

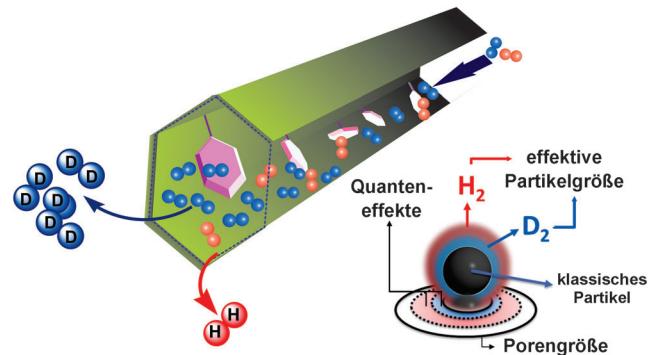
# Eine kryoflexible kovalente organische Gerüststruktur für die effiziente Trennung von Wasserstoffisotopen durch Quantensieben\*\*

Hyunchul Oh, Suresh Babu Kalidindi, Youngje Um, Sareeya Bureekaew, Rochus Schmid, Roland A. Fischer\* und Michael Hirscher\*

Unterscheiden sich die Moleküle eines Gasgemischs in ihrer Größe, so können die einzelnen Komponenten mit Molekularsieben getrennt werden. Da bei Wasserstoffisotopen die Größe, Form und thermodynamischen Eigenschaften identisch sind, führt dieses Verfahren nicht zu einer Trennung. Es gibt nur wenige Möglichkeiten zur Trennung von Isotopen-gemischen, wie z.B. kryogene Destillation, thermische Diffusion und der Girdler-Sulfid-Prozess. Diese Methoden sind aufgrund des niedrigen Trennfaktors, des hohen Zeitaufwands und des hohen Energieverbrauchs nicht zufriedenstellend.<sup>[1]</sup> Eine alternative Methode ist das „Quantensieben“ (QS), dessen Funktionsweise auf der Lokalisierung der Isotope auf engstem Raum beruht.<sup>[2]</sup> Die Methode wurde bereits mit verschiedenen porösen Materialen getestet,<sup>[3]</sup> die jedoch einen geringen Trennfaktor aufwiesen. QS kann in Systemen beobachtet werden, in denen der Größenunterschied zwischen Pore und Molekül vergleichbar mit der De-Broglie-Wellenlänge ist. Bei der Lokalisierung von Gasmolekülen in solchen Poren übersteigt die Nullpunktenergie der Gasmoleküle das Wechselwirkungspotential. Dabei entsteht eine größere Diffusionsbarriere für leichtere Isotope.<sup>[2a]</sup> Deshalb ist die Größe der Porenöffnung von entscheidender Bedeutung für die Trennung.<sup>[4]</sup>

Kovalent organische Gerüststrukturen (COFs, covalent organic frameworks) sind mikroporöse organische Gerüste mit einer außergewöhnlich hohen thermischen Stabilität, niedriger Stoffdichte und großer Oberfläche.<sup>[5]</sup> Hier stellen wir eine neue Methode vor, um die Größe der Porenöffnung

durch Anbringen von Pyridinmolekülen (Py) an den Porenwänden von COF-1 ( $C_3H_2BO$ ) zu verringern (Abbildung 1). Nach erfolgreicher Synthese des Py@COF-1 wurde die Struktur hinsichtlich der Gasadsorption untersucht, mit besonderem Augenmerk auf der Trennung von Wasserstoffisotopen durch QS.



**Abbildung 1.** Aufbau des COF-1-Porenkanals mit im Inneren der Pore flexibel angebrachten Pyridinmolekülen. Die verringerte Größe und die Kryoflexibilität der Pore kann für ein verbessertes Quantensieben genutzt werden.

