

Rationale Herstellung eines extrinsisch porösen Molekülkristalls mit einer außergewöhnlich großen spezifischen Oberfläche**

Michael Mastalerz* und Iris M. Oppel

Neben etablierten porösen Materialien wie Zeolithen,^[1] Metall-organischen Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs),^[2] kovalent gebundenen organischen Netzwerkverbindungen (covalent organic frameworks, COFs) oder amorphen polymeren organischen Materialien^[3] stellen Festkörper, die nur aus diskreten organischen Molekülen bestehen, eine relative neue Klasse poröser Materialien dar.^[4] Diese Materialien können wiederum in zwei Gruppen unterteilt werden: intrinsisch und extrinsisch poröse Materialien.^[4] Intrinsische Porosität ist definiert als Porosität, die bereits in der Molekülstruktur des Materialbildners vorzufinden ist, z. B. formstabile Hohlräume oder Mulden. Typische Verbindungen, die Festkörper mit intrinsischen Poren bilden, sind Calixarene,^[5] Cucurbiturile^[6] oder formstabile organische Käfigverbindungen.^[7] Es wurde gezeigt, dass sich in dieser Untergruppe poröser Materialien formstabile Käfigverbindungen stark hervorheben;^[8] sie erreichen spezifische Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen von bis zu 2071 m² g⁻¹.^[9]

Verglichen mit den großen Oberflächen intrinsisch poröser Materialien sind die Werte extrinsisch poröser Materialien deutlich geringer. Eines der ersten Beispiele ist Tris(phenylendioxy)cyclophosphazen (TPP), das 1964 durch Allcock und Mitarbeitern eingeführt wurde.^[10] Sozzani et al. zeigten als Erste, dass Kristalle des TPP permanente Porosität besitzen und etwas später wurde von Hulliger et al. eine Langmuir Oberfläche von 240 m² g⁻¹ ermittelt.^[11]

Das Vorhersagen der Anordnung von Molekülen im Kristallverband gilt immer noch als sehr schwierig,^[12] weshalb es vielversprechender zu sein scheint, nach bekannten Verbindungen zu suchen, die offensichtlich Poren im kristallinen

Zustand bilden, aber noch nicht hinsichtlich permanenter Porosität untersucht worden sind.^[13] McKeown und Mitarbeiter definierten einige hilfreiche Kriterien für die Suche solcher Strukturen und konnten bereits eine Menge potenzieller Kandidaten ausmachen, die eben diese erfüllen.^[14] Für 3,3',4,4'-Tetra(trimethylsilylethynyl)biphenyl (TTEB) erwies sich dieser Ansatz beispielsweise als erfolgreich: TTEB ist permanent porös (BET-Oberfläche: 278 m² g⁻¹) und adsorbiert 0.8 Gew.-% H₂ bei 77 K und 10 bar.^[14]

Durch neuerliche Untersuchungen konnten Chen et al. zeigen, dass HOF-1a, eine Verbindung die bereits vorher beschrieben worden war,^[15] permanent porös ist (BET-Oberfläche: 359 m² g⁻¹) und Ethylen selektiv gegenüber Ethan adsorbiert.^[16] Andere extrinsisch poröse Materialien aus diskreten organischen Molekülen mit relativ großen spezifischen BET-Oberflächen sind SOF-1a^[17] (474 m² g⁻¹), von Triptycen abgeleitete dreikernige Nickel-Salphen der Arbeitsgruppe MacLachlan (bis 499 m² g⁻¹)^[18] oder der makrocyclische Diharnstoff CBDU (341 m² g⁻¹).^[19] Die größten BET-Oberflächen für extrinsisch poröse organische Verbindungen (zwischen 850 und 1002 m² g⁻¹) sind für solvathfreie nanoporöse Phthalocyanin-Kristalle (phthalocyanine unsolvated nanoporous crystals, PUNCs) berichtet worden.^[20]

