

Defektmanipulierte Metall-organische Gerüste

Zhenlan Fang,* Bart Bueken,* Dirk E. De Vos und Roland A. Fischer*

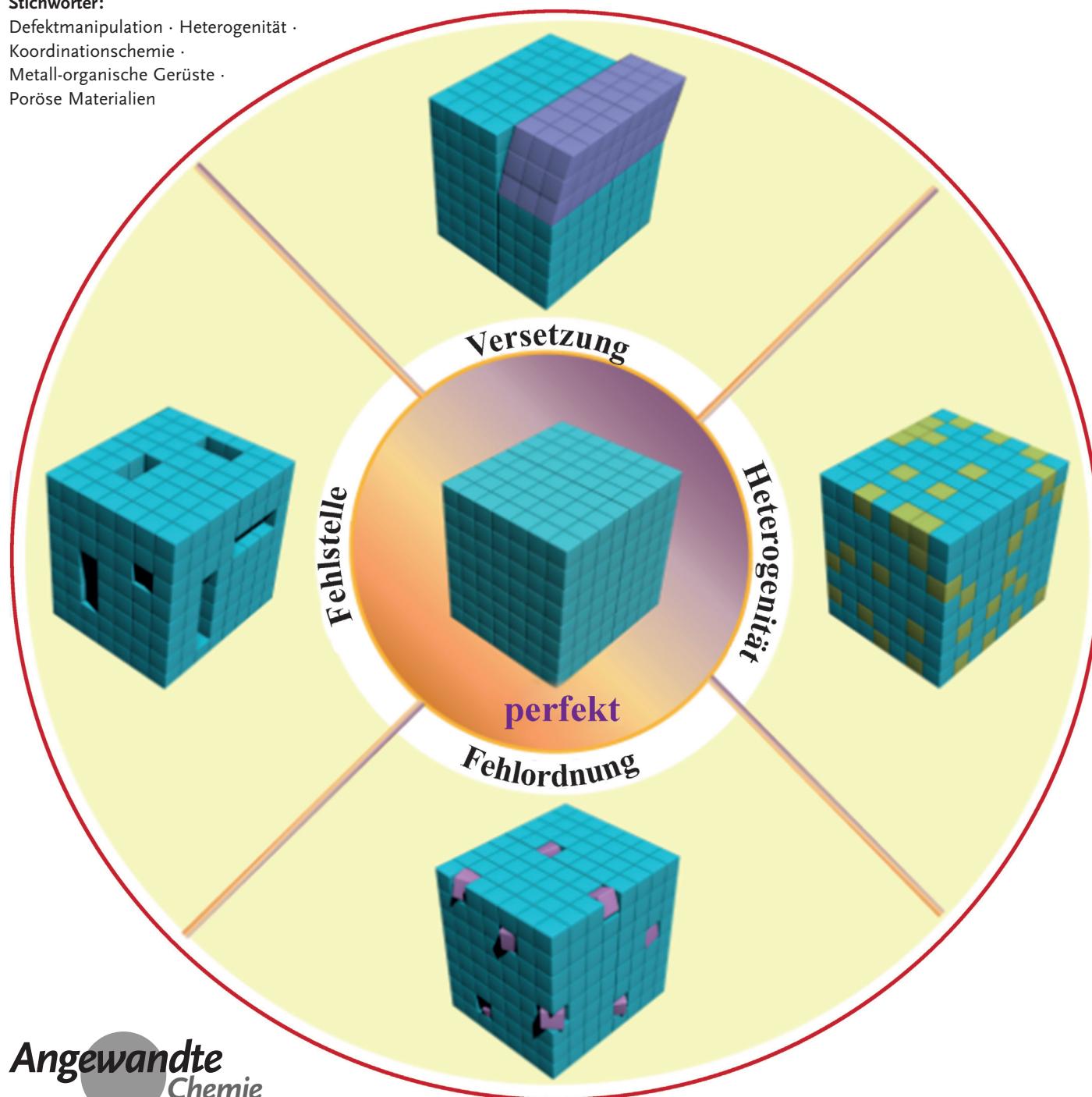
Stichwörter:

Defektmanipulation · Heterogenität ·

Koordinationschemie ·

Metall-organische Gerüste ·

Poröse Materialien



Die gezielte Manipulation Metall-organischer Gerüste (MOFs) ist ein interessantes Konzept zur Entwicklung maßgeschneiderter Materialeigenschaften, das nicht nur in den Gebieten der Sorption und Katalyse neue Möglichkeiten schafft, sondern auch bei der Kontrolle anspruchsvoller physikalischer Merkmale wie der Bandlücke sowie magnetischer und elektrischer Eigenschaften. Bisher gab es wenig Bemühungen, die intrinsischen oder absichtlich geschaffenen Defekte verschiedenster Art zu charakterisieren. Basierend auf Veröffentlichungen aus den letzten Jahrzehnten schließt dieser Aufsatz die Lücke, indem er einen prägnanten Überblick über Defekte in MOFs, oder weiter gefasst in Koordinationsnetzwerk-Verbindungen (CNCs), gibt und deren Klassifikation und Charakterisierung sowie (mögliche) Anwendungen der defekthaltigen CNCs/MOFs einschließt. Außerdem werden wir wichtige Aspekte des Konzepts der „Defektmanipulation“ in Anwendung an CNCs hervorheben, auch in Gegenüberstellung mit relevanten Feststoffen wie Zeolithen oder kovalenten organischen Gerüsten (COFs). Zuletzt werden wir das Potenzial der defektmanipulierten CNCs für die Zukunft diskutieren.

1. Einleitung

In der Natur gibt es keine „idealen Kristalle“, die durch eine unendliche, periodische Wiederholung oder Anordnung identischer Gruppen von Atomen gekennzeichnet sind. Die Struktur eines „realen Kristalls“ weicht immer von diesem perfekten Arrangement ab und weist eine erhebliche Dichte von strukturellen Unregelmäßigkeiten oder Defekten auf.^[1] Kristallbaufehler können von einer Inhomogenität der Zusammensetzung herrühren; dieses Konzept wird oft gleichbedeutend mit dem Begriff „Defekte“ verwendet. Tatsächlich sind Heterogenität, strukturelle Unordnung und Defekte verschiedenster Art und Größenordnung Schlüsselmerkmale von Festkörpern und beeinflussen stark deren physikalische und chemische Eigenschaften. In manchen Fällen sind möglichst perfekte Kristalle erstrebenswert (z.B. für die Optoelektronik),^[2] jedoch haben Defekte nicht zwangsläufig nachteilige Effekte. So beruhen viele wichtige Materialeigenschaften genauso sehr auf charakteristischer Fehlordnung wie auf der insgesamt „perfekten“ Natur des Wirtgitters. Beispielsweise sind die elektrischen Eigenschaften (wie die elektrische Leitfähigkeit) von bedeutenden Materialien wie Silizium- oder III/V-Verbindungshalbleitern völlig auf Spuren verschiedener chemischer Verunreinigungen und Defekte zurückzuführen.^[2,3] Viele wichtige Klassen von Stoffen weisen eine Art struktureller Unordnung auf, die oftmals zu kontraintuitiven, jedoch nützlichen Materialeigenschaften und -funktionen führt (siehe z.B. Spinfrustration in kooperativen Paramagneten,^[4] thermoelektrische Eigenschaften^[5] und die Bildung polarer Nanodomänen in Relaxor-Ferroelektrika^[6]). In der heterogenen Katalyse fungieren Oberflächendefekte und Grenzflächenstrukturen von Nanokompositen (z.B. Metall-Träger-Wechselwirkungen) gewöhnlich als aktive Zentren für Adsorption und reaktive Umsetzungen.^[7–9]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7341
2. Definition und Klassifikation von Defekten	7343
3. Bildung von Defekten	7344
4. Defektmanipulation bei CNCs/MOFs im Vergleich zu verwandten anorganischen und organischen Materialien	7348
5. Charakterisierung von Defekten in CNCs/MOFs	7349
6. Auswirkung der Defekte auf die Eigenschaften und Funktionen von CNCs/MOFs	7353
7. Schlussfolgerungen und Ausblick	7357
8. Abkürzungen	7359

In all diesen Fällen sind die gezielte Kontrolle der Defektstruktur und die damit verbundene Heterogenität, d.h. die „Defektmanipulation“, von überragender Bedeutung, um die Kristallqualität und somit die spezifischen erstrebenswerten Eigenschaften eines Materials zu beeinflussen. Für

[*] Prof. Dr. Z. L. Fang^[+]

Key Laboratory of Flexible Electronics (KLOFE) & Institute of Advanced Materials (IAM), Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing Tech University (NanjingTech)
30 South Puzhu Road, Nanjing 211816 (V.R. China)
E-Mail: iamzlfang@njtech.edu.cn

Prof. Dr. R. A. Fischer
Anorganische Chemie II – Organometall- und Materialchemie, Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

B. Bueken,^[+] Prof. Dr. D. E. De Vos
Centre for Surface Chemistry and Catalysis, KU Leuven
Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Leuven (Belgien)
E-Mail: bart.bueken@biw.kuleuven.be
dirk.devos@biw.kuleuven.be

[†] Diese beiden Autoren sind die Hauptautoren des Manuskripts und haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

eine umfassende Analyse der Struktur und Leistungsfähigkeit jedes „realen“ Materials ist daher die Identifizierung der existierenden Defekttypen, deren Dichte und Verteilung wie auch deren Auswirkung auf das Verhalten des Stoffes nötig. Da es sich bei Metall-organischen Gerüsten (metal-organic frameworks, MOFs) im Wesentlichen um Feststoffe handelt, versteht es sich von selbst, dass MOFs auch verschiedene Arten von Defekten enthalten sollten und dass sie strukturelle Komplexität beruhend auf Heterogenität aufweisen können.^[10–12] In diesem Aufsatz wollen wir jedoch den grundlegenden Begriff „Koordinationsnetzwerk-Verbindungen“ (coordination network compounds, CNCs) für die zu diskutierende Stoffklasse einführen. Sowohl MOFs als auch CNCs basieren auf der Koordinationschemie nach Werner, bei der Metallionen und/oder Cluster von Metallionen durch oligotope organische Moleküle verbunden sind, wodurch eine ausgedehnte Netzstruktur entsteht. MOFs sind im Grunde genommen eine Untergruppe der kristallinen (crystalline) (potenziell) porösen CNCs (*cp*-CNCs). Gleichwohl definieren wir zusätzlich die kompakten (dense) CNCs (*d*-CNCs), die nicht porös sind, amorphe CNCs (*a*-CNCs) sowie flexible CNCs (*f*-CNCs) und starre (rigid) CNCs (*r*-CNCs). Abhängig von den jeweiligen Strukturmerkmalen von CNCs können auch Varianten wie *cf*-CNC, *cr*-CNC und *cd*-CNC wichtig sein.

Die Untersuchung der (intrinsischen) Defektstruktur und das bewusste Design von Fehlordnung und struktureller Heterogenität haben jedoch bis jetzt im Gebiet der MOFs, oder allgemeiner in der Materialforschung der CNCs, wenig Auf-

merksamkeit erhalten. Die intensiven Bemühungen im Bereich der MOFs der letzten Jahre galten hauptsächlich der retikulären Synthese (reticular synthesis), neuen Topologien und Strukturen und möglichen Anwendungen in Gas speicherung und -trennung,^[13] Sensorik,^[14] gezielter Wirkstoff-Freisetzung^[15] und Katalyse,^[13,16] sie wurden jedoch kaum explizit auf Defekte gerichtet. Erst kürzlich wurden die äußere Oberfläche sowie innere Fehlordnungen, z.B. Schottky-Punktdefekte (wie Leerstellen durch fehlende Linker und/oder Metallknotenpunkte) verschiedener „kanonischer“ MOFs charakterisiert.^[17–23]

Die Anhäufung oder die Korrelation (clustering) von Punktdefekten kann (funktionalisierte) Mesoporen schaffen, die wiederum dazu beitragen könnten, Stofftransportlimitierungen zu überwinden.^[19,23–27] Es wurde außerdem gezeigt, dass die Modulation der elektronischen Umgebung mitsamt dem angrenzenden Koordinationsraum an den so genannten „koordinativ ungesättigten Metallzentren“ (coordinatively unsaturated sites, CUSS) einiger MOFs wie HKUST-1 und UiO-66 stark deren Reaktionseigenschaften beeinflusst.^[21,24,28] Die Absicht dieses Aufsatzes ist es, das aufkommende Forschungsgebiet der Defektmanipulation von MOFs und CNCs systematisch darzustellen. Wir werden verschiedene Arten von Defekten, strukturelle Komplexität und Heterogenität und die Bedeutung der Weiterentwicklung der chemischen sowie physikalischen Materialforschung solcher molekularer Netzstrukturen erörtern. Augenscheinlich wird besonders das Thema der defektmanipulierten MOFs viel Aufmerksamkeit erregen; deren Grundlagen sind jedoch



Zhenlan Fang erhielt ihren BSc in Chemie (2004) von der Jiansu Normal University und promovierte 2010 in physikalischer Chemie am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter (FJIRSM), Chinese Academy of Sciences, bei Canzhong Lu. Nachdem sie als Assistant Professor am FJIRSM gearbeitet hatte, schloss sie sich als Postdoc der Gruppe von Roland Fischer an der Ruhr-Universität Bochum an (2012–2014). Seit 2014 ist sie Associate Professor des Institute of Advanced Materials an der Nanjing University of Technology. Sie erforscht Design, Synthese und Modifikation von MOFs und nanodispersen MOFs.



Bart Bueken erhielt seinen MSc 2012 in „Bioscience engineering“ von der KU Leuven (Belgien). 2013 wurde seine Masterarbeit zum Thema des Einflusses der Synthesemodulation auf die katalytische Aktivität von UiO-66 mit dem Umicore-Naturwissenschaftspris ausgezeichnet. Nach seinem Studium erhielt er ein Forschungsstipendium des flämischen Forschungsfonds (FWO) und begann seine Promotion am Zentrum für Oberflächenchemie und Katalyse (COK) bei Dirk De Vos. Seine aktuelle Forschungssicht sind die Synthese von Gruppe-IV-basierten MOFs und ihre Anwendungen.



Dirk E. De Vos graduierte als Bioingenieur an der Leuven University (Belgien) und promovierte bei Pierre Jacobs. Es folgte ein Postdoktorat an der Purdue University im Umfeld von Thomas Bein. Anschließend kehrte er nach Leuven zurück, wo er seit 2006 als Professor tätig ist. Er ist derzeit Leiter des Lehrstuhls für mikrobielle und molekulare Systeme in Leuven. Seine Hauptinteressen sind die organische Katalyse und die Trennung mithilfe poröser Materialien. Er ist Mitbegründer eines Spin-off-Unternehmens, das Technologien zur organokatalytischen Umsetzung von Hopfenverbindungen entwickelt.



Roland A. Fischer studierte an der TU München (TUM) und promovierte 1989 bei Wolfgang A. Herrmann. Nach seinem Postdoktorat bei Herb D. Kaesz an der University of California, Los Angeles, kehrte er 1990 an die TUM zurück, wo er 1995 habilitierte. 1996 wurde er zum Associate Professor an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg ernannt. 1998 wurde er Inhaber des Lehrstuhls Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum. Er war Vorsitzender der Research School der Ruhr-Universität (2006–2009). Sein Forschungssicht konzentriert sich auf anorganische Materialien, CVD, dünne Filme, Nanopartikel, Kolloide und MOFs.

sehr allgemeingültig, und auch andere CNCs und molekulare Netzstrukturen generell zeigen interessante, auf deren Defektstruktur basierende Eigenschaften. Natürlich wird der Artikel angesichts des enormen aktuellen Interesses an MOFs hauptsächlich diese Untergruppe der CNCs behandeln.

2. Definition und Klassifikation von Defekten

Kürzlich sind Übersichtsartikel über die verschiedenen in CNCs auftretenden Arten struktureller Fehlordnung und Heterogenität, die die periodische Anordnung von Atomen unterbrechen, erschienen.^[29–31] Anhand des Typs der Baueinheiten (building blocks), deren Konnektivitätsmuster und -periodizität sowie der Dynamik von Atomen/Einheiten haben Goodwin et al. statisch,^[32–34] topologisch und dynamisch^[35–41] fehlgeordnete CNCs definiert.^[29,42] Diverse Strategien zur Veränderung der Baueinheiten des Gitters oder der Gastmoleküle in den Poren ohne Verlust der Fernordnung wurden erläutert. Außerdem wurden der Einbau bestimmter Arten organischer Linker oder die Kombination von homologen Linkern mit unterschiedlichen chemischen Funktionen sowie die Kombination diverser metallhaltiger sekundärer Baueinheiten (secondary building units, SBUs) oder mehrerer verschiedener Metallionen mit derselben topologischen Funktion innerhalb einer MOF-Struktur als vielversprechende Herangehensweisen zur Anpassung der Materialeigenschaften diskutiert. In den letztgenannten Fällen treten die Veränderungen des Ursprungsgitters oft aperiodisch auf. In ähnlicher Weise können Defekte im Wesentlichen als eine spezifische Form der Heterogenität, die die aperiodische Entfernung einiger Strukturelemente umfasst, angesehen werden.

Wir werden unsere Diskussion zu den Defekten exklusiv auf *c*-CNCs, mit einem Schwerpunkt auf *cp*-CNCs (d.h. MOFs), begrenzen, da an dieser Untergruppe der CNCs ein außergewöhnliches Interesse besteht. Wir definieren Defekte in CNCs/MOFs als „Stellen, die **lokal** das reguläre periodische Arrangement der Atome oder Ionen des **statischen** kristallinen Ursprungsgitters durch fehlende oder versetzte Atome oder Ionen unterbrechen“ (Abbildung 1). In diesem Sinne wird thermische Bewegung oder Rotation von Strukturbestandteilen (Atomen oder Linkern) nicht als Defekt angesehen. Außerdem führt eine periodische oder homogene Veränderung des Ursprungsgitters, z.B. durch die quantitative Entfernung aller Lösungsmittelmoleküle, die an Metallzentren koordiniert sind, lediglich zur Entstehung eines abgeleiteten Gerüsts, das durch koordinativ ungesättigte

Zentren gekennzeichnet ist, jedoch nicht zur Entstehung einer fehlgeordneten Form der Ursprungsstruktur.

