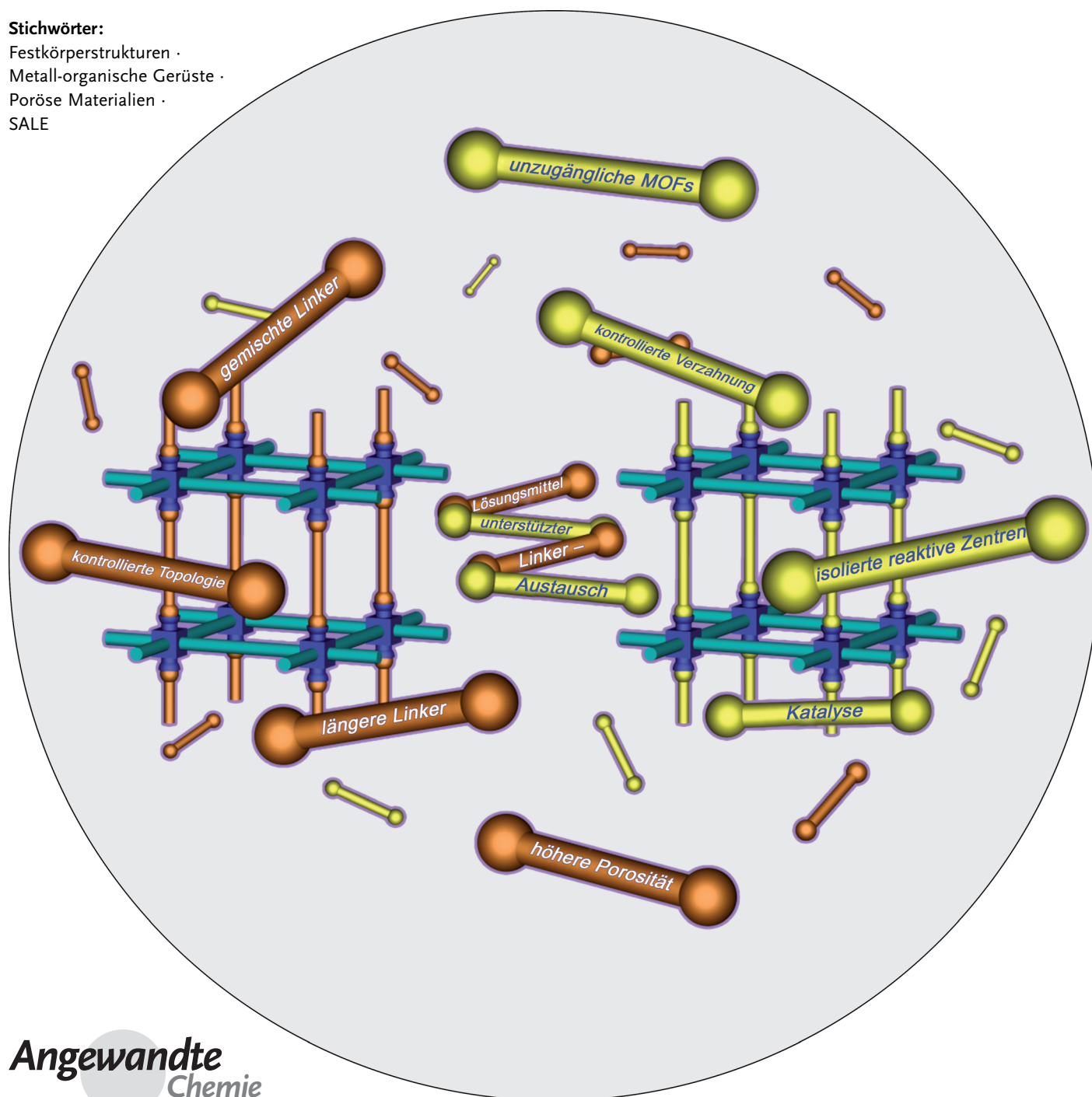


Lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch: eine Alternative zur De-novo-Synthese von Metall-organischen Gerüsten

Olga Karagiari, Wojciech Bury, Joseph E. Mondloch, Joseph T. Hupp* und Omar K. Farha*

Stichwörter:

Festkörperstrukturen ·
Metall-organische Gerüste ·
Poröse Materialien ·
SALE



Metall-organische Gerüste (MOFs) sind Hybridmaterialien, die anhaltendes Interesse auf sich ziehen – nicht zuletzt wegen vielfältiger möglicher Anwendungen, von der Gastrennung über die Katalyse bis hin zum Sammeln von Licht. Allerdings ist die De-novo-Synthese von MOFs mit gewünschten Eigenschaften nicht immer einfach: unerwünschte Topologien können entstehen, die Löslichkeit von Vorstufen kann zu gering sein, und die Funktionalität wichtiger Netzwerkkomponenten kann verlorengehen. Mit einem neuen Ansatz – dem lösungsmittelunterstützten Linker-Austausch („solvent-assisted linker exchange“, SALE) – lassen sich diese Probleme umgehen, und tatsächlich wurden mit SALE bereits verschiedene MOF-Materialien erzeugt, die durch direkte Syntheseverfahren nicht erhältlich waren. Unsere Übersicht beschreibt Forschungsergebnisse über MOFs, die erst durch SALE möglich gemacht wurden, und diskutiert Studien, die das Verständnis dieses Verfahrens verbessert und sein Anwendungsgebiet erweitert haben.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4619
2. Lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch	4620
3. Schlussfolgerungen und Ausblick	4625
4. Abkürzungen	4626

1. Einleitung

Metall-organische Gerüste (MOFs) sind Hybridmaterialien aus multitopen organischen Streben, die metallbasierte Knoten verbinden.^[1–3] MOFs haben hochgeordnete kristalline Strukturen, die in Kombination mit der praktisch unbegrenzten Zahl organischer Linker zu einer (chemisch und strukturell) außerordentlich vielfältigen Klasse fester Verbindungen führen. Ihre Kristallinität ermöglicht die genaue Bestimmung der Struktur, in den günstigsten Fällen sogar die Vorhersage neuer Materialien.^[4–6] Zudem sind viele MOFs permanent porös und damit interessante Kandidaten für Anwendungen wie Gasspeicherung^[4,7,8] und -trennung,^[9] Katalyse,^[10] Lichtsammeln,^[11–15] Einfangen und Binden von Kohlenstoff,^[16] chemische Sensorik^[17] und das Entfernen toxischer Gase.^[18]

Die De-novo-Synthese eines geplanten MOFs stößt aber oft auf Schwierigkeiten. Das Zusammenfügen der Gerüstkomponenten zu einem Produkt mit gewünschter Topologie (die oft thermodynamisch ungünstige Merkmale wie niedrige Dichte und hohe Porosität aufweisen soll) ist nicht immer sicherzustellen.^[19] Auch der Einbau von Linkern mit gewünschten funktionellen Gruppen ist nicht immer trivial, da die Gruppen durch Koordinieren an die Metallzentren ihre Funktionalität verlieren können. Andere Faktoren, z.B. geringe Löslichkeit der Gerüstkomponenten, Entstehung amorpher Nebenprodukte und unerwünschter (beispielsweise verzahnter) Phasen, komplizieren die Synthese neuer MOFs noch weiter. Auch die De-novo-Synthese von MOFs mit gemischten Linkern ist schwierig, da Linker mit unterschiedlichen Bindungskonstanten um die Metallzentren konkurrieren. Einige dieser Syntheseprobleme sind durch Hochdurchsatzverfahren^[20,21] und durch die Modifizierung bestehender Linker oder Knoten im Anschluss an die eigentliche Synthese^[22–27] gemildert worden; es besteht aber weiterhin Bedarf an allgemeineren Synthesestrategien.

