.-% bei 20 bar).^[19] Nur MOF-177 weist eine höhere Speicherkapazität von 7.5 Gew.-% bei 70 bar auf.^[20] CPO-27-Ni speichert bei 70 bar 1.8 Gew.-% Wasserstoff.^[12d]

Die Gibbs-Exzess-Methanphysisorptionsisotherme von DUT-9-SCD (Abbildung 3) weist eine maximale Exzess-

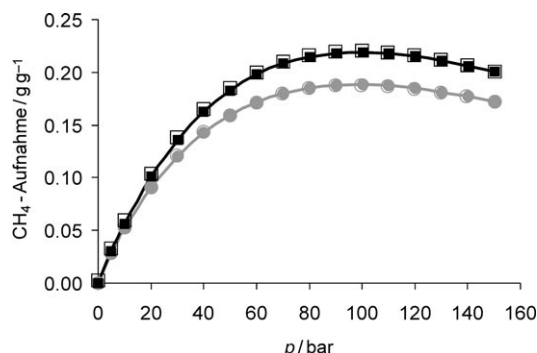


Abbildung 3. Gibbs-Exzess-Methanphysisorptionsisothermen (25 °C) von DUT-9-SCD (graue Kreise) und von zusätzlich bei 120 °C im Vakuum aktiviertem DUT-9 (schwarze Quadrate). Gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: entsprechende Desorption.

Speicherkapazität von 188 mg g⁻¹ (bei 100 bar und 25 °C) auf, die sich nach zusätzlicher Aktivierung bei 120 °C auf 219 mg g⁻¹ (bei 100 bar und 25 °C) erhöht. Wie die Wasserstoffspeicherkapazität liegt auch die gravimetrische Methanspeicherkapazität von DUT-9-SCD bei Raumtemperatur im Bereich derjenigen von auf diesem Gebiet führenden Materialien, beispielhaft verdeutlicht für MIL-101 (239 mg g⁻¹ bei 80 bar),^[21] DUT-6 (230 mg g⁻¹ bei 100 bar)^[14] und COF-102 (243 mg g⁻¹ bei 85 bar).^[22] Außerdem übersteigt sie signifikant die Methanspeicherkapazität von CPO-27-Ni, einem als Referenz dienenden MOF mit zugänglichen Nickelzentren und einer Methanaufnahme von 135 mg g⁻¹ bei 50 bar.^[23]

Wegen der niedrigen kristallographischen Dichten (0.467 g cm⁻³ für DUT-9-SCD und 0.358 g cm⁻³ für das lösungsmittelfreie Netzwerk) betragen die maximalen volumetrischen Speicherkapazitäten jedoch lediglich 124 bzw. 112 cm³ cm⁻³. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von DUT-6 (126 cm³ cm⁻³), das ebenfalls eine geringe kristallographische Dichte aufweist. Im Hinblick auf das volumetrische Speichervermögen ist PCN-14 mit einer Kapazität von 220 cm³ cm⁻³ eines der besten Speichermaterialien für Methan.^[24]

Außer an der Speicherung von Energieträgern wie Wasserstoff und Methan steigt auch das Interesse an der Entfernung von Kohlenstoffdioxid aus Abgasen. Wie bereits von Dietzel und Mitarbeitern gezeigt, ist CPO-27-Ni wegen seiner koordinativ ungesättigten Nickelzentren ein geeignetes Material für die Kohlenstoffdioxidspeicherung.^[25] Die Gibbs-

Exzess-Kohlenstoffdioxidisothermen (Abbildung S12 in den Hintergrundinformationen) erreichen höhere maximale Exzess-Speicherkapazitäten von 1.11 gg⁻¹ und 1.64 gg⁻¹ (beide bei 47 bar und 25 °C) nach der zusätzlichen Aktivierung im Vakuum bei 120 °C als jene von CPO-27-Ni (1.04 gg⁻¹ bei ca. 30 bar und 25 °C).^[23] Damit übertrifft DUT-9 sogar MOF-177 (1.47 gg⁻¹ bei 42 bar und Raumtemperatur), das im Hinblick auf die Speicherkapazität bislang als eines der besten Speichermaterialien für Kohlenstoffdioxid galt.^[26]

Die *n*-Butanphysisorptionsisotherme wurde bei 20 °C und Atmosphärendruck unter dynamischen Bedingungen aufgenommen (Abbildung S13 in den Hintergrundinformationen). Entsprechend dieser Messung speichert DUT-9-SCD bis zu 0.70 gg⁻¹ *n*-Butan. Dieser Wert liegt deutlich höher als der für HKUST-1 ermittelte (0.22 gg⁻¹) und übersteigt auch die Speicherkapazität des großporigen MOF MIL-101 (0.64 gg⁻¹).^[27] Obwohl DUT-6 mit 2.02 cm³ g⁻¹ ein zu DUT-9 vergleichbares Porenvolumen aufweist, zeigt DUT-6 eine *n*-Butanspeicherkapazität von 1.1 gg⁻¹.^[14]

Hier wurde die Synthese und Charakterisierung eines neuen, hochporösen Metall-organischen Gerüsts beschrieben. DUT-9 enthält zugängliche Nickelzentren, weist bemerkenswerte Adsorptionseigenschaften, große Poren bis zu 25 Å im Durchmesser und eine neue Netzwerktopologie auf und hat ein hohes Potenzial für Anwendungen im Bereich der Gasspeicherung, CO₂-Abtrennung und Katalyse.

