

Ni/Pd@MIL-101: Synergetische Katalyse mit kavitätenkonformen Ni/Pd-Nanopartikeln**

Justus Hermannsdörfer, Martin Friedrich, Nobuyoshi Miyajima, Rodrigo Q. Albuquerque, Stephan Kümmel und Rhett Kempe*

Poröse Koordinationspolymere (PCPs)^[1] bzw. Metall-organische Gerüststrukturen (MOFs)^[2] werden gegenwärtig intensiv untersucht, beispielsweise bezüglich der Speicherung von Gasen,^[3] der Stofftrennung,^[4] der Sensorik^[5] und als Katalysatoren.^[6] Im Hinblick auf katalytische Anwendungen eignen sich PCP/MOFs zur Stabilisierung sehr kleiner Metall-Nanopartikel (MNP), ohne deren Oberfläche durch stark koordinierende Liganden zu blockieren. Die Kavitäten und Fenster der PCP/MOFs können die Partikelgröße regulieren und gewährleisten zugleich die Zugänglichkeit zu den katalytisch aktiven Zentren der MNP. Gegenüber den Beladungsvarianten der Lösungsinfiltrierung (solution infiltration),^[7] dem festen Zermahlen (solid grinding),^[8] der Mikrowellenbestrahlung (microwave irradiation)^[9] und der Anbindung an Oberflächen (surface grafting)^[10] hat sich die von Fischer und Mitarbeitern entwickelte MOCVD-Methode (metal-organic chemical vapor deposition) gerade bei kontrollierten und hohen Metallbeladungen (> 5 Gew.-%) bewährt.^[11] Zumeist wurden die Wirte MOF-5,^[2] MOF-177^[26] und MIL-101^[27] zur Beladung mit verschiedenen MNP (Fe,^[12–15] Co,^[15, 16] Cu,^[12, 13, 17] Zn,^[12, 13, 17, 18] Sn,^[12] Pt,^[12, 14] Au,^[12, 19] Pd,^[12–14, 20–23] Ru^[14, 24] und Ni^[25]) genutzt. Die deutlich höhere Hydrolysestabilität von MIL-101 im Vergleich zu MOF-5 und MOF-177 prädestiniert dieses für die Herstellung robusterer Katalysatorsysteme.^[22, 23] Kritisch bei der Metallbeladung, egal für welche Methode, bleibt die Frage, inwieweit die generierten MNP tatsächlich innerhalb der Kavitäten des PCP/MOFs eingelagert sind. Häufig werden überstarkes Wachstum der MNP oder an der Oberfläche lokalisierte MNP beobachtet. Wir konnten kürzlich zeigen, dass man im MIL-101 kavitätenkonforme Pd-NP durch MOCVD-Beladung unter Verwendung von $[(C_5H_5)Pd(C_3H_5)]$ und anschließende Re-

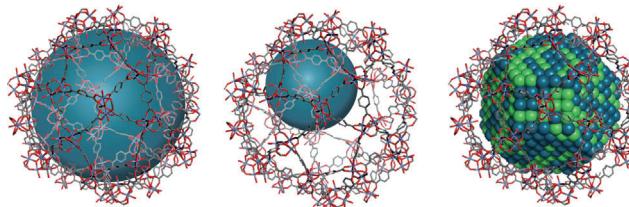


Abbildung 1. Größenselektive Kavitätenbeladung von MIL-101 (links: Kavitätenkonform, Mitte: untermäßige Kavitätenbeladung, rechts: Einführen eines Zweitmetalls).