Seit kurzem wird intensiv mit einem neuen Ansatz für die MOF-Synthese gearbeitet – dem lösungsmittelunterstützten Linker-Austausch (SALE).^[28–44] Der große Vorteil des SALE liegt in seiner Vielseitigkeit und Effizienz in Kombination mit einfacher Umsetzung. SALE verläuft als heterogene Reaktion von MOF-Ausgangskristallen mit einer konzentrierten Lösung von Linkern. Das gewünschte Produkt des SALE ist ein Material, das die Linker aus der Lösung enthält und dabei ein Gerüst mit der Topologie des Ausgangskristalls aufweist. Im Prinzip löst SALE Probleme, die mit der Löslichkeit von Linkern verbunden sind, indem die Konzentration einer Komponente innerhalb des MOF festgehalten wird, und führt typischerweise zu einer beinahe quantitativen Synthese des Produktmaterials bei effizienter Verwendung der oft teuren Linker.^[40,44] Dadurch ermöglichte SALE in vielen Fällen bereits die erfolgreiche Herstellung gewünschter MOF-Materialien.

SALE wird erst seit kurzem an MOFs eingesetzt, es ist aber anzumerken, dass ähnliche Ansätze auf verschiedene andere Festkörpersysteme angewendet wurden, beispiels-

[*] O. Karagiari, [†] Dr. W. Bury, [†] Dr. J. E. Mondloch, Prof. Dr. J. T. Hupp, Prof. Dr. O. K. Farha
Department of Chemistry and International Institute for Nanotechnology, Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)
E-Mail: j-hupp@northwestern.edu
o-farha@northwestern.edu

Dr. W. Bury [†]
Department of Chemistry, Technische Universität Warschau
Noakowskiego 3, 00-664 Warschau (Polen)
Prof. Dr. O. K. Farha
Department of Chemistry, Faculty of Science
King Abdulaziz University
22254 Jeddah (Saudi-Arabien)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306923> erhältlich.

weise Metalloxide, Metallphosphate, Siliciumdioxid und organische Polymere.^[45–48] In der Literatur ist SALE auch als Ersetzen verbrückender Linker^[41] oder Austausch nach der Synthese bekannt.^[37]

Die Entdeckung, dass MOF-Kristalle über einen heterogenen Reaktionsweg mit multiten Linkern modifiziert werden können, hat unser Bild von MOFs als „inerte“ Systeme verändert. Tatsächlich war SALE bei einigen der robustesten MOFs erfolgreich (z.B. UiO-66 und zeolithische Imidazolatgerüste, siehe Abschnitt 2.2), was zahlreiche Produkt-MOFs lieferte, die nur schwer direkt herzustellen waren. Mit SALE können einige der wichtigsten Probleme bei der MOF-Synthese gelöst werden: So wird die Verzahnung verhindert, Polymorphe mit vergleichsweise hoher Energie sind zugänglich, und MOFs mit längeren Linkern, gemischten Linkern und/oder größeren Käfigen können erhalten werden. Auch bei anwendungsbezogenen Arbeiten war SALE erfolgreich – Beispiele dafür sind zum einen die Synthese katalytisch aktiver Materialien aus katalytisch inaktiven Ausgangsstoffen^[39] und zum anderen das örtliche Isolieren von Reagentien, um eine schwierige chemische Umwandlung zu steuern.^[44]



Olga Karagiari studierte biophysikalische Chemie am Dartmouth College, gegenwärtig arbeitet sie an ihrer Doktorarbeit an der Northwestern University bei Prof. Joseph T. Hupp und Prof. Omar K. Farha über die Synthese Metall-organischer Gerüste, die de novo schwer zugänglich sind.



Joseph E. Mondloch studierte Chemie an der St. Cloud State University (B.Sc. 2006) und promovierte an der Colorado State University bei Professor Richard G. Finke. Gegenwärtig ist er DOE EERE Postdoctoral Research Awardee an der Northwestern University in den Arbeitsgruppen von Professor Joseph T. Hupp und Professor Omar K. Farha und arbeitet an der Kombination von Atomschichtabscheidung und Metall-organischen Gerüsten mit Blick auf die Entwicklung funktionaler Materialien.



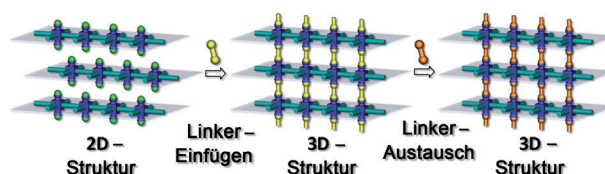
Wojciech Bury ist Postdoktorand in der Arbeitsgruppe von Hupp und Farha an der Northwestern University. Er promovierte 2008 in Chemie an der Technischen Universität Warschau bei Professor Janusz Lewiński. Er beschäftigt sich mit verschiedenen Teilgebieten der Materialwissenschaften, von diskreten Molekül aggregaten bis hin zu Metall-organischen Gerüsten. Gegenwärtig arbeitet er an neuen MOFs für Anwendungen wie Gasspeicherung, Trennung und Katalyse.

Hier beschreiben wir die Anwendung von SALE bei der Synthese neuer MOFs. Unsere Diskussion ist auf Beispiele heterogener Kristall-zu-Kristall-Reaktionen an 2D- oder 3D-MOFs beschränkt; das homogene Einfügen und Ersetzen von Linkern in löslichen Molekülsystemen (Metall-organische Polyeder,^[49,50] Cobaloxime)^[51] wird nicht behandelt. Wir beginnen mit dem Einfügen von Linkern – Arbeiten, die den Rahmen für die Anwendung von SALE an MOFs bilden. Anschließend diskutieren wir den Einsatz von SALE zum Austauschen multiten Linker. Die Anwendung von SALE für die Synthese von MOFs mit konkreten Anwendungen wird besonders betont. Wir schließen dann mit Vorschlägen für die wichtigsten Themen weiterer Untersuchungen.

2. Lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch

2.1. Voraussetzung für SALE: Einfügen von Linkern

Die ersten Experimente, die das Fundament für SALE legten, folgten einer „Einfügen von Linkern“ genannten Strategie.^[12,52–58] Beim Einfügen von Linkern wird gewöhnlich in einem Einkristall-zu-Einkristall-Vorgang eine multitope Säule zwischen zwei getrennte Metallzentren einer MOF-Struktur eingefügt, indem monotop Lösungsmittelmoleküle (oder andere Moleküle), die schwach an die Metallcluster gebunden sind, ersetzt werden. Dagegen wird beim Linker-Austausch (ebenfalls ein Einkristall-zu-Einkristall-Vorgang) ein multitoper Linker in einem MOF durch einen anderen multiten Linker ersetzt (Schema 1).



Schema 1. Einfügen von Linkern und Austauschen von Linkern.

Die meisten Untersuchungen zum Einfügen von Linkern behandeln eine sehr spezifische Gruppe von Systemen, nämlich Schaufelrad-Säulen-MOFs. Diese Systeme enthalten 2D-Schichten aus schaufelradartigen Polycarboxylat-Baueinheiten, die zweikernige Metallcluster verbinden, die ihrerseits durch ditope säulenartige Stickstoffdonor-Linker verbunden werden. Diese MOFs mit gemischten Linkern sind deshalb so attraktiv, weil die Metall-Sauerstoff-Bindungen zwischen den Clustern und den Carboxylateinheiten innerhalb der 2D-Schichten wesentlich stärker sind als die Metall-Stickstoff-Bindungen zwischen den Clustern und den Säulen.^[59] Als Folge können die Säulen vergleichsweise leicht entfernt und eingefügt werden, wobei sich die Abmessungen verändern und eine laterale Bewegung der 2D-Schichten entsteht. Vor der Entdeckung des Linker-Austauschs wurden mehrere Vorgänge mit Einfügen von Linkern untersucht.