Alle strukturellen Unregelmäßigkeiten in Festkörpern werden zweckmäßig auf Grundlage ihrer Ausdehnung in vier Grundkategorien unterteilt: Punktdefekte (z.B. Leerstellen), Liniendefekte (z.B. Versetzungen), planare Defekte (z.B. Grenzen und Stapelfehler) und Volumendefekte in Meso- und Mikrodimensionen (z.B. Einschlüsse und Hohlräume). Außerdem können auch Makroporen, Risse und fremdartige Einschlüsse, die während der Herstellung und Verarbeitung der Feststoffe entstanden sind, als makroskopische Defekte oder Volumendefekte erachtet werden. Diese Klassifikation kann auch für CNCs übernommen werden. Abhängig von ihrer Lage können Defekte als äußere oder Oberflächendefekte^[18,43–45] sowie innere Defekte^[19,24,27,46] bezeichnet werden. Letztere können durch teilweise fehlende Metallknotenpunkte oder Linker entstehen (das ganze Molekül oder ausgewählte Funktionen im Falle von fragmentierten Linkern werden eingebaut) und durchbrechen lokal die Regelmäßigkeit des Gerüsts.^[19,29,23,46,47] Solche Defekte können als Analoga zu Schottky- und Freckel-Defekten klassischer Festkörper (d.h. das lokale Fehlen von Atomen/Ionen bezüglich der „idealen“ Kristallstruktur, begleitet von der Entfernung eines entgegengesetzt geladenen Ions bzw. der Bildung eines interstitiellen Defektes an einer neuen Stelle) angesehen werden. Im Falle von CNCs/MOFs kann ein Ladungsausgleich, wenn benötigt, entweder durch die Reduktion/Oxidation von Gitterkomponenten^[24,46–48] oder durch Einschluss/Entfernung der jeweiligen Gegenionen^[49] während der Synthese oder durch post-synthetische Modifizierungen erzielt werden. Durch die Bildung von Linker-Leerstellen können ferner modifizierte koordinativ ungesättigte Metallzentren (mCUSs)^[24,27,28,48] oder zusätzliche CUSs^[21,46,49–51] auftreten. Solche mCUSs können somit auch als Punktdefekte definiert werden.

Unter Berücksichtigung von Verteilung, Größe und Zustand der Wechselwirkung/Korrelation der Defekte in der Gerüststruktur können sie in zwei Gruppen unterteilt werden: a) lokale Defekte, d.h. Punktdefekte und isolierte Defekte, sowie b) größerskalige Defekte (z.B. Mesoporen; siehe Abbildung 1). Vor allem in Abhängigkeit von der Konzentration der Defekte innerhalb einer gegebenen Struktur und der effektiven Größe des Defektfeldes können zwei unterschiedliche Zustände entstehen. Bei niedrigen Defektkonzentrationen und kleinen Defektfeldern kann eher eine zufällige Verteilung von isolierten Defekten oder Punktdefekten auftreten. Hohe Defektkonzentrationen und/oder große Defektfelder können hingegen durch Clustering von Punktdefekten zu korrelierten oder ausgedehnten Defekten führen. Korrelation bedeutet hier, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Defektes an einer bestimmten Stelle im Kristallgitter von der Präsenz von Defekten in der Umgebung dieser Stelle abhängt. Solche ausgedehnten Defekte sind praktisch immer von größeren Dimensionen. Folglich können korrelierte Linker/Knotenpunkt-Leerstellen Mesoporen erzeugen, die:

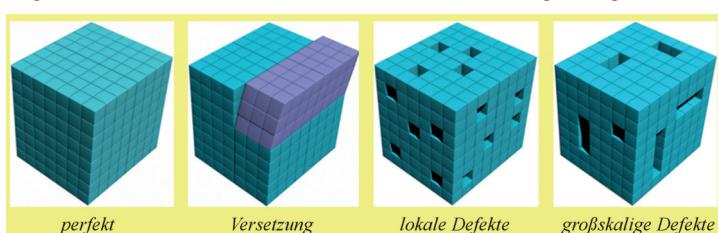


Abbildung 1. Definition von Defekten: Die fehlenden oder versetzten Atome generieren Leerstellen und Versetzungen in Materialien.

- a) in großem Maße Massentransportwege beeinflussen können (wichtig für Sorption und Katalyse),
- b) die Netzwerkstarrheit und -dichte reduzieren können,
- c) einzigartige elektronische, magnetische und optische Funktionalitäten und ungewöhnliche mechanische Eigenschaften (z.B. Dichteanomalie, druckbedingte Erweichung und der Wechsel zwischen kristallinem und amorphen Zustand) hervorbringen können,
- d) von Nutzen für das Erzielen komplexer katalytisch aktiver Zentren für gezielte katalytische Reaktionen sind, z.B. durch umgruppierte CUSSs, die kooperativ arbeiten können.^[29, 46, 48]

Alle bisher bekannten CNCs/MOFs, die unserer Definition von Defekten und Defektmanipulation entsprechen, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Einige dieser Beispiele werden zudem in den folgenden Abschnitten diskutiert.

3. Bildung von Defekten

3.1. Inhärente Defekte

Inhärente Defekte können während des Kristallwachstums aufgrund von Stapelfehlern und Versetzungen ohne gezielte Manipulation entstehen. Inhaftiert bedeutet, dass während der Synthese außer dem Vermischen der normalen Baueinheiten des Ursprungsgitters unter regulären Synthesebedingungen keine weiteren Eingriffe ausgeführt wurden. CNCs/MOFs sind anfällig für die Bildung von inhärenten Defekten, die durch Fehlbindung oder Versetzung während der Kristallisation^[44] oder durch Spaltung nach der Kristallisation^[45] entstehen. Ein Beispiel solcher Fehlbindungen sind Schraubenversetzungen, erkennbar am Wachstum von Spiralen auf der Kristalloberfläche von HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat) und MOF-5, die mithilfe von Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) beobachtet werden können (Abbildung 2).^[44, 52]

Inhärente Defekte können außerdem in verschiedenen MOFs in Form von freien, baumelnden Carboxylatgruppen oder fehlenden Linkern auftreten.^[20, 21, 23, 53, 54] Deren Bildung wird oftmals durch die Synthesebedingungen beeinflusst. In der Tat können eine erhöhte Reaktionstemperatur und ein anfänglich erhöhtes Ligand/Metall-Verhältnis die Konzentration von Linker-Leerstellen erheblich verringern.^[55] Die Zunahme der Füllungsrate, eines weiteren wichtigen Faktors, kann andererseits die Leerstellenbildung begünstigen. Es ist ersichtlich, dass (sehr) schnelles Kristallwachstum möglicherweise nicht genug Zeit dafür gewährleistet, dass die MOF-Baueinheiten quantitativ an der richtigen Stelle des wachsenden Kristallgitters anhaften können. Außerdem ist es offensichtlich, dass Defekte nicht korrigiert werden können, wenn die Koordinationsbindungen nicht ausreichend reversibel sind. Tatsächlich führt die schnelle Kristallisation von IRMOF-3 und MOF-5 zur Bildung von Terephthalat(BDC)-„Löchern“ und einer gleichzeitigen Dekoration der inneren Oberfläche mit Zn-OH-Gruppen, wie durch FTIR-Analyse offen gelegt wurde.^[20] Dies ist eine simple und geeignete

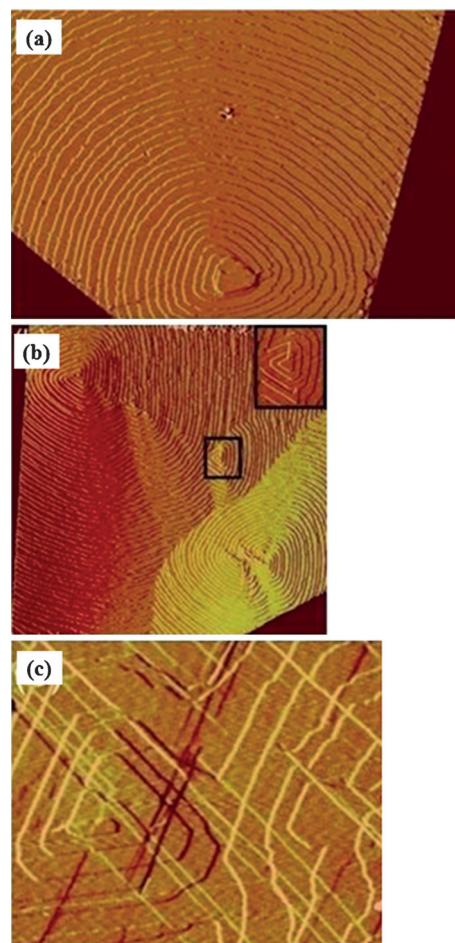


Abbildung 2. AFM-Bild (Amplitudenmodus) von {111}-Facetten von HKUST-1 mit a) einer Doppelwachstumsspirale, b) verschmelzenden Einzel- und multiplen Wachstumsspiralen sowie c) Wachstumsspiralen, die mit Rissen vorzugsweise in der <110>-Richtung überlagert sind.^[44]

Methode, um absichtlich neue Katalysatoren mit einer veränderten Acidität gegenüber jener der Ursprungs-MOFs sowie veränderten hydrophilen Eigenschaften herzustellen. Einige Autoren untersuchten die Bildung von inhärenten Defekten während des Wachstums von MOF-basierten Membranen und dünnen Filmen; sie heben die Bedeutung der Qualität der verwendeten Substrate aus selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayer, SAM) hervor, da deren Kontaminierung oder fehlgeordnete Struktur zu in großem Maße fehlgeordneten Oberflächen-MOFs (surface-mounted MOFs, SURMOFs) führen kann.^[84, 85] Weitere relevante Beispiele werden in der Folge erwähnt.

3.2. Defektmanipulation

3.2.1. Defektbildung während der De-novo-Synthese

Die große Modularität der CNCs/MOFs ermöglicht eine absichtliche Einführung von verschiedenen Arten von Defekten, wobei die gesamte Strukturintegrität jedoch erhalten bleibt.

Tabelle 1: Überblick über fehlgeordnete CNCs/MOFs.^[a]

Verbindung	Art der Defekte	Charakterisierungsmethoden	Bemerkungen	Lit.
HKUST-1	Ebenenversetzungen mit freien COOH-Gruppen; Risse, die sich in das Kristallinnere hineinziehen	CFM (3D-Bildgebung)	Aktivität für Brønsted-säurekatalysierte Reaktionen (Selbstkondensation von Furfurylalkohol)	[17]
HKUST-1	Wachstumsspiralen durch Versetzung	hochauflösende AFM; Darstellung im atomaren Maßstab über Modellierung	Wachstumsspiralen an {111}-Facetten; gehinderte Diffusion über den Versetzungskern	[44, 52, 56]
HKUST-1	fehlende Carboxylate an den äußeren Oberflächen	Kontakt mit CO, CO ₂ und N ₂ überwacht mit FTIR	Dicarbonylkomplex an den fehlgeordneten Zentren; mehrere N ₂ adsorbieren an den Defekten.	[57]
HKUST-1	temporäre Defekte in Form von Brønsted-Zentren	DFT-Rechnungen (periodisches Modell)	hohe katalytische Aktivität und Selektivität in Knoevenagel-Reaktionen	[58]
HKUST-1 SURMOF	Linker-Leerstellen, zusätzliche (teilweise reduzierte) mCUs (ca. 4%)	In-situ-UHV-FTIR (CO als Sondenmolekül), XPS, DFT-Rechnungen	erhöhte Reaktivität gegenüber CO	[47]
HKUST-1 mit fragmentierten Linkern (PyDC usw.)	modifizierte (zusätzliche) mCUs, partielle Reduktion von Metallknotenpunkten, Linker-Leerstellen	UHV-FTIR (CO als Sondenmolekül), TGA-DSC, UV/Vis, NMR, EPR, XPS, magnetische Suszeptibilität, N ₂ -Adsorption (BET), DFT, EXAFS	modulierte Bandlücke und modifizierter Magnetismus, verbesserte katalytische Aktivität und Selektivität für die Hydroxylierung von Toluol, veränderte Porosität	[24, 28]
HKUST-1 und NU-125 mit fragmentierten Linkern	fehlende Schaufelrad-Cluster (ca. 8%), Linker-Leerstellen	¹ H- und ¹⁹ F-NMR-Spektroskopie, N ₂ -Adsorption (BET)	veränderte Porosität, H ₂ - und CH ₄ -Aufnahme; Porenfunktionalisierung	[59]
Ru-Analoga von HKUST-1 mit fragmentierten Linkern (PyDC)	modifizierte (zusätzliche) mCUs, partielle Reduktion von Metallknotenpunkten, Linker-Leerstellen	TGA, HPLC, ¹ H-NMR, XPS, N ₂ -Adsorption (BET), In-situ-UHV-FTIR (CO/CO ₂ als Sondenmoleküle)	verbesserte Adsorbataufnahme (N ₂ , H ₂ , CO, C _x H _y) und katalytische Aktivität, z. B. für die Hydrierung von Alkenen und für die Reduktion von CO ₂ zu CO	[48]
PCN-125 (Linker-Fragmentierung)	modifizierte (zusätzliche) mCUs, Linker-Leerstellen	NMR, N ₂ -Adsorption (BET)	Bildung von Mesoporen, Erhöhung der CO ₂ -Aufnahme und der Adsorptionswärmen	[27]
MOF-5	Oberflächendefekte, Risse	CFM (3D-Bildgebung), SEM	Defekte begrenzt auf eine Hülle von 10 µm	[17]
MOF-5 (Mikrowellenerhitzung)	Oberflächendefekte, Rinnen	SEM	Defekte entstehen vermehrt bei der Erhöhung der Synthesedauer (Linker-Auflösung)	[18]
MOF-5 (diverse Synthesebedingungen)	quadratische oder rhomboedrische Terrassen mit Stufen parallel zur <100>- bzw. <110>-Richtung	SEM, In-situ-AFM	Der Mechanismus des Kristallwachstums ist auf dem atomaren Niveau eine Funktion des Verhältnisses von Zn ²⁺ zu H ₂ BDC.	[60]
MOF-5	mesoporöse Hohlräume	Positronenvernichtungs-Lebensdauerspektroskopie (PALS)		[61]
MOF-5 und IRMOF-8	Mesoporen, ZnO-Spezies, gegenseitige Gitterdurchdringung	Kleinwinkelröntgenstreuung, SEM, N ₂ -Adsorption (BET)	verbesserte Aufnahme und Speicherung von H ₂	[25, 26, 62]
MOF-5 und IRMOF-8	M-OH-Spezies	N ₂ -Adsorption (BET), ¹ H-NMR, In-situ-DRIFTS	Alkylierung von Arenen mit <i>tert</i> -Butylchlorid, Selektivität der Porenform	[63]
MOF-5- und IRMOF-3-Derivate (schnelle Fällung und Linker-Fragmentierung)	Linker-Leerstellen, M-OH-Zentren und/oder eingeschlossene ZnO-Partikel	(MAS)-NMR, TGA, DRIFTS, FTIR (Pyridin als Sondenmolekül), N ₂ -Adsorption (BET)	Einführung von M-OH-Brønsted-Zentren; verbesserte katalytische Aktivität z. B. für Knoevenagel-Kondensationen und aromatische Alkylierungen	[20, 64]
MOF-5(Oh)-Variante (Dotierung mit H ₃ BTB)	freie, baumelnde COOH-Gruppen von H ₃ BTB innerhalb der Poren	¹ H-NMR, TEM, N ₂ (BET)	Modulation der Morphologie; Fixierung von Pd-Ionen an COOH-Defekten	[65]
MOF-5 (DBA als Linker-Fragment)	korrelierte Linker- und Metall-Leerstellen, schwammartige und an Granatäpfel erinnernde Kristalle	SEM, TEM, N ₂ (BET), Einschluss von molekularem Farbstoff, CFM, Kleinwinkelröntgenstreuung unter Verwendung von Synchrotronstrahlung	verbesserte Aufnahme von CO ₂ in Meso-/Makroporen	[66]
MOF-5 (thermisch belastet)	Punktddefekte	Green-Kubo-Methode, Moleküldynamiksimulationen	thermische Leitfähigkeit hängt von der Phononenstreuung an Defekten ab	[67, 68]
MOF-5 (getempert)	Linker-Fragmente durch thermische Zersetzung von BDC	TGA-MS, FTIR, Raman, XPS, N ₂ -Adsorption (BET)	verbesserte Aufnahme von CO ₂ und chemische Stabilität	[69]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbindung	Art der Defekte	Charakterisierungsmethoden	Bemerkungen	Lit.
Zn ₄ O(PyC) ₃	geordnete Linker- und Metall-Leerstellen durch Hydrolyse	Einkristall-XRD, PXRD, ¹ H-NMR, N ₂ -Adsorption (BET), Einschluss von Farbstoff	erhöhte Porengrößen, Linker- und Metallionenaustausch an den jeweiligen gebildeten Leerstellen	[55]
UiO-66(Zr) UiO-66(Zr) (Variation des BDC/Zr ⁴⁺ -Verhältnisses und der Synthesetemperatur)	inhärente Linker-Leerstellen Linker-Leerstellen	TGA-MS, Einkristall-XRD TGA-DSC, NMR, Raman, N ₂ -Adsorption (BET)	1–3 von 12 Linkern fehlen pro Cluster thermische Stabilität hängt von der Defektkonzentration ab, erhöhte Anzahl an Defekten mit steigender Intensität des Waschens	[64, 70] [22]
UiO-66(Zr)-Derivate (mit BDC-X; X = H, NH ₂ , CH ₃ , OCH ₃ , F, Cl, Br, NO ₂)	Linker-Leerstellen, CUss	First-principles-Rechnungen zur kinetischen und molekularen Modellierung	erhöhte katalytische Aktivität für En-Typ-Cyclisierung von Citronellal	[21]
UiO-66(Zr) (CH ₃ COOH-Linker-Fragmente)	Linker-Leerstellen	hochauflösende Neutronenstreuung, unelastische Neutronenstreuung, N ₂ -Adsorption (BET), dispersions-korrigierte DFT	Erhöhung des Porenvolumens und der Aufnahme von CO ₂	[19]
UiO-66(Zr) (TFA-Linker-Fragmente und HCl)	Linker-Leerstellen, mCUss	TGA, ¹⁹ F-NMR, FTIR (CD ₃ CN als Sondenmolekül), N ₂ -Adsorption (BET), periodische DFT, Moleküldynamik, „nudged elastic band theory“, Diagramme der freien Enthalpie	erhöhte katalytische Aktivität, z. B. für die Reduktion nach Meerwein-Ponndorf-Verley von 4- <i>tert</i> -Butylcyclohexanon	[46, 51]
UiO-66(Hf) (Ameisen-säure als Linker-Fragment)	Linker- und Metall-Cluster-Leerstellen, korrelierte Defekt-Nanoregionen	hochauflösende Elektronenmikroskopie, diffuse Streuung, Röntgen-PDF, TEM, quantenmechanische Rechnungen	veränderte Porosität, veränderte mechanische Eigenschaften	[23]
UiO-66(Zr)	Linker-Leerstellen, M-OH-Zentren	großkanonische Monte-Carlo-Simulationen, Simulationen von Wasser- und CO ₂ -Isothermen	defektinduzierte hydrophile Eigen-schaften	[71]
Zr-Quadratat (synthetisiert mit Modulatoren)	durch Monocarboxylat-Fragmente ersetzte Linker	N ₂ -Adsorption (BET) und H ₂ -Ad-sorption, FTIR, TGA, ¹ H-NMR	größenselektive Gasaufnahme, Po-tenzial für die Aufreinigung von klei-nen Gasen wie H ₂ oder He	[72]
MOF-801-P	Linker-Leerstellen	Neutronenbeugung, N ₂ -Adsorption (BET)	defektinduzierte hydrophile Eigen-schaften	[73]
MIL-140A – MIL-140D	mCUss (< 10% der Zr-Atome)	FTIR (CD ₃ CN und Pyridin als Son-denmoleküle)	inhärente Lewis-acide Defektzentren	[53]
ZIF-8, ZIF-9	diverse Defektzentren an der Oberfläche (baumelnde, niedrigkoordinierte Zn ²⁺ -, NH-, N ⁻ und OH-Gruppen)	FTIR (CO-Sonde), DFT (Cluster und periodische Modelle)	Katalysator für die Umesterung von pflanzlichen Ölen mit einfachen ali-phatischen Alkoholen; Katalysator für die Knoevenagel-Reaktion	[74, 75]
MIL-47	Linker-Leerstellen, teilweise Linker-Ablösung	Rechnungen	katalytische Aktivität für die Oxidati-on von Cyclohexen mit <i>tert</i> -Butyl-hydroperoxid	[76, 77]
MIL-53/47 [(AlOH) _{1-x} (VO) _x L], L = BDC, NDC)	modifizierte Metallzentren	FTIR, EPR, MAS-NMR, N ₂ -Adsorp-tion (BET) und CO ₂ -Sorption, In-situ-Synchrotron-PXRD während der Sorption von CO ₂	Veränderung des „Atmungsverhal-tens“	[78]
MIL-53(Ga)	im Inneren freie COOH-Defekte	CFM (3D-Bildgebung)	Aktivität für Brønsted-säurekataly-sierte Reaktionen (Selbstkondensi-ation von Furfurylalkohol)	[17]
MIL-100(Fe) (säurebehandelt) CAU-7 (Bi-BTB)	zusätzliche Fe ³⁺ -mCUss Lewis-acide Defekt-CUss	N ₂ -Adsorption (BET), FTIR (CO als Sondenmolekül) FTIR (CD ₃ CN als Sondenmolekül)	erhöhte katalytische Aktivität für Diels-Alder-Reaktionen schwach Lewis-acider Katalysator für die selektive Hydroxymethylierung von 2-Methylfuran	[49] [79]
NOTT-202	Spalte, die durch ein fehlgeordnetes, teilweise besetztes, sich gegenseitig durchdringendes, zweites Netzwerk gebildet werden	Einkristall-XRD, großkanonische Monte-Carlo-Simulationen, N ₂ , CH ₄ , O ₂ , Ar- und H ₂ -Sorption	temperaturabhängige Adsorptions-/ Desorptionshysterese; selektive Ant-wort auf CO ₂	[36]
MOF-505	Metall-Leerstellen (ca. 0.57%)	XPS, EXAFS, magnetische Messun-gen, DFT	ferromagnetische Kopplung in Fern-ordnung	[80]
[Ba ₂ (BTC)(NO ₃)] (ther-misch behandelt)	mCUss, überbrückende O ²⁻ -Zentren, gebildet durch die se-lektive Zersetzung von Nitrat	TGA-MS, SEM, EPR, DFT	katalytische Aktivität als Base für Michael-Additionsreaktionen	[50]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbindung	Art der Defekte	Charakterisierungsmethoden	Bemerkungen	Lit.
$\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_0.7\text{Fe}^{\text{III}}_{1.10}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Leerstellen	TGA-MS	H_2O - und Cs^+ -Adsorption	[81]
$[\text{Cu}_5(\text{BPP})_8(\text{SO}_4)_4, (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SO}_4)$	Oberflächenrisse (1.5–4 μm breit)	AFM	Die Risse werden durch Desolvatisierung gebildet und verlaufen hauptsächlich senkrecht zu {010}.	[45]
$[\text{Cu}(\text{BPP})_3\text{Cl}_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Schraubenversetzungen an den {001}-Facetten	In-situ-AFM	Schraubenversetzungen, die an Sprungstellen anfangen	[82]
ZnBTB mit $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bpy}]$ -Templat (RWLC-2)	Defekthöhlräume	Einkristall-XRD, zeitaufgelöste Emission im stationären Zustand	mit Quencher in Defekte eingekapseltes $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bpy}]$ mit reduzierter Emissionslebensdauer	[83]