Wir beschreiben hier einen rationalen Ansatz zur Herstellung einer gut verfügbaren molekularen Vorstufe, die permanent poröse Kristalle mit sehr großen spezifischen Oberflächen von 3020 m² g⁻¹ bildet. Beim Entwurf der Molekülstruktur haben wir McKeowns Kriterien^[14] zur Grundlage genommen sowie die Kristallstrukturdatenbank CSD (Cambridge Structural Database) nach Verbindungen durchsucht, die flache geordnete Bänder durch Wasserstoffbrücken bilden. Interessanterweise bilden fast alle 4,5-disubstituierten Benzimidazolone^[21,22] nahezu planare Bandstrukturen durch dirigierende Wasserstoffbrücken der Imidazoloneinheiten (Schema 1). Deshalb befanden wir Benzimidazolone^[21,22] als potenziell sehr vielversprechende Untereinheiten, um unsere molekulare Vorstufe so zu konstruieren, dass über die Bildung von Bandstrukturen die Herstellung eines extrinsisch porösen Kristalls mit eindimensionalen Kanälen möglich werden sollte.

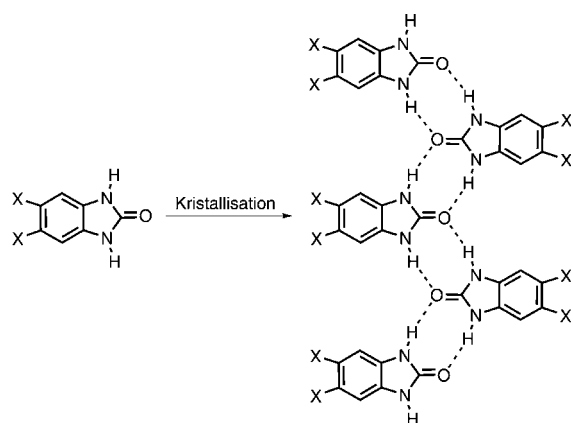
Die Benzimidazolone-Einheit wurde durch die Reaktion von Hexaammoniumtriptyphenhexachlorid (**1**)^[23] mit Carbo-nyldiimidazol (**2**) in ein starres D_{3h}-symmetrisches Grundgerüst eingeführt. Das resultierende Triptycentrisbenzimidazolone (**3**) (TTBI) war so in 71 % Ausbeute erhältlich (Schema 2). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langames Eindiffundieren von Aceton in eine gesättigte DMSO-Lösung von **3** über die Gasphase erhalten werden.^[24] Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe P4₂/m mit vier Molekülen in

[*] Dr. M. Mastalerz
Institut für Organische Chemie II & Neue Materialien
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: michael.mastalerz@uni-ulm.de

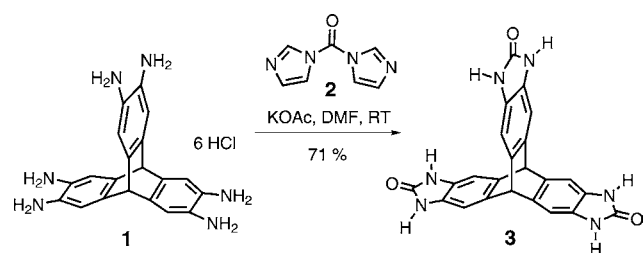
Prof. Dr. I. M. Oppel
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Wir danken B. Müller (Universität Ulm) für die Aufnahme der Daten zur Röntgenstrukturanalyse, C. Egger (Universität Ulm) für die Messungen der Stickstoffsorptionsisothermen, G. Weber (Universität Ulm) für die Durchführung der thermogravimetrischen Analysen und S. Blessing (Universität Ulm) für die Aufnahme der PXRD-Daten. Des Weiteren danken wir H. Sievers und H. Gronegger (beide Quantachrome GmbH) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201174> zu finden.



Schema 1. Bildung definierter Bandstrukturen im kristallinen Zustand durch Wasserstoffbrücken bei 4,5-disubstituierten Benzimidazolen.^[21, 22] X = H, CH₃, F, Cl.