Die Umwandlung eines 2D-Materials in ein 3D-Material kann sehr nützlich sein, da dabei die Porosität von MOFs deutlich erhöht und damit die Funktion verbessert werden

kann. Bereits 2001 synthetisierten Seki et al. eine Reihe von 2D-Strukturen auf der Grundlage von Kupfer(II) und verschiedenen Bicarboxylat-Linkern.^[52,53] Bei Exposition dieser Strukturen gegenüber dabco in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder Methanol (MeOH) bei 40 °C wurde in diesen Materialien Säulenbildung durch dabco beobachtet. Ähnliches wurde später von Kitaura et al. in dem verwandten 2D-Material Cu(tfbdc)-(MeOH) gefunden, in dem durch dabco aus einer MeOH-Lösung bei 100 °C Säulen gebildet wurden (Abbildung 1).^[54] Die Autoren konnten Einkristallstrukturen für das 2D-Ausgangs- und für das 3D-Produktmaterial bestimmen und so eine laterale Bewegung der 2D-Schichten infolge des Einfügens der Säulen zu einer AB-Struktur be-

legen. Sun et al. beobachteten, dass Bicarboxylat-Linker ebenso wie die ditopen Stickstoffdonor-Moleküle als Säulen dienen können.^[55] Sie synthetisierten zwei Strukturen mit Säulen, indem sie Kristalle des 2D-MOF $\text{Zn}_3(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ erzeugten und dann bei erhöhten Temperaturen mit einer DMF-Lösung von H_2bdc in Gegenwart verschiedener Amine umsetzten. Die Amine dienen als Basen, die H_2bdc deprotonieren, sowie als Modulatoren; siehe Abbildung 1. Schließlich zeigten Chen et al. an dem MOF $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$, dass die Dynamik der Metall-Stickstoff-Bindung in Schaufelrad-Säulensystemen ein reversibles Einfügen von Linkern zulässt.^[56] Heute ist das Einfügen von Linkern in 2D-Materialien, um diese in 3D-Materialien umzuwandeln, als

wirkungsvolles Verfahren anerkannt, das unter anderem für die schrittweise Synthese robuster Porphyrinmaterialien (RPMs) eingesetzt werden kann.^[60]

Die umgekehrte Reaktion – das Ersetzen einer Säule durch einen monotopen Liganden unter Umwandeln eines 3D-MOF in ein 2D-Material – erscheint auf den ersten Blick schwieriger, da die Säulen innerhalb des Gerüsts stabilisiert und fester gebunden sein sollten als Lösungsmittelmoleküle. Wenn aber ein ausreichend basischer Ligand verwendet wird, kann diese Reaktion leicht durchgeführt werden. Lee et al. zeigten dies anhand der Schaufelrad-Säulenstruktur $\text{Zn}_2(\text{tcpp})(\mathbf{L1})$ (BOP-MOF), in der **L1** eine Pyridin-funktionalisierte bipyridyl-Säule ist.^[12] Eintauchen von BOP-MOF-Kristallen in Pyridin mit regelmäßigem Ersetzen der Reaktionslösung führt zu schnellem Austausch der **L1**-Säulen durch Pyridin und Verringerung der

Dimensionalität des Gerüsts von 3D zu 2D.

In einem Einzelfall konnte ein ditoper Linker in ein 3D-MOF über dessen Kanäle eingefügt werden, um ein 3D-Produktmaterial zu ergeben. Das von Park et al. hergestellte MOF vom NbO-Typ $\text{Zn}_2(\text{tcppbda})(\text{H}_2\text{O})_2$ (SNU-30) weist Zn_2 -Schaufelradeinheiten auf, bei denen die um etwa 15 Å getrennten axialen Koordinationsstellen von Lösungsmittelmolekülen besetzt sind (Abbildung 1). Die Größenentsprechung zwischen der Länge von bpta und dem Abstand zwischen benachbarten zweikernigen Zn-Clustern in SNU-30 ermöglichte das Einfügen von bpta-Säulen aus einer DMF-Lösung bei 85 °C zwischen die Cluster.^[57] Bei einem weiteren Einzelfall wandelte sich ein 2D-Material mit versetzten Schichten (AB) in ein 2D-Doppelschichtmaterial vom ABAB-Typ um (Schema 2). Derartige Reaktionen wurden auch in den von Burnett et al. synthetisierten Porphyrin-MOFs beobachtet. Die Autoren konnten vergleichsweise lange Säulen einfügen, z. B. bipy, bpta und dpni, um die 2D-Schichten von $\text{Zn}_2(\text{Zn-tcpp})$ (PPF-1) zu Doppelschichtstrukturen $\text{Zn}_2(\text{Zn-tcpp})(\text{bipy})$ (PPF-27), $\text{Zn}_2(\text{Zn-tcpp})(\text{bpta})$ (PPF-21) und $\text{Zn}_2(\text{Zn-tcpp})(\text{dpni})$ (PPF-18) zu verbinden.^[58] Wie in vielen früheren Fällen wurden DMF-Lösungen der Säulen und erhöhte Temperaturen verwendet. Die Reaktion konnte ohne laterale Verschiebung der Schichten verlaufen,

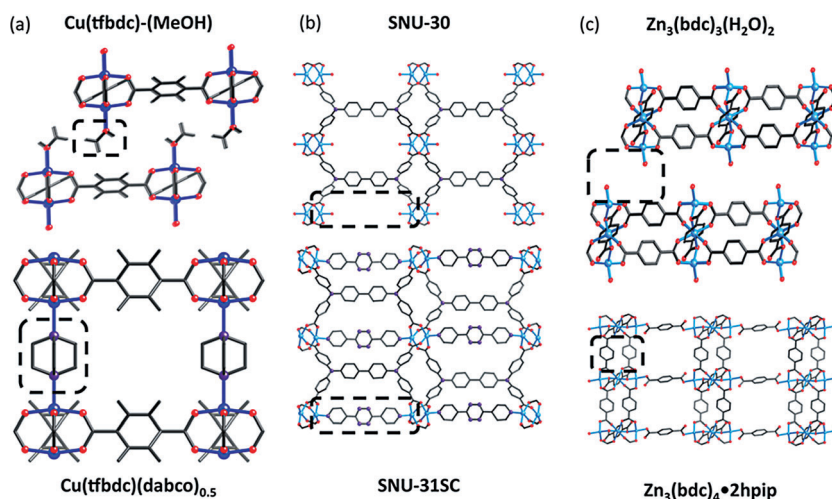


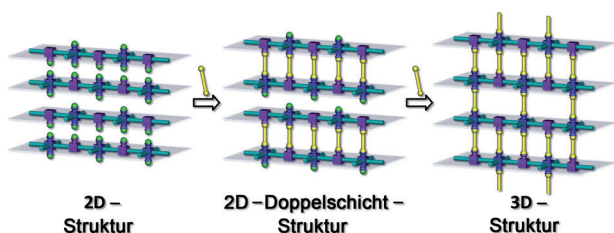
Abbildung 1. Reaktionen zum Einfügen von Linkern in (a) $\text{Cu}(\text{tfbdc})(\text{dabco})_{0.5}$, (b) SNU-30 und (c) $\text{Zn}_3(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (hpi ist teilprotoniertes Piperazin).



Joseph T. Hupp ist Morrison-Professor und schon seit 1986 am Department of Chemistry der Northwestern University tätig. Außerdem ist er Senior Science Fellow am Argonne National Laboratory und Associate Editor des Journal of the American Chemical Society. Seine Forschungsinteressen liegen auf dem Gebiet von Design, Synthese, Charakterisierung und Untersuchung neuer Materialien für energierelevante Anwendungen mit einem Schwerpunkt auf Metall-organischen Gerüstmaterialien.



Omar K. Farha ist Forschungsprofessor an der Northwestern University. Er promovierte in Chemie an der University of California, Los Angeles, bei M. Frederick Hawthorne und arbeitete als Postdoktorand bei Prof. Joseph T. Hupp an der Northwestern University. Seine Forschungsarbeit konzentriert sich auf das Entwerfen Metall-organischer Gerüste und poröser organischer Polymere für die Sensorik, Katalyse, Speicherung, Trennung und das Sammeln von Licht.



Schema 2. Einfügen von Linkern zum Umwandeln eines 2D-Materials vom AB-Typ in ein 2D-Doppelschichtmaterial vom ABAB-Typ und dann in ein 3D-MOF-Material vom PPF-Typ.

da zwei verschiedene Stellen für die Koordination der Säulen verfügbar sind (an den zweikernigen Zink-Ecken und an dem Metallzentrum des Porphyrins).