[a] BDC: 1,4-Benzoldicarboxylat, BPP: 1,3-Bis(4-pyridyl)propan, bpy: 2,2'-Bipyridin, BTC: 1,3,5-Benzoltricarboxylat, BTB: 1,3,5-Benzoltrisbenzoat, DBA: 4-(Dodecyloxy)benzoësäure, NDC: 2,6-Naphthalindicarboxylat, PyC: 4-Pyrazolcarboxylat, PyDc: 2,5-Pyridindicarboxylat, TFA: Trifluoressigsäure.

3.2.1.1. Der Mischkristallansatz: gemeinsamer Strukturaufbau (co-assembly) aus einem Gemisch von Liganden oder Ligandenfragmenten

Der Mischkristallansatz, bei dem zwei oder mehr organische Linker direkt im Reaktionsgemisch vermischt werden, ist eine einfache Methode, die bereits erfolgreich an MOFs angewendet wurde. Die Art der entstehenden „MOFs mit gemischten Linkern“ (mixed-linker MOFs) hängt von der Natur der eingegebenen Linker ab, während die Netzwerktopologie typischerweise bewahrt wird. Beispielsweise führt die Verwendung von isostrukturellen gemischten Linkern (isostructural mixed linkers, IMLs) mit verschiedenen sekundären Funktionalitäten (z.B. Seitenketten), aber identischer Linker-Topologie und Funktionalität des Ligators zu heterogenen MOFs (Abbildung 3).^[86–89] Alternativ werden für die Strategie der heterostrukturellen gemischten Linker (HMLs) organische Komponenten mit verschiedener Linker-Topologie und -Struktur verwendet. Kristalline CNCs, die heterostrukturelle Linker enthalten, könnten eine geordnete Ver-

teilung der topologisch unterschiedlichen Linker im Netzwerk erfordern; allerdings sind auch andere Situationen möglich. Die Kinetik des Kristallwachstums bestimmt die Rolle des dotierenden heterostrukturellen Linkers, der als Wachstumsinhibitor (capping agent) wirken kann, der die Kristallmorphologie und die Oberflächenchemie lenkt^[90,91] oder das Netzwerkinnere funktionalisieren kann.^[20,27,65,86] Demnach kann abhängig von der Konnektivität, Größe und sekundären Funktionalität der hinzugefügten Linker die HML-Strategie auf zwei Arten genutzt werden: a) Ansatz der „großen gemischten Linker“ (large mixed linkers, LMLs), der größere Linker mit höherer Konnektivität als die Ausgangslinker verwendet;^[65] b) Ansatz der „gestutzten, gemischten Linker“ (truncated mixed linkers, TMLs), auch gemeinsamer Strukturaufbau aus Liganden und Ligandenfragmenten (ligand-fragment co-assembly) genannt, bei dem Moleküle mit niedrigerer Konnektivität, d.h. Linker-Fragmente, eingesetzt werden. Das TML-Konzept ist eng verbunden mit dem Modulationsansatz, bei dem eine Monocarbonsäure während der Synthese hinzugefügt wird, um Kristallwachstum und -morphologie zu beeinflussen.

Die LML-Strategie wird selten verwendet, da sie meist nur physikalische Mischungen verschiedener Phasen liefert. Das einzige Beispiel kommt von der Matzger-Gruppe, die ein fehlgeordnetes MOF-5 durch Dotierung mit 1,3,5-Benzoltrisbenzoësäure (H_3BTB) hergestellt haben, wodurch ein Wechsel von kubischer zu oktaedrischer Morphologie ausgelöst wurde. Im Unterschied dazu wird der TML-Ansatz öfter angewendet, z.B. für MOF-5 und auf Cu_2 -Schaufelräder basierende MOFs (HKUST-1, NOTT-101^[27] und NU-125).^[59] Choi et al. haben in der Synthese von MOF-5 große Anteile an H_2BDC (1,4-Benzoldicarbonsäure) durch 4-(Dodecyloxy)benzoësäure [4-(dodecyloxy)benzoic acid, DBA] ersetzt, was signifikante Texturänderungen zur Folge hatte. Seltsamerweise wurde durch ein Ersetzen von 50 % H_2BDC eine schwammartige Morphologie mit großen Meso- und Makroporen, die den gesamten Kristall durchdringen, erhalten (Abbildung 4). Wenn nur 30 % H_2BDC substituiert wurden, bildete sich hingegen eine an Granatäpfel erinnernde Kern-Schale-Struktur, die aus einem Kern mit der gleichen schwammartigen Morphologie und einer einhüllenden Schicht aus intaktem MOF-5 besteht. Während des Kristallwachstums scheint DBA an die wachsenden Kristallite zu koordinieren und das Kristallwachstum durch die langen

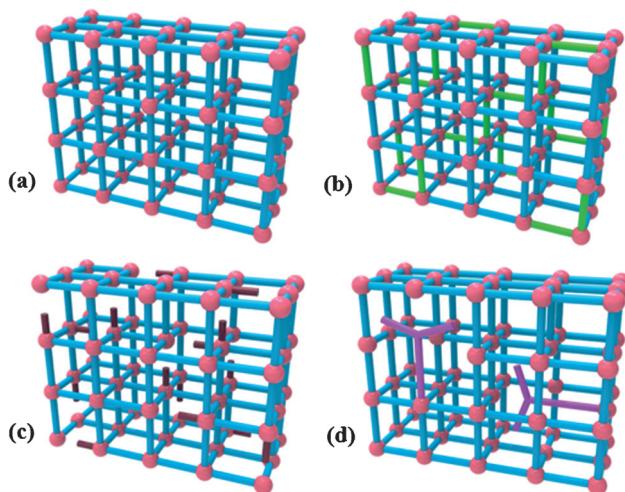


Abbildung 3. Veranschaulichung a) eines perfekten MOF, b) eines heterogenen MOF mit isostrukturellen gemischten Linkern (IMLs) sowie eines fehlgeordneten MOF mit heterostrukturellen gemischten Linkern (HMLs) nach dem Ansatz c) der „großen gemischten Linker“ (LMLs) und dem Ansatz d) der „gestutzten gemischten Linker“ (TMLs) zur Funktionalisierung des Gerüstes.^[86]

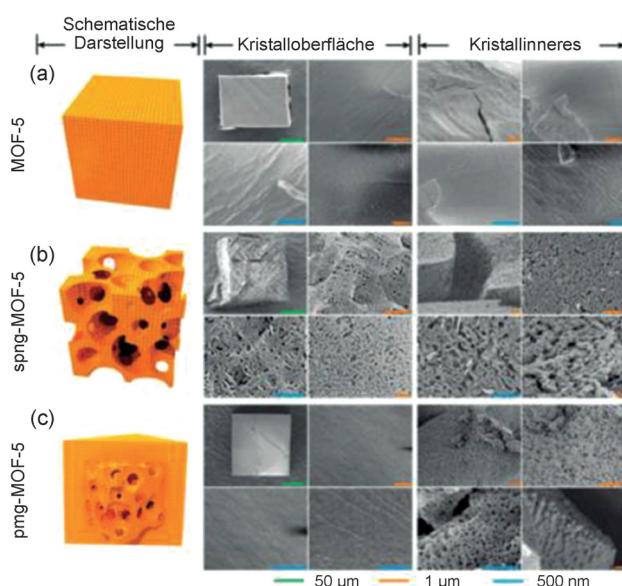


Abbildung 4. Strukturen der Poren von MOF-5, spng-MOF-5 und pmg-MOF-5, offen gelegt durch SEM-Beobachtungen der Kristalloberflächen und des Kristallinneren (Maßstabsleisten: grün 50 µm, rot 1 µm, blau 500 nm).^[66]

Alkylseitenketten lokal zu hemmen. Dies führt letztlich zur Bildung von Meso- und Makroporen; folglich fördert DBA die Bildung von korrelierten Defekten. DBA wird post-synthetisch durch Waschen entfernt, wodurch gut zugängliche Mesoporen entstehen. DBA hat zwei verschiedene Zwecke: als gestützter Linker, aber auch als raumfüllendes Mittel, das die Porenbildung lenkt. Hierarchische bimodale poröse Strukturen mit großen inneren Oberflächen (Mesoporen) wurden ebenso für HKUST-1 beobachtet.^[92]

Ein weiteres MOF, für das sich die TML-Synthese als Vorzug erwiesen hat, ist das Zr-Therephthalat-basierte UiO-66. Tatsächlich vereinfacht die Verwendung eines Monocarboxylatmodulators (z.B. Benzoesäure, Essigsäure oder Trifluoressigsäure, TFA) bei der Synthese von UiO-66 nicht nur die Kontrolle über die Kristallitgröße,^[93] sondern auch diejenige über die Bildung von Defekten. Folglich wirkt der Modulator in diesem Fall als gestützter Linker. Dabei ist von Bedeutung, dass die Defektkonzentration im resultierenden MOF von der Konzentration des Modulators im Synthesegemisch abhängt, was eine kontrollierte Zunahme der Feststoffporosität ermöglicht.^[24] Zudem haben Vermoortele et al. gezeigt, dass der Einbau von TFA mehr Lewis-acide mCUs an den Zr₆-Clustern öffnet.^[46] Durch thermische Behandlung konnte die TFA aus dem bereits fehlgeordneten Netzwerk entfernt werden, wodurch die Zahl der Zr-CUs weiter stieg.

3.2.1.2. Leerstellen an Metallknotenpunkten

Das Fehlen von Metallionen oder -knotenpunkten kann ähnlich wie – oder möglicherweise auch gleichzeitig mit – Linker-Leerstellen auftreten. Berichte von solchen Defekten sind jedoch selten. Ein Beispiel befasst sich mit Kupfer-Leerstellen in einigen MOFs, die Schaufelrad-Cluster enthalten.^[80] Gleichermaßen wurde berichtet, dass bis zu 8 % des Cu-Dimers im fehlgeordneten Material fehlten, wenn Iso-

phthalate als Linker-Fragmente bei der Synthese von HKUST-1 verwendet wurden.^[59] Außerdem zeigten Cliffe et al., dass in UiO-66(Hf) außer Linker-Leerstellen auch ganze Hf₆-Cluster fehlen können.^[23]

3.2.2. Defektbildung durch post-synthetische Behandlung

Es wurde gezeigt, dass die post-synthetische Behandlung mit Säuren oder Basen eine effiziente Strategie zur Einführung von Defekten in fertige MOFs ist. Beispielsweise wurde bei Umsetzung von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{BTC})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (MIL-100(Fe)) mit TFA oder HClO_4 einer der BTC-Linker am Fe-Trimer reprotoniert, wodurch gleichzeitig zusätzliche Lewis-acide mCUs gebildet wurden (Abbildung 5). Allerdings erfordert der Verlust einer negativen Ladung des Linkers den Einbau von Gegenionen in die Poren des säurebehandelten MIL-100(Fe); dies könnte die Porosität des fehlgeordneten Materials verringern.^[49]

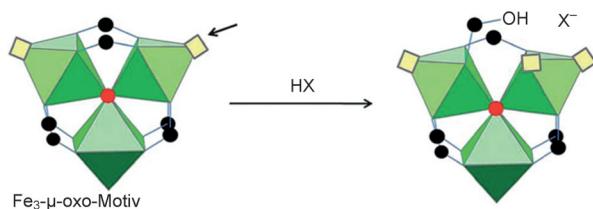


Abbildung 5. Vorgeschlagener Aktivierungsmechanismus des Fe_3O -Clusters durch eine Brønsted-Säure (HX). Ein neues mCU wird am Fe offengelegt (gelbe Vierecke).^[49]

Defektzentren können auch während des Lösungsmittel-austausches und einer nachfolgenden Materialevakuierung und -aktivierung gebildet werden. Zum Beispiel haben Shearer et al. eine Zunahme der Konzentration von Linker-Leerstellen in UiO-66 mit zunehmender Intensität des Waschens, möglicherweise durch Hydrolyse, beobachtet.^[22] Gleichermaßen führt das Eintauchen von $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{PyC})_3]$ ($\text{PyC} = 4\text{-Pyrazolcarboxylat}$) in Wasser zur Bildung von Leerstellen. Interessanterweise wurden im Verlauf von 24 Stunden bis zur Hälfte der Linker und 25 % der Zn-Ionen aus dem Netzwerk ausgewaschen, was zur Bildung einer Phase mit niedrigerer Symmetrie und geordneten korrelierten Metall- und Linker-Leerstellen führt.^[55] Unlängst wurde berichtet, dass die thermische Behandlung von MOF-5 bei Temperaturen unter der Zersetzungstemperatur des Netzwerks, aber deutlich über der konventionellen Evakuierungstemperatur die In-situ-Decarboxylierung von BDC bewirkt, wodurch effektiv Linker-Fragmente post-synthetisch generiert werden.^[50, 69]