Py@COF-1 wurde durch Py-vermittelte Kondensation von 1,4-Benzoldiboronsäure (BDBA) synthetisiert (Abbildung 2a).<sup>[5b]</sup> Die Anwesenheit von Py ermöglicht eine deutliche Verringerung der Kondensationstemperatur des BDBA von 120°C auf Raumtemperatur. Die IR- (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen), <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Abbildungen S2 und S3) von Py@COF-1 zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Spektren der Modellverbindung ( $Ph_3B_3O_3\cdot Py$ ). Die thermogravimetrische Analyse (Abbildung S4) von Py@COF-1 weist einen Gewichtsverlust von 29(±2) % bei ungefähr 150°C auf, entsprechend einem Verlust eines Py-Moleküls pro Boroxin-Ring. Dies wird durch die Analyse der C,H,N-Gehalte bestätigt, die mit der Molekülformel  $C_3H_2BO \cdot 1/3C_5H_5N$  übereinstimmen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Abbildung S5) belegen eine schichtartige Morphologie, die dem Ausgangsmaterial COF-1 ähnelt. Es ist bemerkenswert, dass ein vollständiges Entfernen des Py aus Py@COF-1 wieder COF-1 ergibt (Abbildungen S6 und S7). Obwohl das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 2e) von Py@COF-1 auch verbreiterte Peaks enthält, weist die Anwesenheit einiger scharfer Peaks auf das Vorhandensein einer geordneten Struktur hin. Bedeutend ist, dass der Peak bei  $2\theta = 26.8^\circ$  zu einer typischen  $\pi\text{-}\pi$ -Schichtung gehört. Diese tritt auch beim Ausgangsmaterial COF-1 auf und deutet auf eine dicht gepackte Py@COF-1-Struktur hin.

[\*] H. Oh, [+] Dr. M. Hirscher

Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme  
Heisenbergstraße 3, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
E-Mail: hirscher@is.mpg.de

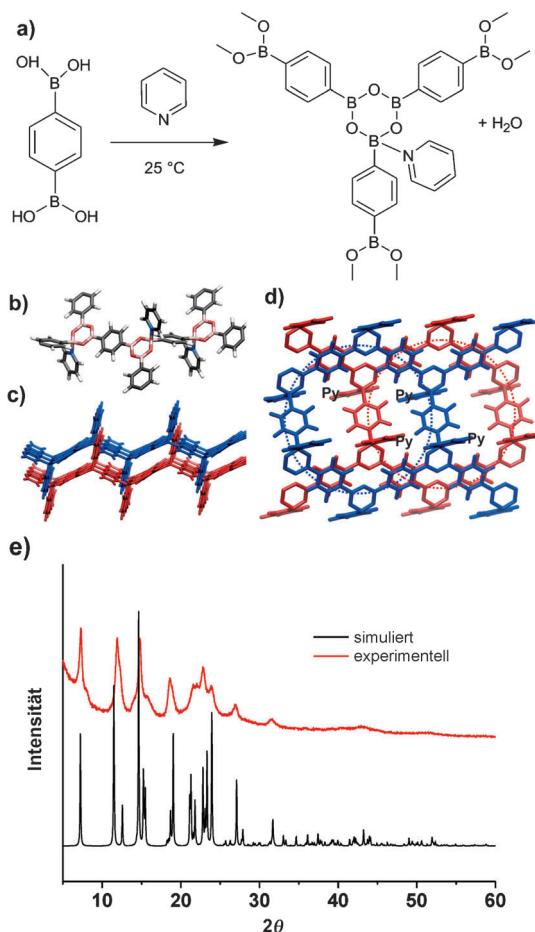
Dr. S. B. Kalidindi, [+] Dr. S. Bureekaew, Dr. R. Schmid,  
Prof. Dr. R. A. Fischer  
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials  
Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
E-Mail: roland.fischer@rub.de

Y. Um  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[\*\*] Für Stipendien danken H.O. der International Max Planck Research School for Advanced Materials (IMPRS-AM) und S.B.K. der Alexander von Humboldt-Stiftung. Die Autoren danken der DFG (SSP 1362) für Unterstützung. Weiterhin danken wir Abhishek Kanitkar für seine Hilfe bei den ersten Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307443> zu finden.



**Abbildung 2.** a) Lewis-Base-unterstützte Synthese von Py@COF-1 aus 1,4-Benzodiboronsäure; b) Struktur einer einzelnen Schicht von Py@COF-1; c) dichte Packung zweier Schichten von Py@COF-1; d) Draufsicht auf die ABAB-Schichtfolge (blau: obere Schicht, rot: untere Schicht); e) Simuliertes und experimentelles Pulverdiffraktogramm von Py@COF-1.

