

# „Heterogenität innerhalb von Ordnung“ in Metall-organischen Gerüsten

Hiroyasu Furukawa,\* Ulrich Müller\* und Omar M. Yaghi\*

**Stichwörter:**

Defekte · Heterogenität · Industrielle Chemie · Metallische Knotenpunkte · Metall-organische Gerüste

Dr. Friedbert Nees zum  
65. Geburtstag gewidmet



**M**etall-organische Gerüste (MOFs) sind eine Klasse ausgedehnter Netzwerke, die aus anorganischen Knoten und organischen Molekülen als Linker aufgebaut sind. Die meisten MOFs sind hochgeordnete Strukturen, die in der Regel aus einer geringen Anzahl unterschiedlicher Bausteine bestehen; es gibt nur sehr wenige heterogene MOFs, die aus einer Vielzahl verschiedener Bausteinen aufgebaut sind. Während Heterogenität und Multiplizität fundamentale Merkmale biologischer Systeme sind, kennt man kaum synthetische Materialien, die diese Eigenschaften aufweisen, ohne ihre Kristallinität einzubüßen. Die Frage ist daher: Wie lassen sich gezielt heterogene MOFs realisieren, ohne ihre geordnete, kristalline Struktur zu verlieren? Dieser Aufsatz beschreibt, wie durch Variation der Bausteine sowohl in der MOF-Primärstruktur als auch im Inneren der Poren Heterogenität eingeführt werden kann und welchen Einfluss sie auf die MOF-Eigenschaften hat. Im zweiten Teil des Aufsatzes wird ein Update über die Industrialisierung der MOF-Chemie gegeben.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3481
2. Heterogenität innerhalb von Ordnung	3482
3. MOFs in der Industrie: ein Update	3490
4. Zusammenfassung und Ausblick	3492

## 1. Einleitung

Der irische Bühnenautor George Bernard Shaw schrieb einst: „Some people see things as they are and say, why? I dream things that never were and say, why not?“ („Einige Menschen sehen Dinge, wie sie sind, und fragen sich: Warum? Ich träume von Dingen, die es nicht gibt, und frage mich: Warum nicht?“). Letzteres entspricht dem Geiste der Herangehensweise, mit der MOFs in den 1990er Jahren<sup>[1]</sup> zunächst auf akademischer Ebene in Form von robusten und permanent porösen Carboxylat-Gerüstverbindungen realisiert wurden, aber auch ihrer anschließenden Aufskalierung durch die BASF, die zur Entwicklung der industriellen MOF-Chemie eng mit der akademischen Welt kooperierte.<sup>[2]</sup> Diese erfolgreiche Zusammenarbeit besteht bis heute fort und wird weiter ausgeweitet und intensiviert. Die Möglichkeit, die Struktur, die Porosität und somit die Materialeigenschaften auf molekularer Ebene präzise steuern zu können, hat nicht nur zu großen Fortschritten in der Grundlagenforschung zum Aufbau chemischer Strukturen geführt. Diese präzise Kontrolle der Eigenschaften hat auch faszinierende Entwicklungen in Hinblick auf Anwendungen in der Gasspeicherung, in Trennungsvorgängen sowie in vielfältigen Anwendungsbereichen der Katalyse ermöglicht.<sup>[3,4]</sup>

In diesem Aufsatz soll ein Ausblick auf MOFs gegeben werden, der über die oben genannten Aspekte hinausgeht. Es soll aufgezeigt werden, wie die geordneten Grundgerüste von MOFs gezielt genutzt werden können, um die Komplexität dieser Strukturen und ihrer Porenumgebung zu erhöhen.<sup>[5]</sup> In diesem Zusammenhang definieren wir Heterogenität in MOFs als das Vorhandensein verschiedener Bausteine und/oder Modifikation der Bausteine durch unterschiedliche, kovalent gebundene Funktionalitäten. Diese Definition umfasst jegliche Abweichung von der perfekten Ordnung, wie Fehlstellen, nicht einheitliche Porengrößen (mikro, meso und makro) in einem anderweitig geordneten kristallinen System.

Allerdings wird der Begriff der Heterogenität hier ausschließlich zur Beschreibung der Herstellung von komplexen MOF-Strukturen durch rationales Design genutzt. Beispiele der Heterogenität in anorganischen Kristallen und anderen Systemen sind lange bekannt. Der Hauptunterschied zwischen bekannten anorganischen Systemen wie Mischkristallen auf der einen und MOFs auf der anderen Seite besteht jedoch darin, dass die Komponenten der Heterogenität in MOFs kovalent an die Primärstruktur gebunden sind und/oder ihre Position in der Struktur bekannt ist. Nur die räumliche Anordnung relativ zueinander ist nicht ohne weiteres erkennbar. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist, dass jede in eine MOF-Struktur integrierte Heterogenität metrisch klar durch die zugrunde liegende Grundstruktur definiert ist.

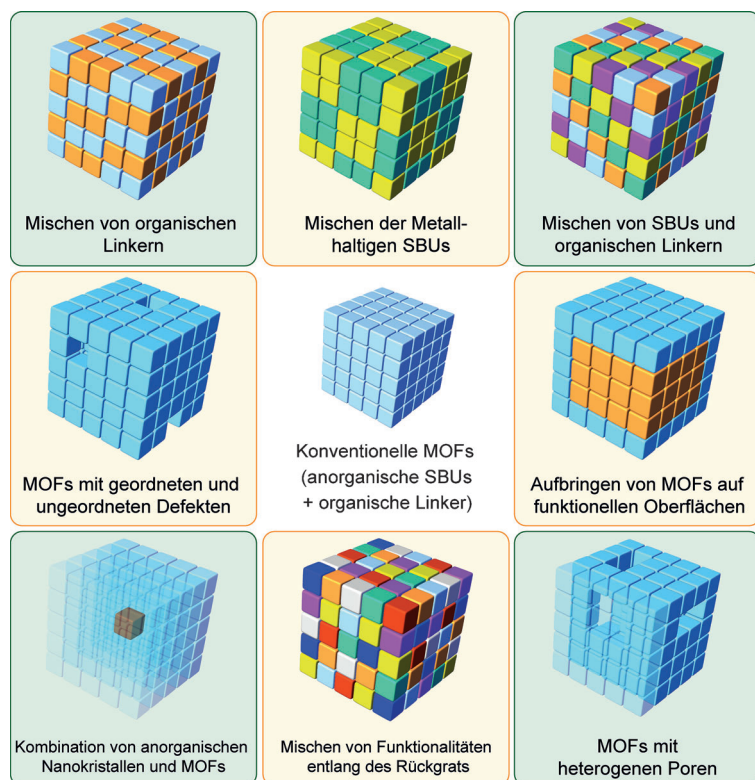
Es soll der Frage nachgegangen werden, ob es möglich ist, die Heterogenität in MOF-Strukturen<sup>[6]</sup> in einer geplanten Art und Weise zu erreichen, um hieraus resultierende, vorteilhafte Eigenschaften gezielt nutzen zu können. Hierfür ist es von großer Bedeutung, dass bei der Einführung der Heterogenität die Fernordnung (Kristallinität) beibehalten wird. Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass das Einführen

[\*] Dr. H. Furukawa, Prof. Dr. O. M. Yaghi  
Department of Chemistry, University of California-Berkeley, Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, and Kavli Energy NanoSciences Institute at Berkeley  
Berkeley, California 94720 (USA)  
(O.M.Y.)  
E-Mail: furukawa@berkeley.edu  
yaghi@berkeley.edu  
Dr. H. Furukawa, Prof. Dr. O. M. Yaghi  
King Abdulaziz City of Science and Technology  
P.O. Box 6086, Riad 11442 (Saudi Arabien)  
Dr. U. Müller  
BASF SE, Chemicals Research and Engineering  
Ludwigshafen 67056 (Deutschland)  
E-Mail: ulrich.mueller@BASF.com

von Heterogenität in Kristallen natürlich die Frage aufwirft, wie die räumliche Verteilung der heterogenen Elemente in den Kristallen aussieht. Unterschiedlichste Ansätze zur Lösung dieses Problems wurden in Betracht gezogen, und einige davon wurden bereits zur Bestimmung der räumlichen Verteilung von heterogenen Elementen in MOF-Kristallen genutzt.<sup>[7,8]</sup> Die grundsätzliche Idee von „Heterogenität innerhalb von Ordnung“ kann auf unterschiedlichste Arten und Weisen erreicht werden. Wie in der Folge gezeigt, ist man hierbei nicht ausschließlich auf die Modifizierung der Metallorganischen Primärstruktur der MOFs beschränkt. Auch der Innenraum der Strukturen kann gezielt hierfür genutzt werden. Hier werden Beispiele der Heterogenität in Ordnung beschrieben (Abbildung 1), basierend auf:

- Mischen verschiedener organischer Linker innerhalb des MOF-Grundgerüsts,
- Mischen metallhaltiger anorganischer Knoten (Secondary Building Units, SBUs),
- Vermischung von sowohl SBUs als auch organischen Linkern innerhalb desselben MOF-Grundgerüsts,
- Vermischung von funktionellen Gruppen entlang des Rückgrats,
- MOFs mit zufälligen, geordneten Defekten,
- Auftragen von MOFs auf funktionalen Oberflächen,
- Kombination anorganischer Nanokristalle und MOFs,
- MOFs mit heterogenen Porensystemen.

Es wird gezeigt, wie in den genannten Fällen Heterogenität in MOFs eingeführt werden kann, ohne dass diese dabei die ihnen zugrunde liegende Ordnung verlieren, und wie in diesen Fällen einzigartige Möglichkeiten und anderweitig nicht erreichbare Eigenschaften erzielt werden. Schließlich wird anlässlich des 150. Geburtstages der BASF ein Einblick in die Industrialisierung von MOFs gegeben, um Ziele und Möglichkeiten im Bezug auf zukünftige Entwicklungen von neuen MOF-Materialien aufzuzeigen. Grundlegende Erkenntnisse über das rationale Design von Heterogenität in Ordnung innerhalb von MOFs und verwandten Materialien eröffnen eine Bandbreite von Möglichkeiten, um sich neue, spezielle, auf eben dieser Heterogenität basierende Eigenschaften zunutze zu machen.



**Abbildung 1.** Verschiedene Strategien zum Einführen von „Heterogenität innerhalb von Ordnung“ in MOF-Strukturen.

## 2. Heterogenität innerhalb von Ordnung

### 2.1. Vermischung mehrerer organischer Linker innerhalb der MOF-Grundstruktur

Eine einfache Art, Heterogenität in MOF-Strukturen einzuführen, ist die Nutzung von mehr als zwei verschiedenen Typen von organischen Linkern. Erste Berichte zeigen, wie verbrückende Moleküle, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), zur Verknüpfung von zweidimensionalen (2D-)MOF-Schichten genutzt werden, um dreidimensionale (3D-)MOF-Strukturen herzustellen. Eines der ersten Beispiele aus dem Jahr



Hiroyasu Furukawa wurde 1971 in Chiba (Japan) geboren. Nach seiner Promotion an der Tokyo University bei Prof. Tadashi Watanabe im Jahr 2000 und einem anschließenden Postdoktorat an der Aichi Waseda University und dem National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST; Japan) wechselte er 2003 als Postdoktorand an die University of Michigan zu Prof. Omar Yaghi. Derzeit ist er Projektwissenschaftler an der University of California, Berkeley. Sein Interessensfeld ist die Nutzung neuer, poröser Materialien für energiebezogene Anwendungen.



