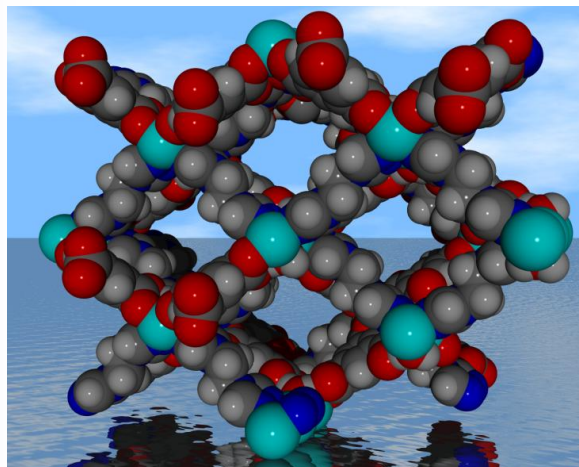




# Anorganische Chemie VI

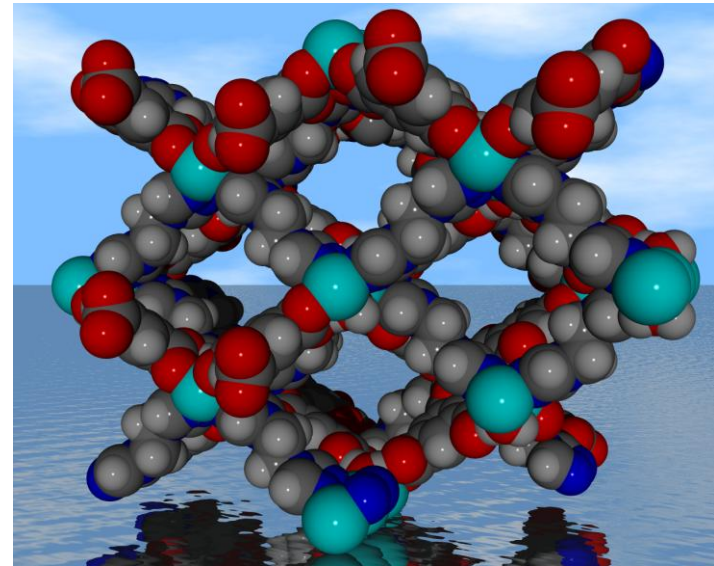
## Konzepte und Theorie an ausgewählten Stoffklassen (KTS)



*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
Anorganische Chemie  
der Universität Rostock  
2026*

# Inhalt

- Was sind MOFs
- Gerüstsubstanzen
- ZMOFs/COFs
- Anwendung



*Der Nobelpreis für Chemie 2025 wurde an Susumu Kitagawa, Richard Robson und Omar M. Yaghi für die Entwicklung metallorganischer Gerüstverbindungen (Metal-Organic Frameworks, kurz MOFs) verliehen*

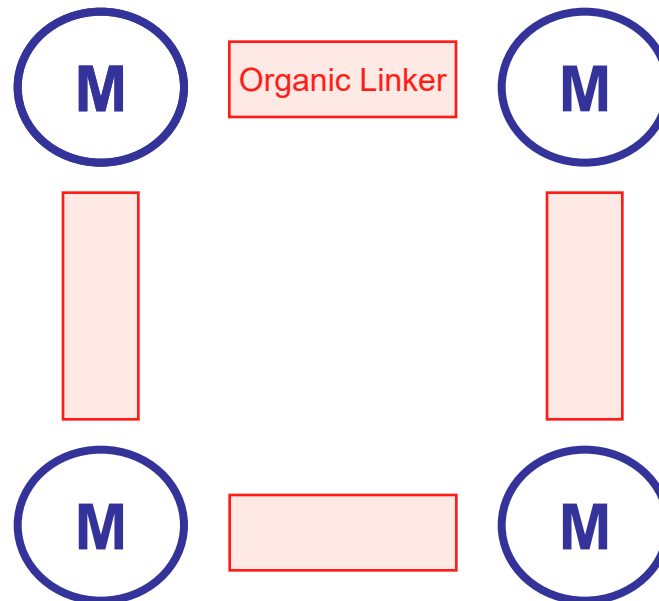
# Was sind MOFs

(*engl.* metal organic frameworks)



## Metallorganische Gerüstverbindungen

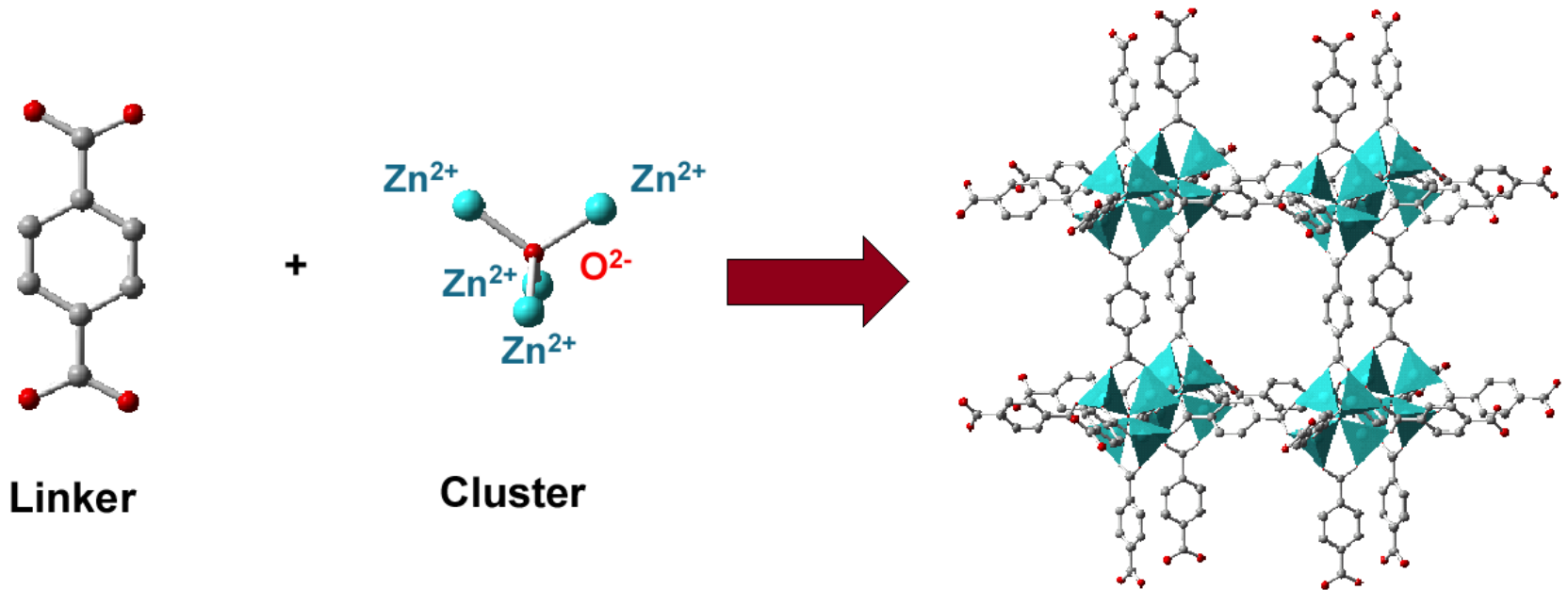
**MOF** = Klasse von anorganischen/organischen Materialien (**Gerüststrukturen**)  
= **Metallionen oder -cluster** + multifunktionelle **organische Linker**  
= **connector** + **linker**





# Ein Beispiel: MOF-5

H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276-279.



**Terephthalat-Anionen** in oktaedrischer Anordnung an  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Clustern

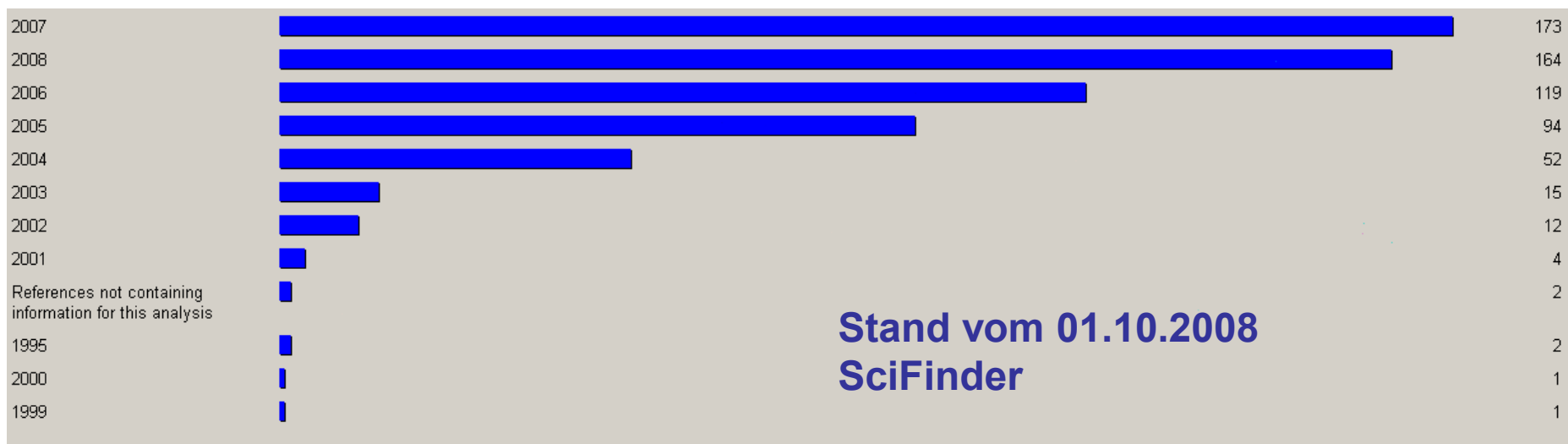
**Kubisches 3D-Netzwerk mit großen Hohlräumen**

S. Kaskel, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, 53, 394-399.

# MOFs: Es geht langsam los ...



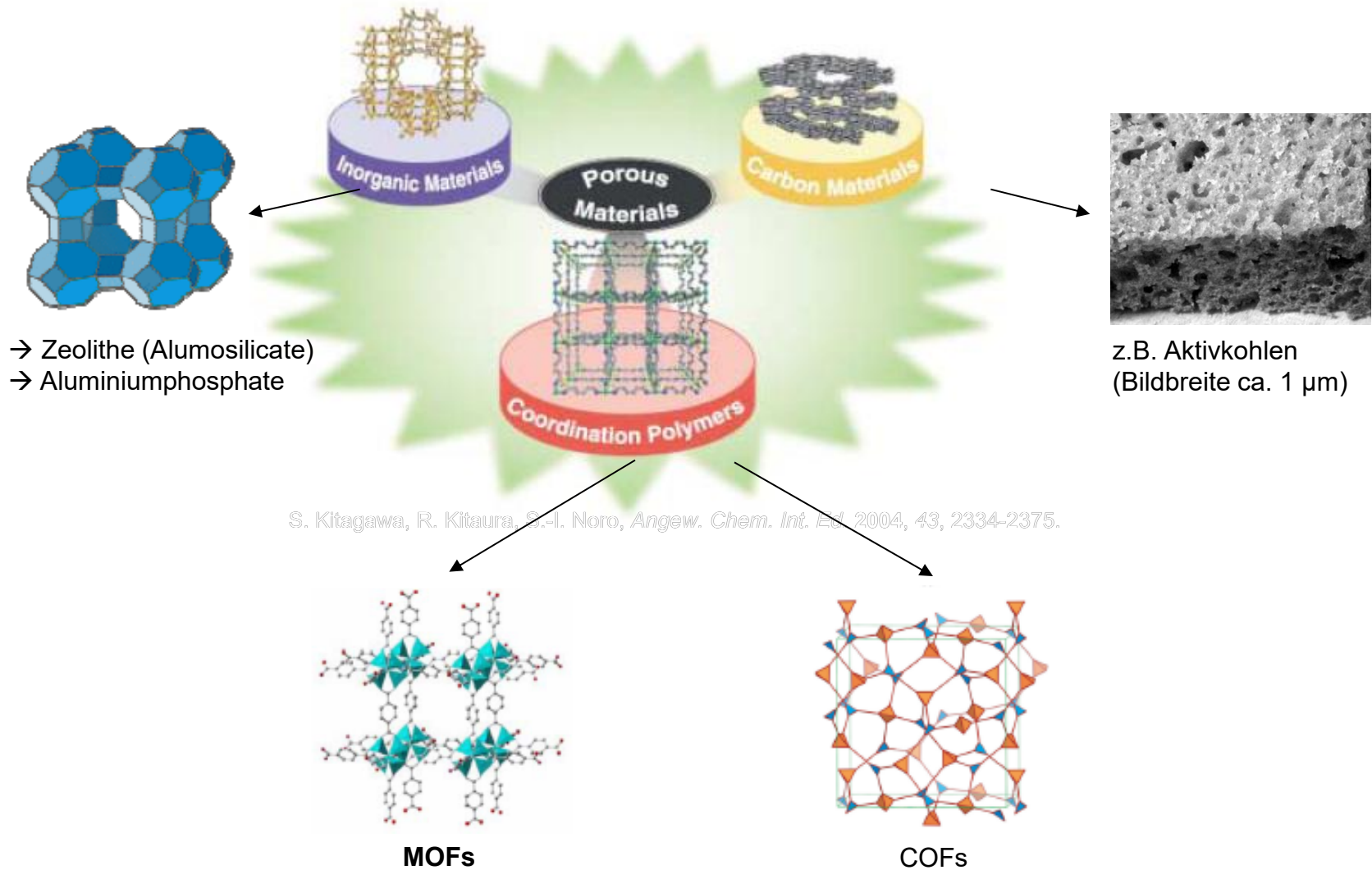
- Suche nach **metal-organic frameworks**
- MOFs in medicine = *multi-organ failure*



Yaghi, O. M.; Li, Guangming; Li, Hailian. **Selective binding and removal of guests in a microporous metal - organic framework.** Nature (London) (**1995**), 378(6558), 703-6.