duktion mit H₂ bei Raumtemperatur herstellen kann (Abbildung 1, links).^[23] Reduziert man jedoch bei 70 °C, werden deutlich kleinere Pd-NP erzeugt, deren Größe eher durch die Fenster und nicht durch die Kavitäten des Trägers bestimmt wird (Abbildung 1, Mitte).^[23] Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, den verbleibenden freien Raum der Kavitäten für die Beladung durch ein zweites Metall zu nutzen. So wären dimetallische NP im unteren Nanometerbereich (< 10 nm) zugänglich (Abbildung 1, rechts). Dies ist in der Katalyse aus mehreren Gründen von großem Interesse. Sehr kleine MNP besitzen ein sehr großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Die Verdünnung teurer Edelmetalle mit preiswerten Metallen wie Ni ist kostengünstig. Dimetallische NP-Katalysatoren können synergetische Effekte bezüglich der Aktivität und/oder Selektivität zeigen, wie beispielweise für dimetallische Au/Pt-NP, die auf sphärischen Polyelektrolytbürsten immobilisiert sind, beobachtet wurde.^[28]

Wir berichten hier über die Generierung von kavitätenkonformen Ni/Pd-NP verschiedener Zusammensetzungen und über deren Synergie in der katalytischen Hydrierung von Dialkylketonen. Die Herstellung dimetallischer NP in PCP/MOFs mittels MOCVD ist wenig untersucht.^[14] Katalytische Synergieeffekte von in PCP/MOF-Kavitäten eingelagerten dimetallischen MNP sind nicht bekannt. PCP/MOFs wurden jedoch bereits als Trägermaterial (Lokalisierung der MNP auch auf der äußeren Oberfläche der PCP/MOF-Trägermaterialen und/oder in ihrer Größe nicht kavitätenkonform) für dimetallische Au/Pd- und Ag/Au-NP genutzt, wobei katalytische Synergien beobachtet werden konnten.^[29, 30] Die optimale Herstellung der Ni/Pd@MIL-101-Katalysatoren wurde zunächst an zwei unterschiedlichen Beladungsvarianten, sukzessiv und simultan, untersucht. Die sukzessive Beladung erscheint attraktiv, da die untermäßigen Pd-NP genügend Raum lassen, um dimetallische Partikel kavitätenkonform auszubilden. Allerdings können die Pd-NP als Agglomerationszentrum fungieren und übermäßig Partikelwachstum

[*] J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, Prof. Dr. R. Kempe
Lehrstuhl Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

Dr. N. Miyajima
Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)

Prof. Dr. R. Q. Albuquerque, Prof. Dr. S. Kümmel
Theoretische Physik IV, Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)

Prof. Dr. R. Q. Albuquerque
Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo
13560-970 São Carlos (Brasilien)

[**] Dieses Projekt wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB840) finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205078> zu finden.

initiiieren. Die simultane Beladung wird durch das unterschiedliche Reduktionsverhalten der beiden Präkursoren erschwert. Eine 1:1-Beladung mit Pd- oder Ni-Präkursoren, $[(C_5H_5)Pd(C_3H_5)]$ bzw. $[(C_5H_5)_2Ni]$, zeigt für beide Varianten (nach Reduktion) hauptsächlich NP im Größenbereich der Kavitäten von MIL-101 (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Bei der sukzessiven Beladung werden jedoch anteilig mehr größere Partikel erzeugt. PXRD (Röntgenpulverbeugung) zeigt bei sukzessiver Beladung zwei separate 111-Reflexe für Ni und Pd (Abbildung S2). Dabei fällt der Ni-Reflex deutlich schwächer aus. Dagegen zeigt die simultane Beladung einen einzelnen breiten 111-Reflex, der auf dimetallische MNP schließen lässt. Die Synthese der $Pd_xNi_y@MIL-101$ -Katalysatorsysteme, mit genauer Einstellung des Pd-Ni-Verhältnisses durch Substitution von Pd durch Ni in Schritten von 20 Gew.-% (Abbildung S3), erfolgte deshalb mit simultaner Beladung. Zunächst wurde die Reduktion bei 70°C mit 50 bar H₂-Druck für 20 h durchgeführt (1. Generation).^[23] TEM-Untersuchungen (Transmissionselektronenmikroskopie) belegen für Systeme mit hohem Pd-Anteil (Pd > Ni) NP von 2–3 nm Größe (Abbildungen S4–6). Bei hohem Ni-Anteil kommt es zusätzlich zur Ausbildung großer Partikeln an der äußeren Oberfläche der MIL-101-Kristallite (Abbildung S7). Reines Ni@MIL-101 folgt diesem Trend und zeigt NP, die auch deutlich über der Größe der MIL-101-Kavitäten liegen. Aufgrund der steigenden Partikelgröße mit zunehmendem Ni-Gehalt wurden die Reduktionsbedingungen optimiert. Kavitätenkonforme dimetallische NP können durch Erhöhung der Temperatur und Erniedrigung des Druckes erzeugt werden (2. Generation, Abbildung 2).