2.2. Einsatz von SALE: Probleme bei der De-novo-Synthese von MOFs werden überwunden

Wir kommen nun zu dem, was unsere Arbeitsgruppe als „SALE“ bezeichnet – nämlich das Ersetzen multitoper Linker in ganzen MOF-Kristallen durch andere multitope Linker. Die vergleichsweise hohe Stabilität der Koordinationsbindungen im Kern von MOFs sollte uns nicht davon abhalten, den Einsatz von SALE zu erwägen – wie wir sehen werden, kann SALE bei einigen der robustesten MOF-Systeme angewendet werden, die bekannt sind. Wie Cohen und Mitarbeiter herausstreichen,^[38] scheinen diese Materialien zwar außerordentlich stabil gegen externe Einflüsse zu sein (z.B. Wasser, Säure, Base, hohe Temperaturen), die kleinen Energieunterschiede zwischen Analoga mit verschiedenen Linkerderivaten führen aber zu einer dynamischen Situation, die einen SALE ermöglicht. In diesem Abschnitt geben wir Beispiele früher SALE-Experimente, die zum Erkunden der Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens hilfreich waren, mit besonderer Betonung auf einigen als „inert“ angesehenen Systemen, z. B. Imidazolat-MOFs.

Die Entwicklung von De-novo-Synthesen verläuft nicht immer geradlinig, da die Verfahren oft erheblich von den jeweiligen Bedingungen abhängen; auch wenn die Synthese strukturell ähnlicher MOFs betrachtet wird, müssen mehrere Parameter verändert werden, und die erhaltenen Produkte haben nicht immer die gewünschte Topologie. Bei SALE dagegen können optimale Bedingungen

leichter gefunden werden, da der wichtigste Parameter einfach das Lösungsmittel ist. Da es sich bei SALE um einen Einkristall-zu-Einkristall-Prozess handelt, bleibt die Ausgangstopologie in der Produktstruktur erhalten.

Der erste Durchbruch von SALE war ein Bericht von Burnett et al. über die Umwandlung einer vollständigen MOF-Struktur durch heterogenen Linker-Austausch.^[41] Die Autoren verwendeten PPF-18, eine mit dpni-Säulen verbundene 2D-Porphyrin-Doppelschicht (die durch Einfügen von Linkern erhalten wurde); auf völlig andere Weise als bei allen früheren Kristall-zu-Kristall-MOF-Experimenten konnten sie alle dpni-Linker in PPF-18 ersetzen, indem sie PPF-18 einer 80°C warmen Lösung von bipy in *N,N*-Diethylformamid/Ethanol (DEF/EtOH) aussetzten, um das zuvor nicht de novo hergestellte MOF PPF-27 zu erhalten (Abbildung 2). In ähnlichen Experimenten wurde in dem 3D-MOF $\text{Zn}_2(\text{Zn}-\text{tcpp})(\text{dpni})_4$ (PPF-20) dpni durch bipy ersetzt. Dass dies durch einen Einkristall-zu-Einkristall-Vorgang geschieht, wurde durch die Durchführung der SALE-Reaktion an einem Einkristall bestätigt, die keine nennenswerten morphologischen Unterschiede zwischen Ausgangs- und Produktkristallen ergab. Weitere Belege wurden durch Einkristall- und Pulverbeugungsmessungen erhalten. Die Ergebnisse von

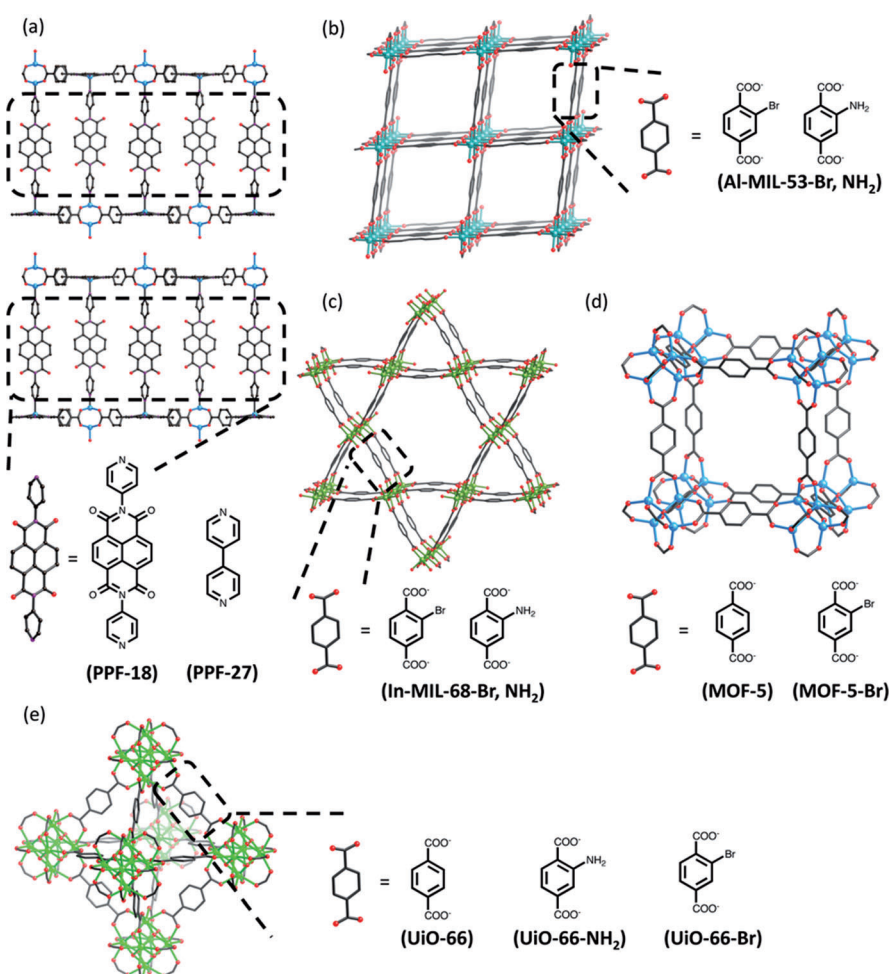


Abbildung 2. SALE in MOFs, die Carboxylatlinker enthalten (a) PPF-18, (b) Al-MIL-53, (c) In-MIL-68, (d) MOF-5 und (e) UiO-66.

Burnett et al. hatten einen starken Einfluss auf die MOF-Synthese und veränderten das Bild vieler Forscher, die MOFs bislang als chemisch inerte feste Strukturen angesehen hatten, deren Linker schwer zu ersetzen sind. Zudem etablierten sie SALE als erfolgversprechendes Verfahren für die Synthese von Materialien, die anders nur schwer zu erhalten sind. Selbstverständlich folgten weitere Arbeiten, die SALE in verschiedenen anderen Systemen einsetzten.

Bei der Diskussion über das Einfügen von Säulen wurde bereits angemerkt, dass das Ersetzen einer Stickstoffdonor-Säule zwangsläufig einfacher ist als der Austausch eines Carboxylatlinkers, da die Bindungen zwischen einer Metallecke und einer Carboxylateinheit stärker sind. Der SALE an einem Carboxylat-MOF wurde daher als eine Herausforderung angesehen. Den ersten Erfolg erzielten Kim et al.^[37] an dem bekanntermaßen robusten System $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6$ (UiO-66),^[61] das exophile Zr_6O_4 -Baueinheiten mit verschiedenen bdc-Derivaten aufweist (z. B. Br-bdc in UiO-66-Br und NH_2 -bdc in UiO-66- NH_2 ; Abbildung 2).^[37] Der Linker-Austausch in UiO-66-Derivaten gelang auf zwei Wegen: 1) in einem Teilchen-zu-Teilchen-Vorgang durch physikalisches Mischen von UiO-66-Br- und UiO-66- NH_2 -Kristalliten in Wasser bei Umgebungstemperatur (oder alternativ dazu strenges Getrennthalten der beiden Typen von Kristallen und heterogener Linker-Austausch durch Lösungsmitteldiffusion)^[38] und 2) in einem Lösung-zu-Teilchen-Vorgang, bei dem UiO-66-Br und UiO-66- NH_2 unabhängig gegenüber Lösungen exponiert wurden, die NH_2 -bdc bzw. Br-bdc enthielten. Die SALE-Produkte waren in beiden Fällen Teilchen mit gemischten Linkern, die sowohl Br-bdc als auch NH_2 -bdc enthielten; das Vorhandensein beider Linker in einzelnen UiO-66-Partikeln wurde durch Aerosol-Flugzeitmassenspektrometrie (ATOFMS) nachgewiesen. Teilchen-zu-Teilchen-SALE wurde auch an anderen robusten Carboxylat-MOFs durchgeführt, beispielsweise an $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})$ (Al-MIL-53)^[62,63] und $\text{In}(\text{OH})(\text{bdc})$ (In-MIL-68),^[38,62,64] während Lösung-zu-Teilchen-SALE erfolgreich an $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$ durchgeführt wurde (MOF-5; siehe Abbildung 2).^[33,65] Die optimalen Bedingungen für SALE in Carboxylat-MOFs sind leicht systemabhängig, wobei aber bestimmte Tendenzen erkennbar sind. Die Temperatur, bei der die Reaktionen durchgeführt werden, kann von Umgebungstemperatur bis 85 °C variieren, sie liegt aber immer tiefer als die Temperatur, die für die Synthese des Ausgangsmaterials erforderlich ist – ein Hinweis darauf, dass Auflösen und erneutes Zusammenfügen ausgeschlossen werden kann. Die ausgewählten Lösungsmittel sind typischerweise polare, koordinierende Lösungsmittel (DMF, DEF, Wasser). Es ist interessant, dass trotz der Vielfalt der Carboxylatsysteme, an denen SALE durchgeführt wurde, der Linker-Austausch bei dem Chrom-MOF $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3$ (MIL-101) nicht gelungen ist.^[66] Es wurde postuliert, dass dessen kinetisch inerte Cr^{3+} -Zentren das Ersetzen der koordinierten bdc-Linker verhindern.^[38]