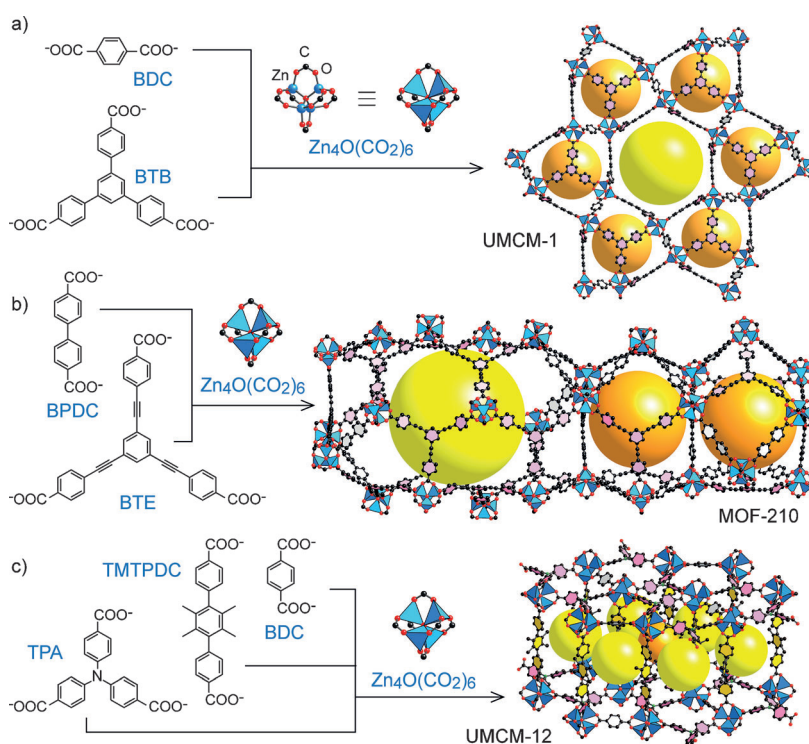
Ulrich Müller studierte Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, wo er bei Prof. Klaus K. Unger promovierte. 1989 trat er in die BASF SE ein, wo er derzeit Senior Vice President und seit 2011 Executive Expert für Zeolith-Katalyse ist. Er arbeitet unter anderem auf den Gebieten von CFC-freien Polyurethanschäumen, Katalysatoren für Pflanzenschutzwirkstoffe, chemischen Zwischenprodukten und Katalysatoren zur Emissionskontrolle von Fahrzeugen. Er trieb die MOF-Forschung in der BASF frühzeitig voran und startete das gemeinsame BASF-CNSI-Labor mit Prof. Yaghi an der UCLA.



2001 war  $[\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2(\text{DABCO})]$  (BPDC = Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), zur Hochdruckspeicherung von  $\text{CH}_4$ ,<sup>[9]</sup> Durch eine Strategie auf Grundlage der Mischung der Linker und der verbrückenden Moleküle konnte mithilfe verschiedener Verbrückungsmoleküle eine Serie von 3D-MOF-Strukturen hergestellt werden.<sup>[10]</sup> Aufgrund der verwendeten linearen ditopischen Linker wurde hierbei eine primitiv-kubische (primitive cubic; **pcu**) Topologie erhalten.<sup>[11]</sup>

Durch die Kombination von ditopischen und tritopischen Linkern sind jedoch auch komplexere Topologien zugänglich. Der erste Bericht einer solchen Struktur stammt aus dem Jahr 2008: UMCM-1  $[(\text{Zn}_4\text{O})_3(\text{BDC})_4(\text{BTB})_4]$  (BDC = 1,4-Benzoldicarbonsäure, BTB = 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoesäure; Abbildung 2a).<sup>[12a]</sup> Die einzigartige Topologie (**muo**) dieses MOF verhindert die Selbstinterpenetration dieser Struktur (da es sich um eine heteroduale handelt),<sup>[11b]</sup> was eine sehr offene Struktur zur Folge hat. Dieser Befund steht im starken Kontrast zum **pcu**-Netz, das selbst-dual (self-dual) ist.<sup>[10a,d-f]</sup> Durch die Änderung der Länge der ditopischen und tritopischen Linker war es möglich, selbst porösere Gerüstverbindungen, wie UMCM-2  $[(\text{Zn}_4\text{O})_3(\text{T2DC})_3(\text{BTB})_4]$  (T2DC = Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dicarbonsäure) und MOF-210  $[(\text{Zn}_4\text{O})_3(\text{BPDC})_3(\text{BTE})_4]$  (BTE = 4,4',4''-(Benzol-1,3,5-triyltris(ethin-2,1-diyl))tribenzoesäure) herzustellen (Abbildung 2b).<sup>[12b,13]</sup> Es wurde auch über MOFs berichtet, die aus drei verschiedenen Carboxylat-Linkern bestehen.<sup>[14]</sup> Zum Beispiel enthält UMCM-12  $[(\text{Zn}_4\text{O})_2(\text{TPA})_2(\text{BDC})(\text{TMTDC})_2]$  (TPA = 4,4',4''-Nitrilotribenzoesäure, TMTDC = 2',3',5',6'-Tetramethylterphenyl-4,4'-dicarbonsäure) einen tritopischen und zwei ditopische Linker verschiedener Länge (Abbildung 2c).<sup>[14b]</sup> Diese Materialien haben die größten Oberflächen und Porenvolumina, die bisher berichtet wurden, was die Nützlichkeit der Synthese von MOFs auf Basis dieser Mixed-Linker-Strategie belegt.

Innerhalb eines Mixed-Linker-Systems, das aus zwei unterschiedlichen Typen von Linkern mit identischer Form be-

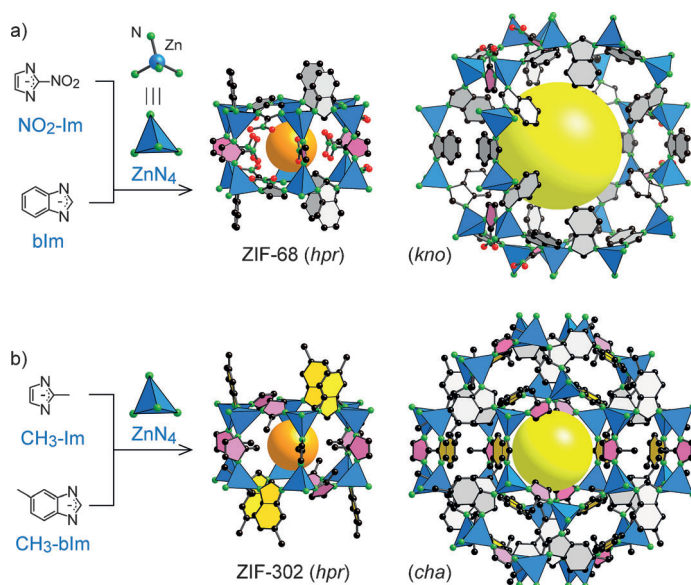


**Abbildung 2.** UMCM-1 (a), MOF-210 (b), und UMCM-12 (c) bestehen aus zwei oder drei verschiedenen Linkern, die mit einem  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Baustein verbunden sind. Farbschema: Zn blaue Polyeder, O rot, C schwarz; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die großen gelben und orangefarbenen Kugeln repräsentieren die größten Räume, die die Hohlräume einnehmen könnten.

steht, ist es wahrscheinlich, dass diese sich zufällig innerhalb der Gerüstverbindung anordnen.<sup>[15]</sup> Allerdings ist dies nicht immer der Fall, vor allem dann nicht, wenn Linker eine bestimmte Position innerhalb der kristallinen Struktur bevorzugen. **GME**-artige zeolithische Imidazolatgerüste (zeolitic imidazolate frameworks; ZIFs)  $[\text{Zn}(\text{NO}_2\text{-Im})(\text{X-bIm})]$  (Im = imidazolat, bIm = Benzimidazolat, X = H für ZIF-68, Cl für ZIF-69), über die erstmals 2008 berichtet wurde, können dafür als Beispiel herangezogen werden (Abbildung 3a).<sup>[15a]</sup> In der **GME**-ZIF-Struktur ist die Position des Nitroimidazolat-Linkers innerhalb des *hpr*-Käfigs immer identisch. Dies gilt auch, wenn zusätzlich andere funktionalisierte Imidazolat-Linker eingebaut werden. Diese Beobachtung ermöglicht es, den eindimensionalen Kanal des **GME**-ZIF mit gewünschten Funktionalitäten zu versehen, ohne die Topologie der Struktur zu verändern und ohne eine zufällige Verteilung der Linker innerhalb des Gerüsts zu erhalten. Diese Strategie ist wertvoll, da sie auch auf andere Topologien übertragbar ist, in denen funktionalisierte Imidazolat-Linker (bIm, Cl-bIm, Me-bIm, Br-bIm,  $\text{NO}_2$ -bIm und CN-Im) in die ZIF-Poren eingeführt werden sollen.<sup>[16]</sup> Gasadsorptionsmessungen der **GME**-ZIFs zeigen, dass die  $\text{CO}_2$ -Selektivität durch Änderung der eingebauten Funktionalitäten beeinflusst wird; durch Linker mit polaren Funktionalitäten ( $\text{NO}_2$ -bIm für ZIF-78 und CN-Im für ZIF-82) wird eine höhere  $\text{CO}_2$ -Selektivität gegenüber  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  erzielt als bei unpolare funktionalisierten Linkern ( $\text{CH}_3$ -bIm für ZIF-79).



Omar M. Yaghi erhielt seinen Ph.D. von der University of Illinois-Urbana (1990) bei Prof. Walter G. Klemperer. Als Postdoktorand arbeitete er mit Prof. Richard Holm an der Harvard University. Derzeit ist er der James and Neeltje Tretter Professor of Chemistry an der University of California, Berkeley, und Faculty Scientist am Lawrence Berkeley National Laboratory. Er zeigte, dass organische und anorganische Moleküle kovalent miteinander zu ausgedehnten, porösen Strukturen verknüpft werden können. Dies führte zu einer Reihe neuer Stoffklassen wie MOFs, ZIFs und COFs.



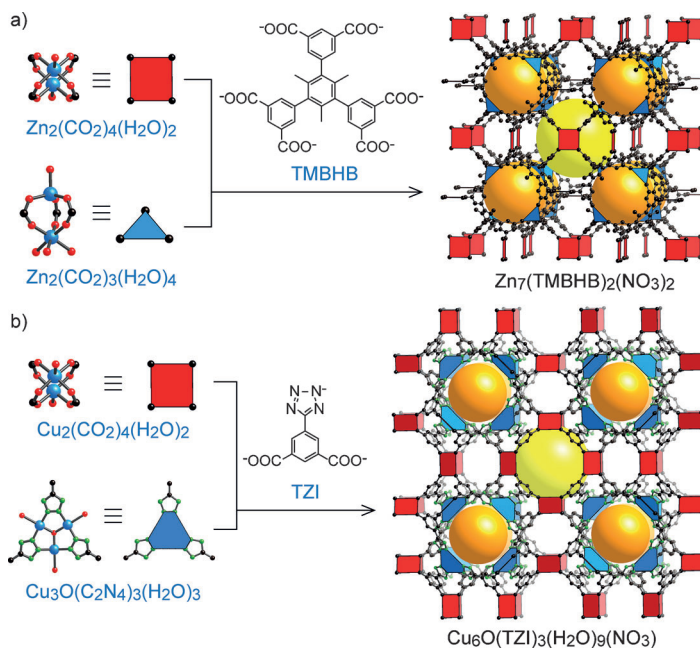
**Abbildung 3.** Bildung von ZIF-68 (a) und ZIF-302 (b) durch Reaktion von zwei Imidazol-Linkern mit  $Zn^{II}$ . Imidazol in Rosa und Benzimidazol in Grau befinden sich stets in spezifischen Positionen, während die gelb eingefärbten Benzimidazolringe durch andere Linker wie Me-Im ersetzt werden können. Farbschema: Zn blaue Polyeder, N grün, O rot, C schwarz; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**CHA-artige ZIFs** [ $Zn(CH_3\text{-Im})_x(X\text{-bIm})_{(2-x)}$ ] ( $X = \text{Br, Cl}$  und  $\text{CH}_3$  für ZIF-300, 301 bzw. 302), die auch aus *hpr*-Käfigen aufgebaut sind, weisen einen ähnlichen Trend auf;  $\text{CH}_3\text{-Im}$ -Linker wurden immer an derselben Stelle des *hpr*-Käfigs gefunden (Abbildung 3b).<sup>[17]</sup> Diese Entdeckung lässt darauf schließen, dass die Bildung des *hpr*-Käfigs die gesamte Struktur von ZIF-Materialien beeinflusst. Aufgrund der unpolaren funktionellen Gruppen (z. B.  $\text{Br, Cl}$  und  $\text{CH}_3$ ) sind die Poren dieser **CHA**-ZIFs äußerst hydrophob, was die entsprechende Wasseradsorptions-Isotherme belegt. Solche hydrophoben Poren ermöglichen es ZIFs, selektiv  $\text{CO}_2$  aus einem Gasgemisch, das sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{N}_2$  bei 80-prozentiger Luftfeuchtigkeit enthält, zu binden.