PXRD- und IR-Untersuchungen bestätigen die Stabilität des Trägermaterials unter den relativ drastischen Reduktionsbedingungen (Abbildungen S11, S12 und S14). Die Elementaranalyse ergab eine durchschnittliche Metallbeladung von 18 Gew.-%, die mit den berechneten Metallmengen gut übereinstimmt (Abbildung S15). Bereits kleine Mengen Pd verändern das Reduktionsverhalten von $[(C_5H_5)_2Ni]$ und verhindern die Bildung größerer Ni-Partikel. HR-TEM-EDS-Messungen von $Pd_4Ni_1@MIL-101$ und $Pd_3Ni_2@MIL-101$ deuten auf dimetallische Partikel. EDS-Untersuchungen der Gesamtprobe und mehrerer einzelner Partikel zeigen identische Ni:Pd-Verhältnisse (Abbildung 3). In Kombination mit den beobachteten katalytischen Aktivitäten und den durchgeführten Berechnungen (siehe unten) lässt sich auf dimetallische Ni/Pd-NP schließen. Verglichen mit reinem MIL-101 zeigen N₂-Physisorptionsmessungen eine verringerte Oberfläche der beladenen Systeme, die auf das höhere Probengewicht und das Besetzen der Poren mit MNP zurückzuführen ist (Tabelle S2). Interessanterweise zeigen reines Pd@MIL-101 und reines Ni@MIL-101 größere spezifische Oberflächen als die gemischten Systeme. Dies kann durch das vereinzelte Auftreten von an der äußeren Oberfläche lokalisierten MNP bei Ni@MIL-101 als auch die Bildung untermäßiger MNP bei Pd@MIL-101 erklärt werden.

Die $Pd_xNi_y@MIL-101$ -Katalysatorsysteme wurden in verschiedenen Hydrierreaktionen untersucht. Sowohl für die Reduktion von Phenol als auch die von cyclischen Ketonen (Abbildung 4) sowie Dialkylketonen (Tabelle 1) zeigt sich ein klar ausgeprägter synergetischer Effekt. Die gemischten Ni/