Schema 2. Synthese des Triptycentrisbenzimidazolons **3** (TTBI).

der Elementarzelle. Diese vier Moleküle bilden eindimensionale zylindrische Kanäle (Pore A in Abbildung 1) mit einem mittleren Durchmesser von 14.5 Å (kürzeste Abstände zwischen zwei Molekülen: $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 13.8$ Å, $d(\text{Brückenkopf-Protonen}) = 16.1$ Å). Maßgebend ist eine bandartige Selbstanordnung der Imidazoloneinheiten über Wasserstoffbrücken ($d(\text{N} \cdots \text{O}) = 2.88$ Å, $\angle(\text{NHO}) = 169^\circ$; H-Brücken-Muster I). Der Diederwinkel zwischen benachbarten

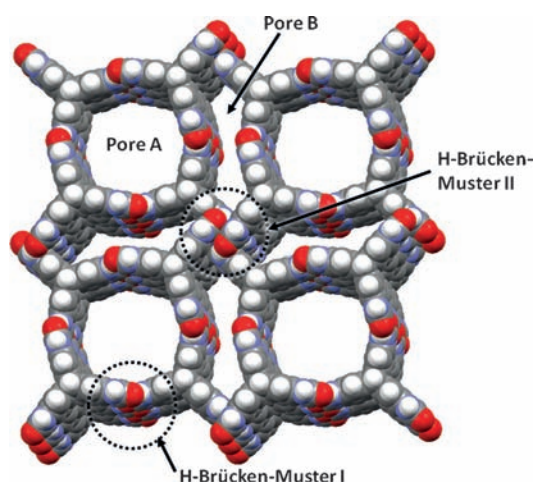


Abbildung 1. Einkristall-Röntgenstruktur von **3**. Sicht entlang der kristallographischen c -Achse einer $2 \times 2 \times 2$ -Packung der Elementarzelle. C grau, H weiß, O rot, N blau.

Benzimidazoloneinheiten der bandartigen Anordnung ist mit 24° größer als bei dem wohl am besten zu vergleichenden 4,5-Dimethylbenzimidazolone (Diederwinkel: 15°).^[21] Der größere Neigungsgrad führt zu der tetragonalen Symmetrie. Zwei der drei Benzimidazoloneinheiten eines Moleküls bilden die bandartigen Anordnungen, während die dritte Einheit eine andere kettenartige Anordnung bildet, in welcher der Diederwinkel zweier benachbarter Moleküle 90° beträgt ($d(\text{N} \cdots \text{O}) = 2.74$ Å, $\angle(\text{NHO}) = 139^\circ$; H-Brücken-Muster II). Durch dieses Muster entstehen zusätzlich schlitzartige Poren (Pore B in Abbildung 1) zwischen den zylindrischen Kanälen. Hier ist der kürzeste Abstand 3.8 Å zwischen zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen, der größte Abstand orthogonal zur Schlitzausrichtung beträgt 5.8 Å. Entlang des Schlitzes beträgt die Ausdehnung ungefähr 20 Å. Die eindimensionalen Kanäle (ca. 60 % des Zellvolumens) sind mit ungeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt, die nicht hinreichend kristallographisch verfeinert werden konnten. Deshalb wurden die Daten bezüglich des Einflusses der Solvensmoleküle mit der SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON bearbeitet,^[25] was zu einem R -Faktor von 0.0530 führte. Die berechnete Dichte des lösungsmittelfreien Netzwerks liegt mit 0.755 g cm^{-3} deutlich unter der von McKeown und Mitarbeitern vorgeschlagenen Obergrenze (0.9 g cm^{-3}) für potenziell poröse Verbindungen.^[14]