Yaghi, O. M.; Li, Hailian. **Hydrothermal Synthesis of a Metal - Organic Framework Containing Large Rectangular Channels.** Journal of the American Chemical Society (**1995**), 117(41), 10401-2.

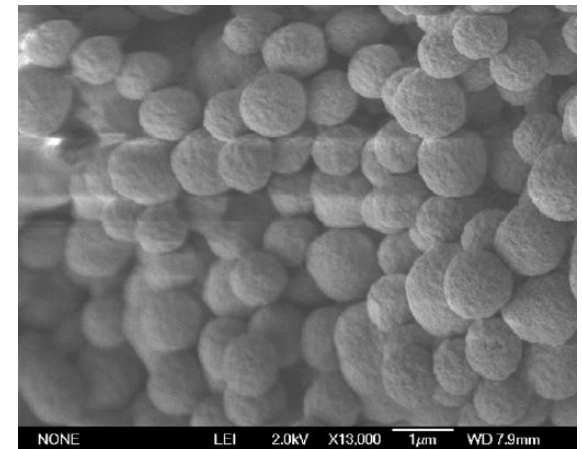
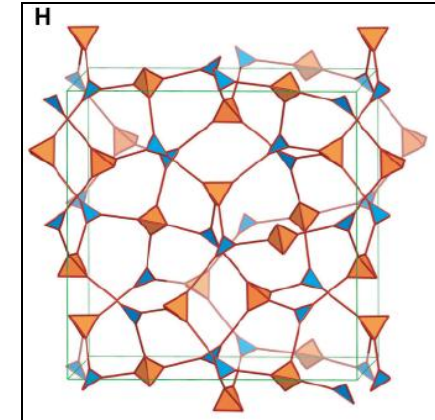
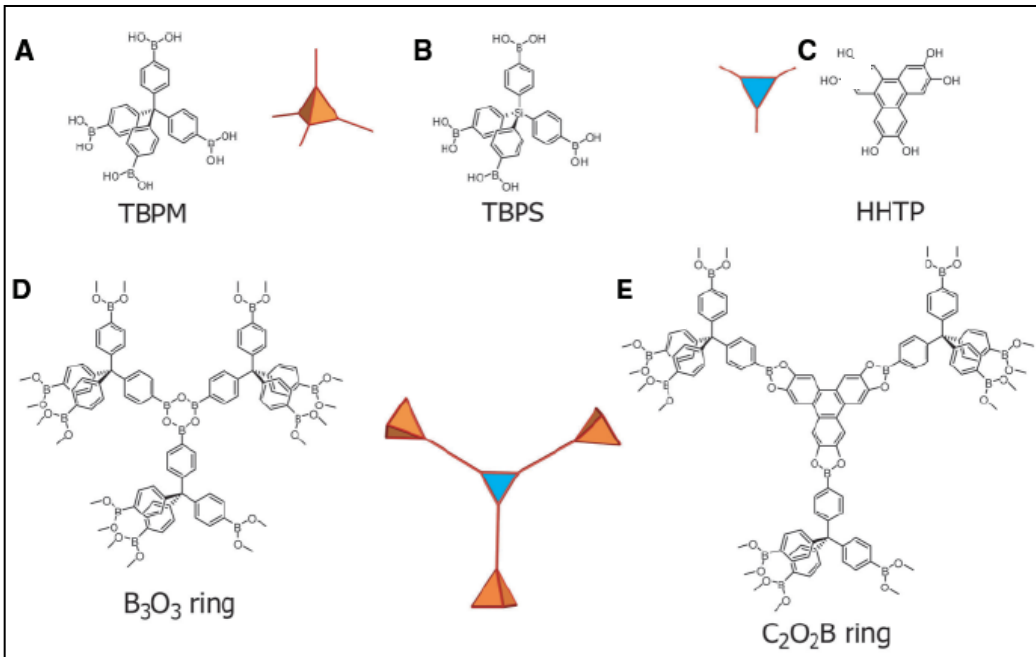
# Klassen poröser Materialien



# Einschub: Kovalente organische Gerüststrukturen (*engl. covalent organic frameworks, COFs*)



H.M. El-Kaderi, J.R. Hunt, J.L. Mendoza-Cortés, A.P. Côté, R.E. Taylor, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi,  
*Science* **2007**, 316, 268-272.



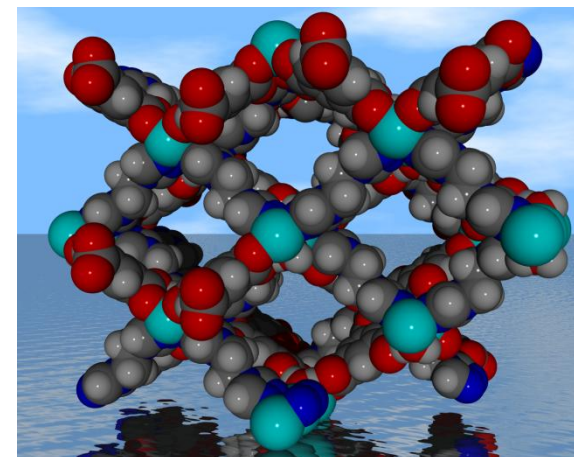
- hochporöser, kristalliner Feststoff (3D COF)
- starke kovalente Bindungen (C–C, C–O, C–B und B–O)
- hohe thermische Stabilität (400–500°C)
- auch große innere Oberfläche (ca. 3500 m<sup>2</sup>/g)

SEM-Aufnahme von **COF-102** mit mikroporöser kugelartiger Gestalt

# Was macht MOFs so SPEZIELL?



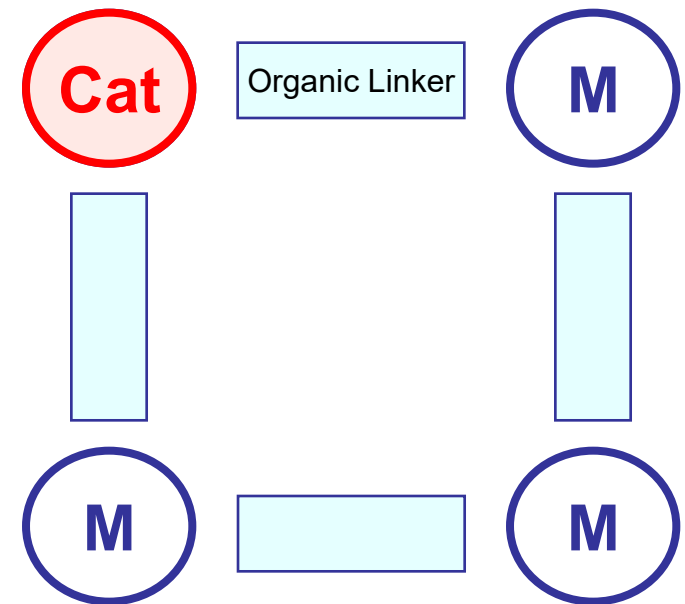
- **Definierte Porengrößen** von mikro bis meso – *Shape selectivity*
- **Alternierende Anordnung** von „Organisch“ und „Anorganischen“ Gruppen
  - „single sites“, isolierte Zentren
  - „tunning“ von hydrophoben / hydrophilen Oberflächen
- **Vielfalt an Funktionalitäten**
- Außerordentlich **offen-poröses Netzwerk**
  - leicht zugänglich
  - keine Transport Restriktionen
  - hohe Mobilität der inkorporierten „Gäste“





## Vier Strategien zum MOF-Design

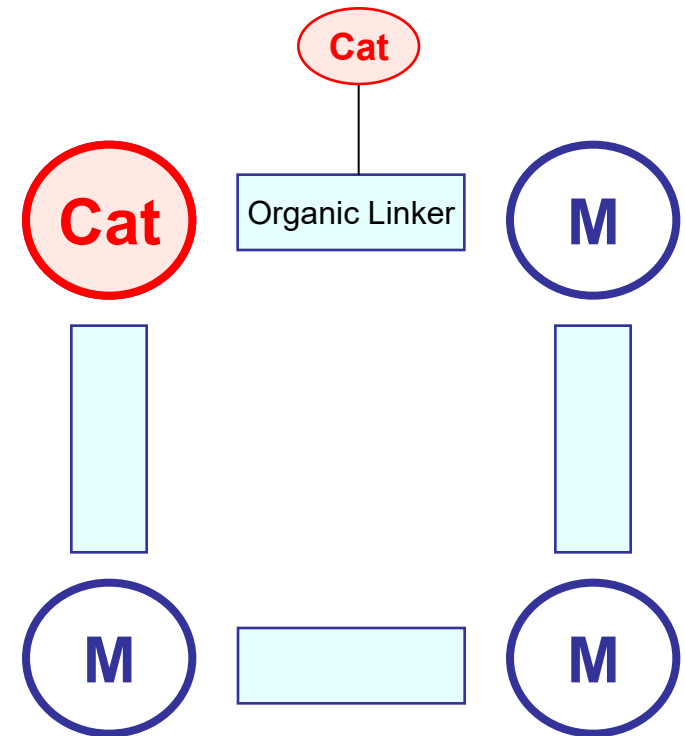
- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )





## Vier Strategien zum MOF-Design

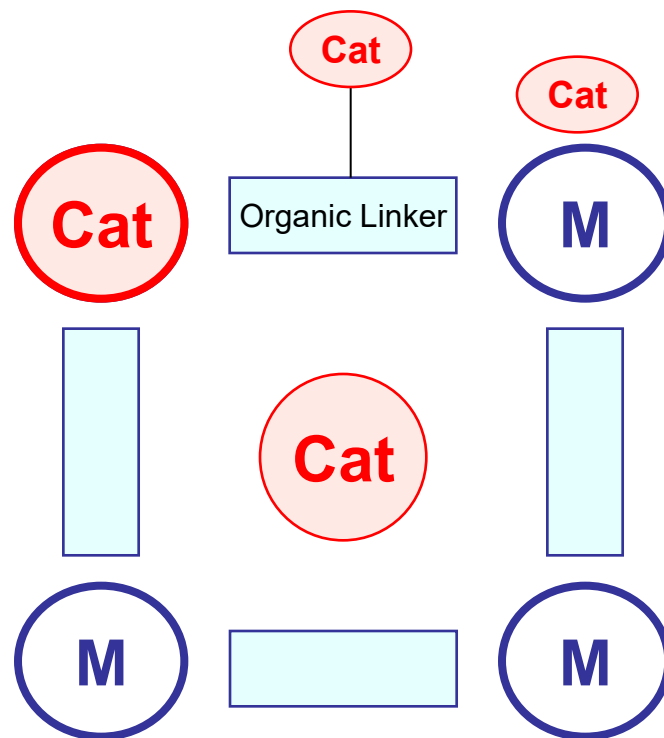
- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )





## Vier Strategien zum MOF-Design

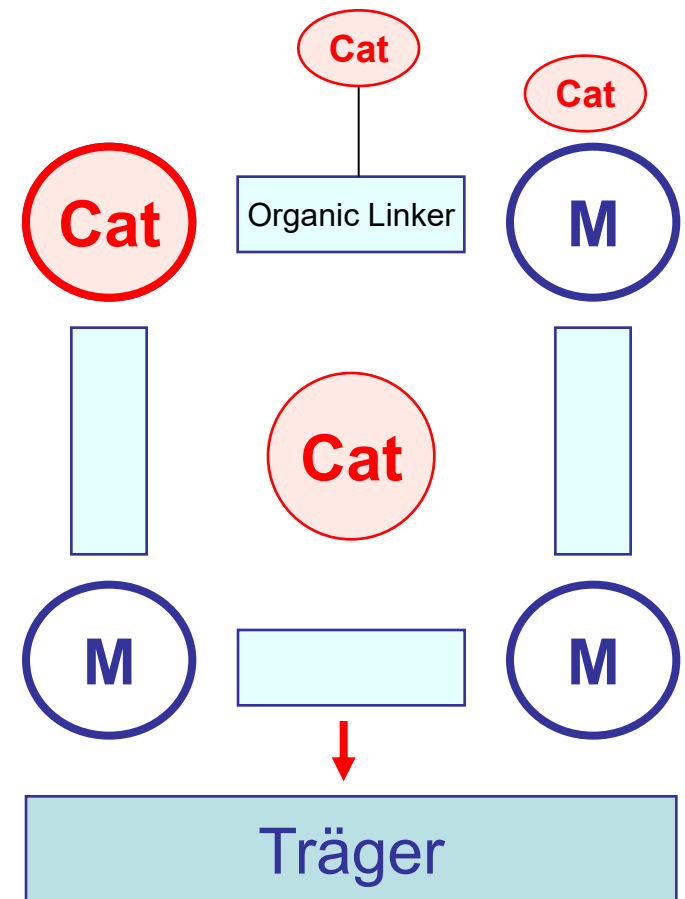
- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )





## Vier Strategien zum MOF-Design

- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )





## „Baukastenchemie“

(„*crystal engineering*“ und „*nanospace engineering*“)

- durch große Palette an möglichen Liganden und an Metallionen und –clustern
- Vielfalt an Gerüststrukturen mit speziellen Stoffeigenschaften synthetisierbar
  - mikroporöse Strukturen mit großem Hohlraumvolumen (hochporöse Stoffe)
  - kristalline Netzwerke → enge Porengrößenverteilung
  - Porenstruktur durch Kristallstrukturanalysen genau bekannt

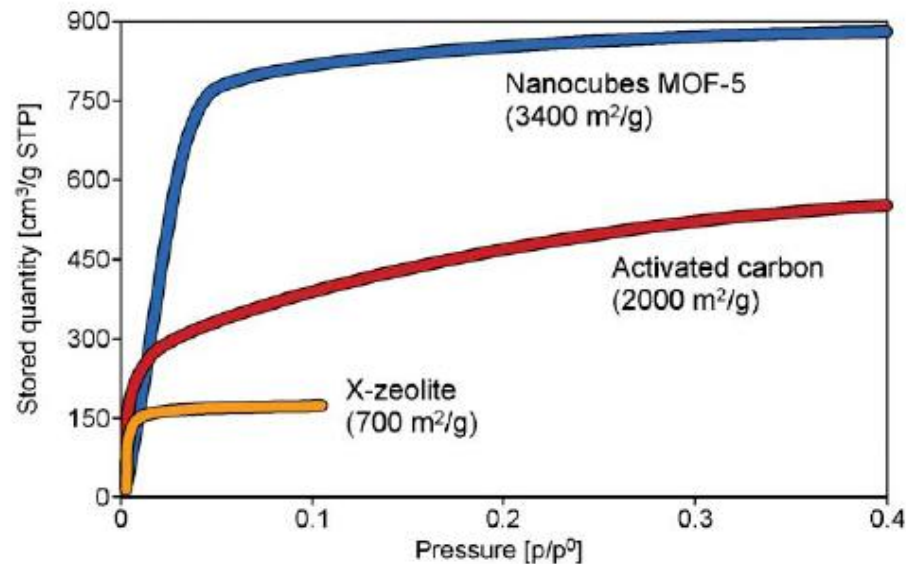
### Einteilung von Poren



# Porenstruktur – Innere Oberfläche



- MOF: Porenstruktur durch Kristallstrukturanalysen genau bekannt - große innere Oberfläche mit bis **4.500 m<sup>2</sup>/g**
- Vergleich: Aktivkohle zwischen **300 und 2.000 m<sup>2</sup>/g**, d.h. die innere Oberfläche **2g** Aktivkohle entspricht ungefähr der Fläche eines **Fußballfeldes**



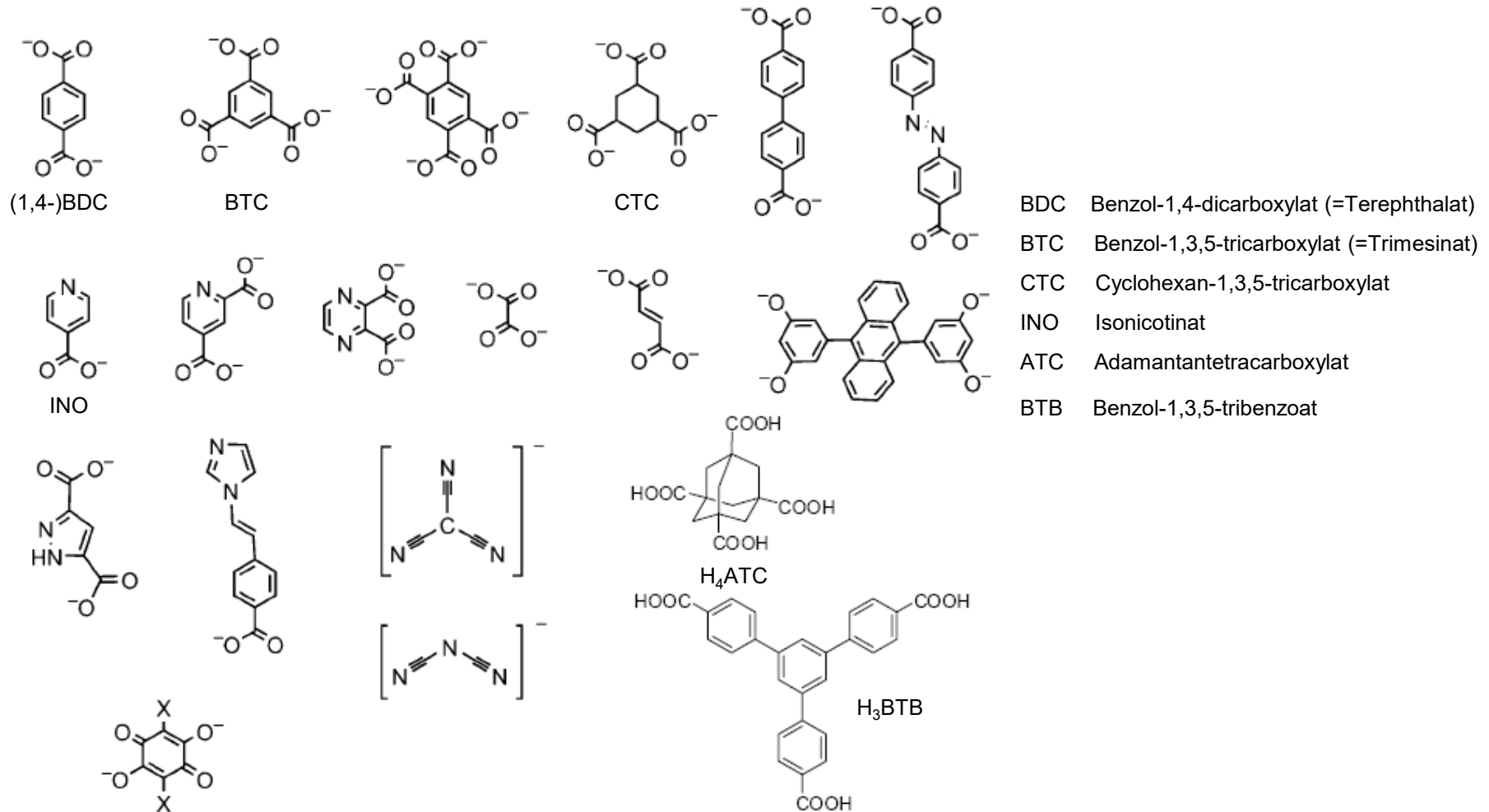
Adsorptionsisothermen von Argon bei 87 K





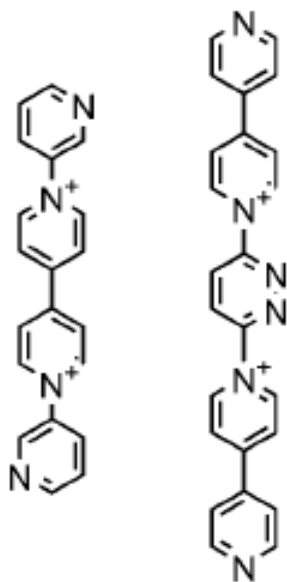
# MOFs: Aufbau

## Anionische Liganden





## Kationische Liganden



N-Arylpiperidinium- und Viologenderivate

→ nur sehr geringe Affinität  
zu kationischen Metallionen

### Anorganische Liganden

Halides (F, Cl, Br, and I)

Cyanometallate ( $[M(CN)_x]^{n-}$ )

CN<sup>-</sup> SCN<sup>-</sup>



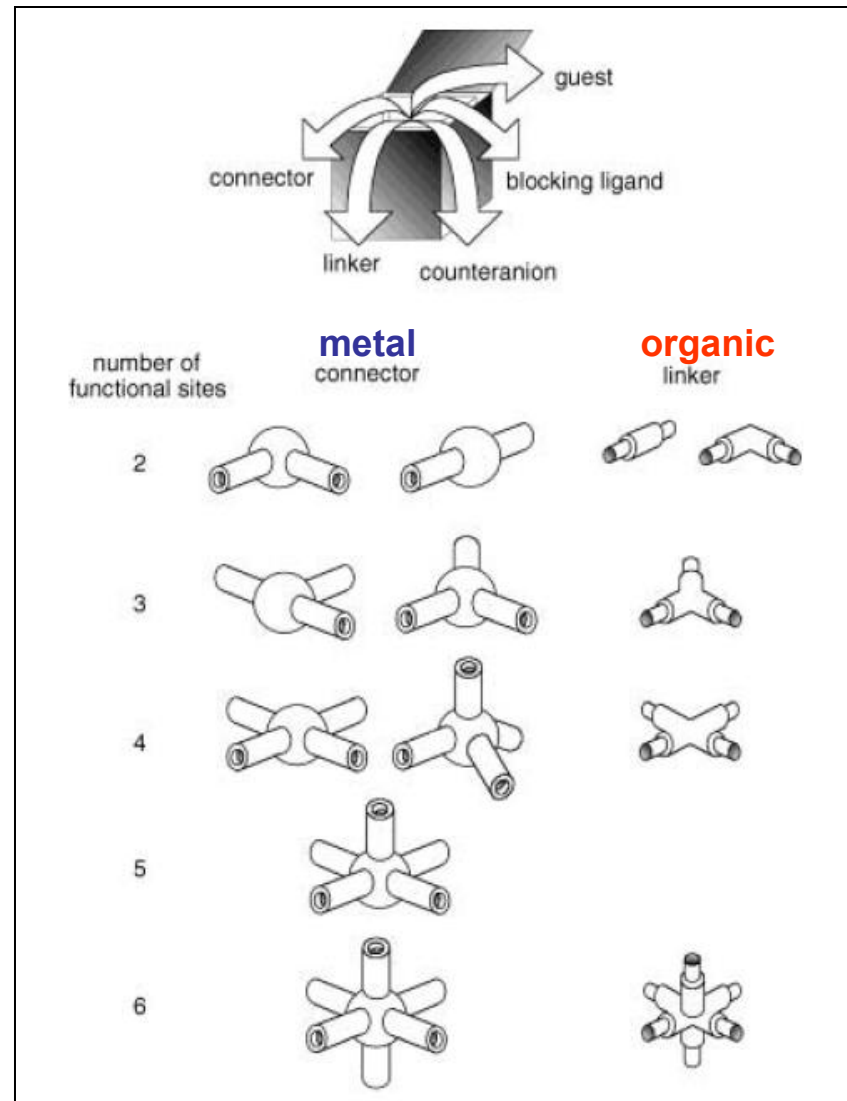
in anorganisch-organischen Hybridgerüststrukturen