## 2.2. Mischen von mehreren unterschiedlichen anorganischen SBUs

MOFs, die verschiedene anorganische SBUs enthalten, können durch die Verwendung von zwei Arten von Metallionen während der Synthese hergestellt werden.<sup>[18]</sup> Zum Beispiel weisen die durch die Reaktion von Lanthanoidmetallen ( $\text{Ln} = \text{Pr, Gd, und Er}$ ) mit Mn-Salzen und Pyridin-2,6-dicarbonsäure ( $\text{H}_2\text{DIPIC}$ ) entstandenen MOFs enneatopische und tritopische SBUs auf.<sup>[19]</sup> Ebenso kann mit In- und Zr-Metallen die Metall-Imidazol-Verbindung ZIF-5 [ $\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{Im})_{12}$ ] mit gemischter Koordination erhalten werden. Es wird angenommen, dass in dieser  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{In}^{3+}$  tetraedische bzw. oktaedrische Geometrien annehmen.<sup>[20]</sup>

Über das erste Beispiel für ein MOF, das aus einem einzelnen Metallsalz hergestellt wird und trotzdem verschiedene SBUs enthält, wurde bereits 2005 berichtet, USF-4 [ $\text{Zn}_6(\text{BTC})_4(\text{Isochinolin})_4(\text{MeOH})_2$ ] (BTC = Benzol-1,3,5-tricarbonsäure).<sup>[21]</sup> In dieser Struktur werden tritopische BTC-Linker mit zweikernigen quadratisch-planaren und tetraedrischen anorganischen SBUs verbunden. Zwei Arten von anorganischen SBUs können außerdem unter Verwendung eines tritopischen Linkers (Biphenyl-3,4',5'-tricarbonsäure, BPTC) kombiniert werden: UMCM-150 [ $\text{Cu}_3(\text{BPTC})_2$ ] besteht aus Cu-Schaukelrad (paddle wheel) sowie dreikernigen trigonal-prismatischen Cu-SBUs.<sup>[22]</sup> Die Verbindung hat eine große Langmuir-Oberfläche ( $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und eine Überschussaufnahme Kapazität von  $\text{H}_2$  von 5.4 Gew.-% (bei 77 K und 45 bar). Erst vor kurzem wurde ein hexatopischer Linker mit vier dreifach koordinierten Verzweigungspunkten [Trimethyl-substituierte 3,3',3'',5,5',5''-Benzol-1,3,5-triylhexabenzoesäure (TMBHB)] verwendet, was zur Bildung eines **tfe-b**-Netzes mit sowohl zweikernigen trigonal-planaren als auch quadratisch-planaren SBUs [ $\text{Zn}_7(\text{TMBHB})_2(\text{NO}_3)_2$ ] führte (Abbildung 4a).<sup>[23]</sup> Ein weiterer Ansatz zur Gestaltung von MOFs mit zwei verschiedenen Arten von anorganischen SBUs basiert auf dem Einsatz von organischen Linkern mit zwei unter-



**Abbildung 4.** Zwei Arten von anorganischen SBUs wurden genutzt, um 3D-MOF-Strukturen zu erhalten: [ $\text{Zn}_7(\text{TMBHB})_2(\text{NO}_3)_2$ ] (a) und [ $\text{Cu}_6\text{O}(\text{TZI})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_3$ ] (b). Quadratisch-planare und rechteckige SBUs sind rot bzw. blau eingefärbt.

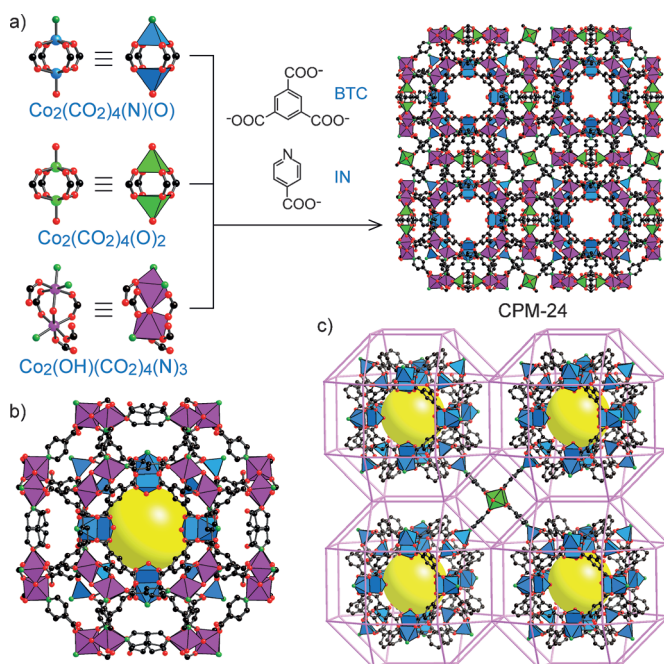
schiedlichen terminalen funktionellen Gruppen, wie 5-Tetrazolyliisophthalsäure ( $\text{H}_3\text{TZI}$ ).<sup>[24]</sup> In diesem Fall bilden die Carboxylatenden des TZI-Linkers das Metall-organische Polyeder-1 (MOP-1, [ $\text{Cu}_{24}(\text{mBDC})_{24}$ ]; *mBDC* = Isophthalat)<sup>[25]</sup> wie Cu-Schaukelrad-Käfige, die durch endständige Tetrazolbausteine [ $\text{Cu}_3\text{O}_4(-\text{CN}_4)_3$ ] verknüpft sind (Abbil-



dung 4b). Die so entstehende Struktur kann als ein (3,24)-verbundenes **rht**-Netz,  $[\text{Cu}_6\text{O}(\text{TZI})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)]$  klassifiziert werden.

### 2.3. Vermischung mehrerer anorganischer SBUs und eines organischen Linkers innerhalb desselben MOF

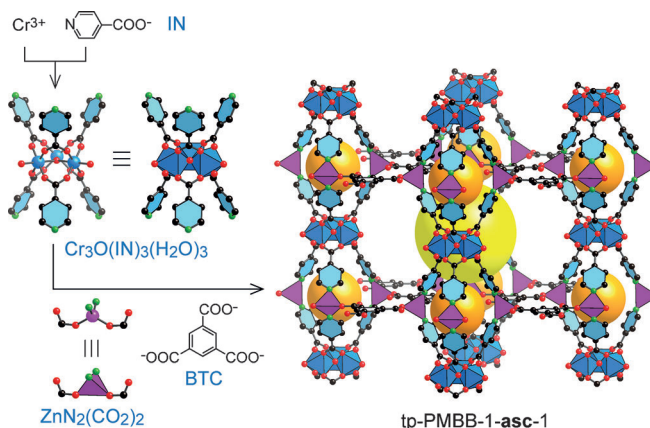
Durch die Hinzugabe von mehr als zwei Arten von organischen und/oder anorganischen SBUs während einer Eintopfreaktion konnten noch komplexere Gerüstverbindungen erhalten werden. 2011 wurde ein MOF, bestehend aus einer Käfig-im-Käfig-Struktur, CPM-24  $\{[\text{Co}_9(\text{OH})_2(\text{Acetat})-(\text{BTC})_4(\text{IN})_8(\text{H}_2\text{O})_2] [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5 (\text{IN} = \text{Isonicotinsäure})\}$  beschrieben (Abbildung 5).<sup>[26]</sup> Jeder größere, aus zweikerni-



**Abbildung 5.** Die Schaufelrad-Cobalt- (blau und grün) und Hydroxy-verknüpfte zweikernige Cobalt-SBUs (violett) sind mit BTC- und IN-Linkern verbunden und bilden so CPM-24 (a). Kleine MOP-Käfige (blau) befinden sich in größeren rhombikuboktaedrischen Käfigen (violett; b), und 4 MOP-Käfige sind durch Schaufelradbestandteile, hier in Grün dargestellt, verbunden (c). Große  $\text{Co}_{48}(\text{IN})_{48}$ -Käfige sind durch pinkfarbene Umrandung dargestellt.

gen Co-Fragmenten bestehende Rhombikuboktaederkäfig  $[\text{Co}_{48}(\text{IN})_{48}]$  enthält einen kleineren kuboktaedrischen Käfig aus Schaufelrad-Co-SBUs und BTC-Linkern  $[\text{Co}_{24}(\text{BTC})_{24}]$  (Abbildung 5b). Weiterhin ist IN so an der äußeren Oberfläche des Schaufelrad-Co angeordnet, dass vier dieser INs eine weitere Schaufelrad-Co-Einheit bilden (Abbildung 5c). CPM-24 zeigte eine hohe  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität ( $68.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 1 atm und 273 K), aber eine vernachlässigbare  $\text{N}_2$ -Aufnahmekapazität unter den gleichen Bedingungen. Aus diesem Grund wird eine hohe  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Selektivität der Adsorption erwartet (berechnete  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Selektivität = 106:1 bei 0.16 atm).