Die Porenmaße übertreffen die bekannter kristalliner extrinsisch poröser organischer Verbindungen (TPP, TTEB, SOF-1a usw.) deutlich, weshalb wir unser Material hinsichtlich einer permanenten Porosität untersucht haben. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) frisch präparierter Kristalle zeigte einen steten Verlust von ca. 20 % der Masse beim Heizen bis zu einer Temperatur von 440°C , anschließend erfolgt Zersetzung (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Pulverröntgendiffraktometrie bei variabler Temperatur zeigte bereits eine Phasenänderung bei relativ niedrigen Temperaturen (Abbildung S6). Um das Lösungsmittel schonend zu entfernen, haben wir uns dazu entschlossen, die Probe nicht thermisch zu aktivieren, um das H-Brückennetzwerk nicht zu belasten. Stattdessen wurde das Lösungsmittel in den Hohlräumen sorgfältig ausgetauscht, zunächst durch Tränken der Kristalle in Aceton (5×24 h) und anschließend in n -Pentan (3×24 h). Die Kristalle wurden gesammelt und 96 h bei 30°C und 0.01 mbar evakuiert, bevor die Stickstoffsorption bei 77 K erfolgte. Die Isotherme zeigt einen steilen Anstieg bei niedrigen P/P_0 -Werten und einen für mikroporöse Materialien charakteristischen Typ-I-Verlauf (Abbildung 2).^[26] Die Datenpunkte der Adsorption und Desorption zeigen keine Hysterese und sind nahezu kongruent, was ein Hinweis auf die Stabilität des dreidimensionalen Netzwerks ist. Insgesamt werden $754 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Stickstoff (bei $P/P_0 = 0.95$) aufgenommen. Die gemessene BET-Oberfläche entspricht $2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, und die Langmuir-Oberfläche $3020 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[27] Die Messung einer zweiten Probe bestätigte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (siehe Werte in Klammern in Tabelle 1). Diese großen spezifischen Oberflächen übersteigen alle bisherigen Werte für mikroporöse Materialien aus diskreten organischen Molekülen, insbesondere solche, die ausschließlich extrinsische Poren enthalten (Tabelle 1).^[20] Die außergewöhnlich große Oberfläche des Ma-

Tabelle 1: Charakteristische Sorptionsdaten ausgewählter extrinsisch poröser kristalliner organischer Verbindungen.

	$SO_{\text{BET}}^{[a]}$ [m ² g ⁻¹]	$SO_{\text{Langmuir}}^{[a]}$ [m ² g ⁻¹]	$V_{\text{MP}}^{[b]}$ [cm ³ g ⁻¹]	$V(\text{N}_2)^{[c]}$ [cm ³ g ⁻¹]	$V(\text{CO}_2)^{[d]}$ [cm ³ g ⁻¹]	$V(\text{CH}_4)^{[d]}$ [cm ³ g ⁻¹]	$V(\text{H}_2)^{[e]}$ [cm ³ g ⁻¹]
3 (TTBI)	2796 (2783)	3020 (2974)	1.02	754 (748)	81	21	10.8
PUNCs ^[20]	850–1000	— ^[f]	0.40–0.46	291	— ^[f]	— ^[f]	— ^[f]
SOF-1 a ^[17]	474 ^[g]	639 ^[g]	0.23 ^[g]	143 ^[g]	16 ^[h]	32 ^[i]	— ^[f]
HOF-1 a ^[16]	359 ^[j,k,l]	609 ^[l]	— ^[f]	— ^[f]	225 ^[m]	— ^[f]	— ^[f]
CBDU ^[19]	341 ^[l]	— ^[f]	— ^[f]	— ^[f]	72 ^[n]	— ^[f]	— ^[f]
TTEB ^[14]	278	— ^[f]	0.16	— ^[f]	— ^[f]	— ^[f]	3.9 ^[o]
TTP ^[11b,c]	— ^[f]	240	0.09	— ^[f]	22 ^[h]	8.4 ^[h]	—