oder  
**Biokompatible Linker** wie  
z.B. Aminosäuren



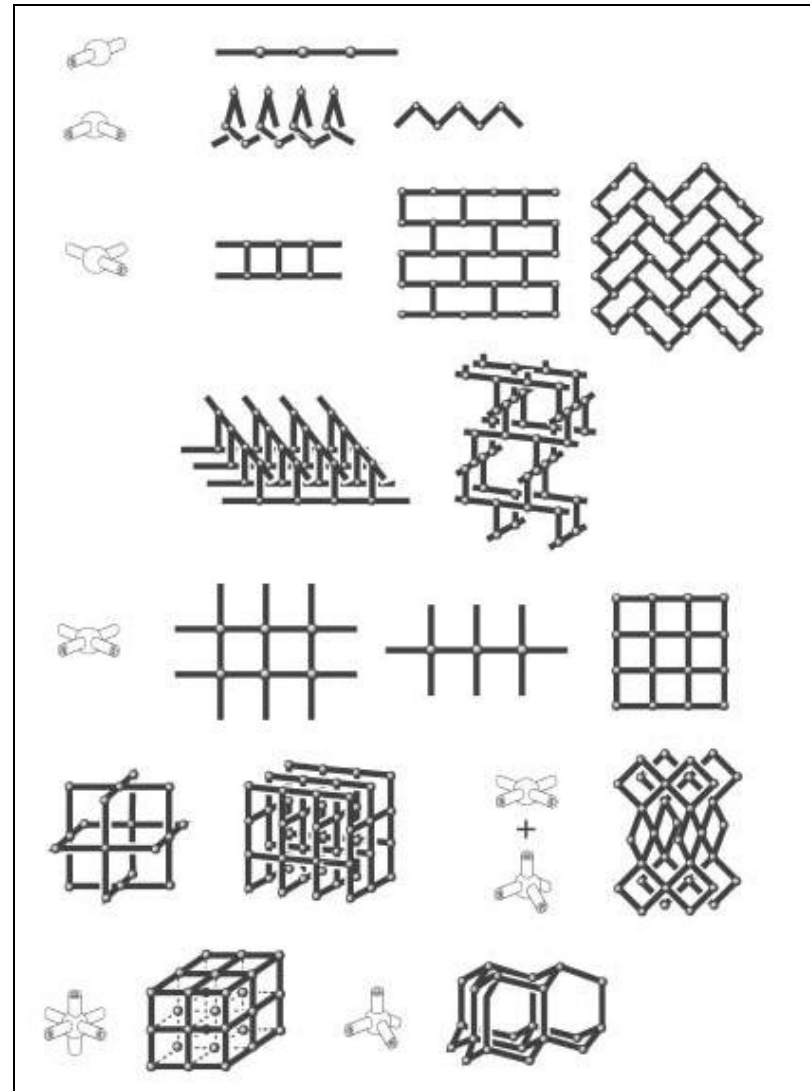
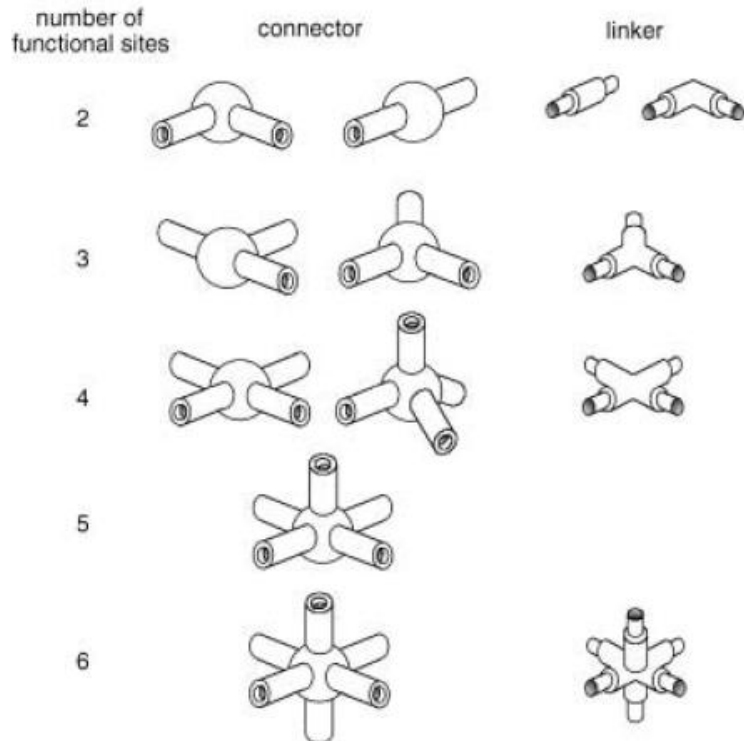
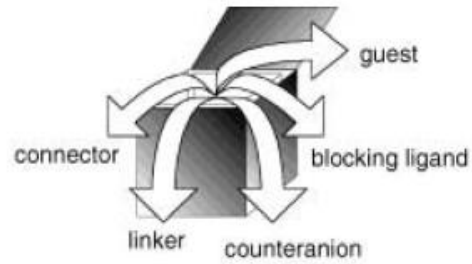
# MOF-Baukasten

Komponenten von  
Koordinationspolymeren





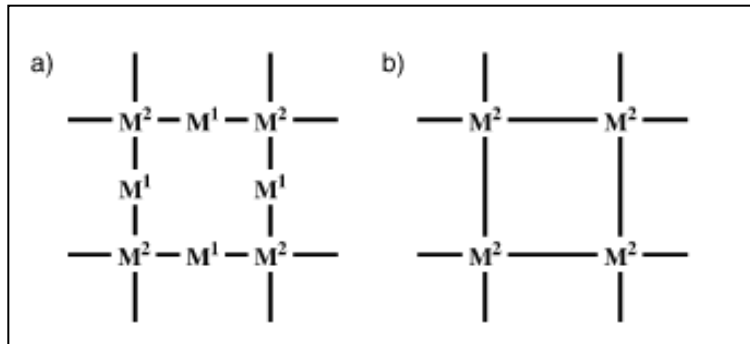
# MOF-Baukasten





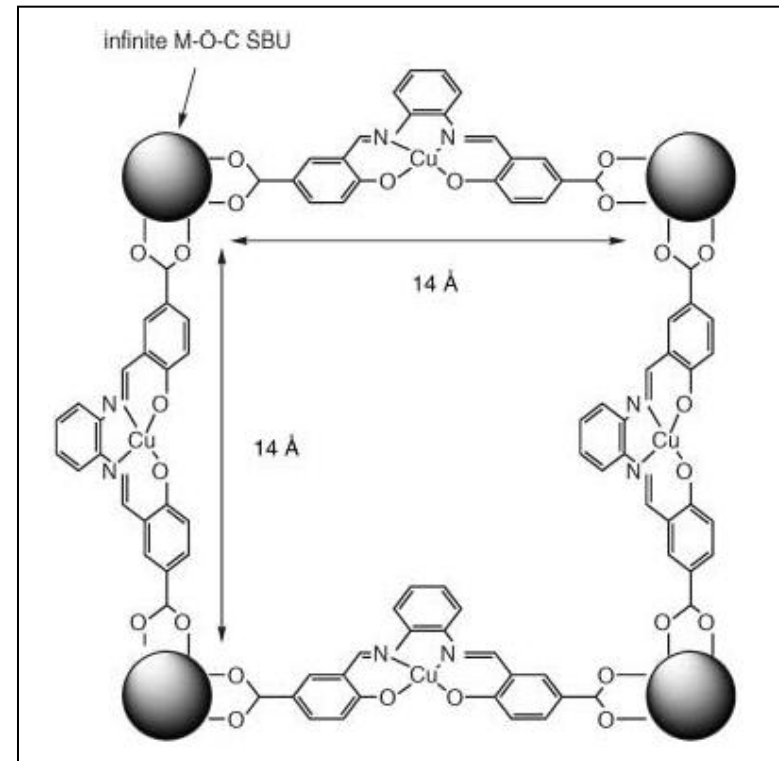
# MOF-Baukasten

## Unterschiedliche Metallgerüststrukturen



- a) zwei Arten von Metall-Baugruppen  
(koordinativ gesättigt  $\text{M}^2$  und ungesättigt  $\text{M}^1$ )
- b) koordinativ gesättigt  $\text{M}^2$

## Einbau von Metalloliganden



Beispiel:  $\{[\text{Zn}_3\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{salphdc})_2]*2\text{dmf}\}_n$

salphdc = *N,N'*-Phenylenbis(salicylideneimindicarboxylat)

# Aufbau eines MOFs: MOF-5



### Connector

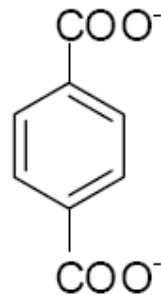
Mehrkerniger Cluster +

$[Zn_4O]^{6+}$  - Cluster



### Linker

Terephthalat-Anion +



Terephthalat =  
p-Benzodicarboxylat  
(BDC)

### “guest molecules”

Meist Lösungsmittel:

- DMF
- DEF
- MeOH
- H<sub>2</sub>O etc.



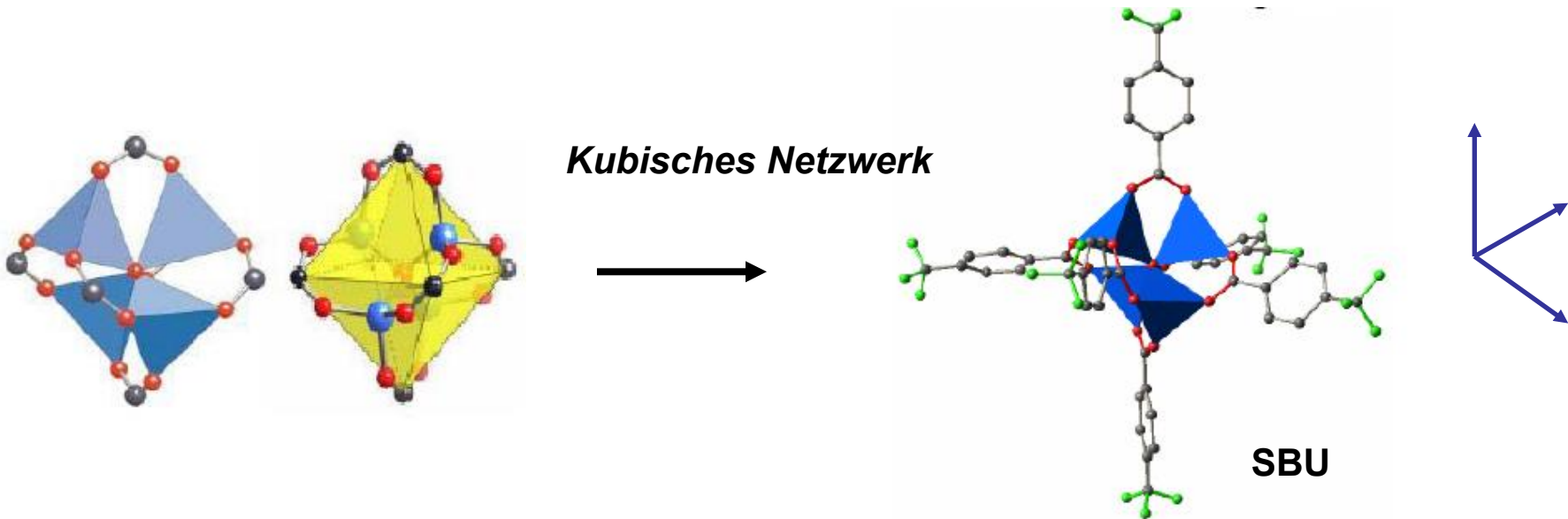
# Aufbau eines MOFs: MOF-5



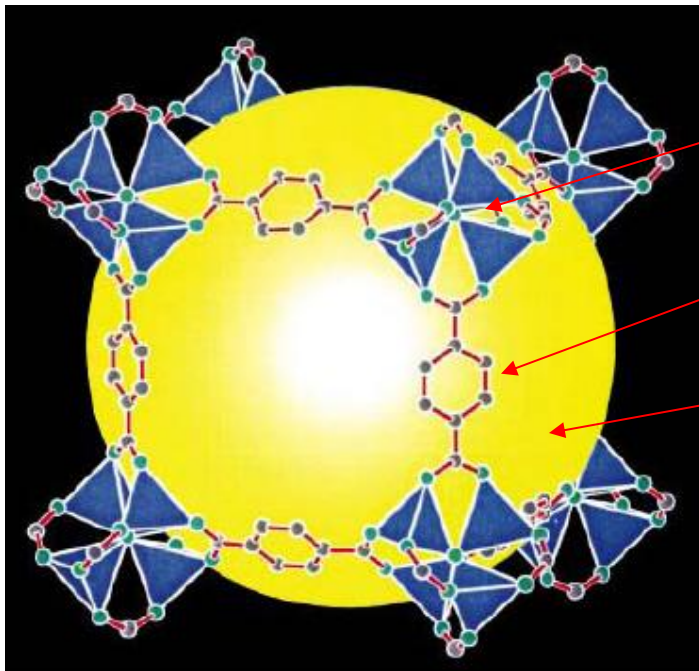
## Secondary Building Unit (SBU):