Um wünschenswerte Strukturen mit mehreren organischen Linkern und Metallionen zu erhalten, kann eine zweistufige Synthese angewendet werden (Abbildung 6).<sup>[27]</sup> In

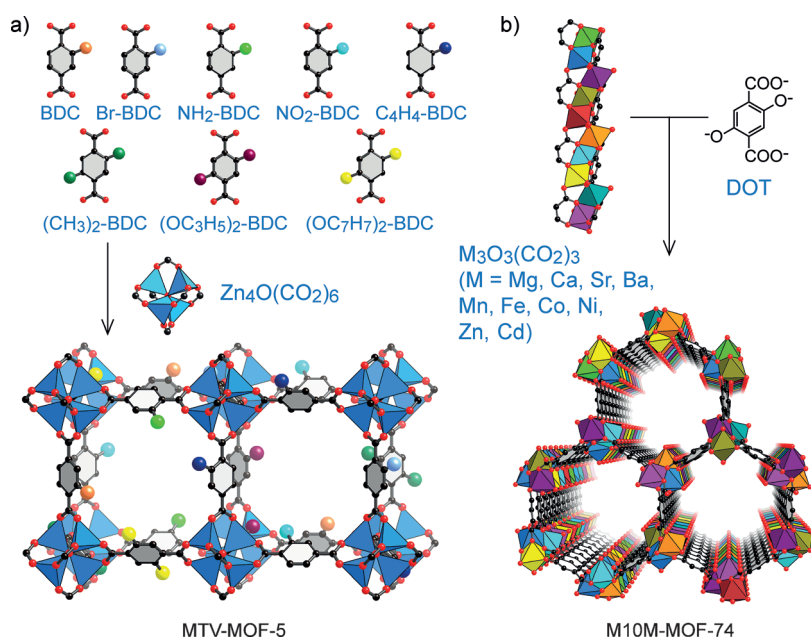


**Abbildung 6.** Schematische Darstellung der zweistufigen MOF-Bildung. Sechs Endpyridine dreikerniger  $\text{Cr}_3\text{O}$ -Prismen koordinieren an Zn-Ionen unter Bildung trigonaler Bipyramiden, die anschließend mit BTC-Linkern überbrückt werden.

diesem Beispiel wurden im ersten Schritt die trigonal-prismatischen Cr-SBUs  $\{[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H-IN})_4(\text{IN})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3\}$  hergestellt. Durch die terminalen Pyridineinheiten dieser Cr-SBUs können diese Bausteine leicht mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und tritopischen organischen Linkern verbunden werden  $\{[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{IN})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]]\}$  (tp-PMBB-1-asc-1, tp = trigonal-prismatisch, PMBB = Primary Molecular Building Block). Expandierte Derivate dieser dreikernigen MOFs (z. B. mit triangular-planaren, tetraedrischen und trigonal-prismatischen SBUs) konnten mithilfe von größeren tritopischen Linkern ebenfalls erhalten werden.<sup>[27]</sup> Permanente Mikroporosität von tp-PMBB-1-asc-1 wurde durch Messen der  $\text{N}_2$ -Isotherme der aktivierten Form des Materials nachgewiesen (BET-Oberfläche =  $1671 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Außerdem zeigte dieses Material eine höhere  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität ( $136 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 1 atm und 273 K) als CPM-24.<sup>[26]</sup>

### 2.4. Mischen mehrerer funktioneller Gruppen entlang des MOF-Rückgrats

Eine weitere Strategie für das Design von Heterogenität in MOFs ist das Einführen von zwei oder mehr funktionellen Gruppen in das Gerüst. Die Herausforderung besteht hierbei darin, dass zwei oder mehr Linker der gleichen Art mit jeweils unterschiedlicher Funktionalität vermischt werden müssen und dabei eine einzige, beide Linker enthaltende MOF-Phase, aber keine Mischphasen entstehen müssen. 2010 wurde eine Serie multivariater MOFs (MTV-MOFs) beschrieben, bei der verschiedene organische Funktionalitäten in die Struktur von MOF-5  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ <sup>[28]</sup> eingebaut wurden.<sup>[7]</sup> Eine dieser MTV-MOF-5-Strukturen enthält acht verschiedene funktionalisierte BDC-Linker ( $\text{X-BDC}$ ,  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$  und  $(\text{OC}_7\text{H}_7)_2$ ). Trotz alledem bleiben in diesem Material die MOF-5-Grundstruk-



**Abbildung 7.** MTV-MOFs mit verschiedenen organischen Linkern (a) und Metallionen (b). In beiden Strukturen bleibt die MOF-Struktur der Stammverbindung erhalten, während die Funktionalität bzw. die Metallionen variiert werden.

struktur, die Kristallinität und die Mikroporosität erhalten (Abbildung 7a). Die (zunächst unbekannt) Anordnung der organischen Linker in der Struktur konnte mithilfe von Festkörper-NMR-Spektroskopie und Moleküldynamiksimulationen in Abhängigkeit von den verwendeten funktionellen Gruppen geklärt werden. So tendieren  $\text{NH}_2$ - und  $(\text{CH}_3)_2$ -funktionalisierte Linker dazu, kleine Cluster innerhalb des MTV-MOF zu bilden, während  $\text{NO}_2$ -,  $(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ - und  $(\text{OC}_7\text{H}_7)_2$ -funktionalisierte Linker gut über die gesamte Struktur vermischt sind, ohne dass die Struktur, Mikroporosität und Kristallinität verloren gehen.<sup>[8]</sup> Das zuletzt erwähnte Material wies eine um 400 % erhöhte  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität gegenüber der Stammstruktur auf. Diese Beobachtung konnte durch Simulationen bestätigt werden.<sup>[7]</sup> Eine anschauliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass diese MTV-Materialien eine Menge an Adsorptionsstellen und trotzdem ausreichend große Poren haben. Solche nichtlinearen Eigenschaften wurden auch in Bezug auf die spezifischen Oberflächen von MOF-Strukturen beobachtet. Die Oberfläche der MTV-Struktur war dabei größer als die der einfach funktionalisierten Strukturen.<sup>[29]</sup>

Im Unterschied zum Fall der MTV-MOFs, die eine Vielzahl verschiedener organischer Linker enthalten, gibt es die Idee für MOFs, die mehr als nur ein Metallion enthalten, schon wesentlich länger. 1992 wurden  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4[\text{M}(\text{Oxalat})_3]$ -Strukturen ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) mithilfe einer Eintopfreaktion hergestellt.<sup>[30]</sup> Diese Materialien haben ferromagnetische Eigenschaften; allerdings wurde ihre Porosität nicht untersucht, was an den sperrigen  $\text{NBu}_4$ -Gegenionen liegen könnte, die sich in den Poren befinden. Kürzlich wurde gezeigt, dass in der Eintopfreaktion entweder 8 oder 21 % der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ersetzt werden konnten.<sup>[31]</sup> Zwar konnte bei der detaillierten Analyse diese

Prozesses nachgewiesen werden, dass die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in die Struktur eingebaut wurden, die genaue Stelle, wo sich diese befinden, konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Noch aktueller ist der Bericht über eine Eintopfreaktion, bei der MOF-74 [ $\text{Zn}_2(\text{DOT})$ ] (DOT = Dioxidoterephthalat)<sup>[32]</sup> mit bis zu zehn zweiwertigen Metallionen in der Struktur erhalten werden konnte (Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd; Abbildung 7b).<sup>[33]</sup> Anhand der Untersuchung der kristallinen Pulver mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Verteilung der Metalle in der Struktur nicht einheitlich ist.

MOFs mit gemischten Metallen konnten auch durch postpräparative Modifizierung von MOFs erhalten werden. So konnten z. B. 98 % der  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen des Cd-MOF [ $\text{Cd}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_3[(\text{Cd}_4\text{O})_5(\text{HETT})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{HETT} = 5,5',10,10',15,15'$ -Hexaethyltruxen-2,7,12-tricarbonsäure) durch  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen ersetzt werden, indem das MOF in eine  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung getaucht wurde.<sup>[34]</sup> Die Kristallstrukturanalyse dieser Materialien offenbarte, dass sich die M-O-Abstände ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Pb}$ ) von

einander unterscheiden. Daraus lässt sich schließen, dass beim Metallaustausch die Kristallinität erhalten bleibt.  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Ionen in MOF-5 konnten auch durch andere Metallionen [(Cl)Ti<sup>III</sup>, V<sup>II</sup>, (Cl)V<sup>III</sup>, Cr<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup> oder Fe<sup>II</sup>] ausgetauscht werden, die nicht während der Synthese in die Struktur eingebaut werden können.<sup>[35]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass, wenn die Metallionen in niedriger Oxidationsstufe in die Struktur eingeführt werden, die anschließende Oxidation das Gerüst nicht beschädigt (Übergang von Cr<sup>II</sup>-MOF-5 zu  $(\text{BF}_4)\text{Cr}$ -MOF-5 durch  $\text{NOBF}_4$  in Acetonitril).

## 2.5. MOFs mit ungeordneten und geordneten Defekten

Die Einführung von Defekten in geordnete Strukturen ist eine weitere Möglichkeit, ungewöhnliche heterogene Strukturen und Eigenschaften zu erhalten, auch wenn die Verteilung der Defektstellen schwer zu entschlüsseln ist.<sup>[36]</sup> Eine der einfachsten Methoden hierfür ist das postpräparative Umsetzen mit Säure.<sup>[37]</sup> Brønsted-Säure-Stellen konnten in MIL-100(Fe) [ $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{BTC})_2$ ] eingebracht werden, ohne die Struktur oder die Porosität zu beschädigen. Hierfür wurde das Material einfach in wässrige Lösungen von  $\text{CF}_3\text{COOH}$  oder  $\text{HClO}_4$  getaucht. Auch wenn die genaue lokale Struktur nicht bekannt ist, so ist es doch zumindest sehr wahrscheinlich, dass zusätzliche freie Metallkoordinationsstellen gebildet werden.<sup>[37,38]</sup>

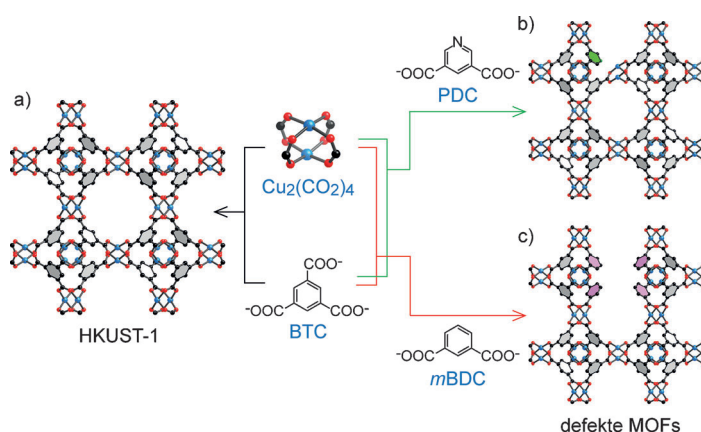
Eine weitere Methode zum Einbringen von Defekten in eine Struktur ist der Einsatz von Modulatoren wie Ameisensäure oder Essigsäure.<sup>[39,40]</sup> Wenn Modulatoren während der MOF-Synthese zugefügt werden, können sie auch Teil der Struktur werden (fehlende organische Linker) und dies auch nach Aktivierung der Probe bleiben. Nach Hinzufügen von

Trifluoressigsäure (TFA) bei der Synthese von UiO-66  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$  wurde festgestellt, dass ein Teil der organischen Linker durch TFA ersetzt worden war.<sup>[39]</sup> Die daraus resultierende Struktur zeigte erhöhte katalytische Aktivität bei der Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegol. Die Defekte konnten mithilfe von Röntgenbeugung belegt werden.<sup>[40]</sup>

Die dritte Strategie zum Einführen dieser Art von Heterogenität ist das schnelle Ausfällen von MOFs.<sup>[41]</sup> Da die konventionelle Solvothermal-synthese von MOFs erst nach zwölf Stunden bis hin zu einigen Tagen Einkristalle liefert, wird angenommen, dass das schnelle Ausfällen von MOFs zwangsläufig zu Fehlstellen führen muss ( $< 1 \text{ min}$ ).<sup>[42]</sup> Um herauszufinden, ob Brønsted-OH-Gruppen (Zn-OH-Spezies) eingeführt werden können, wurde MOF-5 in einer Raumtemperatursynthese in Gegenwart wie auch Abwesenheit von 2-Methyltoluolsäure (Modulator) hergestellt.<sup>[41]</sup> Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) belegte zwar die Gegenwart von OH-Gruppen, allerdings ließ sich wegen der schlechten Kristallinität und kleinen Oberfläche nicht sicher sagen, ob die Zn-OH-Einheiten einen Teil der Struktur bilden.