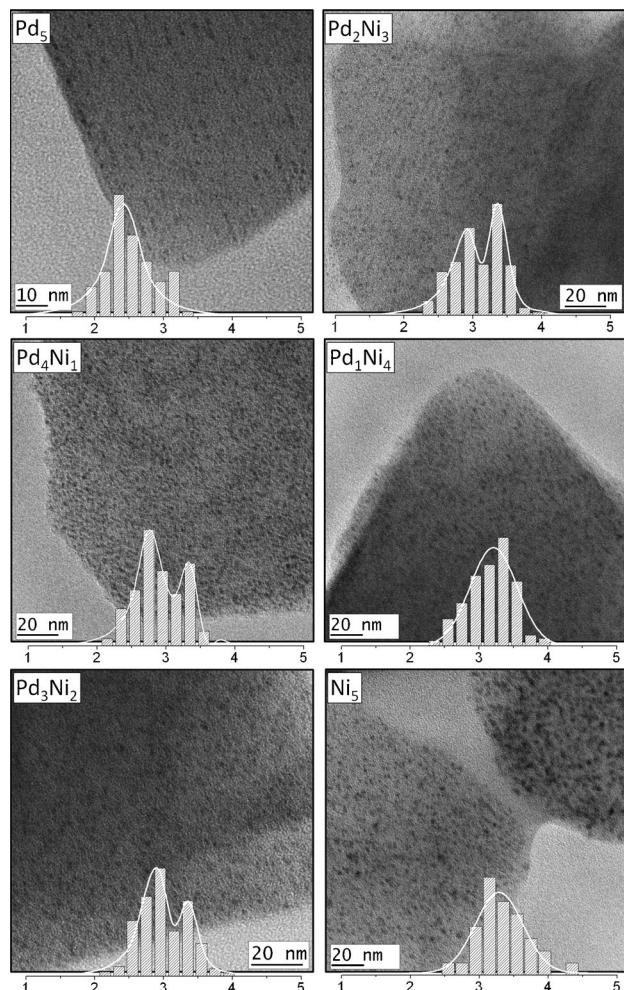


Abbildung 2. TEM-Untersuchungen der $Pd_xNi_y@MIL-101$ -Katalysatorsysteme nach optimierten Reduktionsbedingungen (2. Generation). Mit zunehmendem Ni-Anteil wird die Reduktionstemperatur angehoben und der Druck gesenkt (Pd_5 , Pd_4Ni_1 , Pd_3Ni_2 : 70°C/50 bar; Pd_2Ni_3 : 70°C/5 bar; Pd_1Ni_4 , Ni_5 : 90°C/5 bar). Reduktionszeit beträgt 20 h. Die durchschnittliche Metallbeladung beträgt 18 Gew.-% mit Substitution von Pd durch Ni in Schritten von 20 Gew.-%.

Pd-Katalysatoren sind unter analogen Bedingungen deutlich aktiver als die reinen Pd- bzw. Ni-Katalysatoren. Generell gestaltet sich die Hydrierung von Dialkylketonen mit heterogenen Pd-Katalysatoren schwierig.^[31] Arylalkylketone lassen sich mit solchen Katalysatoren problemlos hydrieren.^[23] Weder 3-Heptanon noch Cycloheptanon werden unter den hier verwendeten Bedingungen durch Ni@MIL-101 reduziert. Auch Pd@MIL-101 zeigt deutlich geringere Umsätze, vergleichbar mit dem Umsatz von Pd auf Aktivkohle (Pd/C). Die Kombination beider Metalle in den dimetallischen $Pd_xNi_y@MIL-101$ -Katalysatorsystemen zeigt dagegen auch bei 25°C hohen Umsatz (Tabelle 1, Eintrag 1). Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse in der Reduktion von 3-Heptanon unter verschiedenen Bedingungen. Der Einsatz von Mischungen aus reinem Pd@MIL-101 und reinem Ni@MIL-101 im Verhältnis Pd/Ni = 3:2 (Einträge 4, 5 und 11) führt zu einer deutlich geringeren katalytischen Hydrieraktivität als mit den entsprechenden dimetallischen Katalysatoren $Pd_3Ni_2@MIL-101$.