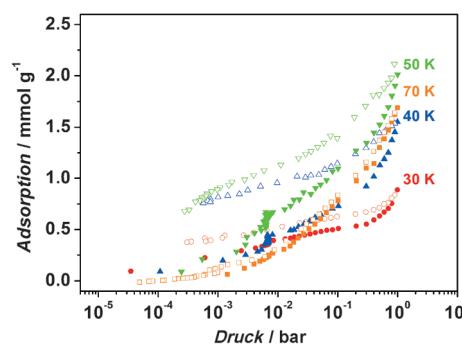
Vor kurzem wurde anhand theoretischer Überlegungen<sup>[6]</sup> eine hypothetische Struktur für Py@COF-1 vorgeschlagen, die auf drei unterschiedlichen Stapelfolgen basiert. Diese wurden mittels periodischer DFT-Rechnungen optimiert. Der berechnete Schichtabstand war immer größer als 7.5 Å, und der Einbau des Py zwischen den Schichten von COF-1 wurde als Methode zur Vergrößerung der Porosität vorgeschlagen. Unsere experimentellen Ergebnisse widersprechen dem deutlich und schließen die vorgeschlagenen Strukturen für Py@COF-1 komplett aus. Für eine genauere theoretische Vorhersage der Struktur haben wir den von uns kürzlich entwickelten reversen topologischen Ansatz (RTA, reverse topological approach) in Kombination mit einer globalen Optimierungsstrategie basierend auf einem genetischen Algorithmus verwendet (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[7]</sup> Mit dieser neuen theoretischen Methode konnte die energetisch bevorzugte Schichtfolge ermittelt werden. Durch Brechung der Symmetrie in den 2D-Schichten werden die Py-Addukte so verteilt, dass eine dichte Packung zweier Schichten möglich ist (Abbildung 2c). Durch die ABAB-Schichtfolge (Abbildung 2d) besetzt das Py einer Schicht den hexagonalen Porenplatz der darunter/darüber liegenden

Schicht. Das reduziert die Porengröße der COF-1-Kanäle, was wiederum relevant für die Gaspenetration ist. Die dichte Packung erlaubt maximale dispersive Wechselwirkungen zwischen dem System gegenüberliegender Schichten, was ein energetisches Minimum ergibt.

Die in Lit. [6] vorgeschlagenen hypothetischen Strukturen mit größerem Schichtabstand weisen (reoptimiert auf unserem Theorenebene)<sup>[8]</sup> eine um 17 kcal mol<sup>-1</sup> höhere Energie pro Formeleinheit ( $B_3O_3)_2(Ph)_3(Py)_2$  im Vergleich zum globalen Minimum auf. Die simulierten Pulver-Röntgendiffraktogramme (PXRDs) unseres endgültigen Strukturmodells sind gut vergleichbar mit den experimentellen Daten, wie in Abbildung 2e gezeigt. Die Verbreiterung der experimentellen Peaks tritt wahrscheinlich aufgrund von Defekten in der Py-Position auf, was wiederum zu Stapelfehlern und einer gewissen Unordnung führen kann. Die theoretisch vorhergesagte Struktur ist ein sehr gutes, wenn auch idealisiertes atomistisches Strukturmodell für Py@COF-1.

Gasadsorptionsmessungen an diesen extrem dichten Strukturen, die eine verkleinerte Porenöffnung haben, zeigen, dass weder N<sub>2</sub> bei 77 K noch H<sub>2</sub> bei 19.5 K in Py@COF-1 eindringen kann. Das Ausgangsmaterial COF-1 hingegen ist vollkommen zugänglich für diese Moleküle. Die Analyse der N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Isothermen ergeben Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Flächen von 20.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und 48 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Abbildung S8). Dies bestätigt, dass die Porenöffnungen aufgrund der dichten Packung blockiert sind.