[a] Ermittelt durch N₂-Sorptions bei 77 K mit Datenpunkten für P/P_0 zwischen 0.01 und 0.04 zur Ermittlung der BET-Oberfläche und zwischen 0.01 und 0.15 für die Langmuir-Oberfläche. [b] Berechnet mit NL-DFT-Methoden. [c] Gemessen bei 77 K und $P/P_0 \approx 0.95$. [d] Gemessen bei 273 K und 1 bar. [e] Gemessen bei 77 K und 1 bar. [f] Nicht beschrieben. [g] Berechnet aus der N₂-Adsorption bei 125 K und 1 bar. [h] Gemessen bei 298 K und 1 bar. [i] Gemessen bei 298 K und 16 bar. [j] Ermittelt durch CO₂-Adsorption bei 196 K. [k] Datenpunkte P/P_0 zwischen 0.1 und 0.3. [l] BET-C-Konstante ist negativ. [m] Bei 196 K und 1 bar. [n] 196 K, 1 bar bei $P/P_0 = 0.5$. [o] Bei 77 K und 10 bar.

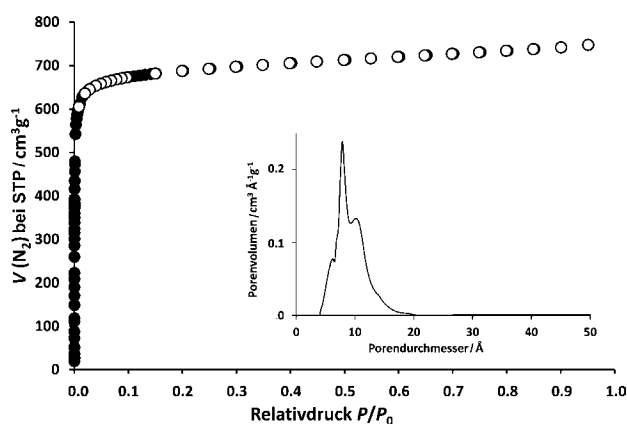


Abbildung 2. Stickstoffsorptionsisotherme von **3** bei 77 K. ● Adsorption; ○ Desorption. Der Einschub zeigt die Porengrößenverteilung nach NL-DFT.

terials kann am besten damit erklärt werden, dass es keine Überlappung molekularer π -Ebenen durch π - π -Wechselwirkungen gibt. Die Moleküle ordnen sich nur durch Wasserstoffbrücken an, die idealerweise als Punktkontakte angesehen werden können. Daraus folgt, dass nur ein kleiner Anteil der Molekülfäche zur Bildung der H-Brücken-Bänder aufgewendet werden muss.

Durch NL-DFT-Methoden wurde ein Mikroporenvolumen $V_{\text{mp}} = 1.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ berechnet. Die Porengrößenverteilung ist sehr eng und hat ein Maximum bei 7.8 Å (berechnet durch NL-DFT-Methoden, siehe Einschub in Abbildung 2). Die Kurve zeigt eine deutliche Schulter bei ca. 10 Å . Untersuchungen der Probe nach der Messung durch PXRD zeigten sehr scharfe Reflexe, was die hohe Kristallinität bestätigt (Abbildung S12).^[7d]

Wir haben außerdem die Adsorption anderer Gase, z. B. CO₂, CH₄ und H₂, untersucht. Das Material adsorbiert bei 273 K und 1 bar $80.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ CO₂ (15.9 Gew.-%). Unseres Wissens ist das der höchste Wert für ein poröses Material aus diskreten Molekülen und sogar vergleichbar mit einem der besten MOFs (Co₄(OH)₂(p-CDC) adsorbiert 16.4 Gew.-%).^[28] Eine mögliche Erklärung für die Adsorption großer

Mengen CO₂ beruht auf einer attraktiven Wechselwirkung zwischen der polaren Oberfläche, die aus Benzimidazoloneinheiten besteht, und dem quadrupolaren CO₂. Dagegen werden bei 1 bar und 273 K nur $21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ des unpolaren CH₄ adsorbiert; das entspricht 0.95 mmol g^{-1} oder 1.5 Gew.-%.