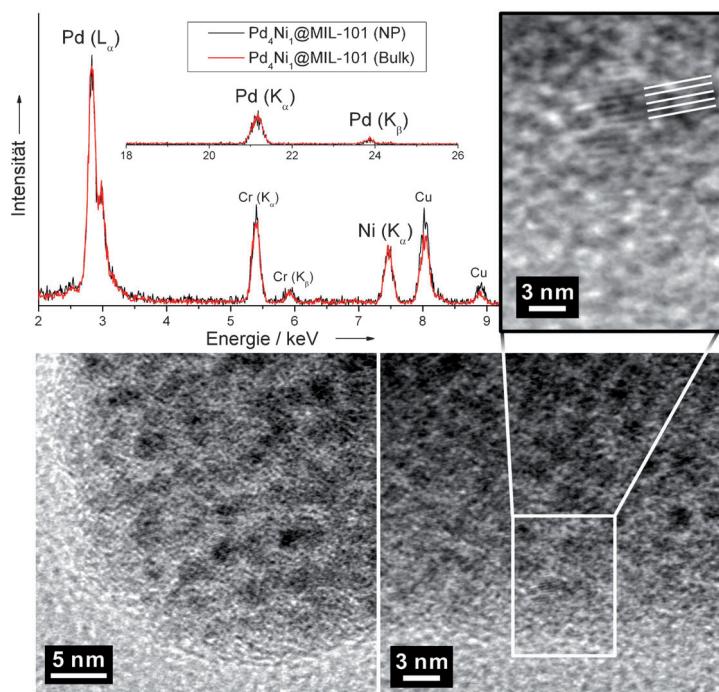


Abbildung 3. HR-TEM-EDS-Analyse von $\text{Pd}_4\text{Ni}_1@\text{MIL}-101$. Das Ni/Pd-Verhältnis ist sowohl im Bulk als auch bei der Betrachtung einzelner Partikel identisch. Die im TEM beobachteten Netzebenenabstände der Ni/Pd-NP (z.B. für $\text{Pd}_3\text{Ni}_2@\text{MIL}-101$ [111] 2.19(5) Å) stimmen mit dem Erwartungswert und den PXRD-Daten gut überein (Abbildung S14).

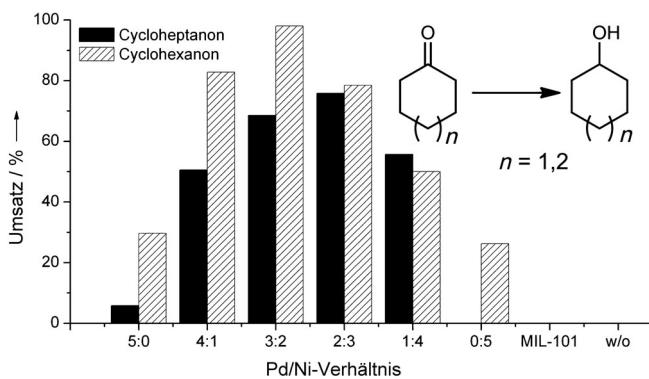


Abbildung 4. Reduktion von Cyclohexanon (0.18 mg Pd (0.52×10^{-3} Mol-%), 350 µL, 60°C, 24 h) und Cycloheptanon (0.36 mg Pd (0.8×10^{-3} Mol-%), 500 µL, 60°C, 48 h) bei 20 bar H_2 ; w/o = ohne Katalysator.

und $\text{Pd}_4\text{Ni}_1@\text{MIL}-101$ (Einträge 7 und 8). Die Umsätze eines entsprechenden Gemisches aus Pd/C und Ni-Pulver (Merck) (Einträge 6 und 12) sind noch niedriger. Die niedrigeren Umsätze (unter analogen Bedingungen) der Mischungen aus reinen Pd- bzw. Ni@MIL-101-Katalysatoren im Vergleich zu den kavitätenkonformen dimetallischen $\text{Pd}_x\text{Ni}_y@\text{MIL}-101$ -Katalysatorsystemen belegen einen synergetischen katalytischen Effekt, der auf dimetallische Partikel zurückzuführen ist. Ein Vergleich zwischen sukzessiver und simultaner Beladung (Einträge 8 und 9) zeigt, dass die sukzessive Beladung zu katalytisch deutlich weniger aktiven Pd-Ni-NP-Strukturen führt. Experimente mit $\text{Pd}_x\text{Ni}_y@\text{MIL}-101$ der ersten Gene-

ration (Einträge 15–17) ergaben ebenfalls niedrigere Umsätze als mit Katalysatoren der zweiten Generation. Die Anpassung der Reduktionsbedingung zur Erzeugung kavitätenkonformer NP hat einen positiven Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren.