Eine weitere besonders robuste Kategorie von MOFs sind die zeolithischen Imidazolatgerüste (ZIFs).^[67] Die Imidazolatderivate haben eine wesentlich höhere Lewis-Basizität als Carboxylatderivate, oft mit der Folge von außerordentlich starken Metall-Linker-Bindungen, insbesondere in Zink-ZIFs. Diese scheinbar „inerten“ Materialien sind aber für

SALE nicht unzugänglich (Abbildung 3). Karagiari et al. erzielten umfangreichen Linkeraustausch in $\text{Cd}(\text{eim})_2\text{-rho}$ (CdIF-4).^[68] Die eim-Linker dieses ZIF wurden in DMF, *N,N*-

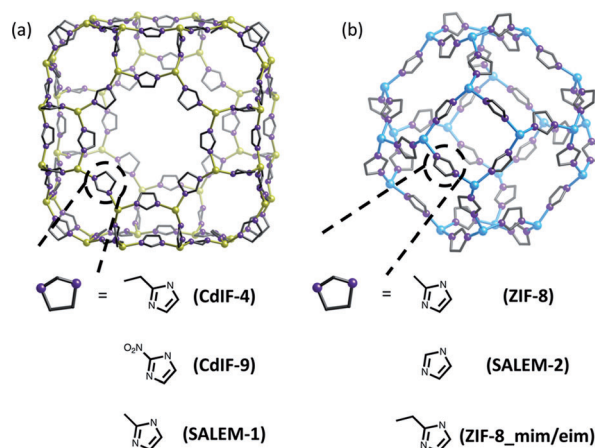


Abbildung 3. SALE in den ZIFs (a) CdIF- und (b) ZIF-8.

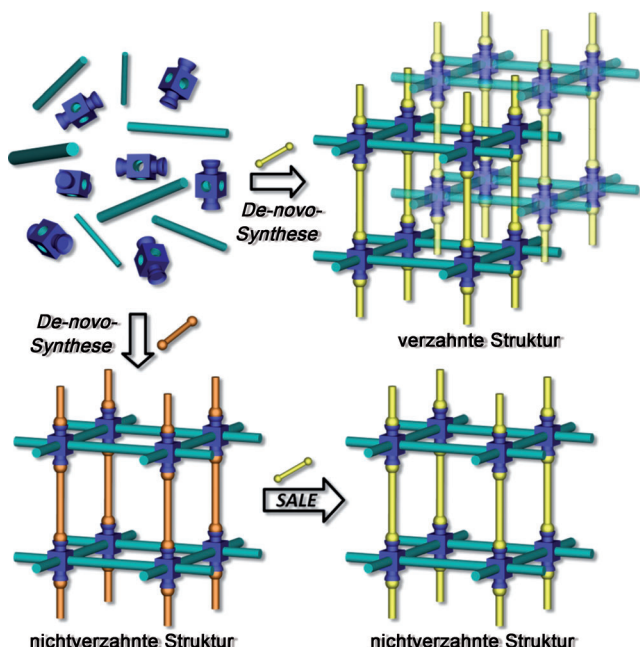
Dimethylacetamid (DMA) und *n*-Butanol (*n*BuOH) vollständig gegen mim und nim ausgetauscht, um die Produkte $\text{Cd}(\text{mim})_2\text{-rho}$ (SALEM-1) bzw. $\text{Cd}(\text{nim})_2\text{-rho}$ (CdIF-9) zu ergeben.^[40] Auch an dem stärker ionischen und robusten Zinksystem $\text{Zn}(\text{mim})_2\text{-sod}$ (ZIF-8) wurde SALE durchgeführt, wobei die mim-Linker durch nichtsubstituiertes im (85 % Austausch) in *n*BuOH^[39] und durch eim in MeOH (10–20 % Austausch) ersetzt wurden.^[34] Ähnlich wurden bei dem Zink-ZIF $\text{Zn}(\text{dcim})_2\text{-rho}$ (ZIF-71) 35 % der Linker durch 4-Bromimidazolat ersetzt.^[34] Es ist interessant, dass, im Unterschied zu Carboxylat-MOFs, an ZIFs bisher nur Lösung-zu-Teilchen-SALE (nicht aber Teilchen-zu-Teilchen-SALE) gelungen ist. Daneben scheint in beiden Klassen von Systemen die Verwendung polarer Lösungsmittel entscheidend für einen erfolgreichen Linker-Austausch zu sein. Vermutlich führte bei einigen der untersuchten Systeme die beschränkte Löslichkeit des Ausgangslinkers in der SALE-Lösung nach dem Herauslösen aus dem Gerüst zu einem unvollständigen SALE.

2.3. SALE löst schwierige Aufgaben

Der nächste Schritt nach dem Erkunden des Einsatzbereichs von SALE ist, diese Strategie für die Synthese neuer, anderweitig nicht zugänglicher Materialien mit nützlichen Anwendungen zu verwenden. Da SALE ein noch junges Verfahren ist, sind vergleichsweise wenige Arbeiten auf diesem Gebiet bekannt. In diesem Abschnitt werden einige der wichtigsten durch SALE erzeugten Materialien mit nützlichen Eigenschaften vorgestellt, die nicht de novo für die Ausgangssysteme erzielt werden können, z. B. fehlende Verzahnung, größere Käfige, katalytisches Verhalten und örtliches Isolieren von Linkern.

2.3.1. Verhindern von Verzahnung

Ein Beispiel für den anwendungsorientierten Einsatz von SALE ist das Verhindern der Verzahnung von Schaufelrad-Säulenverbindungen, um eine höhere Porosität zu erhalten (Schema 3). Mulfort et al. beschrieben die Struktur von Zn_2 -



Schema 3. Verhindern von Verzahnung durch SALE.