Struktur aus Cluster und Linkern bilden „Totalstruktur“

- im  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetraeder sind alle Kanten mit Terephthalat -Liganden überbrückt
- Tetraeder (Vierflächner) hat 6 Kanten  $\rightarrow$  oktaedrische Anordnung, daher



# Aufbau eines MOFs: MOF-5



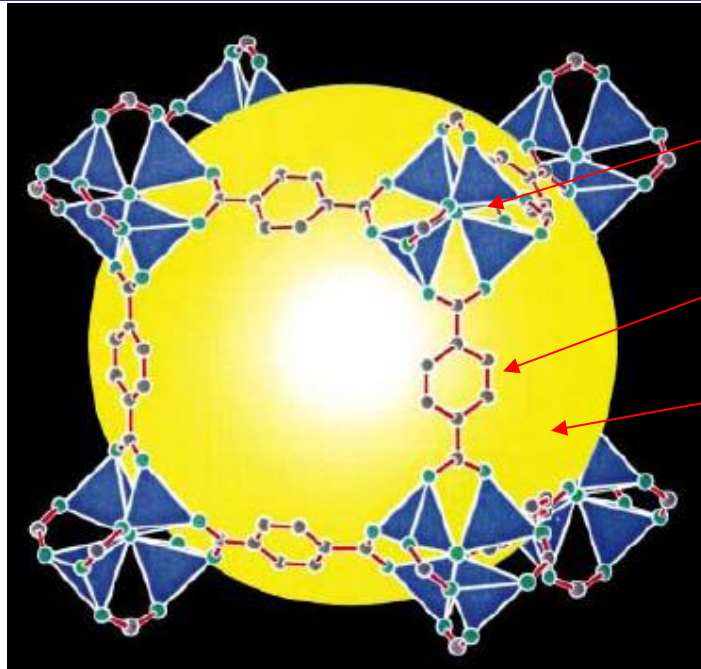
$[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$  - Cluster

Terephthalat-Anion (BDC)

Hohlraum (Durchmesser: 1,85 nm)

(zunächst mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt, diese werden nach der Synthese durch Erhitzen und ggf. im Vakuum entfernt)

# Aufbau eines MOFs: MOF-5



$[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$  - Cluster

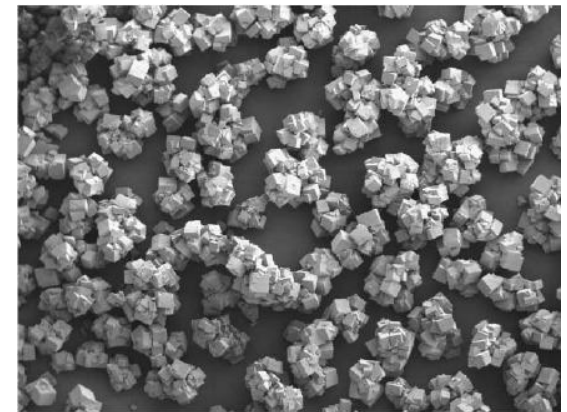
Terephthalat-Anion (BDC)

Hohlraum (Durchmesser: 1,85 nm)

(zunächst mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt, diese werden nach der Synthese durch Erhitzen und ggf. im Vakuum entfernt)

Eigenschaften:

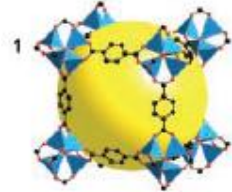
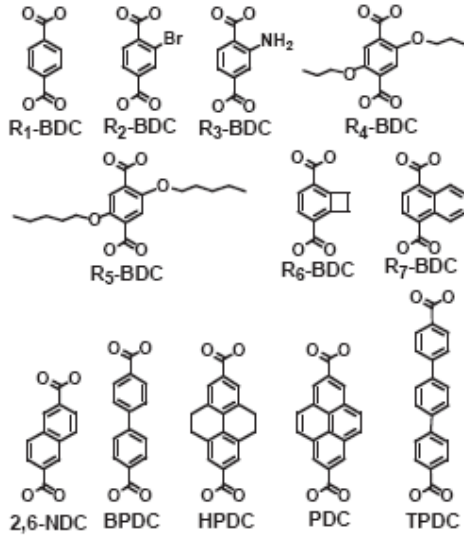
- kubische Kristalle
- stabil bis  $400^\circ\text{C}$  (673 K)
- Porengröße (Durchmesser: 1,12 nm)
- große innere Oberfläche: 2.900 – 3.400  $\text{m}^2/\text{g}$
- hohes Adsorptionsvermögen



1 mm

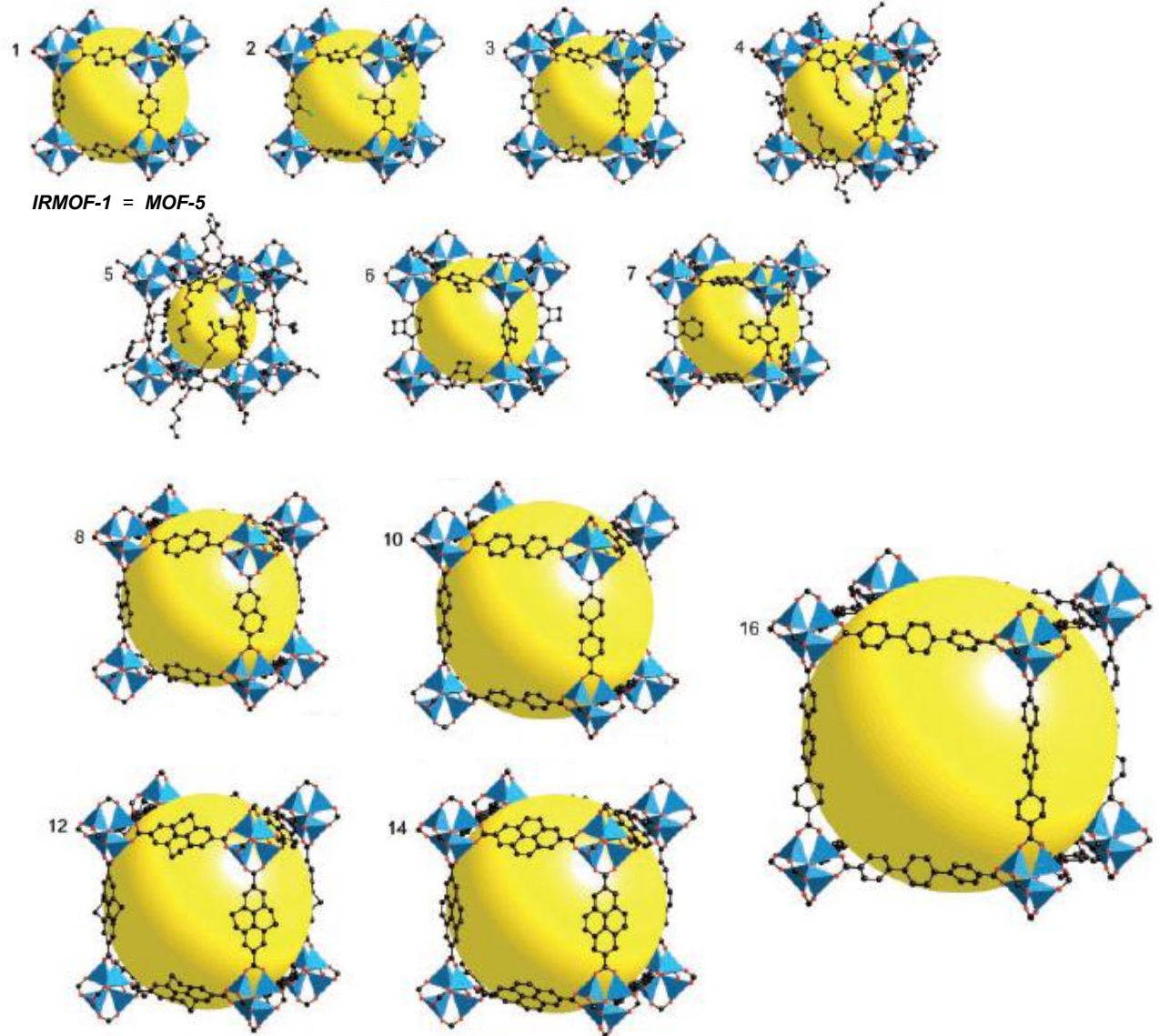
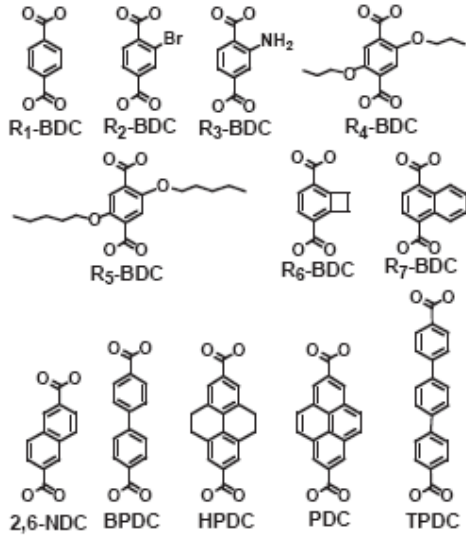
SEM-Aufnahme großer **MOF-5**-Kristalle

# IRMOFs zu MOF-5 (engl. isorecticular)



IRMOF-1 = MOF-5

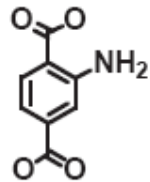
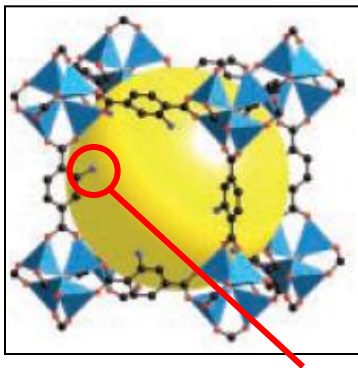
# IRMOFs zu MOF-5 (engl. isorecticular)





## Modifizierung der inneren Oberfläche (polar/unpolar, chirale Liganden)

Beispiel:  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{N-BDC})_3$



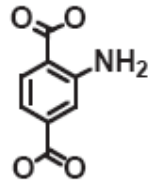
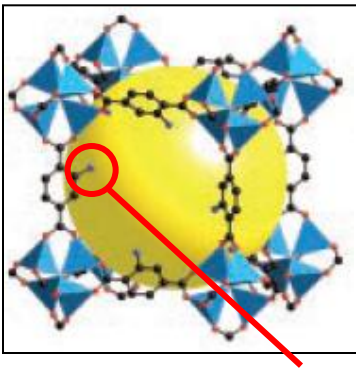
**IRMOF-3** mit Aminogruppe für  
bessere  $\text{CO}_2$ -Adsorption  
über H-Brücken  $\text{N-H}\cdots\text{O}$   
und Dipol-Dipol-WW.  $\text{N} \rightarrow \text{C}$

# MOF Engineering



## Modifizierung der inneren Oberfläche (polar/unpolar, chirale Liganden)

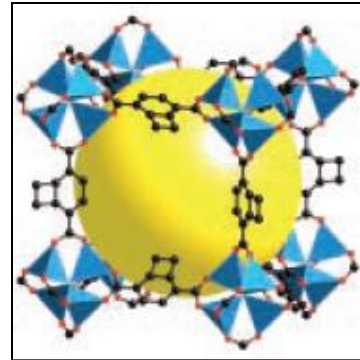
Beispiel:  $Zn_4O(H_2N-BDC)_3$



**IRMOF-3** mit Aminogruppe für  
bessere  $CO_2$ -Adsorption  
über H-Brücken N-H...O  
und Dipol-Dipol-WW. N → C

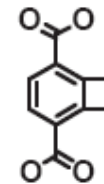
## Poren- bzw. Kanal-„Tuning“ (Porengrößenänderung)