Die Hypothese der Bildung dimetallischer Ni/Pd-NP wird auch durch Molekulardynamik(MD)-Simulationen gestützt. NP mit 1289 Atomen, d.h. einer Atomzahl, die die Bildung eines abgeschlossenen, angeschnittenen Oktaeders im experimentell relevanten Größenbereich von 3.5 nm erlaubt, wurden auf drei verschiedene Weisen konstruiert. Zum einen als Ni-Kern/Pd-Schale-NP, als Pd-Kern/Ni-Schale-NP und als NP mit zufälliger Verteilung der Atome. Das Pd/Ni-Verhältnis wurde jeweils 3:2 gewählt, entsprechend dem Verhältnis, bei dem experimentell hohe Umsätze beobachtet werden. Alle Strukturen wurden zunächst auf 1400 K aufgeheizt und danach langsam getempert, um energetisch günstige Strukturen zu erzeugen. Abbildung 5 zeigt exemplarisch zwei Strukturen. Die linke Struktur (a) ist die durch Tempern gefundene energetisch günstigste Struktur. Sie ist charakterisiert durch eine starke Durchmischung der Ni- und Pd-Atome und eine entsprechend korruigierte Oberfläche. Die rechte Struktur (b) entstand durch Tempern eines Ni-Kern/Pd-Schale-Teilchens. Durch das Tempern sind Ni-Atome an die Oberfläche gewandert, sodass auch dieses NP keine eigentliche Kern-Schale-Struktur mehr hat. Seine Oberfläche ist allerdings noch Pd-reich, und seine Energie liegt um 120 eV (2 %) über der von Teilchen (a). Ändert man das Mischungsverhältnis Pd/Ni auf ca. 3:5, so lässt sich ein perfekter Ni-Kern mit 805 Atomen

Tabelle 1: Katalytische Ergebnisse in der Reduktion von 3-Heptanon mit $\text{Pd}_x\text{Ni}_y@\text{MIL}-101$.^[a]

Eintrag	System	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]	Pd/Keton [Mol-% × 10 ⁻³]
1	Pd_3Ni_2	25	27	50	2.88
2	Pd_3Ni_2	35	20	80	2.88
3	Pd_3Ni_2	60	20	75	1.44
4	$\text{Pd}_5 + \text{Ni}_5$	35	20	14	2.88
5	$\text{Pd}_5 + \text{Ni}_5$	35	40	25	2.88
6	Pd/C + Ni pwd	35	20	12	2.88
7	Pd_3Ni_2	35	20	80	2.88
8	Pd_4Ni_1	35	20	72	2.88
9	Pd_3Ni_2 (sB)	35	20	22	2.88
10	Pd_5	35	20	1	4.75
11	$\text{Pd}_5 + \text{Ni}_5$	60	20	10	1.85
12	Pd/C + Ni pwd	60	20	8	1.85
13	Pd_3Ni_2	60	20	60	1.13
14	Pd_4Ni_1	60	20	52	1.13
15	Pd_3Ni_2 (G1)	60	20	12	1.13
16	Pd_4Ni_1 (G1)	60	20	5	1.13
17	Ni_5 (G1)	60	20	0	1.13

[a] T = Temperatur; sB = sukzessive Beladung; $\text{Pd}_5 + \text{Ni}_5 = \text{Pd}_5@\text{MIL}-101 + \text{Ni}_5@\text{MIL}-101$; Pd/C = Pd auf Aktivkohle (5 Gew.-% Pd); Ni pwd = Nickel-Pulver (Merck); G1 = 1. Generation.

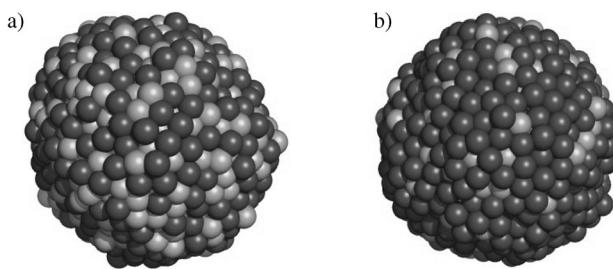


Abbildung 5. Strukturen dimetallischer Ni/Pd-NP basierend auf MD-Simulationen. a) Eine dimetallisch gemischte Struktur niedriger Energie für $Pd_{775}Ni_{514}$, und b) eine Struktur höherer Energie, die ausgehend von einem Ni-Kern/Pd-Schale-Teilchen simuliert wurde und bereits Ni-Atome (grau) an der Oberfläche zeigt.