4. Defektmanipulation bei CNCs/MOFs im Vergleich zu verwandten anorganischen und organischen Materialien

CNCs sind molekulare Netzstrukturen. Sie können als hybride Materialien mit Eigenschaften zwischen jenen von anorganischen Netzwerken, wie Zeolithen, und rein organi-

schen Gerüsten, wie Aktivkohle und poröse organische Polymere, angesehen werden. Während konventionelle (poröse) anorganische Feststoffe hauptsächlich aus Al, Si, O und P bestehen, zeigen CNCs/MOFs wegen der fast unendlichen Kombinationsmöglichkeiten von Metallionen und organischen Linkern einen höheren Grad an chemischer und struktureller Vielfalt. Die relativ geringe Bindungsenergie der Koordinationsbindungen ($15\text{--}50 \text{ kcal mol}^{-1}$) führt zu einer gewissen Labilität und in einigen Fällen zur kinetischen Reversibilität der Bindungen.^[94] Daher wird erwartet, dass die Defektmanipulation von CNCs/MOFs einen höheren Freiheitsgrad für rationales Design ermöglicht und als Folge davon ein deutlich besseres physikochemisches Verständnis der Defekte, ihrer Bildung und ihrer Auswirkungen erlangt werden kann. Bei Zeolithen ist der üblichste „Defekt“ die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} .^[95,96] Wegen der Ladungsneutralität werden solche isomorphen Substitutionen von der Bildung von Hydroxygruppen begleitet, was der Hauptgrund für das Vorhandensein von Brønsted-Acidität in Zeolithen ist. Dies steht in Analogie zu den festen Lösungen von CNCs/MOFs mit gemischten Metallen, die ähnliche Phänomene aufweisen. Lokaler Metallaustausch kann als „substitutioneller Punktdefekt“ oder „Verunreinigung“ bezeichnet werden. Andererseits kann bei Alumosilicaten eine selektive Entfernung von Al-Atomen (Desaluminierung) oder Si-Atomen (Desilicierung) durch Behandlung mit Dampf (steaming), Säuren oder Basen erreicht werden.^[95\text{--}97] Gleichermassen kann für das Entfernen von Titan eine post-synthetische Umsetzung mit H_2O_2 durchgeführt werden.^[97] Solche Netzwerkmodifikationen, wie die isomorphe Metallsubstitution, ergeben zusätzliche innere OH-Gruppen. Wenn noch größere Anteile der Gerüstketten entfernt werden, bildet sich eine mesoporöse Matrix, die den Zeolithkristall durchzieht. Dadurch werden Porenvolumen und Oberfläche der Zeolithe erhöht. In gewisser Hinsicht ähneln diese Prozesse der Bildung von Linker-Leerstellen in MOFs. Meza et al. machten eine eigenartige Beobachtung bezüglich der Bildung der anorganischen Netzwerkmaterialien. Sie zeigten, dass bei der Silicaltsynthese die Nukleierung und die Terrassenausbreitung durch sorgfältige Kontrolle der Silicatübersättigung ein- und ausgeschaltet werden können. Nicht ausreichende Raten der Terrassenausbreitung relativ zur Oberflächennukleierung führen zum Einbau von Defekten in das Gerüst, wodurch sich die Möglichkeit eröffnet, die Defektdichte und Verwachsung durch eine geschickte Kontrolle der Synthesebedingungen zu steuern.^[98] Gleichermassen wurden schnelle Fällung und Modulationsansätze für die Regulierung der Nukleierung, des Wachstums und der Kristallfehlordnung der CNCs/MOFs genutzt.^[20,23]

Die Defektmanipulation von kovalenten organischen Gerüsten (covalent organic frameworks, COFs; oftmals kristalline und poröse Feststoffe) und verwandten organischen Materialien ist noch in der Anfangsphase. Die Untersuchungen von Ourdjini et al. zu selbstorganisierenden oberflächenbegrenzten COFs illustrieren, dass die Defektdichte interessanterweise entscheidend von der angestrebten Dimensionalität abhängt. Demnach enthalten zweidimensional(2D)-geordnete COFs immer topologische Defekte, während Ketten oder Bänder mit niedrigerer Dimensionalität

fast immer mehr oder weniger perfekt sind.^[99] In Analogie zu MOFs führt das TML- oder Fragmentierte-Linker-Konzept zum Einbau von Defekten in COF-201. Durch Cokondensation einer trigonalen Triboronsäure mit dem tetraedrischen Ausgangsmonomer wurde ein COF-102 mit über 30-prozentigem Einbau des defekten Monomers synthetisiert.^[100] Des Weiteren war eine Synthese mit schneller Fällung gleichermaßen nützlich, um die Mikroporosität poröser organischer Käfige zu erhöhen.^[101] Liang et al. haben kürzlich über die chemische Modifikation von elektrischen Defekten in einem prototypischen organischen Halbleiter, dem regioregulären Poly(3-hexylthiophen) (P_3HT), berichtet.^[102] Die Umsetzung von P_3HT mit LiAlH_4 oder Me_2SO_4 führte zur Eliminierung einiger p/n-Defekte, analog zur n/p-Dotierung. Die gleichzeitige Umsetzung mit beiden Verbindungen verringerte stark die Defektdichte, was zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften, vor allem bezüglich der Stabilität gegen photochemischen Angriff, führte. Ähnliche Defektmanipulation und -korrelation sind auch für COFs denkbar, wenn auf die Feinabstimmung der Halbleitereigenschaften abgezielt wird.

5. Charakterisierung von Defekten in CNCs/MOFs

5.1. Experimentelle Untersuchungen zur Analyse von Defekten

Die Diskussion über fehlgeordnete CNCs/MOFs hat sich bis jetzt in erster Linie auf deren Synthese und Eigenschaften konzentriert. Wegen des Mangels an geeigneten Charakterierungsmethoden und ausgereiften Analysevorschriften ist das Verständnis von elektronischen und sterischen Eigenschaften an den Defektzentren auf molekularer Ebene eingeschränkt. Eine weitere bedeutende Aufgabe ist es, die fundamentalen Zusammenhänge zwischen Defekten und den Eigenschaften der fehlgeordneten Materialien festzustellen. In diesem Abschnitt werden wir einige der nützlichsten Methoden zur physikochemischen Analyse fehlgeordneter CNCs/MOFs hervorheben.

Ausgedehnte Defekte können direkt mithilfe von AFM, SEM und TEM abgebildet werden. Zum Beispiel können mit AFM Schnappschüsse der Bildung von Rissen durch Desolvatisierung offengelegt werden,^[45] oder AFM kann dazu verwendet werden, die mit Schraubenversetzungen verknüpfte Entstehung von Wachstumsspiralen, z.B. für HKUST-1 (Abbildung 2), $[\text{Cu}(1,3\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{propan})_3\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[82] und MOF-5,^[60] abzubilden. Außerdem wird Kraftmodulationsmikroskopie (force modulation microscopy, FMM) häufig zur Abbildung von Oberflächendefekten und Änderungen der Zusammensetzung in Kompositmaterialien eingesetzt. Um Defekte, die auf das Innere des Kristalls begrenzt sind, zu visualisieren, hat die Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie (confocal fluorescence microscopy, CFM), die weithin in der biologischen Bildgebung verwendet wird, auch bei der Abbildung von porösen Materialien Anwendung gefunden. Beispielsweise wurde diese in einer Untersuchung zur anfänglichen katalytischen Aktivität von individuellen H-ZSM-5-Kristallen verwendet, indem die intrakristalline Lage von fluoreszierenden Produkten, die durch

die säurekatalysierte Selbstkondensation von Furfurylalkohol im Inneren solcher Kristalle gebildet werden, detektiert wurde.^[103] Ameloot et al. haben kürzlich CFM zur Abbildung von Defekten in HKUST-1-Kristallen genutzt, ebenso auf die durch acide Gitterdefekte katalysierte Selbstkondensationsreaktion von Furfurylalkohol vertrauend.^[17] Dreidimensionale (3D-)CFM-Bilder wurden aus einer Serie von 2D-Aufnahmen von Querschnitten durch den Kristall erstellt. Die 3D-Bilder helfen, das Eindringen der Oberflächendefekte in das Kristallinnere zu visualisieren. Auf diese Weise konnten die kristallographischen Hauptrichtungen identifiziert werden, in denen Versetzungen zu Flächendefekten mit freien, baumelnden Carboxygruppen führen (Abbildung 6). CFM war außerdem ein nützliches Hilfsmittel für die Abbil-

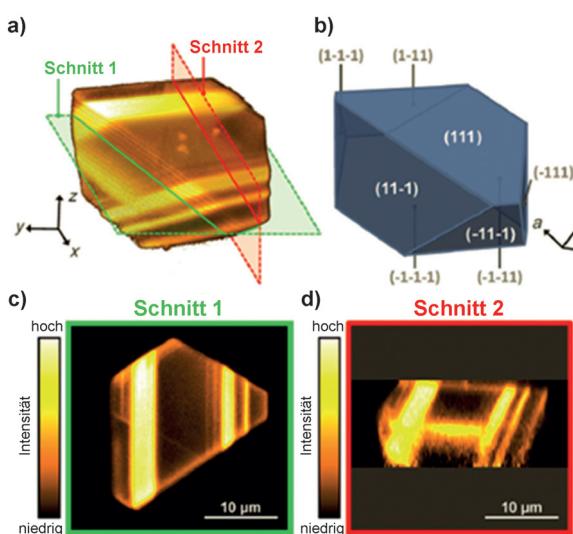


Abbildung 6. Oben: 3D-CFM-Bild eines HKUST-1-Einkristalls, der durch verlängerte Kristallisierungszeiten gewonnen wurde.^[17] Helle Ebenen repräsentieren Ebenen von COOH-Versetzung. Unten: 2D-Schnitte durch die 3D-Rekonstruktion.

dung der post-synthetischen Entstehung von Defekten in $[\text{Ba}(\text{BTC})(\text{NO}_3)]$ und die Beurteilung von dessen katalytischer Aktivität.^[50] Demnach kann CFM verwendet werden, um die relativen Vorteile verschiedener Wege der Katalysatorherstellung zu bewerten und die mit der Bildung von Defekten verbundene Stabilität von MOFs zu bewerten.

Thermogravimetische Analyse (thermogravimetric analysis, TGA) ist eine Methode, die Informationen aus erster Hand zum Vorhandensein von Defekten liefern kann. Ein repräsentatives Beispiel für ihre Verwendung ist eine Untersuchung von UiO-66, gebaut aus $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ -Clustern, die durch maximal 12 BDC-Linker verbunden sind. Basierend auf TGA-Daten wurde abgeschätzt, dass ca. 1–3 von 12 Linkern an jedem Cluster von Natur aus fehlen (Abbildung 7).^[54] Abgesehen von der Abschätzung der Stöchiometrie bietet TGA, vor allem in Kombination mit Massenspektrometrie, zudem zuverlässige Informationen zur Natur und Menge der vorhandenen Gastmoleküle; die Menge steigt für die gleiche Struktur gewöhnlich durch die Bildung von Defekten. Dies wurde zum Beispiel an der Struktur von Preußisch Blau mit Gitterdefekten in Form von fehlenden $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Einhei-

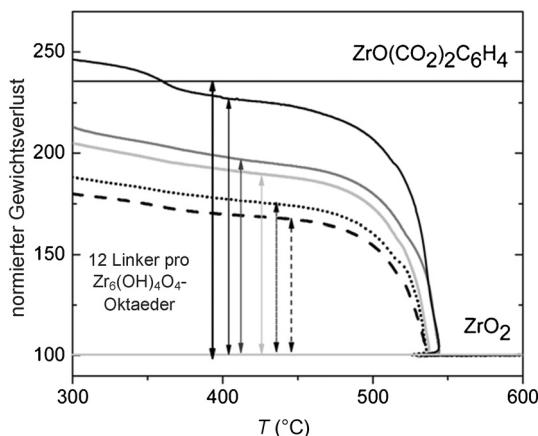


Abbildung 7. TGA-Graphen von UiO-66-Proben verschiedener Synthesenäste, die auf das Vorhandensein von Linker-Leerstellen schließen lassen. Der theoretische Gewichtsverlust für ein vollständig koordiniertes UiO-66 wird durch den fettgedruckten vertikalen Pfeil zwischen den beiden horizontalen Linien gekennzeichnet.^[54]

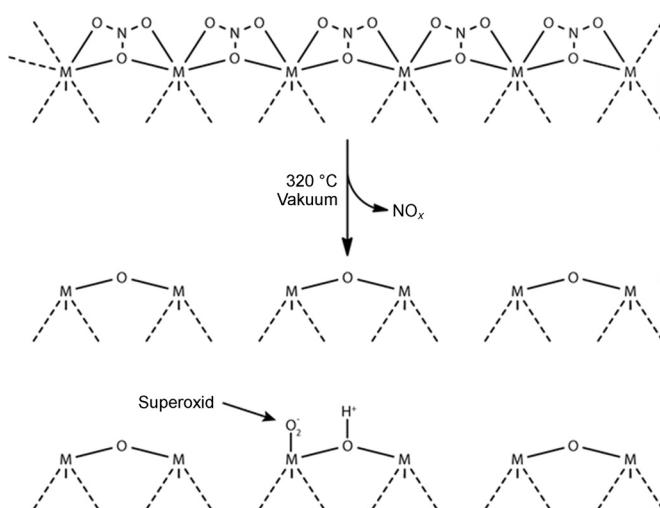
ten gezeigt. Solvatisierendes Wasser, das solche Leerstellen auffüllt, begünstigt stark die Adsorption von Cs^+ -Ionen.^[81] Abschließend haben mehrere Untersuchungen eine geringere thermische Stabilität von MOFs mit hohen Defektanteilen gegenüber der ihrer „nicht fehlgeordneten“ Analoga festgestellt.^[22] In einigen Fällen, z.B. wenn gemischte oder fragmentierte Linker verwendet werden, kann die Einführung von Defekten einfach durch spektroskopische Routinetechniken, wie FTIR- und UV/Vis-Spektroskopie, diffuse Reflexion oder Raman-Spektroskopie, bestätigt werden. So haben etwa Lillerud et al. herausgefunden, dass sich das Raman-Spektrum eines fehlgeordneten UiO-66 durch die Aufspaltung mehrerer Banden, die den Carboxygruppen zugeordnet sind, und durch Schwächung der Schwingungen im Fingerprint-Bereich unterhalb von $\tilde{\nu}=500 \text{ cm}^{-1}$ auszeichnet.^[22] Außerdem werden auch NMR-spektroskopische und HPLC-Analysen von aufgeschlossenen Proben genutzt, um die Einlagerung bestimmter Linker qualitativ und quantitativ zu beurteilen, während CP-MAS-NMR-Spektroskopie Auskünfte über den chemischen Zustand der Linker und Linker-Fragmente geben könnte.^[20, 46]

Typischerweise bleiben in fehlgeordneten Derivaten die Fernordnung und Topologie des Ursprungsgerüstes erhalten; sie erleiden jedoch durch das Vorhandensein zufällig verteilter Defekte Verluste hinsichtlich der Nahordnung. Daher sollten ihre Röntgendiffraktogramme (PXRDs) ähnliche Symmetrien und Informationen zum Kristallgitter wie die Diffraktogramme der betreffenden Ursprungsgerüste liefern. Demnach kann PXRD, obwohl es die gebräuchlichste Methode zur Strukturaufklärung und -identifizierung ist, generell wenig Informationen über Defekte bereitstellen. Indes können hochauflösende Neutronenbeugungsexperimente direkte strukturelle Nachweise für die Linker-Leerstellen geben, wie kürzlich an UiO-66 demonstriert wurde.^[19] Da die Röntgenstreuquerschnitte der Elemente proportional zum Quadrat ihrer Ordnungszahl sind, wird das Pulverdiffraktogramm von den schweren Zr-Atomen dominiert, während es eher unempfindlich gegenüber den leichteren Elementen der

Linker-Moleküle ist. Im Unterschied dazu sind organische Linker und Metallzentren wegen der ähnlichen Neutronenstreuquerschnitte von Zr, O, C und D gegenüber der Neutronenbeugung gleichermaßen empfindlich. Folglich konnten durch Strukturverfeinerung auf Basis von Daten, die bei 4 und 300 K aufgenommenen wurden, die verfeinerten Belegungsdichten der Linker als 91.7 bzw. 89 % bestimmt werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass einer von 12 Linkern fehlt, in guter Übereinstimmung mit den Befunden aus TGA-Messungen. Letztlich könnte auch Einkristallröntgenbeugung wertvolle Einblicke in die Defektstrukturen von Systemen geben, die als ausreichend große Einkristalle (etwa 5–100 µm) vorliegen.^[42] Zum Beispiel konnte die Lillerud-Gruppe die Struktur von UiO-66 verfeinern und eine ca. 73-prozentige Belegung von BDC-Linkern auf Basis von Synchrotronmessungen ($\lambda = 0.760 \text{ \AA}$) eines UiO-66-Einkristalls feststellen.^[70]

Für ein tieferes Verständnis der Struktur und der elektronischen Veränderungen an den Defektzentren werden Methoden benötigt, die empfindlicher gegenüber der lokalen chemischen Umgebung sind. Diese umfassen Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance, EPR), EXAFS-Spektroskopie (EXAFS = extended X-ray absorption fine structure) und Röntgennahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES = X-ray absorption near edge structure analysis). Zum Beispiel zeigten Baiker et al. mithilfe von EXAFS- und XANES-Messungen die allgemeine Abnahme der Koordinationszahl der Kupferionen durch Dotierung von HKUST-1 mit dem modifizierten/fragmentierten Linker 2,5-Pyridindicarboxylat (PyDC) und belegten somit deren Einbau in die Gerüststruktur.^[28] Überdies ermöglichte es EXAFS in Verbindung mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) Yang et al., das Vorhandensein von Cu-Leerstellen in MOF-505 zu bestätigen und deren Konzentration zu bestimmen.^[80] Bemerkenswerterweise fehlt im EXAFS-Spektrum von MOF-505, gemessen an der Cu-K-Kante, das Signal der zu Cu-Aacetat zugehörigen Cu-Cu-Koordination, was auf ein Vorhandensein von Leerstellen schließen lässt. Valvekens et al. nutzten EPR-Messungen, um die Ba-Zentren in ihrem post-synthetisch modifizierten fehlgeordneten Material [Ba(BTC)(NO₃)] zu untersuchen (Schema 1).^[50] Wenn das Material molekularem Sauerstoff ausgesetzt wird, bilden sich an den Ba-Zentren Superoxidionen; diese Superoxide können leicht im resultierenden EPR-Spektrum identifiziert werden. Bestimmte Kombinationen der oben genannten Analysen können Aufschlüsse über die Verteilung der Defekte geben. Beispielsweise konnten MAS-NMR- und EPR-Spektroskopie genutzt werden, um eine zufällige Verteilung der Defekte in diamagnetischen, mit paramagnetischen V⁴⁺-Zentren dotierten [Al(OH)L]_n-MOFs (L = BDC oder NDC) nachzuweisen.^[78]