Die vielleicht gängigste Strategie zur Einführung von Defektstellen ist die gemeinsame Kristallisation des Metallsalzes und des organischen Linkers mit einem Fragment dieses Linkers.<sup>[36,43,44]</sup> Eines der ersten Beispiele hierfür war PCN-125  $[\text{Cu}_2(\text{TPTC})]$  (TPTC = 1,1':4',1''-Terphenyl-3,3'',5,5''-tetracarbonsäure), das aus Cu-Schaufelradeinheiten aufgebaut ist, die durch tetratopische TPTC-Linker verbunden sind.<sup>[43]</sup> Da *m*BDC ein Fragment des TPTC-Linkers ist, wurden substituierte *R-m*BDC-Linker ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{CH}_2\text{NH}_2, \text{SO}_3\text{Na}, \text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ) während der Synthese von PCN-125 zugefügt. Die hierbei erhaltenen MOFs zeigten identische Pulver-Röntgenbeugungsspektren wie das ursprüngliche PCN-125. Durch NMR-spektroskopische Analysen der zersetzten MOF-Materialien konnte das Vorhandensein der *R-m*BDC-Linker in der Struktur belegt werden. Dieser Ansatz steht in starkem Kontrast zu anderen Ansätzen mit gemischten Linkern, wie UMCM-1 oder MOF-210, die zu MOFs mit komplexen Topologien führen.<sup>[12,13]</sup> Es sollte angemerkt werden, dass die Porendurchmesser einiger dieser MOFs stark zunehmen, wenn Fragmente von Linkern eingebaut werden. Mit dieser Strategie lassen sich die Poren sowohl vergrößern als auch verkleinern. Einige der erhaltenen MOFs zeigten eine höhere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme als das ursprüngliche PCN-125.

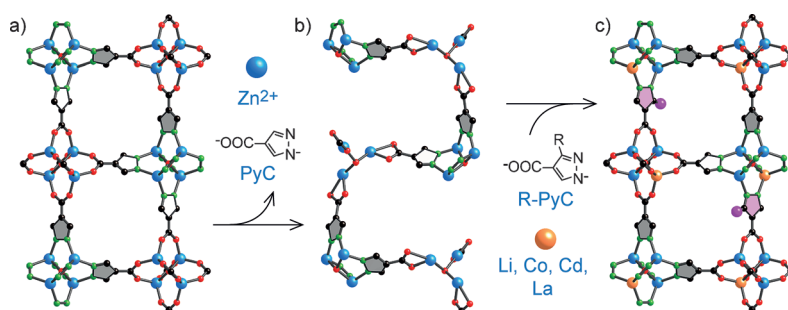
Eine ähnliche Strategie wurde auch auf HKUST-1  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ <sup>[45]</sup> angewendet (Abbildung 8a),<sup>[36,44]</sup> wo die tritopischen BTC-Linker teilweise durch ditopische *m*BDC-Linker [ $\text{NO}_2$ -*m*BDC, *CN-m*BDC, *OH-m*BDC, 3,5-Pyridindicarbonsäure (PDC)] ersetzt wurden. Um die Verteilung der Defekte zu untersuchen, wurden MOFs (DEMOFs:  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_{(2-x)}(\text{ditopischer Linker})_x]$ ) mit verschiedenen Anteilen von tritopischem BTC- und ditopischem *m*BDC-Linker hergestellt (Abbildung 8b).<sup>[36]</sup> Die FT-IR-spektroskopische Analyse von HKUST-



**Abbildung 8.** In einem defektfreien MOF aus Cu-Schaufelrad-SBUs und BTC-Linkern (a) können Defekte durch Einführen von ditopischen Linkern hergestellt werden (b und c). Grüne und rosafarbene Benzolringe veranschaulichen die PDC- bzw. *m*BDC-Linker.

1 lässt darauf schließen, dass freie Metallkoordinationsstellen durch Zugabe von *m*BDC-Linkern entstehen und die Anzahl der Defekte in der Reihenfolge  $\text{NO}_2 < \text{CN} < \text{OH}$ -funktionalisiertes *m*BDC  $<$  PDC abnimmt. Darüber hinaus war es möglich, mithilfe dieser Strategie Mesoporen einzuführen. Da angenommen wird, dass die Defekte die lokale Struktur der Cu-Schaufelradeinheiten beeinflussen, kann erwartet werden, dass physikalische Eigenschaften dieser MOFs, wie die Bandlücke oder der Magnetismus, fein eingestellt werden können. Es sollte erwähnt werden, dass das Entfernen von Cu-Schaufelradeinheiten aus HKUST-1 ebenfalls Defekte in der Struktur hervorrufen kann (Abbildung 8c).<sup>[44]</sup> In diesem Fall weisen die defekten MOFs eine größere Oberfläche als die ursprünglichen MOFs auf.

Ein kürzlich erschienener Bericht zeigt, dass es möglich ist, geordnete Fehlstellen in MOFs herzustellen. Dazu wurden ein Viertel der Zn-Ionen und die Hälfte der Pyrazolcarboxylat(PyC)-Linker aus dem kubischen MOF ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{PyC})_3]$ ; Abbildung 9a) entfernt, um geordnete Fehlstellen (z. B. homogenes MOF in einer *srs*-Topologie;  $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{OH})(\text{PyC})_{1.5}\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{3.5}(\text{PyC})_{0.5}]$  □ = Fehlstelle) in einer Einkristall-zu-Einkristall-Transformation zu bilden (Abbildung 9b).<sup>[46]</sup> Nach dem Entfernen der Metallionen und der Linker entstanden rechteckige Kanäle mit der idealen Größe,



**Abbildung 9.** Nach Entfernen des PyC-Linkers und Metallions (blau) zeigt die Einkristallstruktur von  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{PyC})_3]$  (a) Fehlstellen (b). Diese Fehlstellen können wieder mit PyC (pinkfarbener Pyrazolatriang) und Metallionen (orange) aufgefüllt werden (c).



um Farbstoffmoleküle (Acridinrot) aufzunehmen. Dies ist ein bemerkenswerter Fall, da diese Farbstoffe nicht in ein intaktes MOF eingebracht werden können. Um die Ladungsneutralität der Struktur beizubehalten, wurden verschiedene Metalle (z. B. Li, Co, Cd und La) verwendet, und durch die Wahl der Linker (Methyl- und Amino-funktionalisiertes PyC) konnte die kubische Struktur aufrechterhalten werden (Abbildung 9c). Diese Art des gezielten Metall- oder Linkeraustauschs war vorher nicht in konventionellen postpräparativen Reaktionen<sup>[34,35,47,48]</sup> oder MOF-Eintopfreaktionen beobachtet worden.<sup>[31,33]</sup>

In den meisten Fällen, in denen MOFs interpenetrierte Gerüste bilden, ist die Konnektivität jedes Gerüsts identisch. Durch die Steuerung dieser Interpenetration können MOFs mit neuen Eigenschaften erhalten werden. 2012 wurde ein teilweise interpenetriertes MOF (NOTT-202,  $\{(Me_2NH_2)_{1.75}[In(BTPC)]_{1.75}\}$ ,  $H_4BTPC = \text{Biphenyl-3,3',5,5'-tetra(phenyl-4-carbonsäure)}$ ) synthetisiert.<sup>[49]</sup> Das erste Netz (Netz A) hat eine zweikernige Diamantstruktur und besteht aus  $In^{III}$ -Ionen und BTPC-Linkern. Das zweite Netz (Netz B) ist aus zwei fehlgeordneten Diamantnetzen aufgebaut, die jeweils nur einen Besetzungsfaktor von 0.375 aufweisen. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der Struktur um ein partiell interpenetriertes Netzwerk handelt (Netz A/Netz B = 1:0.75). Interessanterweise macht die  $CO_2$ -Isotherme von NOTT-202 bei 195 K einen charakteristischen Schritt mit einer nicht vernachlässigbaren Hysterese, während dieses Phänomen bei höheren Temperaturen (> 212 K) nicht beobachtet werden kann. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass die Poren wegen der Strukturdefekte aufgrund der partiellen Interpenetration schrittweise gefüllt werden.

Ein letztes Beispiel für Komplexität in interpenetrierten MOFs wurde zufälligerweise in MOF-123  $[Zn_7O_2(NBD)_5 \cdot (DMF)_2]$  (NBD = 2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure) und der entsprechenden interpenetrierten Form MOF-246  $[Zn_7O_2(NBD)_5]$  beobachtet. Hierbei wurde eine reversible Interpenetration durch Entfernen oder Zufügen von Liganden ausgelöst.<sup>[50]</sup> Die Struktur des Intermediats beim Interpenetrationsvorgang ist fast identisch zur nicht interpenetrierten Struktur. Trotzdem ist das Gasadsorptionsverhalten ( $N_2$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ ) der beiden Strukturen unterschiedlich, was auf lokale Unterschiede in den Strukturen zurückgeführt wird.

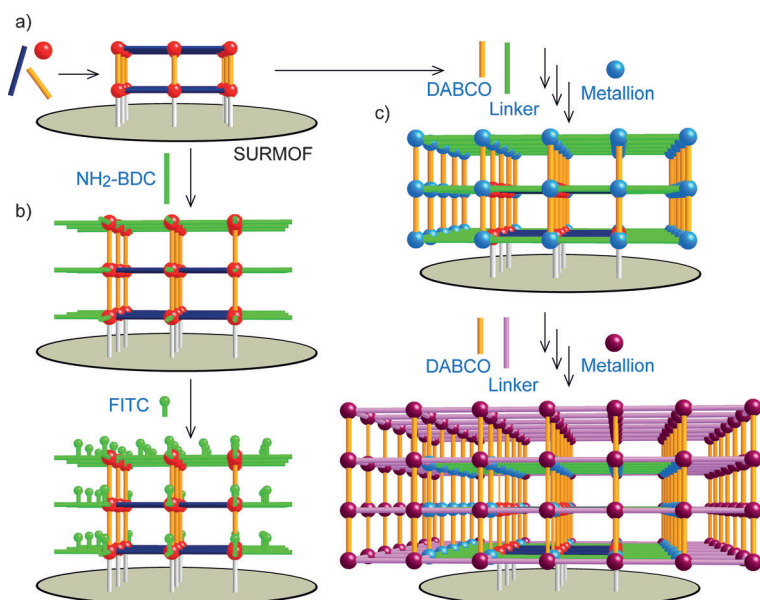
## 2.6. Mischen von MOFs auf Oberflächen

Wie bereits erwähnt, können MTV-MOFs gebildet werden, wenn mehr als zwei Metallsalze oder organische Linker verwendet werden. Ebenso können auf MOF-Oberflächen durch sequenzielles MOF-Wachstum weitere MOF-Schichten gebildet werden. Dies funktioniert vor allem dann, wenn die MOF-Strukturen einander sehr ähnlich sind. Supramolekulare Kern-Schale-Strukturen wurden schon im Jahr 2000 publiziert,<sup>[51]</sup> es dauerte allerdings bis 2009, bis auch Kern-Schale-MOFs vorgestellt wurden.<sup>[48,52]</sup> Um MOF-Kern-Schale-Kristalle herzustellen, wurden MOF-5-Keimkristalle (IRMOF-3  $[Zn_4O(NH_2-BDC)_3]$ )<sup>[3b]</sup> durch einen konventionellen solvothermalen Prozess hergestellt und anschließend

zur Reaktionsmischung für IRMOF-3 (MOF-5) hinzugegeben, was zur Bildung von Kern-Schale-MOFs führte. Durch Zugeben der ersten Reaktionsmischung zu hergestellten Kern-Schale-MOFs kann eine dritte Lage hergestellt werden, was über Mikroskopaufnahmen belegt werden kann. Ein anderer Weg, um Heterogenität in der MOF-Struktur zu erhalten, ist das Bilden zweier getrennter MOF-Lagen durch Einsatz von zwei unterschiedlichen Metallen. Dieser Ansatz wurde anhand der Herstellung von Einkristallen des Typs  $[Zn_2(NDC)_2(DABCO)/Cu_2(NDC)_2(DABCO)]$  (NDC = 1,4-Naphthalindicarboxylat) demonstriert, die sowohl Zn- als auch Cu-Domänen enthalten.<sup>[52]</sup> Aufgrund der sehr geringen Differenz der Elementarzellenlänge konnte mithilfe von Synchrotron-Beugungsanalyse gezeigt werden, dass in der Struktur das Cu-MOF um  $11.7^\circ$  gegen das Zn-MOF verdreht ist. Eine solche Phasengrenze könnte interessante Anwendungen auf dem Gebiet der molekularen Filtration oder der Katalyse haben.