Interessanterweise adsorbiert das Material bei 77 K und 1 bar $243 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ H₂ (10.8 mmol g^{-1} ; 2.2 Gew.-%). Auch dies ist der höchste Wert für ein Material, das nur aus einer definierten Verbindung besteht. Es ist erwähnenswert, dass bezüglich der Adsorption von H₂ unter diesen Bedingungen das Material durchaus mit den besten geeigneten MOFs ohne freie Metallbindungsstellen konkurrieren kann.

Die Werte lassen sich sogar mit denen für Mg-MOF-74 (2.2 Gew.-% bei 1 bar und 77 K) – eine Gerüstverbindung, die freie Ligationsstellen am Metall vorweist – vergleichen.^[29,30]

Wir haben gezeigt, dass es durch einen rationalen Ansatz möglich ist, eine molekulare Vorstufe zu synthetisieren, deren Selbstanordnung über kooperative H-Brücken ein extrinsisch poröses Material ergibt. Dieses mikroporöse Material ist während der Desolvatisierung stabil und zeigt eine außergewöhnlich große spezifische Oberfläche von $2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET-Modell) bzw. $3020 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Langmuir-Modell). Dieses ist die größte spezifische Oberfläche für ein poröses Material, das aus diskreten Molekülen besteht. Des Weiteren adsorbiert das Material CO₂ (15.9 Gew.-%) bevorzugt über CH₄ (1.5 Gew.-%) und ebenso relativ hohe Mengen an H₂ (2.2 Gew.-%).

Gegenwärtig entwickeln wir weitere Molekülstrukturen, die vielversprechende Kandidaten zur Bildung hoch poröser organischer Verbindungen durch dirigierende H-Brücken darstellen.

Experimentelles

3: Hexaammoniumtritypycen-Hexachlorid **1**^[23] (140 mg), Carbonyldiimidazol (160 mg) und Kaliumacetat (160 mg) wurden in wasserfreiem DMF (3 mL) suspendiert und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt, mit Wasser ($3 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether (10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 150 mg (71 %), beige-weißer Feststoff. Kristallines Material wurde wie folgt erhalten: **3** wurde in 5 mL DMSO gelöst und durch Aceton über die Gasphase verdünnt. Nach einigen Tagen entstanden farblose Kristalle. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 10.37 \text{ ppm}$ (s, 6H), 6.95 (s, 6H), 5.44 ppm (s, 3H). ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 155.6$, 139.4, 125.7, 104.8, 52.2 ppm. IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3415$ (s, br), 3239 (s, br), 1686 (vs, br), 1472 (s), 1370 (w), 1324 (m), 1204 (w), 1012 (w), 866 (w), 709 (m), 571 (s) cm⁻¹. ESI-HRMS (MeOH/DMSO/TFA): m/z ber. für C₂₃H₁₄N₆O₃·C₂H₆SO: 501.13395; gef.: 501.13310.

Eingegangen am 12. Februar 2012

Online veröffentlicht am 30. März 2012

Stichwörter: Gassorption · Kristall-Engineering · Mikroporöse Materialien · Organische Kristalle · Triptycene