- **Porenverkleinerung** im Vergleich zu **MOF-5**  
mit der Porengröße (Durchmesser: 1,12 nm)



**IRMOF-6**

Porendurchmesser: 0,93 nm

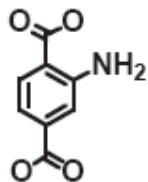
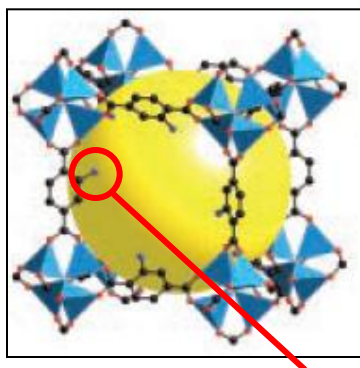


# MOF Engineering



## Modifizierung der inneren Oberfläche (polar/unpolar, chirale Liganden)

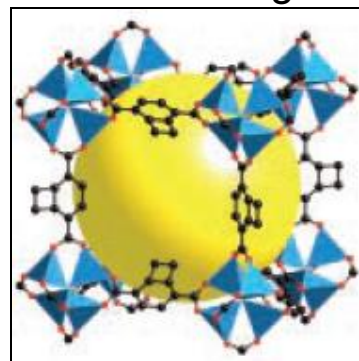
Beispiel:  $Zn_4O(H_2N-BDC)_3$



**IRMOF-3** mit Aminogruppe für bessere  $CO_2$ -Adsorption über H-Brücken N-H...O und Dipol-Dipol-WW. N  $\rightarrow$  C

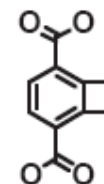
## Poren- bzw. Kanal-„Tuning“ (Porengrößenänderung)

- **Porenverkleinerung** im Vergleich zu **MOF-5** mit der Porengröße (Durchmesser: 1,12 nm)



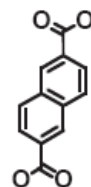
**IRMOF-6**

Porendurchmesser: 0,93 nm



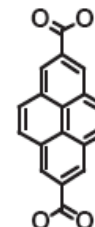
- **Porenvergrößerung** im Vergleich zu **MOF-5**

**IRMOF-8**  
(1,26 nm)



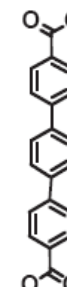
2,6-NDC

**IRMOF-14**  
(1,38 nm)



PDC

**IRMOF-16**  
(1,91 nm)

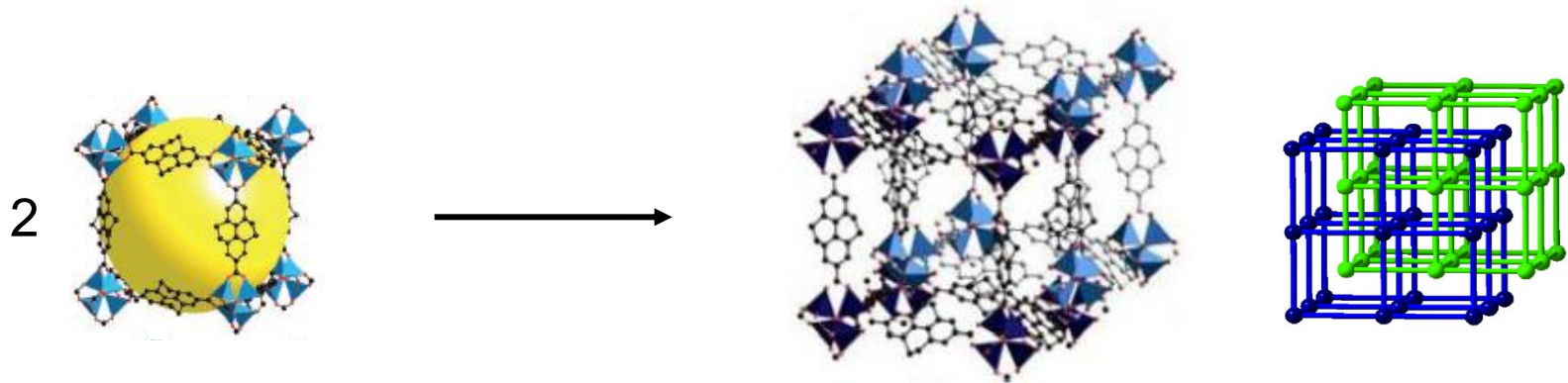


TPDC



# IRMOF: Grenzen der Porenvergrößerung

- $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster dürfen nicht durch Poren gelangen
- sonst ragen zwei oder mehrere MOFs ineinander und die **innere Oberfläche nimmt ab!**



## Ausweg:

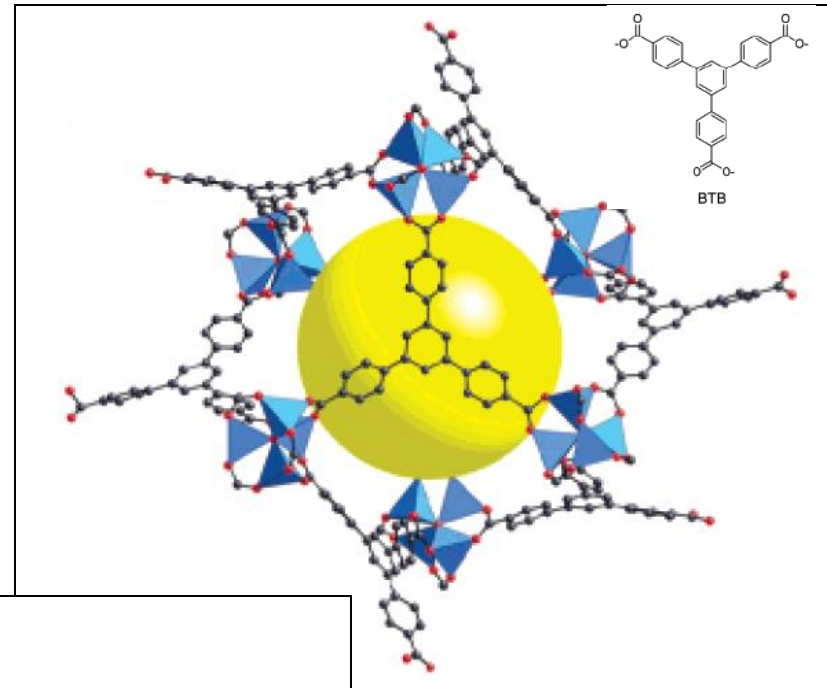
Durch Aufbau **komplexerer SBUs** kann das Eindringen der Metallcluster in die Poren verhindert werden

z.B. MOF-177 mit  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Clustern und Tricarbonsäure-Linkern (BTB)

# MOF-177: $Zn_4O(BTB)_2$



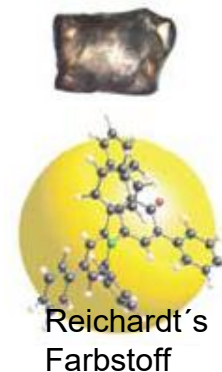
- aus  $[Zn_4O]^{6+}$  - Clustern und BTB-Linkern
- farblose Kristalle (Zersetzung:  $> 350^\circ\text{C}$ )
- sehr hohe innere Oberfläche ( $4.500 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- hohes Adsorptionsvermögen
- Porendurchmesser: 1,08-1,18 nm



H. K. Chae et al., *Nature*, **2004**, 427, 523–527.

Einlagerung von großen polycyclischen organischen Gastmolekülen möglich:

Gelber Ball  
mit 1,10 nm  
Durchmesser  
→





# Cu-MOFs

## Cu-MOFs

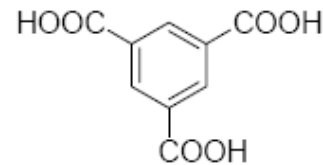
Linker:

- Dicarbonsäure für 2D-Netzwerk (siehe MOF-5 und IRMOFs)
- Tricarbonsäure für 3D-Netzwerk

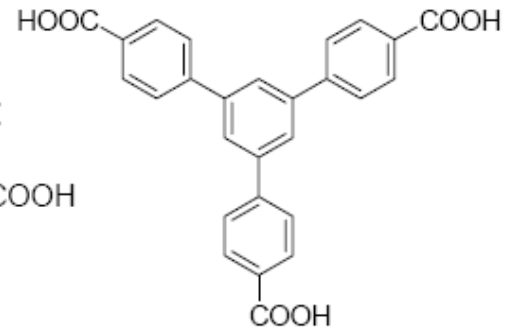
Resultierende SBU:



SBU  
Tricarbonsäuren:



1,3,5-Benzotricarbonsäure (BTC)



Benzotribenzoat (BTB)

Für  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Für  $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2$   
(MOF-14)

Darstellung der Linkerzentren des BTC:



SBU in „steno“:

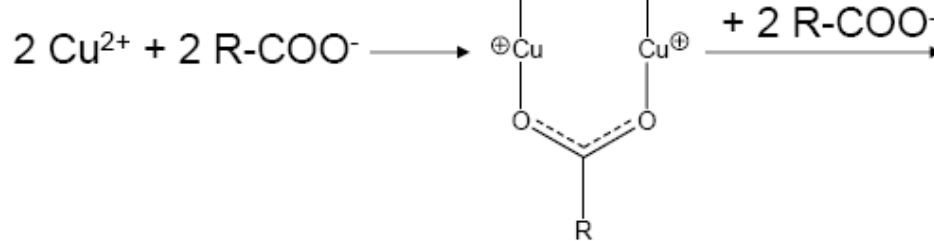




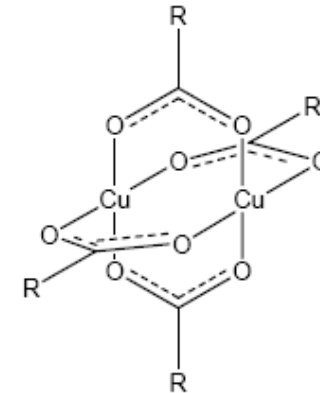
# Cu-MOFs

## Cu-MOFs

Aufbau Zentralcluster:

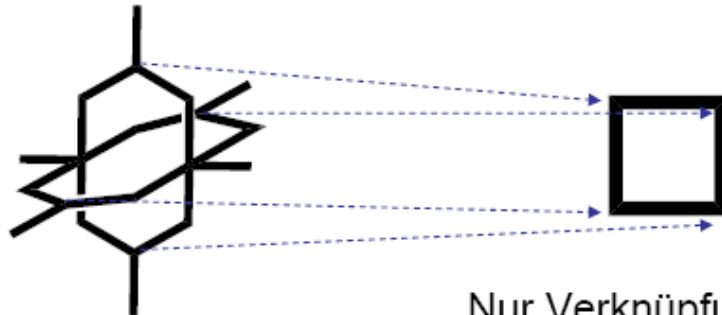


Paddle-Wheel (=Schaufelrad) Struktur



~Schaufelrad

Häufige Darstellungen:



Nur Rückgrat (=Backbone)

Nur Verknüpfungspunkte zu den Linkern



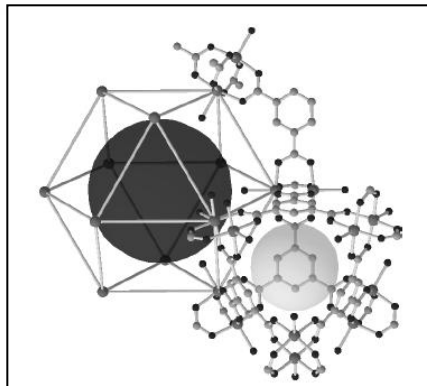
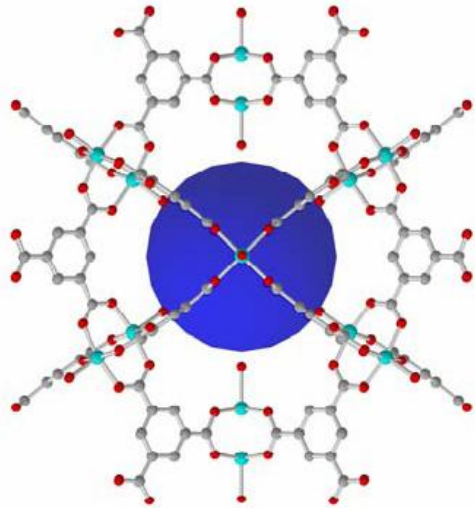