Experimentelles

Synthese: Die solvothermale Synthese von DUT-9 kann sowohl in DMF als auch in DEF durchgeführt werden. Die Kristallstruktur von DUT-9 wurde anhand eines in DMF-Lösung gewachsenen Kristalls bestimmt. Weitere analytische Untersuchungen erfolgten mit Material, das aus Synthesen in DEF-Lösung stammt. In einer typischen Synthese werden 180 mg H₃tbt (0.41 mmol) und 366 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O (1.26 mmol) in ein Pyrex-Röhrchen gegeben und in 10.5 mL DEF gelöst. Die Lösung wird 20 h auf 120 °C erhitzt. Die erhaltenen, hellgrünen Kristalle von DUT-9 werden durch Filtration unter Argon von der überstehenden Lösung getrennt, zweimal mit frischem DEF gewaschen und im Argonstrom bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: 412 mg (54% bezogen auf die eingesetzte Menge an H₃tbt). Elementaranalyse [%] für [Ni₃O₂(tbt)₂(def)₂₁·(H₂O)₂₁] (3698.68 g mol⁻¹): gef. ± σ: C 51.0 ± 0.3, H 7.56 ± 0.09, N 8.7 ± 0.2, O 23.6 ± 0.5, Ni 8.5 ± 0.2; ber.: C 51.6, H 8.26, N 8.0, O 24.2, Ni 7.9.

Kristallographische Daten: Ni₃C₆₆H₅₇O₂₂N₄, *M_r* = 1551.71, rhomboedrisch, *R*3̄ (Nr. 148), *a* = 35.411(5), *c* = 45.691(9) Å, *V* = 49 618(14) Å³, *Z* = 9, ρ = 0.467 g cm⁻³, λ = 0.88561 Å, *T* = 20 °C, 2θ_{max} = 66.38°, gemessene/unabhängige Reflexe 37 398/18 956, *R*_{int} = 0.0498, *R*₁ = 0.0918, *wR*₂ = 0.2833, maximale und minimale Restelektronendichte 1.781/−0.662 e Å⁻³. CCDC 768845 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 Topologie des Netzwerks wurde mit Hilfe des Programmpakets TOPOS^[28] und Gavrog Systre (<http://gavrog.sourceforge.net/>) analysiert.

Adsorptionsexperimente: N₂-Physisorptionsisothermen bis 1 bar wurden bei −196 °C mit dem Gerät Autosorb 1C der Firma Quantachrome gemessen. Hochdruck-H₂-Adsorptionsisothermen bis 100 bar wurden mit einer Probenmenge von ca. 0.7 g bei −196 °C mit dem volumetrischen Gerät BELSORP-HP aufgenommen. Hochdruck-CH₄-Adsorption wurde mit einer Magnetschwebewaage der Firma

Rubotherm untersucht. Die Auftriebskorrektur wurde entsprechend einem bereits beschriebenen Verfahren durchgeführt.^[29] Es wurden hochreine Gase verwendet (N₂: 99.999%, H₂: 99.999%, CH₄: 99.5%).

Eingegangen am 23. März 2010,

veränderte Fassung am 19. Juli 2010

Online veröffentlicht am 24. September 2010

Stichwörter: Gasspeicherung · Metall-organische Gerüste · Nickel · Überkritische Trocknung · Zugängliche Metallzentren

- [1] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; b) G. Férey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170A*, 66–86; c) U. Mueller, M. M. Schubert, O. M. Yaghi in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 247–262; d) S. Kaskel in *Handbook of Porous Solids*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1190–1249.
- [2] 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.
- [3] a) L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314; b) M. Dinca, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6870–6884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766–6779.
- [4] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [5] a) S. W. Lee, H. J. Kim, Y. K. Lee, K. Park, J.-H. Son, Y.-U. Kwon, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 151–158; b) D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5143–5146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033–5036; c) H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkovska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 653–657; d) M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2245–2248.
- [6] a) P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvag, *Dalton Trans.* **2006**, 2055–2057; b) Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3342–3347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3278–3283; c) S. Ma, X.-S. Wang, E. S. Manis, C. D. Collier, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3432–3434; d) C. Serre, F. Millange, S. Surble, G. Férey, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6445–6449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6285–6289; e) A. C. Sudik, A. P. Cote, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2998–3000; f) C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695–5697.
- [7] a) G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456–6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296–6301; b) P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820–2822.
- [8] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [9] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023.
- [10] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279; b) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, M. Yaghi Omar, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [11] 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.
- [12] a) E. Y. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2798–2801; b) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, *306*, 1012–1015; c) R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J.-N. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6645–6649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6495–6499; d) P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.* **2006**, 959–961.
- [13] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 458–460.
- [14] N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10139–10142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9954–9957.
- [15] a) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185; b) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689–692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680.
- [16] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jung, J.-S. Chang, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16846–16850.
- [17] K. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1487–1505.
- [18] M. Latroche, S. Suble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407–8411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227–8231.
- [19] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schroeder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7518–7524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358–7364.
- [20] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494–3495.
- [21] 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. Férey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245–7250.
- [22] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875–8883.
- [23] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362–7370.
- [24] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012–1016.
- [25] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvaag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.* **2008**, 5125–5127.
- [26] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998–17999.
- [27] N. Klein, A. Henschel, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 238–242.
- [28] V. A. Blatov, *IUCr Compcomm Newsletter* **2006**, *7*, 4–38.
- [29] I. Senkovska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 108–115.