2.3.2. Vergrößern von Käfigen und Kanälen

Ein verwandter Ansatz ist das Erzeugen von MOFs mit größeren Käfigen und höherer Porosität, indem durch SALE bestehende MOF-Linker durch längere ersetzt werden. Die Durchführbarkeit dieser Anwendung von SALE wurde zuerst von Li et al. gezeigt.^[30] Das System ihrer Wahl war $\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{ndc})_6(\text{OH})_2$ (bio-MOF-101), ein mesoporöses MOF mit *lcs*-Topologie. Beim Versuch, die Familie von mesoporösen MOFs mit dieser Topologie zu diversifizieren und Materialien mit größeren Käfigen hinzuzufügen, verwendeten sie SALE, um *ndc* durch *bpdc* (etwa 2 Å länger als *ndc*) und *abdc* (etwa 4 Å länger als *ndc*) zu ersetzen. Die Reaktionen lieferten das bereits früher synthetisierte MOF $\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{bpdc})_6(\text{OH})_2$ (bio-MOF-100)^[70] bzw. das neue MOF $\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{abdc})_6(\text{OH})_2$ (bio-MOF-102), beide mit größerem Porenvolumen als bio-MOF-101 (4.30 cm³ g⁻¹ bzw. 4.36 cm³ g⁻¹ gegenüber 2.83 cm³ g⁻¹). Schließlich wurden die *abdc*-Linker von bio-MOF-102 durch *tpdc*-Linker (ca. 2 Å länger als *abdc*) ersetzt, um $\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{tpdc})_6(\text{OH})_2$ (bio-MOF-103) als letztes Mitglied der Familie zu erzeugen. Dabei ist bemerkenswert, dass bio-MOF-102 und bio-MOF-103 zuvor nicht de novo erzeugt werden konnten. Ähnlich synthetisierten Karagiari et al. Schaufelrad-Säulen-MOFs mit zunehmend längeren Linkern, indem sie die *dped*-Säulen von Zn_2 -(Br-*tcpb*)(*dped*) (SALEM-5) durch 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol (2 Å länger als *dped*), 2,6-Bis(4-pyridyl)naphthalin (5 Å länger als *dped*) und 4-Bis(4'-pyridyl-ethinyl)durol (7 Å länger als *dped*; also beinahe doppelt so groß) ersetzten.^[43] Das Vorhandensein größerer Käfige in den erhaltenen Materialien SALEM-6, SALEM-7 und SALEM-8

(*tcpb*)(*dped*) (DO-MOF),^[69] einem durch Wasserstoffbrücken der *dped*-Säulen inhärent nichtverzahnten Netzwerk (Abbildung 4). Dagegen bildeten isostrukturelle Schaufelrad-Säulen-MPOFs mit *bipy*- oder *abp*-Säulen bei De-novo-Wachstum doppelt verzahnte Strukturen. Durch Verwendung von DO-MOF als Templat und SALE zum Ersetzen der *dped*-Säulen durch *bipy* und *abp* erhielten Bury et al. nichtverzahnte Analoga dieser Materialien (SALEM-3 und -4). Das Fehlen von Verzahnung wurde durch Computermodele, thermogravimetrische Analyse (TGA) und PXRD-Messungen bestätigt.^[35]

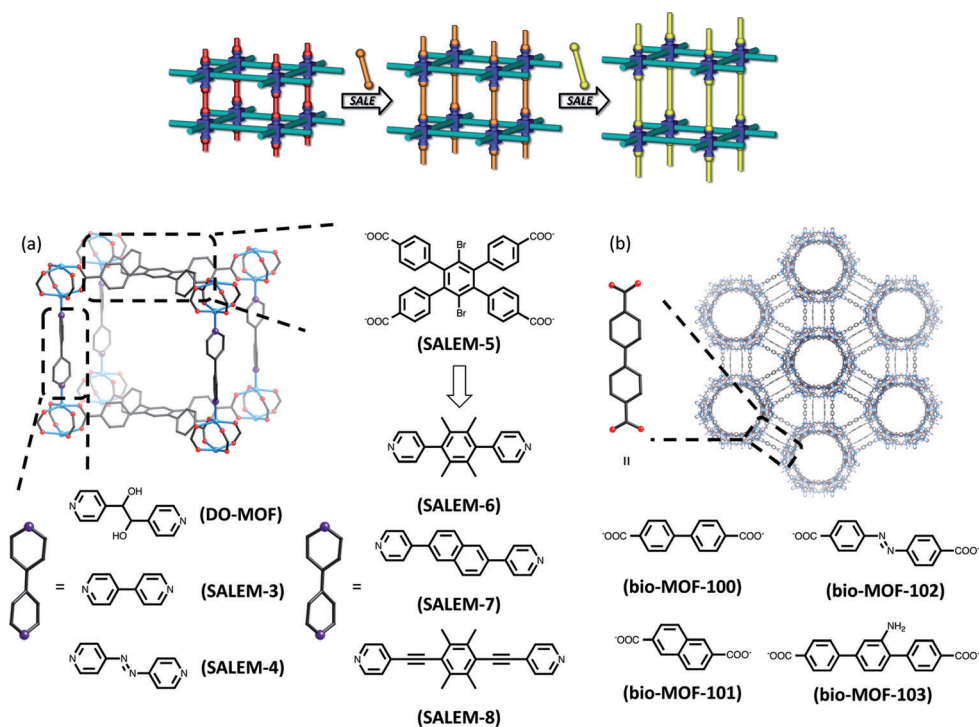


Abbildung 4. Oben: Einbau längerer Linker in ein MOF durch SALE. Unten: SALE in (a) DO-MOF und SALEM-5 und (b) bio-MOF-101.

wurde durch Analyse der PXRD-Muster bestätigt. Zudem zeigte eine TGA, dass diese Materialien einen größeren Lösungsmittelzugänglichen Raum als SALEM-5 aufweisen.

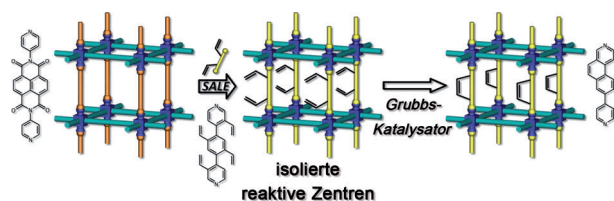
2.3.3. Katalyse

SALE wurde auch für die Synthese neuer katalytischer MOFs eingesetzt. Bei der ersten dokumentierten Synthese des thermodynamisch ungünstigen $\text{Zn}(\text{im})_2$ -Materials SALEM-2 mit *sod*-Topologie wurden 85 % der *mim*-Linker von ZIF-8 durch nichtsubstituiertes Imidazolot ersetzt.^[39] Durch die *im*-Linker erhielt SALEM-2 größere Öffnungen als das Ausgangsmaterial ZIF-8, und mit TGA-Experimenten konnte die Aufnahme von Cyclohexan und Toluol in dieses Material gezeigt werden (während ZIF-8 dafür undurchlässig war). Zudem konnte SALEM-2 nach Behandlung mit *n*-Butyllithium als Brønsted-Base-Katalysator bei der konjugierten Addition von Alkohol an ein α,β -ungesättigtes Keton eingesetzt werden.^[71] Aufgrund des großen kinetischen Durchmessers der Substratmoleküle wurde angenommen, dass die Katalyse an der Oberfläche des MOF erfolgt. Das katalytische Verhalten wurde der Entstehung einer NHC-artigen Spezies durch Deprotonierung des Imidazolats an C2 zugeschrieben. Diese aktivierte SALEM-2 war um einige Größenordnungen stärker katalytisch aktiv als der herkömmliche molekulare NHC-Katalysator 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (IMes). Es ist anzumerken, dass das Ausgangsmaterial ZIF-8, dessen *mim*-Linker nicht an C2 deprotoniert werden können, nach ähnlicher Behandlung mit *n*-Butyllithium nicht katalytisch aktiv war.

Bei einer zweiten Katalyseuntersuchung verwendeten Takaishi et al. SALE zum Einbau einer katalytisch aktiven Säule in ein RPM.^[29] RPMs sind von Farha et al. entwickelte Schaufelrad-Säulen-MOFs aus *tcpp* und *dipy*.^[60] Jede Porphyrineinheit kann mit einem anderen Metall metalliert werden. Der Einbau einer metallfreien Porphyrinsäure *de novo* erwies sich aber als schwierig, da die Bedingungen bei der Solvothermalsynthese eines RPM die Metallierung des Porphyrins mit der Zinkquelle fördern, die zum Bilden der RPM-Ecken erforderlich ist. Ferner ist das Einführen von Co^{2+} , Al^{3+} und Sn^{4+} aufgrund von Problemen mit der Löslichkeit und der Entstehung amorpher Phasen anstelle des Produkts nicht gelungen. Diese Probleme wurden durch Austauschen von *M-dipy* (wobei $M = \text{Al}^{3+}$, Sn^{4+} oder 2H^+) zu dem RPM $\text{Zn}_2(\text{Zn-tcpp})(\text{Zn-dipy})$ durch SALE verhindert. Co^{2+} wurde durch Metallieren des SALE-Produkts $\text{Zn}_2(\text{tcpp})(\text{Zn-dipy})$ nach der Synthese eingebaut. Die erhaltenen SALE-Materialien mit verschiedenen Metallen wurden anschließend als Katalysatoren für die Ringöffnung von Styrol-epoxid geprüft, wobei sich $\text{Zn}_2(\text{Zn-tcpp})(\text{Al-dipy})$ als aktiv erwies. Durch das Vorhandensein zweier verschiedener Metallzentren (mit unterschiedlichen katalytischen Funktionalitäten) in den beiden Porphyrin-Linkern können RPMs potenziell als Tandemkatalysatoren eingesetzt werden; die Verwendung von SALE vergrößert die Zahl der Metalle, die in diese Strukturen eingefügt werden können, und öffnet damit neue Perspektiven für diese Funktion.