Diese dichte Struktur des Py@COF-1 zeigt ein einzigartiges Sorptionsverhalten bei niedrigen Temperaturen (19.5 K–70 K) (Abbildung 3 sowie Abbildung S12). Die Wasserstoffaufnahme beginnend bei 30 K weist eine Hysterese auf (Abbildung 3). Die beobachtete Hysterese vergrößert sich bis 40 K, über 50 K nimmt sie wieder ab. Bei 50 K ist die Wasserstoffaufnahme maximal. Diese Hysteresen deuten auf eine langsame Diffusionskinetik zwischen 30 und 70 K hin (Abbildung 3 und Abbildung S12). Eine veränderliche Hysterese deutet auf eine Änderung der effektiven Porengröße für die Aufnahme des Adsorbats hin, entsprechend einer flexiblen Porenöffnung („Schleusen-Effekt“). Das leichtere Eindringen des Wasserstoffs zeigt sich ebenfalls im Anstieg der gemessenen Oberfläche von 20.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bei 19.5 K zu 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bei 77 K (hergeleitet aus der linearen Beziehung



**Abbildung 3.** Adsorptions-/Desorptionsisothermen für Wasserstoff in Py@COF-1 bei unterschiedlichen Temperaturen: 30 K (rote Kreise), 40 K (blaue Dreiecke), 50 K (grüne umgedrehte Dreiecke) und 70 K (orange Quadrate). Volle Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption. (Siehe Abbildung S13 für Isothermen bei 19.5 K und 60 K.)

zwischen Exzess-H<sub>2</sub>-Aufnahme und Oberfläche) (Abbildung S14). Es muss hier angemerkt werden, dass in der Literatur die Flexibilität von Gerüststrukturen normalerweise mit einer Volumenänderung korreliert ist (z.B. Strukturdeformation des MIL-53), wogegen die hier beschriebene Flexibilität nur einen kinetischen Effekt impliziert, der durch die Py-Moleküle in der Pore verursacht wird (keine Strukturdeformation).

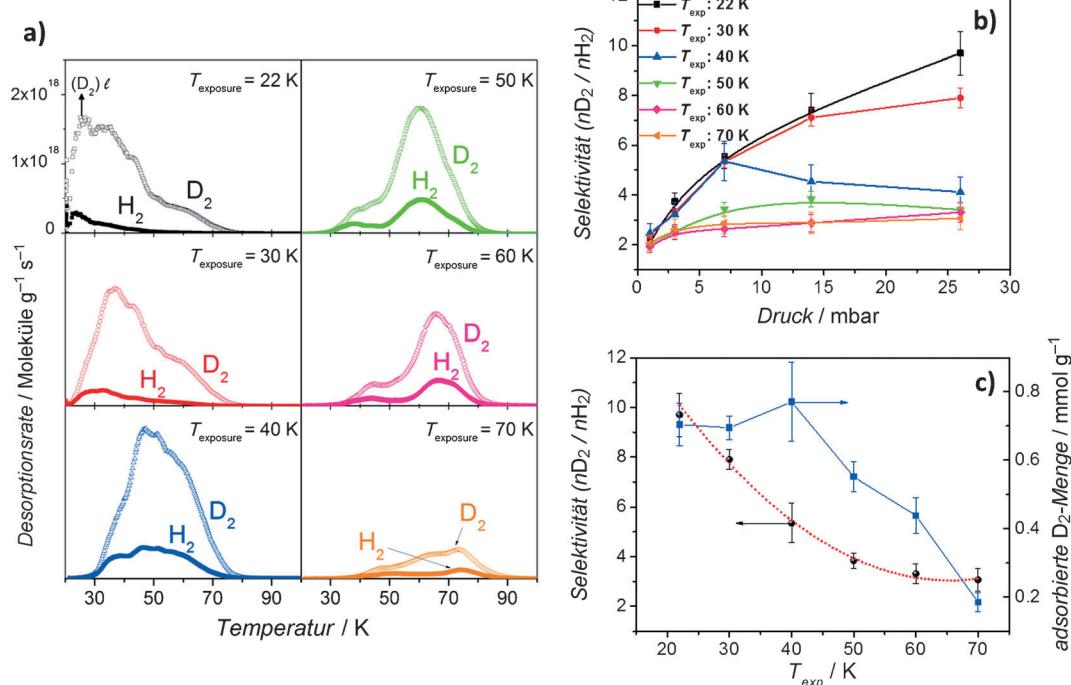
Ein direkter Vergleich der Raman-Spektren von Py@COF-1 und reinem COF-1 spricht ebenfalls für eine durch Py-Moleküle erzeugte Kryoflexibilität (Abbildungen S15 und S16). Die Raman-aktiven Phononmoden bei niedrigen Energien, die zusätzlich zu den Moden von freiem Py und reinem COF-1 auftreten, wurden sorgfältig analysiert. Die Phononmode bei 50 cm<sup>-1</sup> wird mit fallender Temperatur bis 30 K steifer und weicht danach bis zur Basistemperatur nahe des absoluten Nullpunkts auf. Die beobachtete Phonaufweichung beinhaltet eine Umverteilung der Elektronenzustände unter 30 K, die in erster Linie zur Phonon-Selbstenergie beiträgt. Dies deutet auf eine Umorientierung der Py-Moleküle gegenüber dem Gerüst des COF-1 hin. Aufgrund dieses einzigartigen Phänomens wird Hysterese in den Isothermen bereits ab 30 K beobachtet. Ab 70 K öffnet sich die Pore für Wasserstoff komplett, und die Isotherme ist reversibel. Gleiche Phänomene wurden auch im Fall reiner D<sub>2</sub>-Adsorption beobachtet, jedoch ist die adsorbierte Menge höher als für H<sub>2</sub>, was auf Quanteneffekte hinweist (Abbildung S13).