und eine geschlossene Pd-Schale mit 484 Atomen als ange schnittenes Oktaeder konstruieren. Durch die Wahl dieser speziellen „magischen“ Atomzahlen sollten Kern-Schale-NP bevorzugt werden. Die energetischen Unterschiede zwischen Kern-Schale-NP und zufällig gemischten NP werden zwar kleiner, aber Temperi n führt auch hier wiederum zu gemischten dimetallischen NP als energetisch bevorzugte Strukturen. Die MD-Simulationen lassen daher das Vorliegen von dimetallischen Ni/Pd-NP plausibel erscheinen. Dies unterscheidet Ni/Pd-NP von z. B. ebenfalls in der Katalyse eingesetzten Au/Pt- oder Au/Pd-NP. Für diese werden in Simulationen sowohl auf Basis empirischer Potentiale als auch auf Dichtefunktionalbasis NP mit Au-Schale als energetisch günstig vorhergesagt.^[32]

Die Ursache für die Durchmischung der Atome der Ni/Pd-NP könnte im Größenunterschied der Ni- und Pd-Atome liegen.^[32b] „Passgenaue Oberflächengrenzen“ sind so schwer zu realisieren. Die daraus resultierende korrigierte Struktur könnte das Auftreten synergetischer katalytischer Effekte ermöglichen. Dem Phasendiagramm zufolge sind Pd und Ni in dem hier relevanten Temperaturbereich mischbar.^[33]

Die Wiederverwendbarkeitstests wurden an dem synergetisch interessantesten System $Pd_3Ni_2@MIL-101$ (Hydrierung von 3-Heptanon) durchgeführt. Nach jeder Katalyse wurde der Katalysator abzentrifugiert, das Reaktionsgemisch dekantiert und der Katalysator mit THF gewaschen. Der Katalysator wurde erneut von THF dekantiert und bei 10^{-3} mbar und 30°C 2 h getrocknet. Wiederverwendbarkeitsstudien bei 60°C und 35°C zeigen in 7 bzw. 10 hintereinandergeschalteten Zyklen keine signifikant abfallenden Umsätze (Abbildungen S24 und S25). PXRD-Untersuchungen bestätigen die Stabilität des MIL-101-Trägersystems (Abbildung S26). TEM-Untersuchungen zeigen keine Vergrößerung der Partikel nach mehrfacher Katalyse (Abbildung S27). Ebenso zeigen ICP-OES-Analysen stabile Ni/Pd-, Pd/Cr- und Ni/Cr-Verhältnisse (Tabelle S4). Die spezifische Oberfläche ändert sich auch nach mehreren Zyklen nicht (Tabelle S2).

Zusammenfassend stellen wir ein dimetallisches synergetisch wirkendes Katalysatorsystem vor. Mittels MOCVD können die sublimierbaren, metallorganischen Präkursoren $[(C_5H_5)Pd(C_3H_5)]$ und $[(C_5H_5)_2Ni]$ quantitativ und in verschiedenen Mischungen in die poröse Gerüststruktur von MIL-101 eingebracht werden. Kavitätenkonforme Ni/Pd-NP

unterschiedlicher Zusammensetzung können durch optimierte Reduktion der eingelagerten Präkursoren mit H_2 erzeugt werden. Die so entstandenen Katalysatoren sind in der Hydrierung von Dialkylketonen aktiv. Hohe katalytische Effizienz wird nur beobachtet, wenn beide Metalle synergetisch operieren und nahezu atomar dispergiert sind. Die dimetallischen Ni/Pd-NP-Katalysatoren sind wiederverwendbar. Das MIL-101-Trägersystem kombiniert in idealer Weise Stabilität und garantiert eine gute Zugänglichkeit der Edukte zu den katalytisch aktiven Zentren. Die Synthese solcher „nackten“, bezüglich ihrer Größe einstellbaren, (di)metallischen NP ist generell von großem Interesse.^[34]