2.3.4. MOFs als Mittel zum Schützen und zum örtlichen Isolieren

SALE hat sich bei der Herstellung synthetisch anspruchsvoller MOFs für den Einsatz als molekulare Behälter und schützende Mittel als hilfreich erwiesen (Schema 4).



Schema 4. Örtliches Isolieren durch SALE, gefolgt von Postsynthese-Grubbs-Katalyse.

Vermeulen et al. versuchten, *dpbv* über Olefinmetathese in einen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAH) umzuwandeln.^[44] Bei der Durchführung in Lösung stößt diese Reaktion aber auf mehrere Probleme. Erstens können die vorhandenen Pyridylgruppen den für die Metathesereaktion benötigten Grubbs-Hoveyda-Katalysator vergiften, und zweitens ist es schwierig, die intermolekulare Olefinmetathese zu steuern, sodass ein unlösliches Polymer entsteht. Diese Probleme können durch den Einbau von *dpbv*-Molekülen in ein MOF umgangen werden – ein Ansatz, bei dem die Pyridyleinheiten durch die Metall-Ecken geschützt und die *dpbv*-Moleküle örtlich isoliert werden, um nichtproduktive intermolekulare chemische Vorgänge zu verhindern. Die *De-novo*-Synthese eines Schaufelrad-Säulen-MOF mit *dpbv*-Säulen blieb aber ohne Erfolg, vermutlich aufgrund von Polymerisation der Säulen unter den Synthesebedingungen. Die Lösung dieses Problems war SALE von *dpbv* in das bereits früher beschriebene Gerüst von $\text{Zn}_2(\text{Br-tcbp})(\text{dpni})$, dessen *dpni*-Säulen vergleichsweise leicht zu ersetzen sind. Grubbs-Katalyse an dem erhaltenen Material $\text{Zn}_2(\text{Br-tcbp})(\text{dpbv})$ (SALEM-14) führte, wie durch ^1H -NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt, zu der beinahe quantitativen Umwandlung der *dpbv*-Säulen in das gewünschte PAH. Dieses Verfahren ist nicht nur das erste Beispiel für eine Grubbs-Katalyse zur Modifizierung von MOFs im Anschluss an die Synthese, sondern es zeigt auch einen Weg zum Erzeugen von MOFs mit PAH-Linkern (die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit schwierig *de novo* einzufügen sind).

3. Schlussfolgerungen und Ausblick

SALE entwickelt sich schnell zu einem nützlichen Verfahren in der MOF-Chemie, wobei überrascht, dass SALE an einigen der stabilsten MOFs angewendet werden kann. Mittlerweile sind zahlreiche Beispiele bekannt, bei denen Probleme mit herkömmlichen (*De-novo*-)Syntheseverfahren überwunden werden konnten. Bei interessanten Beispielen ist die Kontrolle über das Volumen, die Funktionalität und die Öffnungsgröße von Poren gelungen.

Da die Forschung über SALE vergleichsweise neu ist, bleibt noch viel Arbeit zum Aufklären der treibenden Kräfte

zu leisten. Wenn diese erst gut verstanden sind, könnten Bedingungen für erfolgreichen SALE und dessen Anwendungsbreite leichter ermittelt werden. Bisher wurde SALE nur an einer kleinen Zahl von MOFs versucht, die nur wenige der zahlreichen Topologien auf dem Gebiet repräsentieren. Die Möglichkeiten und Grenzen der Reaktion sind somit noch umfassend aufzuklären. Weitere Forschungsarbeit ist nötig, um zu ermitteln, welche Strukturmerkmale von MOFs (wenn überhaupt) über den Erfolg eines SALE entscheiden – der Linker, das Metallzentrum oder die Gesamttopologie. Ferner ist festzustellen, dass nur SALE von ditopen Linkern versucht worden ist; daher wären auch SALE-Experimente mit Linkern höherer Konnektivität von Nutzen.

Die Bedeutung der Untersuchung von Faktoren, die den Verlauf des SALE bestimmen, kann nicht genug betont werden. Solange solche Erkenntnisse fehlen, sind wir auf die wahllose Anwendung von SALE zum Erzeugen vielfältiger neuer Verbindungen beschränkt. Obwohl das Gebiet noch im Entstehen ist, war ein besseres Verständnis der verschiedenen Komponenten des SALE-Verfahrens bereits Thema mehrerer Untersuchungen, z. B. über den Einfluss des Lösungsmittels,^[38] des pK_a -Werts der eingebauten und abgegebenen Linker,^[40,43] thermodynamischer Größen (Enthalpie, Entropie und Freie Energie)^[31,33] und über kinetische Gesichtspunkte von SALE (Labilität/Inertheit der Metallzentren, die Rolle der Kristallgröße bei der Linker-Diffusion).^[29,38] Allerdings sind diese Studien gewöhnlich auf einzelne Systeme beschränkt und erlauben es nicht, allgemeine Regeln über den Verlauf von SALE aufzustellen. So wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf SALE bisher nur bei einer einzigen Studie ausführlich untersucht, obwohl auf den Hand liegt, dass die Eigenschaften des Lösungsmittels den Erfolg von SALE beeinflussen. Auch die genaue Rolle des Lösungsmittels in SALE-Reaktionen ist noch nicht bekannt.^[38] Ferner scheint SALE zwar in vielen Fällen als Einkristall-zu-Einkristall-Prozess zu verlaufen, weitere Studien sind aber nötig, um die Grenze zwischen Einkristall-zu-Einkristall- und Auflösungs-Wiederaggregations-Vorgängen zu verstehen. Rechnerische Simulationen von SALE stehen bislang noch aus, sie könnten aber den Fortschritt der mechanistischen Studien erheblich beschleunigen.

Auch die Rolle der Porosität des Ausgangs-MOF bei SALE muss noch genau untersucht werden. Aktuelle experimentelle Befunde weisen darauf hin, dass MOFs, die einem SALE unterzogen werden sollen, über ausreichend große Öffnungen verfügen müssen, damit die Produkt-Linker in den Kern des Gerüsts eindringen können. Das Bild ist aber ein anderes, wenn SALE nur an den Oberflächen von MOF-Kristallen durchgeführt werden soll. Derartige Verfahren wurden von Kitagawa, Yanai und Mitarbeitern untersucht.^[32,36,42] Obgleich die Charakterisierung der MOF-Oberflächen an der Flüssig-fest-Grenzfläche schwierig ist und es schwer erkennbar sein kann, ob die erhaltenen Kern-Hülle-Strukturen Produkte von SALE oder von Oberflächenligation sind, trugen die Arbeiten von Kitagawa zum Verständnis der Koordinationschemie von MOFs bei. Die Untersuchung von Linker-Austauschvorgängen an der Oberfläche mit Linkern, deren Sperrigkeit das Eindiffundieren in das Innere von MOFs verhindert, kann Kern-Hülle-

Strukturen mit neuen Kombinationen von Funktionalitäten liefern.