Eine der leistungsfähigsten Methoden zur Charakterisierung der Eigenschaften von CUSs in MOFs ist die FTIR-Spektroskopie unter Verwendung diverser Sondenmoleküle. Sie findet breite Anwendung bei der Charakterisierung der Säure-Base-Eigenschaften von Oxiden und porösen Materialien.^[104–106] Für Untersuchungen von MOFs scheint eine



Schema 1. mCUs und Bildung von Superoxid während der Aktivierung von $[\text{Ba}(\text{BTC})(\text{NO}_3)]$; M = Ba.^[50]

Reihe von Molekülen, wie CO, CO₂, und CD₃CN, die geeigneten Sondenmoleküle zu sein. So haben z. B. Vimont et al. CO genutzt, um die Lewis-Acidität von MIL-100(Cr) zu beurteilen.^[107] Auf diesen Ansatz folgend wurden viele Untersuchungen unter anderem am Ursprungsmaterial HKUST-1^[108] wie auch dem defektmanipulierten MIL-100(Fe) durchgeführt.^[49] Außerdem wurden kürzlich die Chemisorption und die thermische Desorption von CO mittels Ultrahochvakuum(UHV)-FTIR-Spektroskopie^[109,110] von Fischer et al. beobachtet, um die lokale Umgebung von Cu^{2+/+}-Schaufelrad-Knotenpunkten mit gemischten Valenzen in fehlgeordnetem HKUST-1 zu charakterisieren.^[24] Die Daten in Verbindung mit akkurate Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen ermöglichen Einblicke in die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der gebildeten mCUs. Die optimierten Cu-Cu-Schaufelradknotenpunkte waren übereinstimmend mit der Beobachtung, dass ein CO-Molekül an die regulären Cu^{II}₂(BTC)₄-Einheiten und zwei Moleküle CO an die fehlgeordneten Cu^{II}Cu^I₂(BTC)₄-Einheiten mit Linker-Leerstellen koordinieren. Analoge experimentelle und theoretische Untersuchungen wurden auch an dünnen HKUST-1-Filmen durchgeführt, bei denen zwei dominante CO-FTIR-Signale bei hohen bzw. niedrigen Frequenzen für Cu⁺ bzw. Cu²⁺-Ionen beobachtet wurden, die auf das Vorhandensein von fehlgeordneten Einheiten schließen lassen. Demnach kann UHV-FTIR-Spektroskopie als hochqualitativer Indikator für Defekte fungieren.^[47] CD₃CN wurde von mehreren Gruppen zur Untersuchung der Anzahl und Stärke von Lewis-aciden Defekten in Materialien, wie dem Bi-BTB-MOF CAU-7^[79] oder Zr-basierten MOFs wie MIL-40^[53] und der UiO-66-Serie,^[46] verwendet. Während bei der Defektmanipulation von UiO-66 nur ein vernachlässigbarer Einfluss auf die Säurestärke verzeichnet wurde, stieg die Menge der Lewis-aciden CUSs an Zr⁴⁺ von 0.72 mmol g⁻¹ im nicht manipulierten Material auf 1.1 mmol g⁻¹ im fehlgeordneten MOF, bei dem TFA zum Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde. Letzteres entspricht zwei Zr-CUSs pro Cluster.^[46] Ferner wurde Pyridin von Ravon et al. als Sondenmo-

lekül verwendet, um die in MOF-5 und IRMOF-3 einge-führten Defekte zu untersuchen.^[20]

Die oben erwähnten Methoden sind besonders hilfreich, um lokale Defekte zu detektieren und zu charakterisieren sowie um ihre chemische und physikalische Umgebung zu erforschen. Allerdings unterscheiden sie nicht zwischen isolierten und korrelierten Defekten. Ein Hinweis auf die Zusammenlagerung von Defekten ist die charakteristische Typ-IV-Isotherme bei der Adsorption von N₂. In der Tat konnten mehrere Gruppen am Beispiel von HKUST-1,^[24] UiO-66 und PCN-125^[19,27,46] nachweisen, dass die Zusammenlagerung von zahlreichen lokalen Defekten zu ausgedehnter Mesoporosität führt. Berechnung der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche zeigte zudem einen Zusammenhang zwischen der Defektkonzentration und der Porosität.^[19,22,24,27] Allerdings gibt es keine stringente Beziehung zwischen der Änderung der Oberfläche oder dem Porenvolumen und der verwendeten Methode der Defektmanipulation. Wenn die Defektkonzentration ausreichend für die Bildung von Mesoporen ist, kann Kleinwinkelröntgenstreuung (small Angle X-ray scattering, SAXS) ebenfalls eine nützliche Methode sein, um die Morphologie und die ungefähre Größe der Hohlräume in den MOFs zu untersuchen.^[25,62]

Die geordnete Defektkorrelation ist anders als die zufällige Zusammenlagerung, durch die sich in einigen Materialien Mesoporen bilden. Nanoregionen mit einer geordneten (korrelierten) Struktur von fehlenden Knotenpunkten sind in defektmanipuliertem UiO-66(Hf) gefunden worden (Abbildung 8).^[23] In der Tat wurden für solche UiO-66-Proben und

ihre funktionalisierten Analoga PXRD-Reflexe mit verbreiteter Symmetrie verzeichnet.^[111,112] Diese Reflexe konnten mit der gleichen kubischen Zelle durch Senkung der Symmetrie von flächenzentriert nach primitiv indiziert werden, jedoch bleibt ihre Herkunft ungewiss. Außerdem wurde gezeigt, dass die Maxima in der diffusen Streuung stark von den verwendeten Synthesebedingungen abhängig sind. Kürzlich haben Goodwin et al. theoretische und experimentelle Techniken kombiniert, um das Vorhandensein von Überstrukturreflexen korrelierten Defekt-Nanoregionen präzise zuzuordnen. Die Autoren folgerten, dass in UiO-66(Hf) durch korrelierte Linker- und Knotenpunkt-Leerstellen primitive Nanobereiche entstehen. Diese Bereiche nehmen die **reo**-Topologie mit achtfach verbundenen Clustern an, im Unterschied zur **fcu**-Topologie des Ursprungsgitters, das zwölfach verbundene Knotenpunkte enthält, während fast gleiche Gitterparameter beibehalten werden. Ein atomistisches Modell wurde erstellt, das sowohl die scharfen Bragg-Signale als auch die breiten Komponenten der diffusen Streuung in den Diffraktogrammen erklärt (Abbildung 8). Wegen des gleichzeitigen Fehlens von Linkern und Knotenpunkten kann die recht komplexe Gitterzusammensetzung nicht allein aus TGA oder Neutronenbeugung abgeleitet werden.^[23]

5.2. Theoretische Methoden zur Modellierung von Defekten in CNCs/MOFs

Molekulare Modellierung ist ein wichtiges und leistungsstarkes komplementäres Hilfsmittel für die Aufklärung der Natur und Struktur von Defektzentren und deren Verteilung in der Gerüstmatrix (Abbildung 8); es ist genauso wichtig, um den Ursprung der verbesserten oder veränderten Adsorptions- oder Reaktionseigenschaften der defektmanipulierten CNCs/MOFs zu erklären.

Versetzen und Stapelfehler schaffen einen Satz an ausgedehnten, mikroskaligen Kristalldefekten, die die Materialeigenschaften radikal verändern können. Es bleibt jedoch eine anspruchsvolle Aufgabe für die rechnergestützte Modellierung, den Einfluss solcher Defekte auf atomarer Ebene zu bestimmen. Walker et al. haben eine neu entwickelte Simulationstechnik einsetzend, die Struktur von Schraubenversetzungen in Zeolith A modelliert.^[43] Am Ort der Schraubenversetzungen ist das Poresystem gestört. Dadurch werden die Poren, die senkrecht mit dem die Versetzungslinie enthaltenen Kanal verbunden sind, lokal blockiert, während die angrenzenden Kanäle nur von einem runden zu einem ovalen Querschnitt verformt sind. Die vorhergesagte Kanalstruktur und die gebildeten lokalen chiralen Zentren sollten sich wesentlich auf den Transport von Molekülen von der Oberfläche in das Innere auswirken, während sie den Transport parallel zur Oberfläche behindern sollten. Analoge Untersuchungen an HKUST-1 haben ähnliche Ergebnisse erzielt.^[56] In diesem Fall liefern die modellierten Schraubenversetzungen durch die Cu₂-Dimere, die nicht mehr vollständig durch BTC-Linker koordiniert sind, sondern eher durch monomere Ionen (z. B. -OH), wodurch die Ladungsneutralität des Gerüstes bewahrt wird. Quantenmechanische/mole-

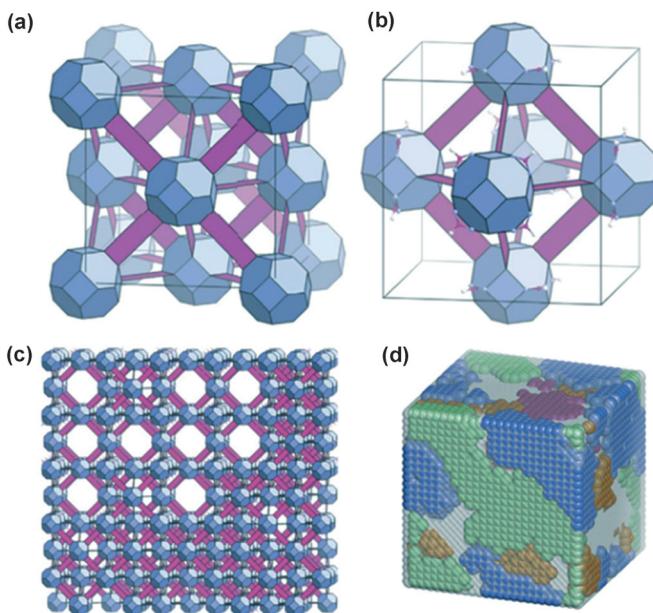


Abbildung 8. Strukturmodell der Defekt-Nanoregionen in UiO-66(Hf), abgeleitet aus einem Satz komplementärer Analysemethoden. a) Polyedrische Darstellung einer Elementarzelle von UiO-66. b) Polyedrische Darstellung einer Elementarzelle der (geordneten) Defektstruktur. c) An Defekten reiche Nanoregionen sind in einer Matrix aus defekt-freiem Gerüst verteilt. d) Atomistisches Modell von Defekt-Nanoregionen in UiO-66(Hf). Die verschiedenen Farben entsprechen verschiedenen Orientierungen der Defektregionen bezogen auf das Volumen von UiO-66 (grau).^[23]

külmechanische (quantum mechanics/molecular mechanics, QM/MM) Rechnungen wurden eingesetzt, um die lokalen Defekte an den CUSs in mit PyDC dotiertem HKUST-1 zu erforschen (Abbildung 9).^[24] Die Untersuchung bestätigt das

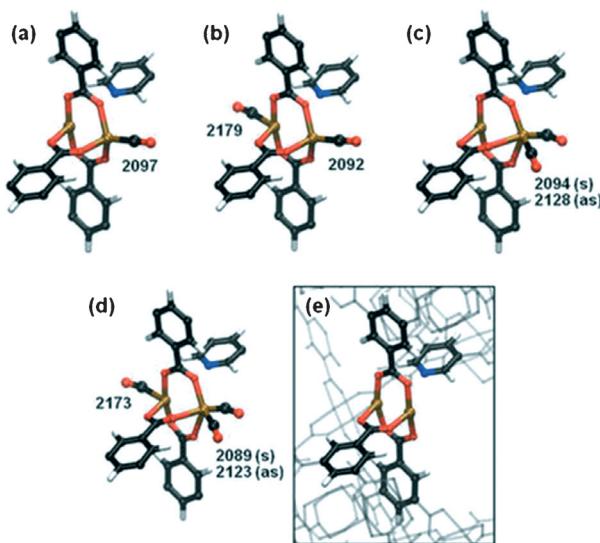


Abbildung 9. QM/MM-berechnete Bindungsmoden von CO. a)–d) QM/MM-Modelle von lokalen Cu^{II}/Cu^I(BTC)₃(PyDC)-Defekten mit gemischten Valenzen und energetisch plausible Bindungsmodi für ein bis drei adsorbierte CO-Moleküle (zur Übersicht ist nur das QM-System dargestellt; Cu braun; C schwarz, O rot, N blau, H weiß) zusammen mit den berechneten (skalierten) Frequenzen der Streckungsnormalmoden von CO (cm^{-1}). e) Der (als QM-System) in die MM-Umgebung eingebettete Defekt.^[24]

Vorliegen einer maßgeblichen Modifizierung der nächsten Koordinationsumgebung und eine gleichzeitige Änderung der elektronischen Eigenschaften des MOF wegen der Dotierung mit PyDC. In Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen erleichtert PyDC die Entstehung von Cu^{2+/+}-Schaufelradknotenpunkten mit gemischten Valenzen im Vergleich zum Ursprungsgerüst, das nur einen kleinen Anteil an inhärenten Cu⁺-Zentren (< 5%) enthält. Es ist bemerkenswert, dass durch die Bildung von zusätzlichem Koordinationsraum um das Metallzentrum herum mehr CO-Sondenmoleküle durch die mCUSs adsorbiert werden konnten und diese höhere berechnete Bindungsenergien als die normalen CUSs aufweisen.

Ähnliche Rechnungen wurden für UiO-66 ausgeführt, um seine katalytische Aktivität bei der Cyclisierung von Citronellal zu untersuchen. Vermoortele et al.^[21] berichteten, dass realistische Übergangszustände für diese Reaktion nur für Modelle von fehlgeordneten Clustern gefunden werden konnten, denen mindestens ein Linker fehlt. In darauffolgenden Untersuchungen konnte die Anzahl der Defekte durch den Einbau von TFA als Linker-Fragment gesteuert werden.^[46] Periodische DFT-Rechnungen ergaben, dass die freie Enthalpie für das Entfernen von TFA vom Zr₆-Cluster 24.7 kJ mol^{-1} beträgt. Dies lässt darauf schließen, dass die Hochtemperaturaktivierung eines solchen modulierten UiO-66-Materials zu einer weiteren Zunahme der Menge der Defektzentren führt, völlig im Einklang mit den experimen-

telten Daten. Erstellte Diagramme der freien Enthalpie machten deutlich, dass die Entstehung von Defekten in UiO-66 thermodynamisch nicht bevorzugt ist. Allerdings kann in Gegenwart von TFA diese Barriere aufgrund von Entropie-Effekten wesentlich herabgesetzt werden. Daher wird die Entstehung von Linker-Leerstellen bei hohen Konzentrationen von TFA bei der Synthese trotz der mit diesem Defektyp verbundenen, höheren freien Enthalpie sehr wahrscheinlich.^[78] Ein ähnlicher Ansatz wurde für Defekte, die in [Ba(BTC)(NO₃)·DMF erzeugt wurden, angewendet. Durch DFT-basierte Simulationen wurde der Wert der Protonenaffinität der Ba-CUSs berechnet,^[50] und es zeigte sich, dass die Defektzentren an Ba basischer sind als im Ursprungsmaterial.

Von Snurr et al. wurden großkanonische Monte-Carlo-Simulationen zur Simulation des Wasseradsorptionsverhaltens von fehlgeordnetem UiO-66(Zr) genutzt.^[71] Indem sie eine Elementarzelle erstellten, in der ein fehlender Linker durch vier Hydroxygruppen ersetzt ist, simulierten die Autoren, dass die Wasseraufnahme bereits bei 0.1–0.2 p/p^0 beginnt, während diese beim nicht fehlgeordneten UiO-66 erst bei 0.8 p/p^0 einsetzt und eine geringere Sättigungsbeladung aufweist. Die Form der gemessenen Isotherme passt besser zur simulierten Isotherme des fehlgeordneten Materials, wenngleich der Beginn der Adsorption bei höheren p/p^0 -Werten liegt und die Sättigungsbeladung niedrigere Werte aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass die echten Proben weniger Leerstellen als die modellierten Materialien enthalten. In diesem Fall sind dem eher hydrophoben UiO-66 durch die mit OH gefüllten Leerstellen, deren Lage den Beginn der Wasseradsorption und die Sättigungsbeladung beeinflusst, hydrophile Eigenschaften verliehen worden.

6. Auswirkung der Defekte auf die Eigenschaften und Funktionen von CNCs/MOFs

MOFs (cp-CNCs) sind durch ihre sich regelmäßig wiederholenden Kristallstrukturen definiert, in denen alle Poren exakt die gleiche Größe, Form und Funktionalität haben. Die dadurch stark erleichterte Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaften ermöglicht uns wiederum, MOFs für bestimmte Zielanwendungen, z.B. form- und grösenselektive Adsorption, Katalyse und Sensorik, maßzuschneidern. Die Einführung von Defekten unterbricht das regelmäßige poröse Innere des MOFs, wodurch das Verhalten gegenüber jenem des Ursprungs-MOF drastisch zugunsten der vorgesehenen Anwendung geändert werden kann. So könnten beispielsweise:

- 1) Linker- und/oder Metall-Leerstellen die Massentransportwege innerhalb der Poren beeinflussen – ein wichtiger Aspekt für Adsorptions- und Trennungsprozesse –;
- 2) Metall-Leerstellen elektronische Kopplungszustände verursachen, die wiederum die elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften beeinflussen könnten;
- 3) Defektmanipulationen die CUSs in einer kooperativen Art und Weise präorganisieren, sodass komplexe aktive Zentren für die gezielte Katalyse in MOFs erreicht werden könnten.