Eingegangen am 28. Juni 2012,
veränderte Fassung am 24. August 2012
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2012

Stichwörter:

Dimetallkatalyse · Metall-organische Gerüststrukturen · Nickel · Palladium · Poröse Koordinationspolymere

- [1] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729; b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [3] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [4] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [5] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [6] a) M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196–1231; b) A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262–5284.
- [7] a) M. Sabo, A. Henschel, H. Froede, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827–3832; b) N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *J. Catal.* **2008**, *257*, 315–323; c) H. Liu, Y. Liu, Y. Li, Z. Tang, H. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13362–13369; d) Y. Pana, B. Yuana, Y. Li, D. He, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2280–2282; e) A. Henschel, K. Gedrich, R. Krahnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192–4194.
- [8] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8456–8460.
- [9] M. S. El-Shall, V. Abdelsayed, A. El Rahman, S. Khder, H. M. A. Hassan, H. M. El-Kaderi, T. E. Reich, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7625–7631.
- [10] Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jhung, Y. K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. 2008*, *120*, 4212–4216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148.
- [11] a) S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. 2005*, *117*, 6394–6397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241; b) M. Meilikov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3701–3714.
- [12] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464–2472.
- [13] M. Müller, O. Lebedev, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5274–5281.
- [14] F. Schröder, S. Henke, X. Zhang, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3131–3140.

- [15] M. Meilikhov, K. Yusenko, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10990–10999.
- [16] M. Meilikhov, K. Yusenko, A. Torrisi, B. Jee, C. Mellot-Draznieks, A. Pöppel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6348–6351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6212–6215.
- [17] M. Müller, S. Hermes, K. Kähler, M. W. E. van den Berg, M. Muhrer, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4576–4587.
- [18] D. Esken, H. Noei, Y. Wang, C. Wiktor, S. Turner, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5907–5915.
- [19] a) D. Esken, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6393–6401; b) M. Mueller, S. Turner, O. I. Lebedev, Y. Wang, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1876–1887.
- [20] a) S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2168–2173; b) D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schröder, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1314–1319.
- [21] S. Turner, O. I. Lebedev, F. Schröder, D. Esken, R. A. Fischer, G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5622–5627.
- [22] S. Proch, J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8204–8212.
- [23] J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8071–8077.
- [24] 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, 6119–6130.
- [25] a) Y. K. Park, S. B. Choi, H. J. Nam, D. Y. Jung, H. C. Ahn, K. Choi, H. Furukawa, J. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3086–3088; b) P.-Z. Li, K. Aranishi, Q. Xu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3173–3175.
- [26] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523–527.
- [27] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040–2042.
- [28] M. Schrinner, S. Proch, Y. Mei, R. Kempe, N. Miyajima, M. Ballauff, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1928–1933.
- [29] X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11822–11825.
- [30] H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1304–1306.
- [31] M. J. Jacinto, R. Landers, L. M. Rossi, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1971–1974.
- [32] a) D. T. Tran, R. L. Johnston, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2011**, 467, 2004–2019; b) R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 845–910; c) H. B. Liu, U. Pal, J. A. Ascencio, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19173–19177; d) L. Leppert, S. Kümmel, *Phys. Chem. C* **2011**, 115, 6694–6702; e) J. Kaiser, L. Leppert, H. Welz, F. Polzer, S. Wunder, N. Wanderka, M. Albrecht, T. Lunkenbein, J. Breu, S. Kümmel, Y. Lu, M. Ballauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6487–6495.
- [33] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [34] a) C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2039–2057; b) S. F. L. Mertens, C. Vollmer, A. Held, M. H. Aguirre, M. Walter, C. Janiak, T. Wandlowski, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9909–9912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9735–9738.