Da Kryoflexibilität ein kinetisches Hindernis an der Porenöffnung verursacht, ist zu erwarten, dass sich dieses Material exzellent für Isotopentrennungen eignet. Um die mögliche Verwendung der Kryoflexibilität des Py@COF-1 für ein Quantensieben aufzuzeigen, wurde das molare D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Verhältnis aus den Reingasisothermen berechnet (Abbildung S17b) und mit den Werten für COF-1 (Abbildung S17a) verglichen.<sup>[4]</sup> Für COF-1 wird das größte molare Verhältnis nur im Druckbereich nahe der Nullbedeckung beobachtet, wobei es für höhere Drücke schnell abfällt. Py@COF-1 zeigt dagegen ein Maximum des molaren Verhältnisses bei einem um etwa eine Größenordnung höheren Druck für Temperaturen zwischen 19.5 K und 40 K.

Dieses erhöhte molare Verhältnis bei höheren Drücken aus Reingasmessungen motivierte Untersuchungen der Selektivität für H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gasgemische mithilfe einer selbstgebauten Anlage zur thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS),<sup>[3d,9]</sup> die für H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> kalibriert ist. Dafür wurde die Probe im Hochvakuum auf eine bestimmte Temperatur  $T_{\text{exp}}$  (22 bis 70 K) gekühlt und dann einem äquimolaren H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gemisch bei verschiedenen Drücken (1 bis 26 mbar) ausgesetzt. Nach der Beladungsdauer von 0.5 h wurde die Kammer evakuiert, die Probe schnell auf 20 K abgekühlt und die TDS-Messung mit einer Heizrate von 0.1 K s<sup>-1</sup> gestartet. Die H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Signale werden dabei gleichzeitig aufgenommen (mehr Details in Abbildung S18). Abbildung 4a zeigt die TDS-Messung für Py@COF-1 bei einem Beladungsdruck von 26 mbar im Temperaturbereich zwischen 20 und 100 K. Über 100 K findet keine signifikante Desorption mehr statt. In den Abbildungen S19 und S20 sind die H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-TDS-Spektren für alle Beladungsdrücke und -temperaturen dargestellt. Die