Ein einfacherer Weg, MOF-Lagen herzustellen, basiert auf der Fabrikation von dünnen MOF-Filmen.<sup>[53]</sup> Ein frühes Beispiel einer MOF-Dünnschichtsynthese (ohne Heterogenität) stammt aus dem Jahr 2005.<sup>[54]</sup> In dieser Arbeit wurde ein dünner Film von MOF-5-Nanokristallen auf Carboxylat-terminierten selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) abgeschieden. Dies ist insofern bemerkenswert, da sich keine SAMs auf reinem Gold oder auf  $CF_3$ -terminierten SAMs bilden. Diese Herangehensweise ist vor allem zur für die Strukturierung interessant,<sup>[55]</sup> allerdings zeigen Rasterkraftmikroskopbilder, dass keine glatte Oberfläche resultiert. Zur Lösung dieses Problems wurde ein schrittweiser Ansatz für homogenes Wachstum der MOFs durchgeführt. Kupferacetat und BTC-Linker werden eingesetzt, um die Dicke des MOF-Films zu steuern, der als SURMOF (surface mounted MOF) bezeichnet wurde (Abbildung 10a).<sup>[56]</sup> Das schrittweise Wachstum wurde durch Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) untersucht, die eine Auflösung im Submonolagenbereich ermöglicht.

Eine neue postpräparative Modifikationsstrategie ermöglicht es, Funktionalitäten auf der externen Oberfläche von SURMOFs anzubringen.<sup>[57]</sup> In der entsprechenden Arbeit wurde ein SURMOF der Zusammensetzung  $[Cu_2(NDC)_2(DABCO)]$  hergestellt, und anschließend wurde die Oberfläche durch Zugabe von  $NH_2$ -BDC modifiziert (Abbildung 10b). Fluoresceinisothiocyanat (FITC) wurde nachfolgend durch eine postpräparative Kondensationsreaktion an  $NH_2$ -Gruppen des SURMOF gebunden. Das oberflächenmodifizierte SURMOF kann sowohl in [100]- als auch in [001]-Richtung wachsen, sodass die ganze Oberfläche des SURMOF mit  $NH_2$ -BDC und FITC überzogen wird. Des Weiteren ist offensichtlich, dass FITC wegen der Koordinationsgeometrie der Cu-Schaukelradereinheit nur in [100]-Richtung angebracht sein sollte. Diese Strategie konnte auf Hybrid-SURMOFs erweitert werden, was das Abscheiden von komplexen MOF-Filmen in einer kontrollierten Art und Weise ermöglicht (Abbildung 10c).<sup>[57]</sup>



**Abbildung 10.** SURMOF-Fabrikation. a) SURMOFs werden auf einer SAM (graues Ellipsoid) durch Reaktion von Metallionen (rote Kreise) mit organischen Linkern (blaue und orangefarbene Zylinder) hergestellt. b) Die SURMOF-Oberfläche kann mit anderen organischen Linkern (grüne Zylinder) überzogen werden, um dann per postpräparativer Modifikation modifiziert zu werden. c) Mehrkomponenten-SURMOFs können durch Reaktion von verschiedenen organischen Linkern und/oder Metallionen hergestellt werden.

### 2.7. Mischen von anorganischen Materialien und MOFs auf Nanometerebene

Anorganische Nanopartikel, die mit MOFs überzogen sind, wurden ebenfalls beschrieben. Zu Beginn wurden die MOFs hierbei in den Poren mit einem „Buddelschiff“-Ansatz hergestellt.<sup>[45,58]</sup> Es stellte sich jedoch als schwierig heraus, die Größe der Nanopartikel zu steuern und zugleich die Menge an Partikeln zu erhöhen. Daher wurden vermehrt bereits synthetisierte Nanopartikel während der MOF-Synthese beigefügt.<sup>[58]</sup> 2011 wurden Goldnanostäbchen in mikrokristallines  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPDC})_3$  eingeführt.<sup>[59]</sup> Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen lassen darauf schließen, dass die Nanostäbchen gleichmäßig in der Struktur verteilt sind. Auch die Erhöhung des Raman-Signals bestätigt den Einbau der Nanostäbchen in das MOF-Gerüst.

2012 wurden in Nanopartikel eingeschlossene ZIF-8-Nanokristalle  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-Im})_2]$ <sup>[20]</sup> beschrieben.<sup>[60]</sup> Durch das zeitliche Abstimmen der mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) modifizierten Pt-Nanopartikel (z. B. zu Beginn der Kristallbildung oder aber zeitversetzt; Abbildung 11) konnte die räumliche Verteilung genau gesteuert werden. Diese Strategie ließ sich auch auf andere PVP-modifizierte Nanopartikel, wie CdTe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, Ag-Würfel, sphärisches Polystyrol,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ -Stäbchen und zwei Arten von Nanopartikeln mit unterschiedlichen Durchmessern, erweitern. In einem vergleichbaren Ansatz wurden Pt-Nanopartikel in Einkristallen von Zr-MOFs mit verschiedenen Porendurchmessern eingeschlossen (MOF-801,  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{Fumarat})_6]$ ; UiO-66; UiO-67,  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BPDC})_6]$ ).<sup>[61,62]</sup> Durch Hydrierung von Methylcyclopentan konnte gezeigt werden, dass Zr-MOFs

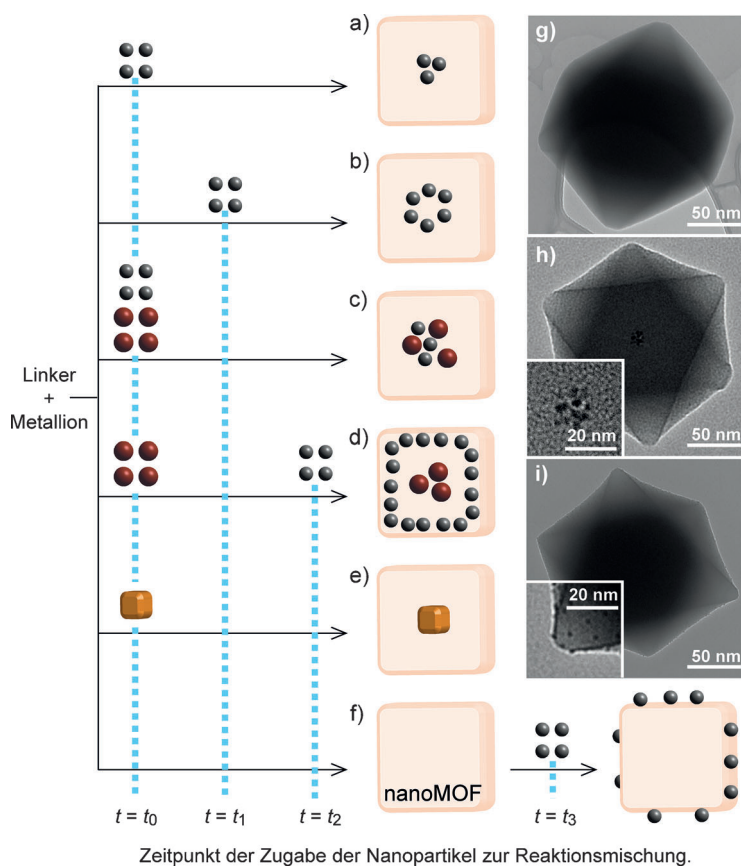
mit eingebauten Pt-Nanopartikeln (Abbildung 11 a,h) dazu in der Lage sind, C-C- und C-H-Bindungen bei ca. 100 °C niedrigeren Temperaturen zu aktivieren (unter Bildung von Benzol und Cyclohexan) als konventionelle Pt-Katalysatoren. Dies steht in Kontrast zu Pt-Nanopartikeln auf der Oberfläche von nano-Zr-MOFs (Abbildung 11 f,i), die keine cyclischen  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffe bilden.

Einige Gruppen haben über den Einbau von nanopartikelären Einkristallen in nano-MOFs mithilfe von unterschiedlichen Ansätzen berichtet (Abbildung 11 e).<sup>[63,64]</sup> Das erste Beispiel war die Verwendung eines bereits synthetisierten Nanokristalls.<sup>[63]</sup> Bei dieser Methode wurde die ZIF-8-Reaktionslösung mit Metallnanokristallen versetzt. Die Keimbildung von ZIF-8 findet an der Oberfläche der Nanopartikel statt, wodurch diese in einen Einkristall des ZIF eingeschlossen werden. Interessanterweise zeigen die (100)-Ebenen der Metallnanopartikel immer in Richtung der (110)-Ebenen von ZIF-8. Es ist wahrscheinlich, dass Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) an der Ausrichtung zwischen Nanopartikel und ZIF-8 beteiligt ist.

In einem zweiten Ansatz wurde eine Eintopfsynthese von in MOF-5 eingeschlossenen Gold-Nanokristallen realisiert.<sup>[64]</sup> Hierbei startet man ausgehend von einer Reaktionsmischung, die  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{BDC}$  enthält. Das Goldsalz wird während der Reaktion zu Gold reduziert, auf dem die Keimbildung zu MOF-5 ( $\text{Au@MOF-5}$ ) mit unterschiedlich dicken MOF-Schichten  $[(3.2 \pm 0.5)$ ,  $(25.1 \pm 4.1)$  und  $(69.0 \pm 12.4)$  nm] stattfindet. Auch wenn die MOF-5-Schicht kein Einkristall ist, so ist diese Methode dennoch überaus nützlich, um ähnliche Kern-Schale-MOFs mit anderen Edelmetallen herzustellen, z. B.  $\text{Au@IRMOF-3}$  und  $\text{Ag@MOF-5}$ .  $\text{Au@MOF-5}$  [Schalendicke  $(3.2 \pm 0.5)$  nm] zeigte ein intensives Signal bei der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS), nachdem es einem Gemisch von  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (5:1) ausgesetzt worden war. Die anderen Materialien [ $\text{Au@MOF-5}$  [Schalendicke  $(25.1 \pm 4.1)$  und  $(69.0 \pm 12.4)$  nm], reine Au-Nanopartikel und reine MOF-5-Nanopartikel] ergaben kein SERS-Signal. Da kein SERS-Signal beobachtet wurde, wenn  $\text{Au@MOF-5}$   $[(3.2 \pm 0.5)$  nm]  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$  ausgesetzt wurde, kann man annehmen, dass adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Moleküle innerhalb der dünnen MOF-5-Schicht zum SERS-Effekt beitragen.