- [1] *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3. Aufl. (Hrsg.: H. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth) Elsevier, Amsterdam, Netherlands **2007**.
- [2] 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, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [3] a) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163–5176; b) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447; c) J.-X. Jiang, A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 1–33; d) A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506–8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344.
- [4] a) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588–10597; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915–920.
- [5] a) C. Tedesco, L. Erra, M. Brunelli, V. Cipoletti, C. Gaeta, A. N. Fitch, J. L. Atwood, P. Neri, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2371–2374; b) P. K. Thallapally, K. A. Kirby, J. L. Atwood, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 628–630; c) P. K. Thallapally, B. P. McGrail, J. L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3355–3357; d) P. K. Thallapally, L. Dobrzańska, T. R. Gingrich, T. B. Wirsig, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6656–6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6506–6509.
- [6] a) H. Kim, Y. Kim, M. Yoon, S. Lim, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12200–12202; b) S. Lim, H. Kim, N. Selvapalam, K.-J. Kim, S. J. Cho, G. Seo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3400–3403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3352–3355; c) J. Tian, S. Ma, P. K. Thallapally, D. Fowler, B. P. McGrail, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7626–7628.
- [7] a) T. Tozawa et al., *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–979; b) T. Mitra, X. Wu, R. Clowes, J. T. A. Jones, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. Trewin, J. Basca, A. Steiner, A. I. Cooper, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10235–10240; c) M. J. Bojdy, M. E. Briggs, J. T. A. Jones, D. J. Adams, S. Y.-I. Chong, M. Schmidtman, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16566–16571; d) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588–598; e) M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156–4160.
- [8] a) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046–1051; b) J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Basca, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, *474*, 367–371.
- [9] a) M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836–847.
- [10] H. R. Allcock, L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140–5144.
- [11] a) P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807–2810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695–2699; b) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1850–1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1816–1820; c) G. Couderc, T. Hertzsch, N.-R. Behrnd, K. Krämer, J. Hulliger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170–175.
- [12] A. J. Cruz-Cabeza, G. M. Day, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13033–13040.
- [13] L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163–1168.
- [14] K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323–3327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273–3277.
- [15] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737–2738.
- [16] Y. He, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570–14573.
- [17] W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14457–14469.
- [18] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824–11828.
- [19] M. B. Dewal, M. W. Lufaso, A. D. Hughes, S. A. Samuel, P. Pellechia, L. S. Shimizu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4855–4864.
- [20] C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, *327*, 1627–1630.
- [21] F. H. Herbstein, M. Kapon, *Z. Kristallogr.* **1985**, *173*, 249.
- [22] K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018–4029.
- [23] M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389–6393.
- [24] Daten wurden auf einem Oxford Diffraction SuperNova Atlas Dual system mit einer (Cu)Mikrofokus-Quelle und fokussierender Mehrschichtspiegeloptik gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und durch Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[31] Alle Nichtwasserstoffatome wurden durch die Verwendung anisotroper thermischer Parameter verfeinert. CCDC-866091 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. Kristallstrukturdaten für **3**: $T = 193(2)$ K, $C_{23}H_{14}N_6O_3$, $M = 422.40$ g mol⁻¹, tetragonale Raumgruppe $P4_2/m$, $a = b = 22.5124(2)$ Å, $c = 7.3367(1)$ Å, $V = 3718.30(7)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 0.755$ g cm⁻³, $\mu = 0.433$ mm⁻¹, $3.93^\circ < \theta < 72.97^\circ$, gemessene/unabhängige Reflexe 8363/3936, $[R(\text{int}) = 0.0223]$, Zahl der Daten/Parameter 3110/154, GOF 1.197, resultierender $R[\sigma(I)] > 2\sigma(I)$ $R1 = 0.0530$, $wR2$ (alle Daten) = 0.1697, minimale und maximale Restelektronendichte 0.211 und -0.260 e Å⁻³.
- [25] a) P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148.
- [26] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [27] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [28] Exzellente Übersichten und führende Diskussionen zur CO₂/CH₄-Adsorption: a) Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11790–11801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586–11596; b) R. Dawson, E. Stöckl, J. R. Holst, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4239–4245; c) D. M. D'Allessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6194–6219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082; d) T. C. Drage, C. E. Snape, L. A. Stevens, J. Wood, J. Wang, A. I. Cooper, R. Dawson, X. Guo, C. Satterley, R. Irons, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2815–2823; e) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781; f) CO₂-Adsorption durch Co₄(OH)₂(p-CDC): O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, S. Galli, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 1727.
- [29] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [30] K. Sumida, C. M. Brown, Z. R. Herm, S. Chavan, S. Bordiga, J. R. Long, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1157–1159.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Germany, **1997**.