6.1. Defektmanipulation von CNCs/MOFs für die Katalyse

Im letzten Jahrzehnt hat sich die Forschung auf die Einführung von katalytisch aktiven Spezies in MOFs fokussiert, während die Rolle der Defekte in katalytischen Prozessen und die Manipulation von defektbasierten aktiven Zentren in MOFs erst in letzter Zeit an Aufmerksamkeit gewonnen haben. Fast ohne Ausnahme sind die für die Katalyse angestrebten Defekte Fehlkoordinationen zwischen Linker und Metallion, die Brønsted- oder Lewis-acide Zentren nach sich ziehen. So haben z.B. Farrusseng und Mitarbeiter ein fehlgeordnetes MOF-5 synthetisiert und beobachtet, dass die zum Teil von OH-Gruppen besetzten Linker-Leerstellen die Alkylierung von Biphenyl mit *tert*-Butylchlorid katalysieren. Während der Umsatz von Biphenyl an schnell ausgefällt MOF-5 vergleichbar mit dem Umsatz war, der am Zeolith H-BEA erhalten wurde (28 gegenüber 30%), war MOF-5 zu 100% *para*-selektiv, wogegen H-BEA nur 55% Selektivität zeigte.^[20,63] Ähnliche Beobachtungen wurden von Llabrés i Xamena et al. gemacht, die Acidität in MOF-5 basierend auf Zn-OH-Spezies und freien Carbonsäuren entdeckten. Dadurch ergab sich ein aktiver Katalysator für die Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester. Die Autoren berichteten außerdem von IRMOF-3 mit ähnlichen aciden Defekten. Die OH-Gruppen der Defekte führen dabei zusammen mit den strukturellen NH₂-Gruppen zu difunktionellen katalytischen Wirkungen.^[64]

Ameloot et al. nutzten die Brønsted-säurekatalysierte Selbstkondensation von Furfurylalkohol (siehe Abschnitt 5.1). Dabei ist von Bedeutung, dass die katalytische Aktivität von HKUST-1, MOF-5 und MIL-53(Ga) direkt mit der Anzahl der Defekte zusammenhängt.^[17] Des Weiteren wurde gezeigt, dass die inhärenten Lewis-aciden Defekte an Bi³⁺, die in CAU-7 beobachtet wurden, selektive katalytische Zentren für die Hydroxymethylierung von 2-Methylfuran sind und die geeignete Acidität aufweisen, um die säureinduzierte Bildung von Furanoligomeren zu vermeiden.^[79] Außerdem wurde entdeckt, dass ZIF-8 die Umesterung von pflanzlichen Ölen mit diversen aliphatischen Alkoholen aufgrund von Defektzentren an der äußeren Oberfläche, jedoch nicht in den Mikroporen im Volumen des MOFs, katalysiert. Durch die Kombination von DFT-Rechnungen und CO-Chemisorption haben Chizallet et al. demonstriert, dass die Verhältnisse von acidem Zn²⁺ und NH-Gruppen sowie basischen N⁻ und OH-Gruppen von Arbeitstemperatur und -druck am Katalysator abhängen.^[74] Dennoch ist es wahrscheinlich, dass andere Reaktionen von den kleinporeigenen zeolithischen Imidazolatgerüsten (zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs) an der äußeren Oberfläche unter Beteiligung reaktiver Defekte katalysiert werden.^[75] Leus et al. haben berichtet, dass [VO(BDC)] (MIL-47) ein aktiver Katalysator für die Oxidation von Cyclohexen ist. Interessanterweise können solche Reaktionen gemäß der Literatur nur an koordinativ ungesättigten und zugänglichen V-Zentren ablaufen. Demnach erklärten die Autoren, dass solche Zentren (nach den Definitionen dieses Aufsatzes im Wesentlichen Defekte) in MIL-47 *in situ* durch Entfernen oder teilweises Ablösen von Linkern gebildet werden. Eine längere Induk-

tionsphase für die Reaktion in *n*-Decan als jener in Wasser stützt diese Hypothese und könnte auf eine teilweise Hydrolyse schließen lassen. Es sollte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass in dem Material bereits nach der Synthese inhärente V-CUS-Defekte vorhanden sind.^[77]

Katalytisch aktive Säurezentren wurden auch in MIL-100(Fe) durch post-synthetische Umsetzung mit einer protischen Säure eingeführt. Wegen der Protonierung und Ablösung einer Carboxylatgruppe von den Fe₃O-Trimeren führt dies zur Steigerung sowohl der Lewis- als auch der Brønsted-Acidität. Infolgedessen wurde dieses MOF zuerst auf die En-Typ-Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegolen hin untersucht.^[49] Für jedes Citronellalisomer können durch die Cyclisierung vier Isopulegolantiomere entstehen, wobei das Selektivitätsprofil ein Indikator für die Lewis- und Brønsted-Acidität des Katalysators ist. Die fehlgeordneten MIL-100(Fe) zeigten eine merkliche Zunahme der Selektivität für (–)-Isopulegol gegenüber jener des Ursprungsmaterials – ein für eine Lewis-Säure typisches Verhalten. Dies scheint zunächst nicht eingängig, da die Anzahl der Brønsted-Zentren ebenfalls zunimmt. Doch die Autoren schlagen vor, dass ein kooperativer Effekt zwischen den offenen Fe-Zentren und den COOH-Gruppen in deren direkter Umgebung vorliegt, der zu einer erleichterten Protonenmigration führt und die Bildung des industriell relevanten (–)-Isopulegols begünstigt. Außerdem wurde mit Säure behandeltes MIL-100(Fe) als Katalysator für Diels-Alder-Reaktionen von 1,3-Cyclohexadien mit diversen Dienophilen verwendet. Interessanterweise zeigte es eine erhöhte Aktivität und Selektivität für die Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Dienophilen wie Fumarsäuredimethylester und Acrylsäuredimethylester. Dies wird einer verbesserten Aktivierung der Dienophile an den modifizierten aktiven Zentren zugeschrieben.^[49] Ein weiteres interessantes Beispiel hinsichtlich post-synthetisch generierter Lewis-basischer Zentren ist die teilweise Entfernung von Nitratationen als NO_x-Spezies aus Ketten in [Ba(BTC)(NO₃)] bei hohen Temperaturen (Schema 1).^[50] Die gebildeten Ba-O^{2–}-Zentren bilden die Grundlage für eine hohe Aktivität bei mehreren Knoevenagel-Kondensationen und Michael-Additionen.

Inhärente oder modifizierte Lewis- und Brønsted-Säurezentren können direkt für die Katalyse genutzt werden; die Defektzentren können jedoch auch der Einführung anderer katalytisch aktiver Spezies dienen. Zum Beispiel haben Matzger et al. gezeigt, dass in einem defektmanipulierten, mit H₃BTB dotierten MOF-5-Derivat bis zu 2.3 Gew.-% Pd an baumelnde COOH-Gruppen fixiert (gepfropft) werden können.^[65] Das resultierende Material scheint ein guter Katalysator für die auf der Heck-Reaktion basierende Phenyllierung von Naphthalin mit Diphenyliodoniumtetrafluoroborat zu sein.

Die TML-Strategie wurde bei mehreren Materialien eingesetzt, um die katalytische Aktivität zu modulieren. So haben beispielsweise Marx et al. gezeigt, dass PyDC-dotierte Varianten von HKUST-1 gegenüber dem Ursprungs-MOF eine starke erhöhte Aktivität für die Oxidation von Toluol mit Wasserstoffperoxid aufweisen. Bemerkenswerterweise wurde hauptsächlich die Bildung von Benzaldehyd und *p*-Methylbenzochinon beobachtet, während das nicht modifizierte

HKUST-1 recht selektiv für *ortho*- und *para*-Kresol ist.^[28] Die Defektmanipulation durch Dotierung mit PyDC wurde kürzlich ebenfalls auf das Ru^{2+/3+}-Analogon von HKUST-1 angewendet.^[48] In der Tat führte die PyDC-Dotierung dazu, dass durch die Zunahme von Carboxylat-Ligand-Leerstellen die Metallknotenpunkte teilweise reduziert werden. Das resultierende Material weist stärker reduzierte Ru^{x+}-Spezies ($x < 2$) auf. Interessanterweise zeigten die Proben eine bis zu vierfach höhere Aktivität für die Hydrierung von 1-Octen, was auf die Entstehung von zusätzlichen Ru-CUSS zurückgeführt wurde. Ferner schreiben De Vos et al. die katalytische Aktivität von UiO-66(Zr) hauptsächlich den inhärenten Linker-Leerstellen zu, die für die Bildung realistischer Übergangszustände benötigt werden.^[21] Um die Konzentration der Linker-Leerstellen in UiO-66 zu erhöhen, wurden in einer Nachfolgeuntersuchung Monocarboxylate als Linker-Fragmente verwendet. Ein bemerkenswertes Beispiel dieses Ansatzes ist die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion von 4-*tert*-Butylcyclohexanon (TBCH) mit 2-Propanol. Während das Ursprungsmaterial UiO-66 in dieser Reaktion fast inaktiv war (5 % Umsatz), setzte das fehlgeordnete MOF innerhalb von 24 Stunden 60 % des TBCH um (Abbildung 10).^[46]

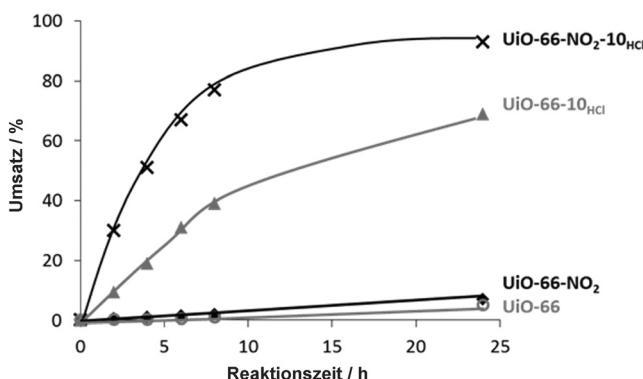


Abbildung 10. Umsatz von TBCH an UiO-66 und UiO-66-NO₂-X (X = Äquivalente von eingesetzter TFA bezogen auf andere Ausgangsverbindungen in der MOF-Synthese) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Toluol, 100 °C, TBCH/IPA/Zr⁴⁺ = 10:50:1).^[46]

6.2. Fehlgeordnete CNCs/MOFs für Adsorption, Trennung und Speicherung

Hinsichtlich der Gasadsorption in MOFs können drei Eigenschaften durch die Defektmanipulation beeinflusst werden: Die Dichte der CUSS, die Verteilung der Porengrößen und die spezifische Oberfläche. Was die Textur betrifft, kann wie bereits erwähnt die Einführung von Leerstellendefekten in ausreichenden Mengen die Bildung von Mesoporen zur Folge haben. Defektmanipulation könnte sogar ein Hilfsmittel sein, um dichte, nichtporöse CNCs (cd-CNC) in die poröse Form (cp-CNC) zu überführen, wie im Falle des UiO-66-Derivats mit kleinen Quadratsäure(C₄O₄H₂)-Lin-kern.^[72]

Ein interessantes Beispiel für die Auswirkung von Defekten auf die Gasadsorption ist NOTT-202, aufgebaut aus

[In(COO)₄]-Einheiten, verknüpft durch Biphenyl-3,3',5,5'-tetra(phenyl-4-carboxylat)-Linker, das eine sich teilweise doppelt gegenseitig durchdringende (interpenetrated) Struktur aufweist.^[36] Das erste Netz (A) ist vollständig vorhanden, wohingegen das zweite Netz (B) nur zu 75 % besetzt ist und außerdem bedingt durch Symmetriäquivalenz an zwei Positionen (B1 und B2) fehlgeordnet ist. Das resultierende Gerüst besteht demnach aus dem beherrschenden Netz A und den unabhängigen Bereichen der sekundären Netze B1 und B2. Letztere weisen jeweils eine Besetzung von 37.4 % auf. Die beiden sekundären Netze B1 und B2 können jedoch wegen sterischer Beschränkungen und Linker-Überschneidung nicht miteinander verbunden werden. Dies bewirkt Defektspalte mit einer Breite, die als Entfernung zwischen zwei entgegengesetzten baumelnden Liganden in B1 und B2 definiert ist. Die Netzfragmentierung und -defekte ermöglichen es der desolvatisierten Phase (NOTT-202a), trotz der gegenseitigen Durchdringung eine große spezifische Oberfläche (2220 m² g⁻¹) und ein großes Porenvolumen zu erzielen. Die bei 195 K aufgezeichnete CO₂-Isotherme für dieses Material weist drei Stufen im Adsorptionsprofil auf, was auf eine schrittweise Füllung der Poren schließen lässt. Dass dieses Verhalten nicht bei Temperaturen oberhalb des Tripelpunkts von CO₂ beobachtet wird, spricht dafür, dass CO₂ in den Poren nicht geordnet vorliegt. Demnach hat NOTT-202 eine hohe Affinität für CO₂ und das Potenzial, CO₂ aus Gemischen von Gasen einzufangen, da andere Gase ein solches Verhalten nicht aufweisen.

Wu et al. haben herausgefunden, dass Linker-Leerstellen zu einer drastisch verbesserten Porosität von UiO-66 führen. Das Porenvolumen und die BET-Oberfläche der meisten mit Linker-Fragmenten dotierten Proben waren 150 bzw. 60 % höher als die theoretischen Werte für das Ursprungsmaterial.^[19] Außerdem wurden mit fragmentierten Linkern erhöhte CO₂-Adsorptionswärmen und eine zunehmende Bildung von Mesoporen in PCN-125 erreicht (Abbildung 11).^[27] Mit DBA synthetisiertes MOF-5 zeichnet sich durch Meso- und Makroporen mit erhöhter CO₂-Adsorptionskapazität gegenüber nicht modifiziertem MOF-5 aus.^[66] Außerdem zeigten getemperte Proben von MOF-5 mit in situ erzeugten Benzoat-Fragmenten ebenfalls höhere CO₂-Adsorptionskapazitäten, bedingt durch die Gegenwart von Zn-mCUSS.^[69]

Modulation der Porosität durch Defektmanipulation gelang auch bei HKUST-1 und NU-125.^[59] Isophthalat-dotierte Derivate zeigen vergrößerte Porenvolumina und Oberflächen, während die Dotierung mit dem sperrigeren 5-Perfluorbutylisophthalat den gegenteiligen Effekt hatte. Es wurde vorgeschlagen, dass die Dotierung mit Isophthalatderivaten eine teilweise Entfernung der Cu₂-Schaufelräder in HKUST-1 (ca. 8 %) verursacht. Infolgedessen ist die gesamte Aufnahme von H₂ und CH₄ wegen dieser Leerstellen an Metallknotenpunkten trotz der zum Teil erhöhten Porosität verringert. Dies könnte durch die verminderte Anzahl an Adsorptionszentren an CUSS bedingt sein. Im Unterschied dazu konnte eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit von MOFs bezüglich Sorptionsprozessen durch gezielt generierte mCUS-Defekte erreicht werden.^[48]

Tsao et al. untersuchten die Beziehung zwischen der Aufnahme von H₂ über „bridge spill-over“ in MOF-5 und

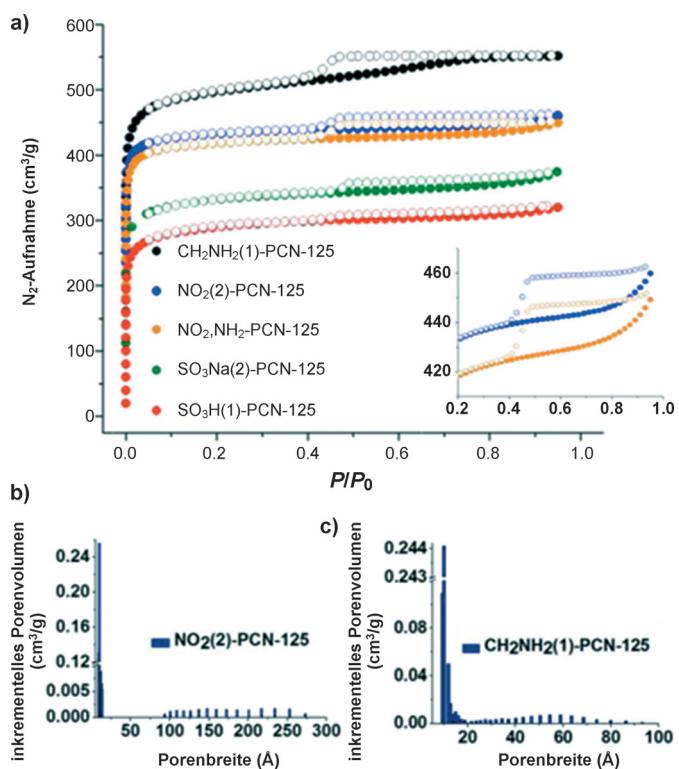


Abbildung 11. a) N₂-Adsorptionstotherme von mesoporösem R(N)-PCN-125: CH₂NH₂(1)-, NO₂(2)-, NO₂,NH₂-, SO₃Na(2)- und SO₃H(1)-PCN-125. b), c) DFT-berechnete Verteilung der Porengrößen von NO₂(2)-PCN-125 und CH₂NH₂(1)-PCN-125.^[27]

dessen Porennetzwerk, spezifischer Oberfläche und Kristalldefekten. Sie schlugen vor, dass aggregierte Defekte in Form von Mesoporen mit einem Radius von $\geq 32 \text{ \AA}$ für die Änderungen der Wasserstoffaufnahme verantwortlich sind. Gleichwohl wirkt das Auftreten von Defektmesoporen der Blockierung von Poren in IRMOF-7 entgegen und erhöht die Aufnahme von H₂ auf bis zu 4.7 Gew.-%.^[62] Solch ein einzigartiges Netzwerk aus Mesoporen, kombiniert mit anderen Strukturdefekten (d.h. ZnO-Spezies in den Nanoporen und Nebenphasen mit gegenseitiger Gitterdurchdringung), spielt eine wichtige Rolle für die Aufnahme von H₂ bei Raumtemperatur über den „bridge spill-over“-Mechanismus.