Fläche unter der Desorptionskurve ist direkt proportional zur Anzahl der Moleküle. D<sub>2</sub> weist bei allen Messungen eine größere Fläche auf, was auf das Auftreten von Quanteneffekten beim Adsorptionsprozess zurückzuführen ist. In Abhängigkeit von der Beladungstemperatur variiert die Form, Größe und Desorptionstemperatur der Spektren. Bei der niedrigsten Temperatur  $T_{\text{exp}} = 22$  K tritt im D<sub>2</sub>-Spektrum die höchste Desorptionsrate bei 25 K auf, was auf flüssiges oder schwach gebundenes D<sub>2</sub> in Viellagenschichten zurückgeführt werden kann.<sup>[10]</sup> Für höhere Beladungstemperaturen ist das Spektrum zu höheren Desorptionstemperaturen verschoben. Der fehlende Abschnitt im Spektrum bei tiefen Temperaturen ist auf die Desorption der schwach adsorbier-ten Moleküle während der Evakuierung bei  $T_{\text{exp}}$  zurückzu-führen, wogegen die Zunahme der Desorptionstemperatur mit  $T_{\text{exp}}$  unüblich für poröse Materialien ist. In Übereinstim-mung mit den Beobachtungen aus den Reingasisothermen kann dieses Verhalten der Flexibilität des Gerütes zugeord-net werden, wobei je nach  $T_{\text{exp}}$  unterschiedliche effektive Porenöffnungen auftreten und dadurch die Gasaufnahme beeinflusst wird. Weitere Hinweise liefern die H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Spektren für unterschiedliche Beladungsdrücke und  $T_{\text{exp}}$  (Abbildungen S19 und S20). Die desorbierte D<sub>2</sub>-Menge nimmt mit steigendem Druck bis  $T_{\text{exp}} = 40$  K zu. Demgegen-über sinkt die H<sub>2</sub>-Aufnahme mit steigendem Druck bei  $T_{\text{exp}} = 22$  und 30 K und zeigt bei  $T_{\text{exp}} = 40$  K ein Minimum bei 7 mbar. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass bis 40 K und 7 mbar die flexible Porenöffnung des Py@COF-1 die ideale Größe für eine bevorzugte D<sub>2</sub>-Ad-sorption durch QS besitzt.

Aus den TDS-Daten kann die Selektivität direkt als Quotient der desorbierten Mengen D<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ( $S_{\text{D}_2/\text{H}_2}$ ) be-stimmt werden. Die Selektivitäten für die äquimolare D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung (Abbildung 4b) sind deutlich höher als die anhand der molaren Verhältnisse der Reingasisothermen ermittelten Werte (Abbildung S17). Die Gründe hierfür sind: 1) Das schwerere D<sub>2</sub> wird wegen des quantenmechanischen Isotope-neneffekts bevorzugt an der Oberfläche adsorbiert;<sup>[11]</sup> 2) bei niedrigeren Temperaturen diffundiert D<sub>2</sub> schneller als H<sub>2</sub> in die Nanoporen.<sup>[2a]</sup> Aufgrund dieser zwei Ursachen und der Kryoflexibilität steigt  $S_{\text{D}_2/\text{H}_2}$  bei  $T_{\text{exp}} < 30$  K mit dem Druck und erreicht  $S_{\text{D}_2/\text{H}_2} = 9.7 \pm 0.9$  bei 26 mbar. In Tabelle S1 sind für alle Beladungstemperaturen und Drücke von 1 bis 26 mbar die  $S_{\text{D}_2/\text{H}_2}$ -Werte zusammengefasst. Die hohe Selektivität für  $T_{\text{exp}} < 30$  K kann zwei Effekten zugeschrieben werden: dem QS und der Verflüssigung von D<sub>2</sub>. Es ist be-merkenswert, dass die Selektivität deutlich höher ist als die durch den kommerziellen Prozess der kryogenen Destillation erreichte Selektivität ( $S_{\text{D}_2/\text{H}_2} \approx 1.5$  bei 24 K<sup>[11]</sup>). Letztendlich fällt  $S_{\text{D}_2/\text{H}_2}$  auf  $3.1 \pm 0.5$  bei 70 K ab, jedoch ist die Selektivität und die Menge an adsorbiertem D<sub>2</sub> (Abbildung 4c) ver-gleichbar mit dem kürzlich veröffentlichten experimentellen Wert von 3.05 und 0.2 mmol g<sup>-1</sup> bei 77 K.<sup>[3c]</sup> Weiterhin weist bei  $T_{\text{exp}} = 40$  K (Abbildung 4c) die relativ hohe Selektivität in Kombination mit hoher D<sub>2</sub>-Aufnahme auf eine optimale Bedingung zur Nutzung der kryogenen Flexibilität der Po-renöffnung für QS hin. Unter diesen Bedingungen kann dieses Material für industrielle Anwendungen sehr interes-sant sein, vor allem mit Blick auf die Menge an D<sub>2</sub> und die