# Cu-MOFs: Struktur

Struktur von **Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>**

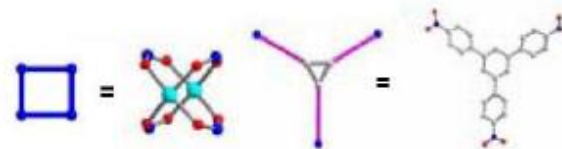
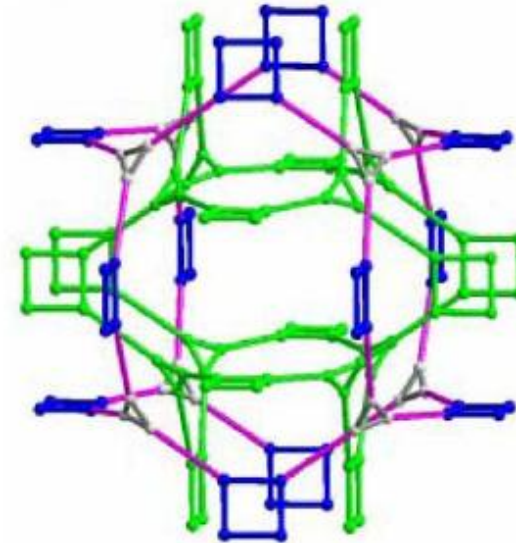
Porengröße: 0,46 und 1,13 nm

Innere Oberfläche: 1780 m<sup>2</sup>/g



**Bimodale Porenstruktur**

Struktur von **Cu<sub>3</sub>(BTB)<sub>2</sub>**



S. Kaskel et al., *Nachrichten aus der Chemie*, **2005**, 53, 394-399.

# Struktur vom MOF-505



Struktur von *MOF-505*

**Me<sub>2</sub>(BPTC)**

- hochporös, kristallin
- innere Oberfläche: 1550 m<sup>2</sup>/g
- bimodale Porenstruktur

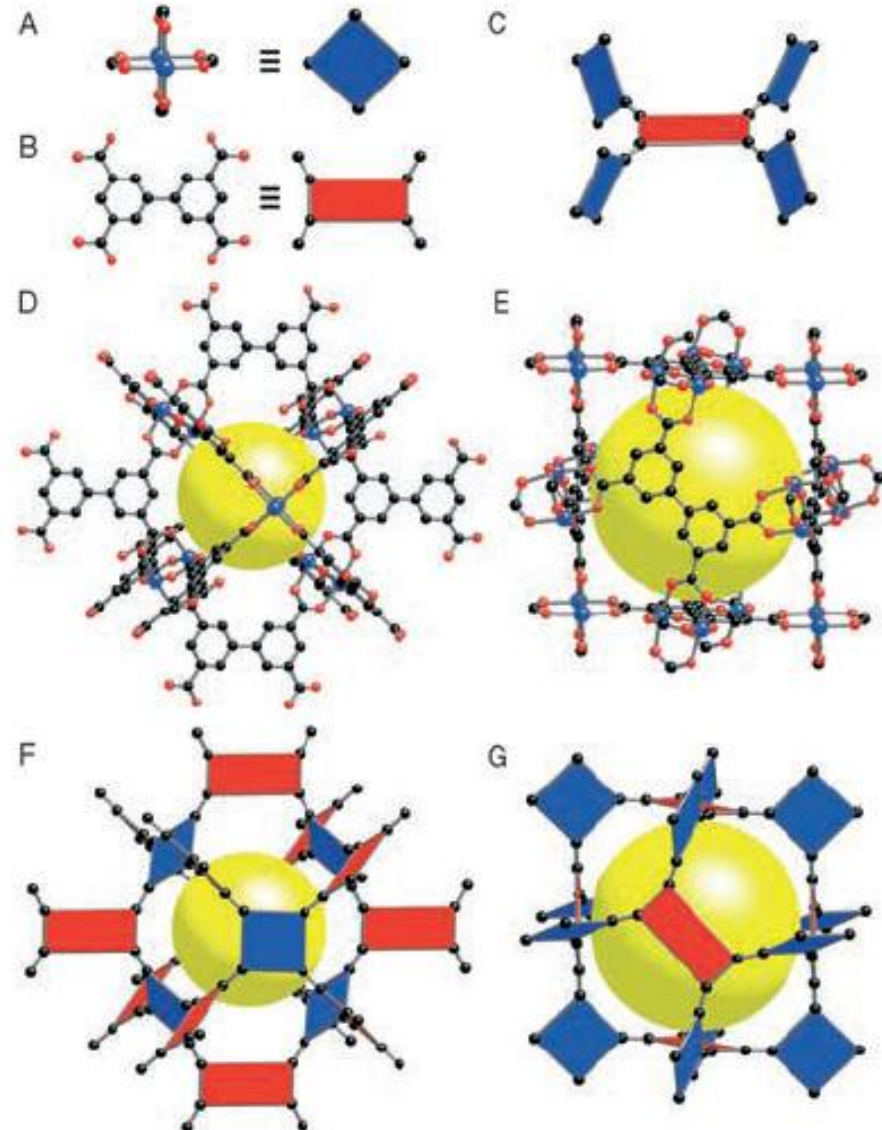
Bioverträgliche MOFs: Fe, Al, Si

A) Me<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> – Einheit

B) 3,3',5,5'-Biphenyltetracarboxylat (BPTC<sup>4-</sup>)

D) und F) **kleine Pore: 0,83 nm**

E) und G) **große Pore: 1,01 nm**



B. Chen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4745-4749.

# ZMOFs



## ZMOFs (engl. zeolite-like MOFs)



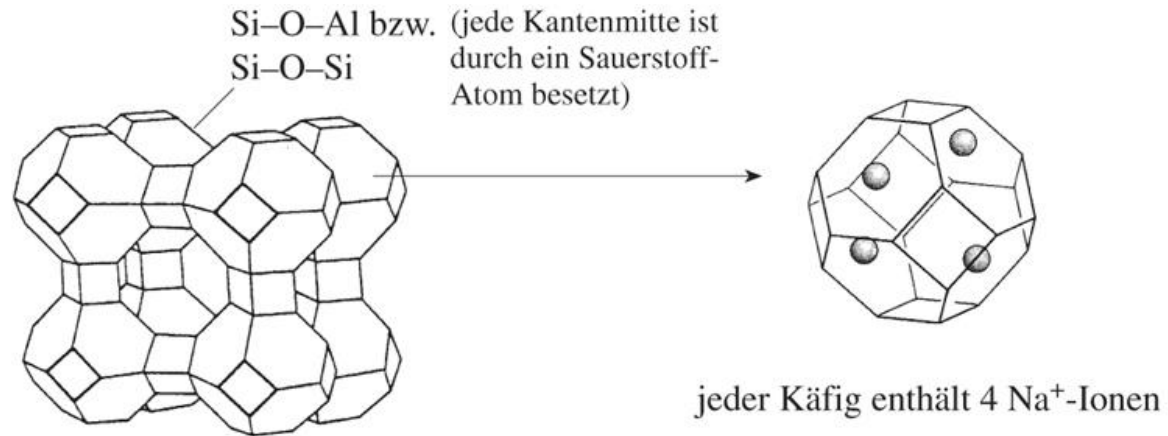
## Netzwerke mit Zeolith-Topologie

### Anorganische Zeolithe

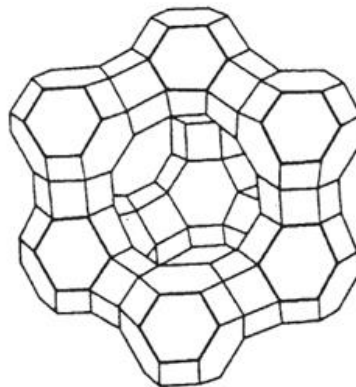
kristalline Alumosilicate aus Al, Si und O-Atomen und eingebauten Kationen (z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )

### Anwendungen:

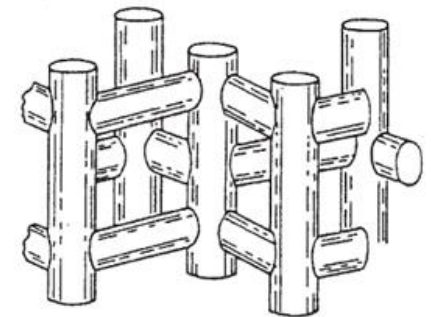
- Ionenaustauscher (z.B. in Waschmitteln)
- Adsorptionsmittel (z.B. in Molekularsieben)
- Gastrennung ( $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ )
- Katalysatoren



Zeolith A



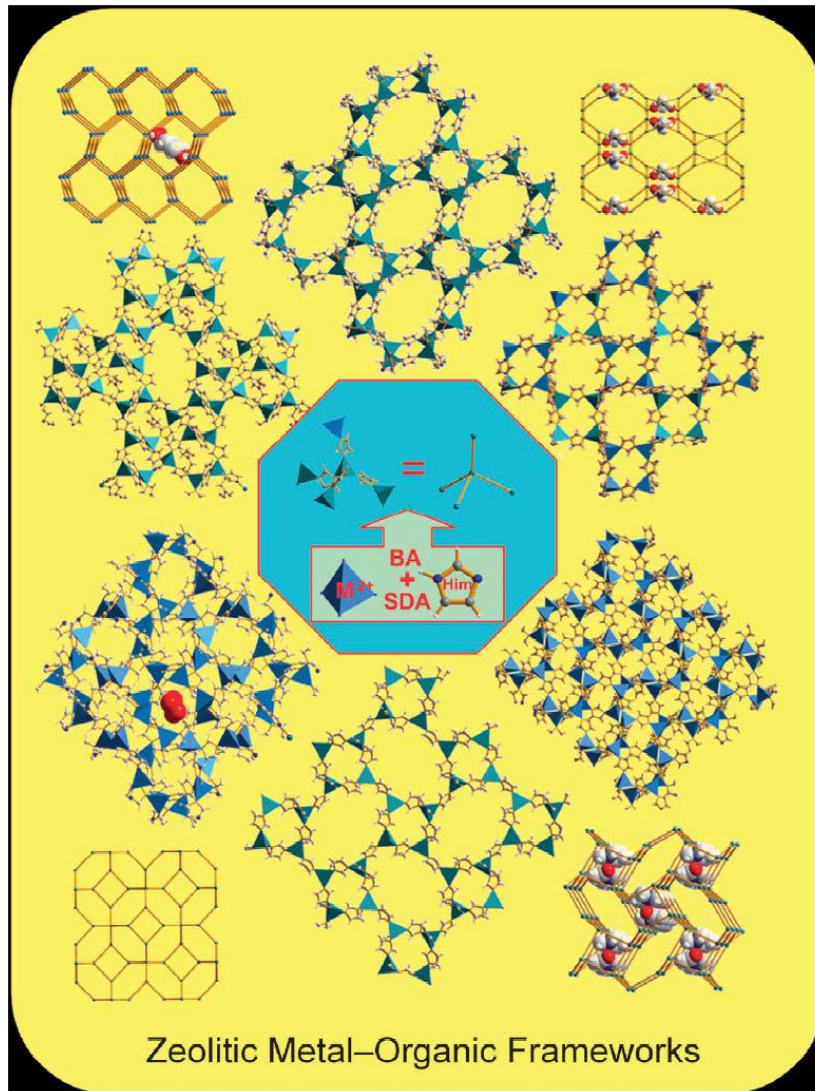
Zeolith X



Kanalsystem in ZSM-5



# ZMOFs



Linker



4,5-Imidazoldicarboxylat (ImDC<sup>3-</sup>)