Schließlich muss das Potenzial von SALE zum Erzeugen neuer, auf anderem Weg schwer zu synthetisierender MOFs mit nützlichen Funktionalitäten noch gründlicher genutzt werden. Wir erwarten, dass durch SALE synthetisierte MOFs auch bei hier nicht aufgeführten Anwendungen eingesetzt werden können, und wir nehmen an, dass die einfache Synthese von MOFs mit gemischten Linkern durch SALE neue Materialien mit verschiedenen Funktionalitäten (z. B. MOFs mit hydrophoben und hydrophilen Bereichen) hervorbringen wird. Ferner können durch SALE MOFs mit schwierig einzuführenden Linkern entwickelt werden (z. B. flexible Linker oder Linker mit freien funktionellen Gruppen). Vermutlich beginnen wir erst, die Möglichkeiten von SALE zu erkennen, sodass noch viele faszinierende MOFs für interessante Anwendungen gefunden werden können.

4. Abkürzungen

abdc	Azobenzol-4,4'-dicarboxylat
abp	4,4'-Azobis(pyridin)
ad	Adeninat
ATOFMS	Aerosol-Flugzeitmassenspektrometrie
bdc	1,4-Benzoldicarboxylat
bipy	4,4'-Bipyridin
bodipy	Bordipyromethen
Br-tcpb	1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol
bpdc	4,4'-Biphenyldicarboxylat
bpta	3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
CdIF	Cadmiumimidazolat-Gerüst
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dcim	4,5-Dichlorimidazolat
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
dipy	5,15-Dipyridyl-10,20-bis(pentafluorphenyl)porphyrin
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dpbv	4,4'-(2,5-Divinyl-1,4-phenylen)bis(3-vinylpyridin)
dped	<i>meso</i> -1,2-Di(4-pyridyl)-1,2-ethandiol
dpni	<i>N,N'</i> -Di-4-pyridylnaphthalintetracarboxydiimid
eim	2-Ethylimidazolat
EtOH	Ethanol
im	Imidazolat
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
MeOH	Methanol
MIL	„Materials Institute Lavoisier“
mim	2-Methylimidazolat
MOF	Metall-organisches Gerüst („metal-organic framework“)
<i>n</i> BuOH	<i>n</i> -Butanol
ndc	2,6-Naphthalindicarboxylat
NHC	N-heterocyclisches Carben
nim	2-Nitroimidazolat

PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
pip	Piperazin
PPF	Porphyrin-Schaukelradgerüst
RPM	Robustes Porphyrinmaterial
SALE	Lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch („solvent-assisted linker exchange“)
SALEM	Material für den lösungsmittelunterstützten Linker-Austausch
SNU	Seoul National University
tcpb	2,3,5,6-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol
tcpbda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin
tcpp	Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin
tfbdc	Tetrafluorterephthalat
tpdc	2'-Amino-1,1':4,1''-terphenyl-4,4'-dicarboxylat
UiO	Universitetet i Oslo
ZIF	Zeolithisches Imidazolatgerüst

Wir danken dem U.S. Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences (Grant DE-FG2-08ER15967), der Defense Threat Reduction Agency (Grants HDTRA1-10-1-0023 und HDTRA1-09-1-0007) und dem ANSER Center, einem Energy Frontier Research Center, gefördert vom U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences (Award DE-SC0001059) für Fördermittel. O.K., W.B. und J.E.M. danken dem DOE Nanoporous Materials Genome Center, der Foundation for Polish Science durch das „Kolumb“-Programm bzw. dem DOE EERE Postdoctoral Research Award (EERE Fuel Cell Technologies Program, DOE-Vertrag Nr. DE-AC05-06OR23100) für Unterstützung der Forschung und zum Verfassen dieser Veröffentlichung.

Eingegangen am 7. August 2013

Online veröffentlicht am 20. März 2014

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [2] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [3] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
- [4] O. K. Farha, A. Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944–948.
- [5] C. E. Wilmer, O. K. Farha, T. Yildirim, I. Eryazici, V. Krungeleviciute, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1158–1163.
- [6] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83–89.
- [7] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 782–835.
- [8] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- [9] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 869–932.
- [10] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
- [11] J.-L. Wang, C. Wang, W. Lin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2630–2640.
- [12] C. Y. Lee, O. K. Farha, B. J. Hong, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15858–15861.
- [13] H.-J. Son, S. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 862–869.
- [14] X. Zhang, M. A. Ballem, Z.-J. Hu, P. Bergman, K. Uvdal, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5847–5851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5729–5733.
- [15] C. A. Kent, D. Liu, L. Ma, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12940–12943.
- [16] 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.
- [17] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [18] N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244*–245, 444–456.
- [19] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2272–2276.
- [20] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [21] K. Sumida, S. Horike, S. S. Kaye, Z. R. Herm, W. L. Queen, C. M. Brown, F. Grandjean, G. J. Long, A. Dailly, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 184–191.
- [22] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627.
- [23] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- [24] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14354–14355.
- [25] H. G. T. Nguyen, M. H. Weston, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4115–4118.
- [26] 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.
- [27] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- [28] L.-H. Wang, R. Shang, Z. Zheng, C.-L. Liu, Z.-M. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2597–2606.
- [29] S. Takaishi, E. J. DeMarco, M. J. Pellin, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1509–1513.
- [30] T. Li, M. T. Kozlowski, E. A. Doud, M. N. Blakely, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11688–11691.
- [31] S. Jeong, D. Kim, X. Song, M. Choi, N. Park, M. S. Lah, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1047–1054.
- [32] K. Hirai, K. Chen, T. Fukushima, S. Horike, M. Kondo, N. Louvain, C. Kim, Y. Sakata, M. Meilikhov, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15868–15872.
- [33] A. F. Gross, E. Sherman, S. L. Mahoney, J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3771–3776.
- [34] H. Fei, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4011–4016.
- [35] W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 739–744.
- [36] N. Yanai, S. Granick, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5736–5739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5638–5641.
- [37] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126–130.
- [38] M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082–18088.
- [39] O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18790–18796.
- [40] O. Karagiari, W. Bury, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3256–3260.

- [41] B. J. Burnett, P. M. Barron, C. Hu, W. Choe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9984–9987.
- [42] M. Kondo, S. Furukawa, K. Hirai, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5455–5458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5327–5330.
- [43] O. Karagiari, W. Bury, E. Tylianakis, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3499–3503.
- [44] N. A. Vermeulen, O. Karagiari, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, J. T. Hupp, O. K. Farha, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14916–14919.
- [45] G. Alberti, E. Giontella, S. Murcia-Mascarós, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2844–2849.
- [46] M. Okazaki, K. Sakaidani, T. Saigusa, N. Sakaida, *J. Soil Sci. Plant Nutr.* **1989**, *35*, 337–346.
- [47] H. R. Allcock, G. Y. Moore, *Macromolecules* **1972**, *5*, 231–232.
- [48] R. De Palma, S. Peeters, M. J. Van Bael, H. Van den Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1821–1831.
- [49] J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 893–898.
- [50] J.-R. Li, D. J. Timmons, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6368–6369.
- [51] S. Kumar, R. W. Seidel, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *27*, 1–4.
- [52] K. Seki, W. Mori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380–1385.
- [53] K. Seki, *Chem. Commun.* **2001**, 1496–1497.
- [54] R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6522–6524.
- [55] J. Sun, Y. Zhou, Q. Fang, Z. Chen, L. Weng, G. Zhu, S. Qiu, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8677–8684.
- [56] Z. Chen, S. Xiang, D. Zhao, B. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5293–5296.
- [57] H. J. Park, Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11662–11669.
- [58] B. J. Burnett, W. Choe, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6129–6131.
- [59] S. Bureekaew, S. Amirjalayer, R. Schmid, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10249–10254.
- [60] O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652–5655.
- [61] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [62] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- [63] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [64] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11892–11901.
- [65] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- [66] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [67] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [68] Y.-Q. Tian, S.-Y. Yao, D. Gu, K.-H. Cui, D.-W. Guo, G. Zhang, Z.-X. Chen, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1137–1141.
- [69] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866–3868.
- [70] M. Lanchas, D. Vallejo-Sanchez, G. Beobide, O. Castillo, A. T. Aguayo, A. Luque, P. Roman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9930–9932.
- [71] M. B. Lalonde, O. K. Farha, K. A. Scheidt, J. T. Hupp, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1550–1554.