**Abbildung 4.** a) H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-TDS-Spektren (Heizrate 0.1 K s<sup>-1</sup>) für Py@COF-1 nach Beladung mit 26 mbar H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gemisch (1:1) bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{\text{exp}} = 22 \text{ K}$  (schwarze Quadrate), 30 K (rote Kreise), 40 K (blaue Dreiecke), 50 K (grüne umgekehrte Dreiecke), 60 K (pinke Rauten) und 70 K (orange seitliche Dreiecke). b) Selektivität in Abhängigkeit der Beladungsdrücke für unterschiedliche  $T_{\text{exp}}$ . c)  $T_{\text{exp}}$ -Abhängigkeit der höchsten Selektivität und zugehörige Menge an adsorbiertem D<sub>2</sub> (zu den Selektivitäten zugehörige Drücke sind in Tabelle S2 aufgeführt).

niedrigeren Energiekosten verglichen mit der kryogenen Destillation bei 22 K.

Py@COF-1 wurde durch Lewis-Base-vermittelte Reaktion synthetisiert. Seine dicht gepackte Struktur wurde experimentell charakterisiert und unter Verwendung des reversen topologischen Ansatzes in Kombination mit einer globalen Optimierungsstrategie theoretisch bestimmt. Der Einbau von Pyridin-Molekülen an den Porenwänden des COF-1 führte zu einer effektiven Reduzierung der Porengröße und des Porenvolumens. Bereits bei niedrigen Temperaturen ( $> 30 \text{ K}$ ) tritt Kryoflexibilität auf, die ein hoch selektives Quantensieben von D<sub>2</sub> aus einem äquimolaren H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopengemisch ermöglicht. Es ist zu erwarten, dass dieses Ergebnis zur gezielten Entwicklung weiterer COFs mit verringelter Porengröße und -öffnung antriebt, die für Isotopentrennungen, <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He einbezogen, verwendet werden können.

Eingegangen am 23. August 2013  
Online veröffentlicht am 11. November 2013

**Stichwörter:** Gasadsorption · Isotopentrennung · Kovalente organische Gerüststrukturen · Quantensieben · Wasserstoffisotope

- [1] K. Rae H, *Separation of Hydrogen Isotopes*, Vol. 68, American Chemical Society, **1978**, S. 1–26.
- [2] a) J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, S. Y. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 379–382; b) J. Cai, Y. Xing, X. Zhao, *RSC Adv.* **2012**, 2, 8579–8586.

- [3] a) D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6367–6372; b) H. Kagita, T. Ohba, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Hata, S.-i. Taira, H. Kanoh, D. Minami, Y. Hattori, T. Itoh, H. Masu, M. Endo, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 20918–20922;
- [4] c) S. Niimura, T. Fujimori, D. Minami, Y. Hattori, L. Abrams, D. Corbin, K. Hata, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18483–18486; d) J. Teufel, H. Oh, M. Hirscher, M. Wahiduzzaman, L. Zhechkov, A. Kuc, T. Heine, D. Denysenko, D. Volmer, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 635–639.
- [5] H. Oh, K. S. Park, S. B. Kalidindi, R. A. Fischer, M. Hirscher, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3244–3248.
- [6] a) O. M. Yaghi, H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, *Science* **2007**, 316, 268–272; b) S. B. Kalidindi, C. Wiktor, A. Ramakrishnan, J. Weßling, A. Schneemann, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 463–465.
- [7] D. Kim, D. H. Jung, K.-H. Kim, H. Guk, S. S. Han, K. Choi, S.-H. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1479–1484.
- [8] S. Bureekaew, R. Schmid, *CrystEngComm* **2013**, 15, 1551–1562.
- [9] S. Bureekaew, S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, C. Spickermann, T. K. Roy, R. Schmid, *Phys. Status Solidi B* **2013**, 250, 1128–1141.
- [10] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103, 230–234.
- [11] B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2169–2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2138–2142.
- [12] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6411–6423.