### 2.8. MOFs mit heterogenen Poren

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen MOFs enthalten Nanopartikel im Inneren der nano-MOF-Struktur, allerdings gibt es zwischen diesen Nanopartikeln und den MOF-Nanopartikeln keinerlei Freiräume. Um zusätzlichen freien Raum zu schaffen, wurde die 2012 vorgestellte Dotterschalen(yolk-shell)-Nanopartikel-Synthese entwickelt.<sup>[65]</sup> In dieser Arbeit wurde ein Pd-Nanopartikel mit einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht überzogen und anschließend als Templat für die Herstellung einer polykristallinen ZIF-8-Schicht mit einer Dicke von ca. 100 nm



**Abbildung 11.** a–f) Durch Einstellen des Zeitpunkts der Zugabe ( $t_0 < t_1 < t_2 < t_3$ ) beim Mischen der Nanopartikel mit der Reaktionsmischung nanoskaliger MOFs kann die räumliche Anordnung der Nanopartikel in nano-MOFs gesteuert werden. g–i) TEM-Bilder von nano-UiO-66, von Pt-haltigem UiO-66 und von UiO-66 mit Nanopartikeln auf der Oberfläche.

genutzt. Interessanterweise wurde die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht während der Bildung von Hohlräumen innerhalb der ZIF-8-Hülle größtenteils weggeätzt. Ohne eine reine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht konnte kein polykristallines ZIF-8 gebildet werden. Um noch größere Hohlräume zu erhalten (bis zu  $5\ \mu\text{m}$ ), wurde eine so genannte Sprühtrocknungs(spray-drying)-Strategie angewendet.<sup>[66]</sup> Ein Tropfen (z.B. Templat) der Lösung, die sowohl das Metallsalz als auch den organischen Linker enthält, wird zerstäubt und anschließend getrocknet. Die Kristallisation der Nanokristalle findet bei erhöhter Temperatur auf der Oberfläche des Tropfens statt und verläuft leichter als mit konventionellen, sovothermalen Methoden. Während sich die entstehenden, hohlen HKUST-1-Strukturen als stabil gegenüber mechanischem Rühren erweisen, wird die Überstruktur hierdurch in diskrete nano-MOFs zersetzt.

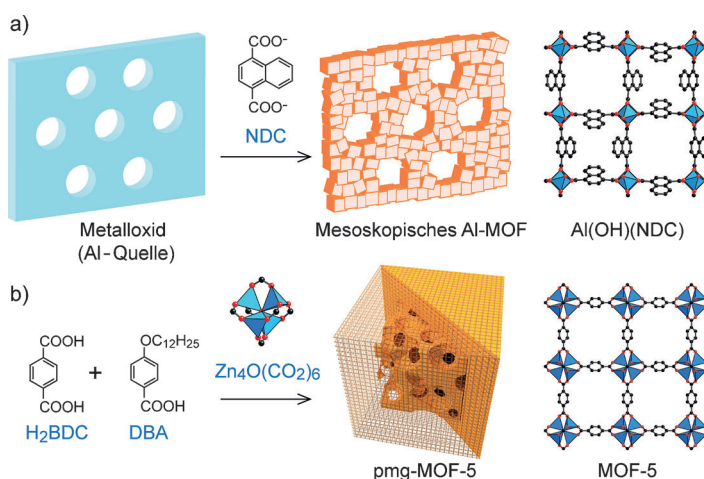
2012 wurden auch meso-/makroskopische MOF-Strukturen synthetisiert.<sup>[67]</sup> Eine Anordnung von  $1\ \mu\text{m}$  großen Polystyrolkugeln wurde als Vorlage zum Aufbau von 3D-makroporösen Metalloxidstrukturen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) genutzt. Diese fungierten zum einen als Vorlage für eine MOF-Bildungsreaktion und zum anderen als Metallquelle für eben jene MOFs (Abbildung 12 a).

Beim Hinzufügen der organischen Linker wurden so lange nanoskalige MOF-Kristalle aus  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC})]^{[68]}$  gebildet, bis die Metallquelle komplett aufgebraucht war. Die resultierenden MOF-Strukturen waren fast identisch mit den zu replizierenden Polystyrolkugeln. Auch durch Hinzufügen einer Metalloxidvorlage mit verschiedenen Porenstrukturen (z. B. mesoporöses Aluminiumoxid-Aerogel) konnte die MOF-Struktur gesteuert werden. Diese Strategie birgt großes Potential für die Optimierung der Gas-/Dampfdiffusion oder die Selektivität in Trennungprozessen.

Die Abmessungen der heterogenen Poren in jedem MOF-Partikel können sogar die Meso- und Makroskala erreichen. So wurde unter anderem eine einzigartige Methode zur Einführung mesoporöser Bereiche in MOF-5, ohne dessen Kristallinität oder Porosität zu verlieren, entwickelt (Abbildung 12 b).<sup>[6]</sup> In dieser Arbeit wurde eine festgelegte Menge an 4-(Dodecyloxy)benzoesäure (DBA) zu einer Reaktionsmischung von MOF-5 hinzugefügt, wobei granatapfelförmige Kristalle (pmg-MOF-5; mesoporöser Kern und mikroporöse Hülle) entstanden. Durch Erhöhen der Menge an DBA wurden MOF-5-Kristalle mit schwammartigen Meso- und Makroporen erhalten. Obgleich DBA nicht in den aktivierten MOF-Proben gefunden wurde, wird angenommen, dass die Alkylketten von DBA das lokale Kristallwachstum verhindern.

### 3. MOFs in der Industrie: ein Update

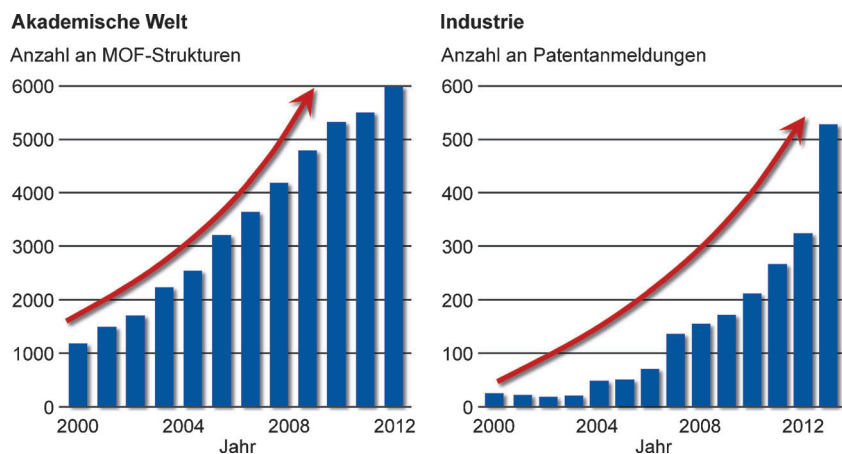
Treibende Kraft für die Industrialisierung von MOFs, einer neuen Klasse von Festkörpern mit



**Abbildung 12.** a) Ein mesoskopisches MOF wird durch eine Replikationstechnik erhalten. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templat (blaue Platte mit großen Poren) wird bei der MOF-Bildung verbraucht, was zur Bildung von MOF-Mikrokristallen führt. b) Die pmg-MOF-5-Struktur besteht aus zwei Teilen, dem meso- und makroporösen Kern sowie der mikroporösen MOF-5-Schale. Die ursprünglichen Strukturen dieser MOFs sieht man rechts im Bild.



zuvor unerreichter Porosität, ist ein Technologie-Push und eher kein Markt-Pull oder gesellschaftliche Nachfrage. Im letzten Jahrzehnt stieg die Anzahl der industriellen Patentanmeldungen im selben Umfang wie jene der an Hochschulen entwickelten MOF-Strukturen. Dies lässt darauf schließen, dass von diesen Materialien ein großes Potential für verschiedenste Anwendungen ausgeht (Abbildung 13).



**Abbildung 13.** Stetiger Anstieg von Patentanmeldungen seit 2000 parallel zu akademischen Publikationen.

Die industrielle Anwendung und wirtschaftliche Realisierung stehen im Zusammenhang mit der Aufskalierung und den damit verbundenen Produktionskosten. Die meist mehrstufige Synthese der Linker ist einer der Hauptfaktoren der hohen Herstellungskosten. Eine kostengünstige Linker-Synthese oder die Verwendung von Carbonsäuren auf Basis erneuerbarer Energien wird für eine nachhaltige Produktion von MOFs eine Rolle spielen.

Im Hochschulbereich werden MOF-Synthesen häufig unter solvothermalen Bedingungen bei hohen Temperaturen und teilweise mit potentiell explosiven und korrosiven Nitrat- oder Chloridsalzen durchgeführt.<sup>[69]</sup> Aufgrund der Sicherheits-, Gesundheits- und Umweltaspekte [safety, health and environmental (SHE) aspects], die in der Industrie befolgt werden müssen, werden sicherere MOF-Synthesewege wie elektrochemische Synthesen sowie Arbeiten unter Umgebungsdruck/-bedingungen oder mit wässrigen Lösungsmittelsystemen untersucht. Für die Aufskalierung von MOFs auf mehrere Tonnen in wässrigem Medium erhielt die BASF 2012 den Pierre Potier Preis. Der Preis zeichnet chemische Innovationen aus, die zu einer nachhaltigen Entwicklung beitragen. Wegen der genannten Punkte ist auch die Nutzung ungefährlicher Metalle vorzuziehen. Vor allem für mobile Anwendungen werden daher leichte Metalle (z. B. Al und Mg) den bisher verwendeten Metallen wie Zn oder Cu vorgezogen.

Eine wirtschaftliche Produktion umfasst nicht nur die Reaktion selbst und die Wahl der Reaktoren (Batch- oder kontinuierliche Produktion), sondern auch die sorgfältige Prozessgestaltung unter Berücksichtigung aller Abbauprodukte sowie der Lösungsmittlrückgewinnung, der Wasseraufbereitung usw.

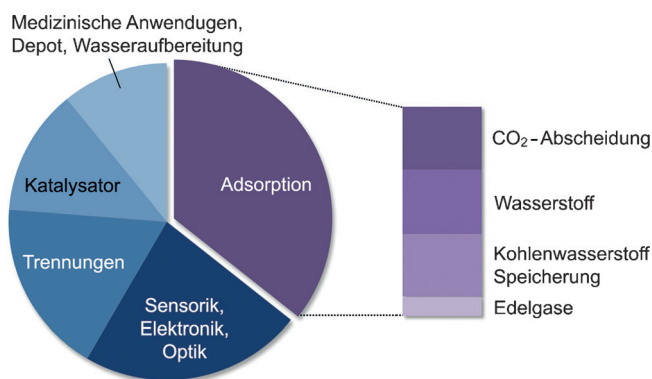
Zur einfachen Bewertung der MOF-Skalierbarkeit wird üblicherweise die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA; kg an MOF pro m<sup>3</sup> Reaktionsmischung pro Tag, d) herangezogen.<sup>[69,70]</sup> Eine optimale MOF-Synthese hat einen RZA-Wert von > 5300 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup><sup>[69]</sup> bis zu 20000 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, wohingegen akademische Ansätze im Bereich von 1–10 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> liegen. Dies ist bedingt durch unterschiedliche Ziele, wie perfekte Einkristalle zur Strukturaufklärung oder Spektroskopie in der akademischen Welt oder aber eine hohe Produktionsrate und dadurch optimierte Produktionskosten in der Industrie.

Für den Fall, dass auf eine durch das Volumen begrenzte Anwendung abgezielt wird, beispielsweise die mobile Speicherung von Erdgas in Kraftfahrzeugen, sind Verbesserungen der volumenspezifischen Dichte notwendig. Typischerweise benötigt man entlang der Produktionskette von einem MOF-Pulver bis hin zu einem industriell optimierten, geformten Körper eine Verdichtung um den Faktor 2–3. Generell gibt es zwei Arten, geformte Körper herzustellen:<sup>[71]</sup> das Trockenpressen in Form von Pellets oder Granulaten oder das Extrudieren von Strängen in einem wässrigen Prozess. Im Allgemeinen werden

Binde- und Schmiermittel in beiden Verfahren genutzt, um die für die spätere Anwendung benötigte optimale, mechanische Stabilität zu gewährleisten. Vor der Verformung von Pulvern zu Pellets oder Extrudaten können computerbasierte Methoden, wie numerische Strömungsmechanik (computational fluid dynamics, CFD), eingesetzt werden, um die optimale Partikelgröße, Partikelanordnung, Tortuosität sowie Wärme- und Massentransfer zu simulieren. Aufgrund ihrer hohen Porosität, klar definierten Struktur und des modularen Aufbaus bieten MOFs ein großes Potential für industrielle Anwendungen auf den Gebieten der Gastrennung, Gasspeicherung, Katalyse, Sensorik, Elektronik, Optik, medizinischen Anwendungen und Wasseraufbereitung. Die Adsorption ist bereits kurz vor dem Markteintritt (Abbildung 14).