6.3. Lumineszenz und magnetische, thermische sowie mechanische Eigenschaften

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, bestimmt die Defektstruktur die physikalischen Eigenschaften eines Feststoffs entscheidend mit. MOFs bilden dabei keine Ausnahme, jedoch wurde der Einfluss der Defektmanipulation auf ihre physikochemischen Merkmale nur vereinzelt untersucht. Gleichwohl wurde gezeigt, dass Photolumineszenz und magnetische Eigenschaften von fehlgeordneten CNCs/MOFs sich von jenen der nicht fehlgeordneten Gegenstücke unterscheiden. Eine Reihe von MOFs hat wegen ihrer Photolumineszenz Aufsehen erregt; diese wurden kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[113–115] Es ist bekannt,

dass Defekte eine beachtliche Rolle für die optischen Eigenschaften diverser Festkörper spielen.^[114] So wurde beispielsweise defektinduzierte Lumineszenz bei Co²⁺-dotiertem Anatas, Cd-reichen CdS- und ZnS-Nanopartikeln sowie Eu²⁺-dotiertem Sr₂MgSi₂O₇ gefunden. Defekte können in Materialien entweder als Energiespeicherzentren, die Lumineszenz verursachen, oder als Quench-Zentren fungieren. Zum Beispiel stellen die Defekte in Sr₂MgSi₂O₇ Elektronenfallen nahe dem Leitungsband des Materials dar. Diese Zentren speichern absorbierte Energie und tragen zu einer andauernden, effizienten Lumineszenz bei.^[116] Larsen et al. berichteten, dass in Volumedefekten von RWLC-2 (aufgebaut aus H₃BTB und Zn²⁺-Ionen) eingekapseltes [Ru(2,2'-bipyridin)₃]²⁺ verminderte Emissionslebensdauern gegenüber denjenigen in der flüssigen Phase aufweist, da der gemeinsame Einschluss mit einem quenchenden Molekül in den Defekthohlräumen veränderte Abklingmechanismen aktiviert.^[83]

Defekte könnten auch die Modifizierung der elektronischen Bandstruktur von CNCs ermöglichen. In der Tat wurden größere Bandlücken, von 3.31 bis 3.87 eV reichend, bei dem TML-modifizierten HKUST-1 vorgefunden, während für das Ursprungsmaterial – hydratisiertes HKUST-1 – ein Wert von 2.87 eV festgestellt wurde.^[24] Dies ist sowohl mit der Dotierungsmenge der fragmentierten Linker als auch mit der begleitenden teilweisen Reduktion von Cu²⁺ zu Cu⁺ verbunden.

Strukturdefekte könnten ebenfalls den Transport von Phononen ändern und sich somit auf die thermische Wärmeleitfähigkeit von Feststoffen auswirken. Dies wurde beispielsweise an β-SiC gezeigt, dessen Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Phononenstreuung durch Defekte beträchtlich vermindert wird.^[117] Kaviany et al. machten auf die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von MOF-5 von der Art der Phononenstreuung aufmerksam. Die freie Weglänge der Phononen erreicht in MOF-5 unter 13 K ein Minimum, das üblicherweise auf (entweder inhärente oder durch thermische Belastung gebildete) Punktdefekte zurückgeführt wird. Wie gezeigt erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur. Die Streuung an Kristaldefekten ist unter 35 K ein wichtiger Mechanismus der Phononenstreuung.^[67,68]

Die bewusste Einführung von Metallionendefekten, z.B. durch Bildung von MOFs mit gemischten Metallen, könnte einen vielversprechenden Weg zur Modifizierung der magnetischen Eigenschaften von CNCs ebnen. So haben etwa Williams et al. eine ferromagnetische Kopplung zwischen Cu₂-Schaufelräder in HKUST-1 beobachtet, begleitet von einem drastischen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität unter 70 K.^[118] Motiviert von dem durch Leerstellen induzierten Magnetismus vieler Materialien haben Shen et al. vorgeschlagen, dass der Ferromagnetismus in einer Reihe von Cu₂-Schaufelrad-basierten MOFs durch Leerstellen induziert ist.^[80] Die Ergebnisse ihrer DFT-Rechnungen schlossen Einflüsse anderer möglicher Defekte (wie C- und O-Atomleerstellen) auf die Induktion jeglichen magnetischen Moments wegen der Delokalisierung ihrer Defektwellenfunktionen aus. Sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Daten lassen darauf schließen, dass der beobachtete Ferromagnetismus von Punktdefekten, d.h. von Cu²⁺-Leerstellen, verursacht wird. Ein klarer Zusammenhang zwischen den

magnetischen Eigenschaften und der Menge des eingebrachten PyDC wurde in TML-modifiziertem HKUST-1 festgestellt.^[24]

Letztlich haben Goodwin et al. von einer Auswirkung von Defekten auf die mechanischen Eigenschaften von MOFs berichtet. Sie nutzten Ab-initio-Rechnungen zur Vorhersage der mechanischen Festigkeit von UiO-66(Hf), das korrelierte **reo**-Defektbereiche enthielt. Ihre Rechnungen offenbarten eine starke Abnahme der Festigkeit (der Elastizitätsmodul oder Youngsche Modul des Ursprungs-UiO-66 beträgt 46.8 GPa, jener der fehlgeordneten **reo**-Bereiche 23.3 GPa), wodurch möglicherweise ein druckinduzierter Strukturzusammenbruch (amorphisation) verursacht werden könnte.^[23] Druckinduzierte anomale mechanische Eigenschaften könnten ein vielversprechender Bereich sein, der zukünftig Interesse finden könnte.^[119]

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Charakterisierung der Defektstruktur und die Defektmanipulation sind bisher hauptsächlich mit Katalyse und Gassorption verbunden gewesen. Dieser Bereich könnte in den nächsten Jahren reifen und besonderen Nutzen aus gezielt erzeugten Leerstellen bezüglich Linker-Positionen und Metallionenknotenpunkten ziehen. In diesem Sinne können viele MOFs, deren Ausgangsstrukturen wenig Vielfalt ermöglichen (z.B. wegen sterischer oder elektronischer Einschränkungen an den Metallionenzentren des Gerüstes), als „Dornröschen“ betrachtet werden, in denen die aktiven Zentren durch sorgsame Defektmanipulation „aufgeweckt“ werden können. Wir erwarten, dass die verminderte Koordinationszahl der Metallionen-Defektzentren in großem Maße die selektiven Sorptionseigenschaften der CNCs zugunsten der Gastrennung und -speicherung sowie ihre katalytische Aktivität aufgrund der modifizierten sterischen und elektronischen Umgebung im Material beeinflussen wird. Defektmanipulation wird zu Stoffen mit multivariaten Eigenschaften führen, die für die Implementierung von multiplen Funktionalitäten interessant sein könnten. Im Allgemeinen gehen wir davon aus, dass auch die Untersuchung der Defektstruktur der (äußereren) Oberfläche im Wesentlichen von nichtporösen c-CNCs für die Anwendung solcher Materialien in der heterogenen Katalyse wichtig sein könnte. Es ist außerdem offensichtlich, dass die Verwendung von MOFs (cp-CNCs) in der Katalyse wie auch für biomedizinische Anwendungen (z.B. als Wirkstoffträger, für die gezielte Wirkstoff-Freisetzung und für die Kontrolle der Zellfunktionen) eine Verkleinerung der Kristalle in den Nanomaßstab und/oder die Einführung von hierarchischer Porosität (makro-meso-mikro) erfordert, da Stofftransportlimitierungen berücksichtigt werden müssen. Die Synthesemethoden zur Verkleinerung selbst sind, wie wir aufgezeigt haben, innig mit der Bildung von diversen Arten von Defekten und struktureller Heterogenität verbunden. Daher muss in Zukunft die Beziehung zwischen all diesen Aspekten bedacht werden.

7.1. Synthese, Charakterisierung und Modellierungen

Die bewusste Einführung von Defekten in CNCs/MOFs in verschiedenen Größenkalen, die komplexe Strukturen und Zusammensetzungen ergibt, findet immer mehr Verwendung bei der Entwicklung neuer Klassen von funktionalen molekularen Netzwerkmaterialien. Während die Rolle der Defekte in anderen Festkörpern, z.B. Oxiden, bereits geklärt ist, verdienen die ausgeprägten Wirkungen von Defekten auf die Eigenschaften von CNCs/MOFs mehr Aufmerksamkeit. Die Natur der Koordinationsnetzwerk-Verbindungen – im Allgemeinen kristalline Gerüste anorganischer Metallionen, die durch organische Linker verbunden sind – bietet vielfältige Möglichkeiten für die Defektmanipulation. Die relative Leichtigkeit, mit der multiple Komponenten wie fragmentierte Linker oder redoxaktive Metallionen in die Metall-organischen Gerüste eingeführt werden können, ist ein Paradebeispiel hierfür. Dennoch besteht der Bedarf, den gesamten Umfang der möglichen Defekttypen und neuen Methoden der kontrollierten Einführung in die CNCs/MOFs zu untersuchen. Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen, die bei Zeolithen zur Erzeugung von Mesoporendefekten eingesetzt worden ist,^[120] könnte z.B. ebenso effizient für die Defektbildung in CNCs/MOFs sein. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Anwendung und Entwicklung von Charakterisierungstechniken, um die Natur, Verteilung und/oder Korrelation von Defekten eindeutig nachzuweisen, da es nur durch diese Informationen möglich sein wird, Strategien zur Defektmanipulation rational abzuleiten. Wir haben einige der derzeit verwendeten experimentellen Charakterisierungsmethoden aufgezeigt, einschließlich der mit spektroskopischen Techniken kombinierten Chemisorption (wie im Falle der FTIR-Spektroskopie mit CO als Sondenmolekül), Gasadsorptionstechniken für die Feststellung von Veränderungen und Anomalien der Beschaffenheit des Poresystems sowie mehreren Techniken wie SEM und AFM für die Untersuchung von Oberflächendefekten. Fortgeschrittene Methoden können viele nützliche Informationen zu Defekten liefern, beispielsweise die Verwendung der Paarverteilungsfunktionsanalyse (pair distribution function, PDF) der Röntgen- oder Neutronenbeugungsdaten oder der Einsatz von CFM zur direkten Abbildung der Versetzungen innerhalb eines Materials. Die Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) als hochauflösende Technik ist ideal geeignet, um die Struktureigenschaften von oberflächenbegrenzten null-, ein- und zweidimensionalen Strukturanordnungen im realen Raum nicht nur auf reinen Metall- oder Halbleiteroberflächen, sondern auch auf mit einem Adsorbat bedeckten Oberflächen zu untersuchen.^[121] Diese Technik könnte für die Untersuchung verschiedener Oberflächendefekte elektrisch leitender dünner Filme von MOFs/CNCs geeignet sein. Solche Proben sollten natürlich einen Stromfluss zwischen der Sonde und der Probe zulassen.

Standardtechniken der Strukturaufklärung, wie Beugungsmethoden, sind Defekten gegenüber unempfindlich, wohingegen spektroskopische Untersuchungen keine direkten Strukturinformationen liefern. Daher sind offensichtlich theoretische Methoden für ein tiefgehendes Verständnis der Defektmanipulation erforderlich, die als Hilfsmittel zur

Vorhersage von relativen Stabilitäten möglicher Defektstrukturen und zur Unterstützung der Interpretation spektroskopischer Befunde herangezogen werden können. Bis jetzt haben nur wenige Gruppen umfassende experimentelle Methoden und Rechnungen zu diesem Zweck kombiniert. Künftige Forschungsrichtungen werden berücksichtigen, dass die Näherung der periodischen Randbedingungen nicht einfach für die Modellierung von verdünnt in einem regelmäßigen Kristall vorliegenden Defekten beibehalten werden kann. Um diese Situation mit vollständig periodischen quantenmechanischen DFT-Rechnungen auf hoher Ebene exakt zu erfassen, muss eine große Elementarzelle verwendet werden, wodurch der numerische Aufwand, wenn überhaupt beherrschbar, sehr hoch wird. Andererseits sind die elektronischen Wechselwirkungen (Korrelation, auch von Defekten) wegen der molekularen Natur der untersuchten Systeme sehr lokal. Folglich müssen Skalen überbrückende Simulationstechniken für fehlgeordnete CNCs/MOFs entwickelt werden. Basierend auf einer neuen, auf einen genetischen Algorithmus gestützten Optimierungsstrategie kann eine akkurate Parametrierung eines Kraftfeldes systematisch von First-Principles-Referenzdaten nichtperiodischer Modellsysteme abgeleitet werden. Es wurde aufgezeigt, dass komplexe dynamische Effekte wie die Dichte-anomalia durch eine solche Methode quantitativ vorausberechnet werden können.^[122] Ferner hängt die kontrollierte Einführung von Defekten während der Synthese von CNCs/MOFs direkt mit dem Wachstumsmechanismus der kristallinen Materialien zusammen. Im Wesentlichen bezieht sich dies auf die Chemie der (äußeren) Phasengrenze zwischen fester und flüssiger Phase. Erst kürzlich wurde eine rechnergestützte Modellierung der äußeren Oberflächenstruktur von CNCs/MOFs (terminale Oberflächenschicht), wiederum am Beispiel des Prototypen HKUST-1, durchgeführt.^[123] Diese Arbeit ist direkt mit dem Konzept der Koordinationsmodulation verbunden und weist daher auch in die Richtung des Mechanismus des Einbaus von fragmentierten Linkern. Wenn beispielsweise im Rahmen des TML-Ansatzes der Defekttyp des fehlenden Knotenpunkts generiert wird, kann dies ebenfalls als Erzeugung einer inneren Oberfläche erachtet werden. An dieser Stelle möchten wir das Thema der Defekte mit dem Konzept des Lösungsmittel-gestützten Linker-Austausches (solvent-assisted linker exchange, SALE) verknüpfen.^[124–129] Es wurde gezeigt, dass SALE eine wichtige Strategie zur Synthese einer Reihe multifunktionaler MOF-Materialien bietet, die zuvor durch direkte Synthesemethoden unerreichbar gewesen sind. Über die Methode wurde von Hupp, Farha et al. ein Übersichtsartikel verfasst.^[129] An dieser Stelle postulieren wir, dass Defekte mit fehlenden oder schwächeren Koordinationsbindungen im Gerüst SALE erleichtern werden. Darüber hinaus könnte der Mechanismus von SALE mit der Defektstruktur und/oder dynamischen Defekten des Ursprungsgerüstes zusammenhängen. Folglich könnten die Defektmanipulation und deren theoretische Modellierung auch für das bessere Verständnis des Mechanismus von SALE relevant sein.

7.2. Mit der Defektstruktur verbundene Eigenschaften und Funktionen

Im Allgemeinen müssen die physikalischen Eigenschaften von CNCs/MOFs und die neuen, auf der „Physik“ des Materials basierenden Funktionen deutlich intensiver untersucht werden als bisher. Dann wird auch das Verständnis der Defektstruktur noch wichtiger werden. Zum Beispiel könnten Metallionen und Gegenionen an den Defekten fixiert werden, um die Ionenleitfähigkeit zu steuern. Die entstehenden Festelektrolyte werden möglicherweise für die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der nächsten Generation von Lithiumbatterien nützlich sein.^[130] Ausgehend von der Pionierarbeit von Shen et al.^[80] zu Metallionen-Leerstellen, die eine ferromagnetische Fernordnung induzieren, ist es vielversprechend, neue ferromagnetische Materialien durch das Design von CNCs/MOFs mit bewusst eingeführten Metallionen-Leerstellen herzustellen. Außerdem könnten solche Defekte als Zentren zur Energiespeicherung fungieren, die anhaltende Lumineszenz begünstigen. Ferner bietet die Einführung von Defekten die Möglichkeit, Bandlücken für optische Anwendungen maßzuschneidern. Ein Durchbruch in der Materialforschung rund um CNCs/MOFs wäre sicherlich die Verwirklichung der Kombination von elektrischer Leitfähigkeit mit der Abstimmbarkeit der Porosität und dem Design des inneren Koordinationsraumes. Solche Materialien würden die Merkmale organischer Halbleiter und „organischer synthetischer Metalle“ mit denen der retikulären Synthese von MOFs vereinen. Wenn solche Materialien entwickelt werden sollten, wird es ebenso wichtig sein, die jeweilige Defektstruktur zur Manipulation von Bandlücken sowie die Konzentration und Mobilität von Ladungsträgern zu verstehen und zu kontrollieren, wie dies bei anderen elektrisch leitenden Materialien der Fall ist. Während über leitfähige (nichtporöse) Koordinationspolymere viel bekannt ist, erfolgte eine explizite und systematische Untersuchung der mit der Defektstruktur verbundenen Kontrolle der Leitfähigkeitseigenschaften nur im Kontext einer Dotierung mit redoxaktiven Komponenten; dies weicht jedoch etwas vom Standpunkt unserer Diskussion ab.

Wir möchten auf zwei neue und wichtige Ergebnisse aufmerksam machen, die in die Richtung einer realistischeren Möglichkeit weisen, Materialien für „MOFtronics“ zu erhalten.^[131] HKUST-1 wurde durch das Beladen mit TCNQ (Tetracyanochinodimethan) zu einem ohmschen Leiter gemacht.^[132] Koordination von TCNQ an die strukturellen Cu-CUs führt zu einer drastischen Zunahme der Leitfähigkeit, die einen Bestwert von $7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ erreichte, jedoch wurde gleichzeitig die Porosität beeinträchtigt (Abnahme von ursprünglich 1840 auf $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das beladene Material). Eine detailliertere Untersuchung der lokalen Defektstruktur und der Defektstruktur in Nah- und Fernordnung (Korngrenzen) wäre sicherlich wichtig, um den Ursprung und die Details der Transportmechanismen der Ladungen besser zu verstehen. Die Porosität mithilfe des TML-Ansatzes maßzuschneidern, ähnlich wie in der oben erwähnten Arbeit von Barin et al.,^[59] würde eine weitere Dimension zur Manipulation der Materialeigenschaften hinzufügen. Ferner möchten wir das neue, halbleitende, graphenartige poröse Material

$[\text{Ni}_3(\text{HITP})_2]_n$ ($\text{HITP} = 2,3,6,7,10,11\text{-Hexaiminotriphenylen}$) mit einer Dünnpfilmleitfähigkeit von 40 Scm^{-1} erwähnen.^[133] Die streng regelmäßige und kristalline Natur der Ursprungsrüste ermöglicht grundsätzlich gründlichere theoretische Untersuchungen sowie die Suche nach Voraussetzungen bezüglich Struktur und Zusammensetzung, die für eine Entwicklung und Identifizierung vielversprechender MOFtronics-Kandidaten zu erfüllen sind.^[131]

8. Abkürzungen

AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie	HPLC	high performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat	IML	isostructural mixed linker, isostrukturelle gemischte Linker
BET	Brunauer-Emmet-Teller	IPA	2-Propanol („Isopropanol“)
BPP	1,3-Bis(4-pyridyl)propan	IRMOF	isoretikuläres MOF
bpy	2,2'-Bipyridin	LML	large mixed linker, „großer gemischter Linker“
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat	MAS	magic angle spinning, Rotation im magischen Winkel
BTB	1,3,5-Benzoltribenzoat	MIL	Material of the Institut Lavoisier
CAU	Christian-Albrechts Universität	MOF	metal-organic framework, Metall-organisches Gerüst
CFM	confocal fluorescence microscopy, Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie	NDC	2,6-Naphthalindicarboxylat
CNC	coordination network compound, Koordinationsnetzwerk-Verbindung	NOTT	Nottingham University
c-CNC	crystalline CNC, kristalline CNC	NU	Northwestern University
a-CNC	amorphe CNC	P ₃ HT	Poly(3-hexylthiophen)
r-CNC	rigid CNC, starre CNC	PALS	positron annihilation lifetime spectroscopy, Positronenvernichtungs-Lebensdauerspektroskopie
f-CNC	flexible CNC	PCN	porous coordination network, poröses Koordinationsnetzwerk
p-CNC	poröse CNC	PDF	pair distribution function, Paarverteilungsfunktion
d-CNC	dense CNC, kompakte CNC	pmg-	„pomegranate“-like MOF, Granatapfel-geartetes MOF
CP	cross polarization, Kreuzpolarisation	PXRD	powder X-ray diffraction, Pulver-Röntgendiffraktometrie
CUS	coordinatively unsaturated site, koordinativ ungesättigtes Zentrum	PyC	4-Pyrazolcarboxylat
mCUS	modified CUS, modifiziertes koordinativ ungesättigtes Zentrum	PyDC	2,5-Pyridindicarboxylat
DBA	4-(dodecyloxy)benzoic acid, 4-(Dodecyl-oxy)benzoësäure	QM/MM	Quantenmechanik/Molekülmechanik
DFT	Dichtefunktionaltheorie	SALE	solvent-assisted linker exchange, Lösungsmittel-basierter Linker-Austausch
DLS	dynamische Lichtstreuung	SAM	self-assembled monolayer, selbstorganisierte Monoschicht
DR	diffuse Reflexion	SBU	secondary building unit, sekundäre Baueinheit
DRIFTS	DR infrared fourier transform spectroscopy, diffuse Reflexions-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	SEM	scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
DSC	differential scanning calorimetry, dynamische Differenzkalorimetrie	spng	„sponge“-like MOF, schwammartiges MOF
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie	STM	surface tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure	SURMOF	surface-mounted MOF, Oberflächen-MOF
FMM	force modulation microscopy, Kraftmodulationsmikroskopie	TBCH	4- <i>tert</i> -Butylcyclohexanon
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot	TCNQ	tetracyanoquinodimethane, Tetracyanchinodimethan
H ₂ BDC	1,4-Benzoldicarbonsäure	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
H ₃ BTB	1,3,5-Benzoltribenzoësäure	TFA	trifluoroacetic acid, Trifluoressigsäure
HITP	2,3,6,7,10,11-Hexaiminotriphenylen	TGA	thermogravimetrische Analyse
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology	TML	truncated mixed linker, „gestutzter, gemischter Linker“
HML	heterostructural mixed linker, heterostrukturrelle gemischte Linker	UiO	Universitetet i Oslo
		UHV	Ultrahochvakuum
		XANES	X-ray absorption near edge structure, Röntgenennahkanten-Absorptionsspektroskopie
		XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
		ZIF	zeolitic imidazolate framework, zeolithisches Imidazolatgerüst

Z. Fang und B. Beuken haben gleichermaßen zum Verfassen dieses Aufsatzes beigetragen. B.B. möchte sich bei der Forschungsförderung Flandern (FWO) für das Aspirantenstipendium bedanken. D.D.V. dankt der FWO für die Finanzierung von Forschungsprojekten, IWT für die Finanzierung durch SBO, Belspo für die Finanzierung durch IAP und der KU-Leuven für die Finanzierung durch Metusalem (CASAS). R.A.F. möchte das jüngst etablierte innovative EU-Ausbildungsnetzwerk „DEFect NETwork materials science and engineering“ (DEFNET, Projekt-Nr. 641887) hervorheben.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7234–7254
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7340–7362

- [1] E. J. Mittemeijer, *Fundamentals of Materials Science, (The Crystal Imperfection; Lattice Defects)*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2011**, Kap. 5, S. 201–244.
- [2] *Bulk Crystal Growth in Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* (Hrsg.: P. Capper), Wiley, New York, **2005**.
- [3] *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures* (Hrsg.: J. Singh), Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [4] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, S. T. Bramwell, *Science* **2009**, *326*, 415–417.
- [5] E. S. Božin, C. D. Malliakas, P. Souvatzis, T. Proffen, N. A. Spaldin, M. G. Kanatzidis, S. J. L. Billinge, *Science* **2010**, *330*, 1660–1663.
- [6] G. Y. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z. G. Ye, G. Shirane, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 134–140.
- [7] R. A. Beyerlein, C. Choi-Feng, J. B. Hall, B. J. Huggins, G. J. Ray, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 27–42.
- [8] B. Bonelli, L. Forni, A. Aloise, J. B. Nagy, G. Fornasari, E. Garrone, A. Gedeon, G. Giordano, F. Trifirò, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 153–160.
- [9] C. Baerlocher, D. Xie, L. B. McCusker, S.-J. Hwang, I. Y. Chan, K. Ong, A. W. Burton, S. I. Zones, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 631–635.
- [10] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [11] Metal-Organic Frameworks (MOFs) Themed Issue, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–6172.
- [12] S. R. Batten, D. R. Turner, M. S. Neville, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC, Cambridge, **2009**.
- [13] *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis* (Hrsg.: M. Schröder), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [14] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [15] R. C. Huxford, J. D. Rocca, W. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 262–268.
- [16] A. Corma, H. García, F. X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655.
- [17] R. Ameloot, F. Vermoortele, J. Hofkens, F. C. De Schryver, D. E. De Vos, M. B. J. Roeffaers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 401–405; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 419–423.
- [18] J. S. Choi, W. J. Son, J. Kim, W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 727–731.
- [19] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532.
- [20] U. Ravon, M. Savonnet, S. Aguado, M. E. Domine, E. Janneau, D. Farrusseng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 319–329.
- [21] F. Vermoortele, M. Vandichel, B. Van de Voorde, R. Ameloot, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4887–4890; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4971–4974.
- [22] G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068–4071.
- [23] M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, E.-X. Couder, A. L. Goodwin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4176.
- [24] Z. Fang, J. P. Dürholz, M. Kauer, W. Zhang, C. Lochenie, B. Jee, B. Albada, N. Metzler-Nolte, A. Pöppl, B. Weber, M. Muhler, Y. Wang, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9627–9636.
- [25] C. S. Tsao, M.-S. Yu, C.-Y. Wang, P.-Y. Liao, H.-L. Chen, U.-S. Jeng, Y.-R. Tzeng, T.-Y. Chung, H.-C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1404–1406.
- [26] Y. W. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8136–8137.
- [27] J. Park, Z. Y. U. Wang, L. B. Sun, Y. P. Chen, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20110–20116.
- [28] S. Marx, W. Kleist, A. Baiker, *J. Catal.* **2011**, *281*, 76–87.
- [29] A. B. Cairns, A. L. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4881–4893.
- [30] M. L. Foo, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 310–322.
- [31] A. D. Burrows, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3623–3642.
- [32] Y. Yoshida, K. Inoue, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 267–276.
- [33] S. Takamizawa, M. A. Kohbara, *Dalton Trans.* **2007**, 3640–3645.
- [34] T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1555–1562.
- [35] H. B. Bürgi, T. Weber, *Chimia* **2001**, *55*, 510–516.
- [36] S. H. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, J. E. Parker, C. C. Tang, D. R. Allan, P. J. Rizkallah, P. Hubberstey, N. R. Champness, K. M. Thomas, A. J. Blake, M. Schröder, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 710–716.
- [37] S. B. Choi, H. Furukawa, H. J. Nam, D.-Y. Jung, Y. H. Jhon, A. Walton, D. Book, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8791–8795; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8921–8925.
- [38] M. Sánchez-Andújar, S. Presedo, S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, J. Shamir, M. A. Señarís-Rodríguez, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1510–1516.
- [39] V. E. Fairbank, A. L. Thompson, R. I. Cooper, A. L. Goodwin, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 144103–144105.
- [40] C. Martí-Gastaldo, D. Antypov, J. E. Warren, M. E. Briggs, P. A. Chater, P. V. Wiper, G. J. Miller, Y. Z. Khimyak, G. R. Darling, G. Berry, M. J. Rosseinsky, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 343–351.
- [41] P. Shen, W.-W. He, D.-Y. Du, H.-L. Jiang, S.-L. Li, Z.-L. Lang, Z.-M. Su, Q. Fu, Y.-Q. Lan, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1368–1374.
- [42] T. R. Welberry, B. D. Butler, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2369–2403.
- [43] A. M. Walker, B. Slater, J. D. Gale, K. Wright, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 715–720.
- [44] M. Shöhæe, J. R. Agger, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 646–648.
- [45] L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1506–1510; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1566–1570.
- [46] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. V. de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465–11468.
- [47] P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, J. Liu, O. Shekhah, Y. Wang, C. Wöll, T. Heine, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2025–2029.
- [48] O. Kozachuk, I. Luz, F. X. Llabres i Xamena, H. Noei, M. Kauer, H. B. Albada, E. D. Bloch, B. Marler, Y. Wang, M.

- Muhler, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7058–7062; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7178–7182.
- [49] F. Vermoortele, R. Ameloot, L. Alaerts, R. Matthessen, B. Carlier, E. V. R. Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, D. E. De Vos, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10313–10321.
- [50] P. Valvakens, D. Jonckheere, T. De Baerdemaeker, A. V. Kubarev, M. Vandichel, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, E. Smolders, D. Depa, M. B. J. Roeffaersa, D. De Vos, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4517–4524.
- [51] M. Vandichel, J. Hajek, F. Vermoortele, M. Waroquier, D. E. De Vos, V. Van Speybroeck, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 395–406.
- [52] M. Shôâeè, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8525–8528; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8653–8656.
- [53] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnubarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267–9271; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9401–9405.
- [54] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700–1718.
- [55] B. Tu, Q. Pang, D. Wu, Y. Song, L. Weng, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14465–14471.
- [56] A. M. Walker, B. Slater, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 790–791.
- [57] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2676–2685.
- [58] M. Položij, M. Rubeš, J. Čejka, P. Nachtigall, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2821–2824.
- [59] G. Barin, V. Krungleviciute, O. Gutov, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6914–6919.
- [60] P. Cubillas, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15406–15415.
- [61] M. Liu, A. G. Wong-Foy, R. S. Vallery, W. E. Frieze, J. K. Schnobrich, D. W. Gidley, A. J. Matzger, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1598–1601.
- [62] C. S. Tsao, M.-S. Yu, T.-Y. Chung, H.-C. Wu, C.-Y. Wang, K.-S. Chang, H.-L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15997–16004.
- [63] U. Ravon, M. E. Domine, C. Gaudillere, A. Desmartin-Chomel, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 937–940.
- [64] F. X. Llabres i Xamena, F. G. Cirujano, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 112–117.
- [65] T. H. Park, A. J. Hickman, K. Koh, S. Martin, A. G. Wong-Foy, M. S. Sanford, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20138–20141.
- [66] K. M. Choi, H. J. Jeon, J. K. Kang, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11920–11923.
- [67] B. L. Huang, A. J. H. McGaughey, M. Kaviani, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2007**, *50*, 393–404.
- [68] B. L. Huang, Z. Ni, A. Millward, A. J. H. McGaughey, C. Uher, M. Kaviani, O. Yaghi, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2007**, *50*, 405–411.
- [69] S. Gadipelli, Z. Guo, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6333–6338.
- [70] S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370–5372.
- [71] P. Ghosh, Y. J. Colón, R. Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11329–11331.
- [72] B. Bueken, H. Reinsch, N. Reimer, I. Stassen, F. Vermoortele, R. Ameloot, N. Stock, C. E. A. Kirschchocka, D. De Vos, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10055–10058.
- [73] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- [74] C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12365–12377.
- [75] L. T. L. Nguyen, K. K. A. Le, H. X. Truong, N. T. S. Phan, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 521–528.
- [76] K. Leus, I. Muylaert, M. Vandichel, G. B. Marin, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5085–5087.
- [77] K. Leus, M. Vandichel, Y.-Y. Liu, I. Muylaert, J. Musschoot, S. Pyl, H. Vrielinck, F. Callens, G. B. Marin, C. Detavernier, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *J. Catal.* **2012**, *285*, 196–207.
- [78] O. Kozachuk, M. Meilikov, K. Yusenko, A. Schneemann, B. Jee, A. V. Kuttatheyil, M. Bertmer, C. Sternemann, A. Pöppel, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4546–4557.
- [79] M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele, B. Bueken, J. M. Dieterich, T. Reimer, U. Kolb, D. de Vos, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10373–10376; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10519–10522.
- [80] L. Shen, S.-W. Yang, S. Xiang, T. Liu, B. Zhao, M.-F. Ng, J. Göttlicher, J. Yi, S. Li, L. Wang, J. Ding, B. Chen, S.-H. Wei, Y. P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17286–17290.
- [81] M. Ishizaki, M. Ishizaki, S. Akiba, A. Ohtani, Y. Hoshi, K. Ono, M. Matsuba, T. Togashi, K. Kananizuka, M. Sakamoto, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, M. Kurihara, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16049–16055.
- [82] M. Moret, S. Rizzato, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5035–5042.
- [83] C. L. Whittington, L. Wojtas, R. W. Larsen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 160–166.
- [84] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Woll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106.
- [85] M. Kind, C. Woll, *Prog. Surf. Sci.* **2009**, *84*, 230–278.
- [86] D. N. Bunck, W. R. Dichtel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 818–827.
- [87] X. Q. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, J. A. Reimer, *Science* **2013**, *341*, 882–885.
- [88] H. X. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846–850.
- [89] S. Henke, A. Schneemann, A. Wuetscher, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464–9474.
- [90] A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15506–15513.
- [91] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837.
- [92] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531–4538.
- [93] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6665.
- [94] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [95] *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [96] Siehe Lit. [7].
- [97] J. Čejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis Reactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [98] L. I. Meza, M. W. Anderson, J. R. Agger, C. S. Cundy, C. B. Chong, R. J. Plaisted, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15192–15201.
- [99] O. Ourdjini, R. Pawlak, M. Abel, S. Clair, L. Chen, N. Bergeon, M. Sassi, V. Oison, J.-M. Debierre, R. Coratger, L. Porte, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 125421.
- [100] D. N. Bunck, W. R. Dichtel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1885–1889; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1921–1925.
- [101] T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588–598.
- [102] Z. Q. Liang, M. O. Reese, B. A. Gregg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2042–2050.

- [103] M. B. Roeffaers, R. Ameloot, A.-J. Bons, W. Mortier, G. De Cremer, R. de Kloe, J. Hofkens, D. E. De Vos, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13516–13517.
- [104] J. C. Lavalley, *Catal. Today* **1996**, *27*, 377–401.
- [105] M. C. Kunga, H. H. Kung, *Catal. Rev.* **1985**, *27*, 425–460.
- [106] T. Barzetti, E. Sellì, D. Moscotti, L. Formi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1401–1407.
- [107] A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218–3227.
- [108] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353–7363.
- [109] H. Noei, S. Amirjalayer, M. Müller, X. Zhang, R. Schmid, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 755–759.
- [110] Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Woll, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 113108.
- [111] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632–6640.
- [112] S. Jakobsen, D. Gianolio, D. S. Wragg, M. H. Nilsen, H. Emrich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset, K. P. Lillerud, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 125429.
- [113] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232–9242.
- [114] Y. J. Cui, Y. F. Yue, G. D. Qian, B. L. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [115] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [116] J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, P. Novák, *J. Rare Earths* **2011**, *29*, 1130–1136.
- [117] J. Li, L. Porter, S. Yip, *J. Nucl. Mater.* **1998**, *255*, 139–152.
- [118] X. X. Zhang, S. S. Y. Chui, I. D. Williams, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6007–6009.
- [119] M. J. Cliffe, A. L. Goodwin, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 1321–1329.
- [120] V. Valtchev, E. Balanzat, V. Mavrodinova, I. Diaz, J. E. Fallah, J.-M. Goupil, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18950–18956.
- [121] M. Lackinger, W. M. Heckl, *J. Phys. D* **2011**, *44*, 464011.
- [122] M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14402–14409.
- [123] S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, R. Schmid, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3206–3210.
- [124] M. Kim, J. F. Cahill, H. H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082–18088.
- [125] M. Kim, J. F. Cahill, Y. X. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126–130.
- [126] O. Karagiaridi, W. Bury, J. E. Mondloch, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4530–4540; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4618–4628.
- [127] T. Li, M. T. Kozlowski, E. A. Doud, M. N. Blakely, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11688–11691.
- [128] C. K. Brozek, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12886–12891.
- [129] M. Lalonde, W. Bury, O. Karagiaridi, Z. Brown, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5453–5468.
- [130] R. Ameloot, M. Aubrey, B. M. Wiers, A. P. Gomora-Figueroa, S. N. Patel, N. P. Balsara, J. R. Long, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5533–5536.
- [131] C. H. Hendon, D. Tiana, A. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13120–13132.
- [132] A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Léonard, M. D. Allendorf, *Science* **2014**, *343*, 66–69.
- [133] D. Sheberla, L. Sun, M. A. Blood-Forsythe, S. Er, C. R. Wade, C. K. Brozek, A. Aspuru-Guzik, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8859–8862.

Eingegangen am 30. November 2014