Medizinische Anwendungen, Depot, Wasseraufbereitung

CO<sub>2</sub>-Abscheidung  
Wasserstoff  
Kohlenwasserstoff Speicherung  
Edelgase



**Abbildung 14.** Patente in verschiedenen Industriebereichen.

Die BASF konzentriert sich auf die Kommerzialisierung von MOF-Technologien für die Transportindustrie. Hierfür kooperiert sie mit mehreren Technologie- und Entwicklungsunternehmen sowie mit Herstellern (original equipment manufacturers, OEMs) in Europa, Asien und Nordamerika. Die gemeinsamen Pilotprojekte haben verbesserte Erdgas-speicherkapazitäten in Kraftfahrzeugen durch den Einsatz von MOF-Materialien zum Ziel.

Vorfahrzeuge [Transporter (FIAT, Volkswagen) und Lastkraftwagen (Kenworth)], deren Kraftstoffanlagen auf Erdgasbasis mit MOF-Materialien der BASF ausgestattet sind, wurden erstmals 2012 vorgestellt. Die umgerüstete BASF-Fahrzeugflotte zeigt, dass die Energiespeichertechnologie der BASF mit bereits mehreren zehntausend Testkilometern zukunftsfähig und tragfähig ist (Abbildung 15).



**Abbildung 15.** Zukunftsfähige Technologie zur Speicherung von Gasen für mobile Anwendungen (von links: Dr. F. Seitz, Dr. U. Müller, Dr. S. Maurer, Dr. L. Arnold, Prof. O. Yaghi, Dr. S. Marx).

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die verschiedenen hier erläuterten Formen der Heterogenität werden in eine sonst metrische und somit klar definierte MOF-Struktur eingebracht. Da die heterogenen Elemente in den meisten Fällen entweder kovalent mit der geordneten Struktur verbunden oder von ihr umschlossen sind, ist es möglich, diese Elemente gezielt in unterschiedlichen Mustern, Sequenzen oder Regionen anzuordnen, um spezielle Eigenschaften zu erzeugen. Die Tatsache, dass die Heterogenität metrisch definiert ist (der Abstand zwischen den heterogenen Elementen ist konstant und kann mithilfe der MOF-Primärstruktur bestimmt werden), wird mittelfristig zur genauen Charakterisierung und letztlich zur Korrelation der Heterogenität mit den aus ihr resultierenden Eigenschaften führen. Es sollte erwähnt werden, dass bei einer nicht quantitativen postpräparativen Modifikation<sup>[47]</sup> von MOFs ebenfalls „Heterogenität innerhalb von Ordnung“ entsteht, da nicht umgesetzte Linker-Funktionalitäten als integraler Bestandteil der Struktur erhalten bleiben, was eine chemisch heterogene Porenumgebung zur Folge hat. Mit dieser Beobachtung sowie den weiteren in diesem Aufsatz aufgezeigten Punkten gehen neue Herausforderungen an die Forschung in Bezug auf Heterogenität in MOFs einher, die neue Methoden und Charakterisierungsmöglichkeiten zur Untersuchung dieser Strukturen erfordern. In der industriellen

MOF-Chemie zeigen die vielversprechenden Resultate der BASF, dass MOFs mittelfristig den Markt für Methanspeicherung in der Automobilindustrie erschließen werden.

*Wir danken Dr. Lena Arnold und Dr. Alex U. Czaja (BASF SE) für die Diskussionen über MOFs in der Industrie sowie K. E. Cordova und Dr. K. M. Choi (Yaghi-Gruppe) für ihren wertvollen Input. Die MOF-Forschung in der Arbeitsgruppe von O.M.Y. wurde durch die BASF SE; das U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Energy Frontier Research Center grant DE-SC0001015; das U.S. Department of Defense, Defense Threat Reduction Agency grant HDTRA 1-12-1-0053 und die King Abdulaziz City of Science and Technology (Riad, Saudi-Arabien) finanziell unterstützt.*

Eingegangen am 19. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 13. Januar 2015

- [1] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; b) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571–8572; c) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 474–484.
- [2] a) U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Pütter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636; b) M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2008**, 86, 13–16.
- [3] a) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982–986; b) M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. T. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472; c) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y.-B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523–527; d) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040–2042; e) J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 705–710; f) P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 325–330; g) O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S.-B. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 944–948; h) E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, 335, 1606–1610; i) C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7211–7214; j) R. F. D’Vries, V. A. de La Peña-O’Shea, N. Snejko, M. Iglesias, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5782–5792; k) A. Foucault-Collet, K. A. Gogick, K. A. White, S. Villette, A. Pallier, G. Collet, C. Kieda, T. Li, S. J. Geib, N. L. Rosi, S. Petoud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, 110, 17199–17204; l) F. M. Hinterholzinger, B. Rühle, S. Wuttke, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2562-12562-7; m) V. Guillermin, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, V. D’Elia, Ł. Wojtas, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 673–680; n) B. Li, H.-M. Wen, H. Wang, H. Wu, M. Tyagi, T. Yildirim, W. Zhou, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6207–6210.
- [4] a) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705–714; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388–2430; c) H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson, J. Li, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 836–868; d) J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1001–1033; e) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, 341, 974; f) J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 32–51.

- [5] a) D. N. Bunck, W. R. Dichtel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 818–827; b) A. B. Cairns, A. L. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4881–4893.
- [6] K. M. Choi, H. J. Jeon, J. K. Kang, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11920–11923.
- [7] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846–850.
- [8] X. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, J. A. Reimer, *Science* **2013**, *341*, 882–885.
- [9] K. Seki, *Chem. Commun.* **2001**, 1496–1497.
- [10] a) B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912–4914; b) R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6522–6524; c) D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033–5036; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5143–5146; d) R. Wang, L. Han, F. Jiang, Y. Zhou, D. Yuan, M. Hong, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 129–135; e) S. Dalai, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, F. Lloret, N. R. Chaudhuri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 822–823; f) S. W. Lee, H. J. Kim, Y. K. Lee, K. Park, J.-H. Son, Y.-U. Kwon, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 151–158.
- [11] a) Die Topologie eines MOF wird üblicherweise mit einem Drei-Buchstaben-Kürzel beschrieben; M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782–1789; b) O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1035–1043.
- [12] a) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689–692; b) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
- [13] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- [14] a) L. Liu, K. Konstas, M. R. Hill, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17731–17734; b) A. Dutta, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3729–3734.
- [15] a) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943; b) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67; c) T. Wu, X. Bu, J. Zhang, P. Feng, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7377–7382.
- [16] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875–3877.
- [17] N. T. T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, H. T. Nguyen, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10645–10648; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10821–10824.
- [18] a) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283; b) M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343–1370.
- [19] B. Zhao, P. Cheng, Y. Dai, C. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, G.-L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 934–936; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 964–966.
- [20] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [21] Z. Wang, V. C. Kravtsov, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2877–2880; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2937–2940.
- [22] A. G. Wong-Foy, O. Lebel, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15740–15741.
- [23] X. Zhao, X. Wang, S. Wang, J. Dou, P. Cui, Z. Chen, D. Sun, X. Wang, D. Sun, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2736–2739.
- [24] F. Nouar, J. F. Eubank, T. Bousquet, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1833–1835.
- [25] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368–4369.
- [26] S.-T. Zheng, T. Wu, B. Irfanoglu, F. Zuo, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8034–8037; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8184–8187.
- [27] A. Schoedel, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, M. Mohamed, Z. Zhang, D. M. Proserpio, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2902–2905; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2974–2977.
- [28] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [29] N.-H. Park, K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2059–2063.
- [30] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974–6979.
- [31] J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, M. G. Orcajo, *Langmuir* **2010**, *26*, 5300–5303.
- [32] N. L. Rosi, J. Kim, B. Chen, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [33] L. J. Wang, H. Deng, H. Furukawa, F. Gándara, K. E. Cordova, D. Peri, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5881–5883.
- [34] S. Das, H. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3814–3815.
- [35] C. K. Brozek, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12886–12891.
- [36] Z. Fang, J. P. Dürholt, M. Kauer, W. Zhang, C. Lochenie, B. Jee, B. Albada, N. Metzler-Nolte, A. Pöpl, B. Weber, M. Muhler, Y. Wang, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9627–9636.
- [37] 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.
- [38] M. J. Inglesby, J. P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 1287–1289.
- [39] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van 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.
- [40] a) H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532; b) M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert, A. L. Goodwin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4176.
- [41] U. Ravon, M. Savonnet, S. Aguado, M. E. Domine, E. Janneau, D. Farrusseng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 319–329.
- [42] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105–114.
- [43] J. Park, Z. U. Wang, L.-B. Sun, Y.-P. Chen, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20110–20116.
- [44] G. Barin, V. Krungleviciute, O. Gutov, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6914–6919.
- [45] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [46] B. Tu, Q. Pang, D. Wu, Y. Song, L. Weng, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14465–14471.
- [47] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- [48] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Chem. Commun.* **2009**, 6162–6164.
- [49] S. 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.
- [50] S. B. Choi, H. Furukawa, H. J. Nam, D. Y. Jung, Y. H. Jhon, A. Walton, D. Book, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8791–8795; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8921–8925.



- [51] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11692–11702.
- [52] S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1766–1770; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1798–1802.
- [53] a) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106; b) A. Bétard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055–1083.
- [54] S. Hermes, F. Schroder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745.
- [55] G. Lu, O. K. Farha, W. Zhang, F. Huo, J. T. Hupp, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3970–3974.
- [56] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolán, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119.
- [57] a) B. Liu, M. Ma, D. Zacher, A. Bétard, K. Yussenko, N. Metzler-Nolte, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1734–1737; b) D. Zacher, K. Yussenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de Los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1448–1455; c) B. Liu, M. Tu, D. Zacher, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3790–3798.
- [58] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512.
- [59] K. Sugikawa, Y. Furukawa, K. Sada, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3132–3134.
- [60] G. Lu, S. Li, Z. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J. S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S. C. J. Loo, W. D. Wei, Y. Yang, J. T. Hupp, F. Huo, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 310–316.
- [61] a) J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851; b) G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70; c) 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.
- [62] K. Na, K. M. Choi, O. M. Yaghi, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5979–5983.
- [63] P. Hu, J. Zhuang, L.-Y. Chou, H. K. Lee, X. Y. Ling, Y.-C. Chuang, C.-K. Tsung, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10561–10564.
- [64] L. He, Y. Liu, J. Liu, Y. Xiong, J. Zheng, Y. Liu, Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3741–3745; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3829–3833.
- [65] C.-H. Kuo, Y. Tang, L.-Y. Chou, B. T. Sneed, C. N. Brodsky, Z. Zhao, C.-K. Tsung, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14345–14348.
- [66] A. Carné-Sánchez, I. Imaz, M. Cano-Sarabia, D. Maspoch, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 203–211.
- [67] J. Reboul, S. Furukawa, N. Horike, M. Tsotsalas, K. Hirai, H. Uehara, M. Kondo, N. Louvain, O. Sakata, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 717–723.
- [68] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664–13672.
- [69] B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 3–10.
- [70] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
- [71] M. Hesse, U. Mueller, O. M. Yaghi, US patent 7,524,444 B2, **2009**.