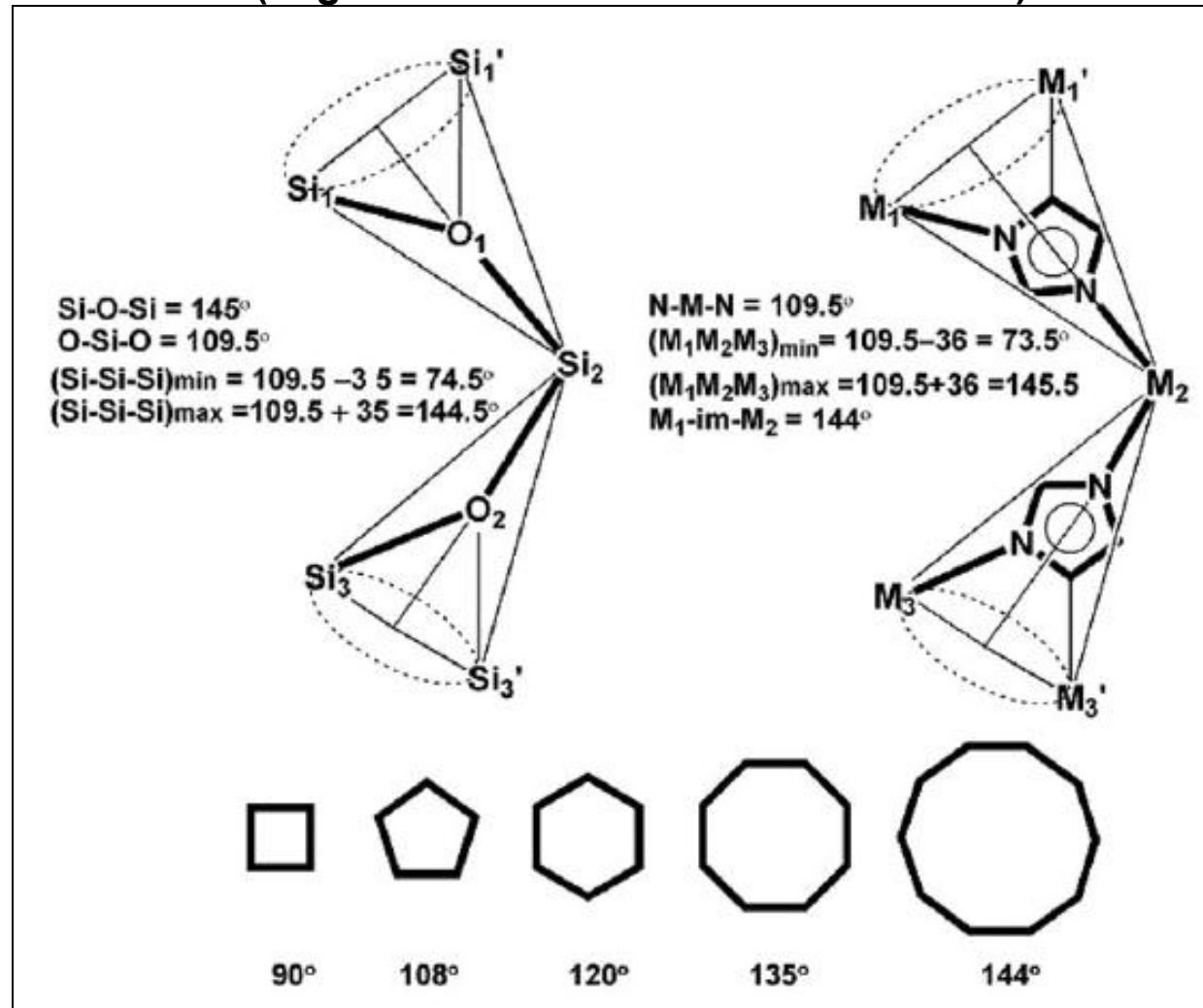
## Eigenschaften von ZIFs

- stark abhängig von den Porengrößen und den Hohlräumen
- erhöhte thermische und chemische Stabilität

# ZIFs



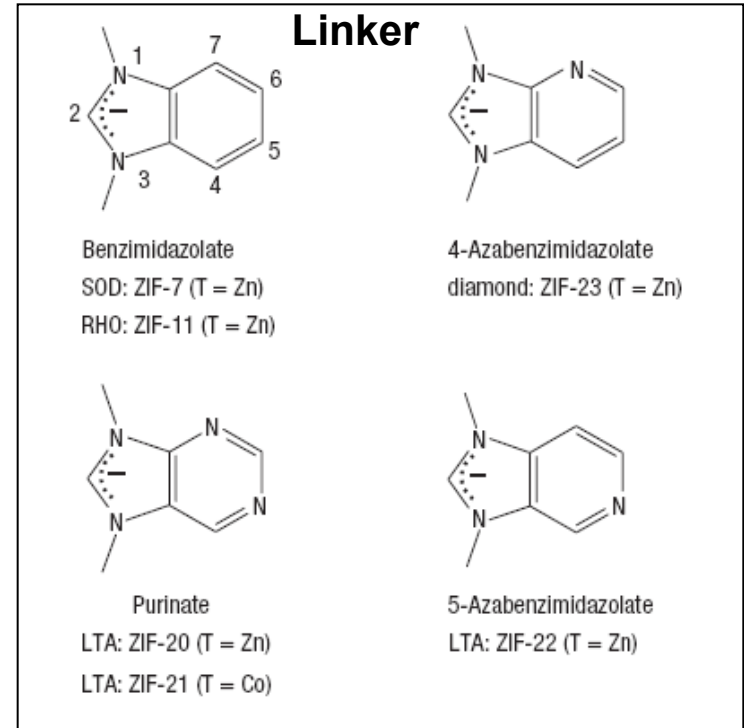
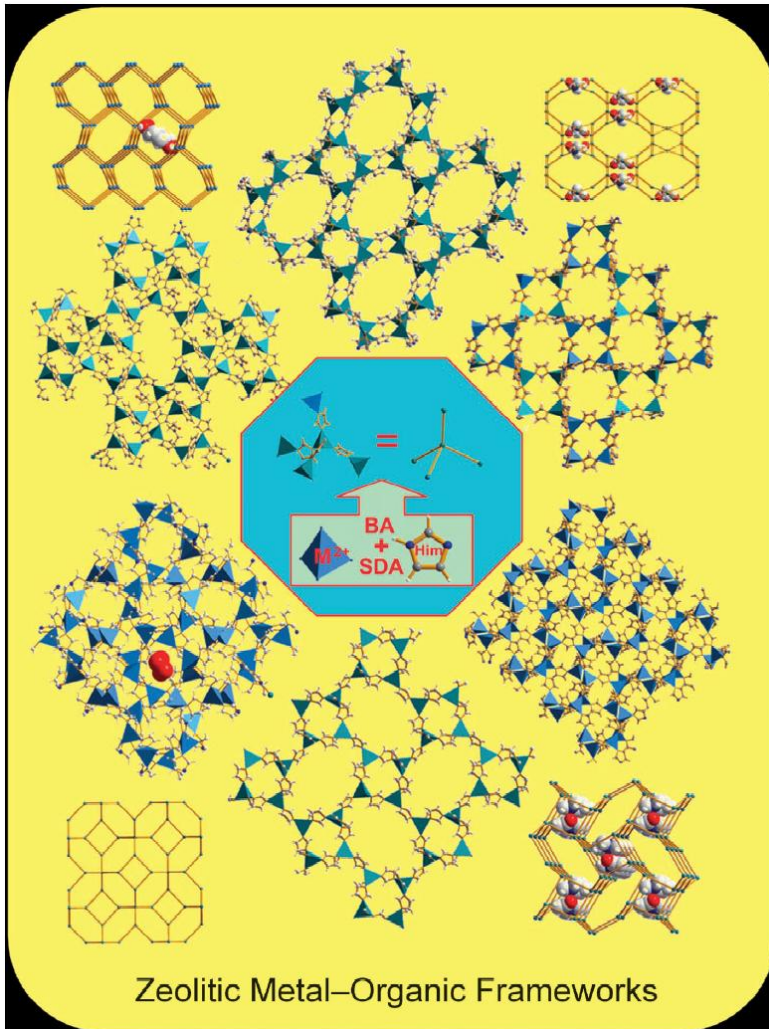
ZIFs (engl.: Zeolitic Imidazolate Frameworks)



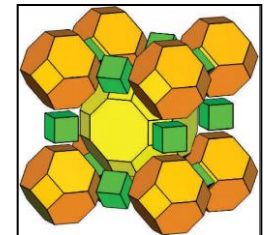


# ZIFs - Aufbau

ZIFs (engl.: **Z**eolitic **I**midazolate **F**rameworks)



Die Positionen der Stickstoffatome in den **Imidazolat-Linkern** bestimmen die ZIF-Topologie (SOD, RHO, diamond and LTA (Zeolith A)).



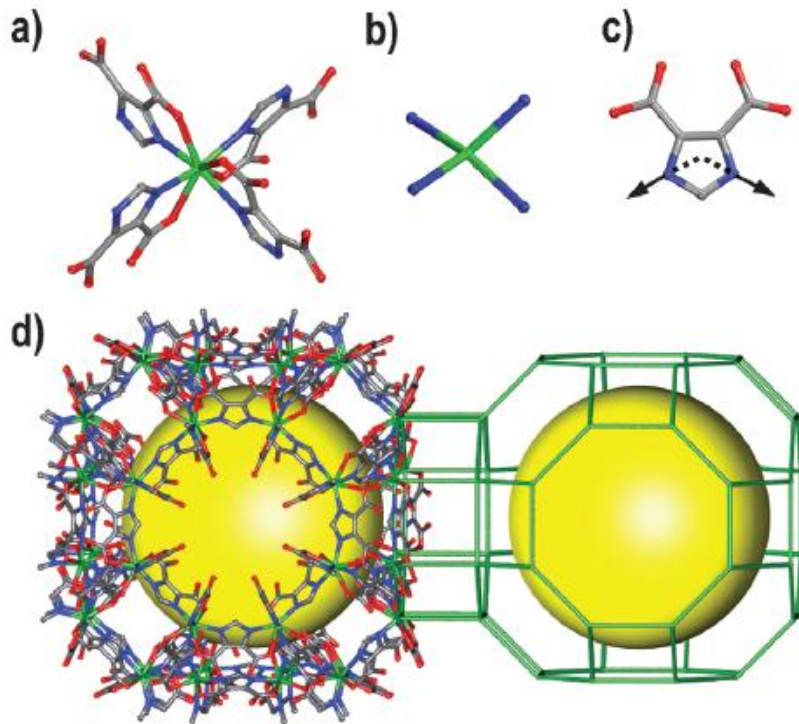
Y.-Q. Tian et al., *Chem. Eur.*, **2007**, *13*, 4146–4154.

# ZIFs - Beispiele



ZIFs (engl.: **Z**eolitic **I**midazolate **F**rameworks)

Beispiel: In(ImDC)



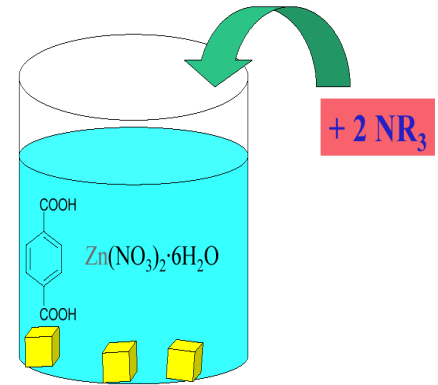
- (a) Achtfach koordinierte **MBBs** (**M**olecular **B**uilding **B**locks), die betrachtet werden können als
- (b) vierbindige **TBUs** (**T**etrahedral **B**uilding **U**nits).
- (c) Winkel im IMDC-Liganden
- (d) Fragment des rho-ZMOF



# Synthese der MOFs

## a) Darstellung aus Lösung

- gelöstes Metallsalz + Lösung der Ligandensäure im Kolben  
→ langsame Deprotonierung der Säure durch org Amine
- bei RT oder bis Rückfluss des Lösungsmittels (Normaldruck)



## b) Solvothermalsynthesen

- gelöstes Metallsalz + Lösung des Liganden im Autoklaven

## c) Mikrowellenreaktionen

## d) Elektrochemische Synthese

### Geeignete Lösungsmittel:

DMF, DEF, MeOH, EtOH, H<sub>2</sub>O u.a.

Neu: Ionische Flüssigkeiten

Synthesezelle für die elektrochem. Darstellung von  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  mit Cu-Elektroden.



A. K. Cheetham et al., *Chem. Commun.* **2006**, 4780–4795; Müller et al., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626–636.



# Kristallisation von MOFs

## Synthese der MOFs

- langsame Kristallisation erwünscht, geringe Löslichkeit der MOFs hinderlich

## Möglichkeiten langsamer Kristallisation:

- langsame Diffusion der Reagenzien ineinander, z.B. über Gasraum
- Vorstufen der Liganden → erst durch Reagenzien und/oder Reaktionsbedingungen in die eigentliche Ligandenstruktur überführt,  
z.B.: a) Carboxylat-Liganden aus Carbonsäure + Base,  
b) Carboxylat-Liganden aus Nitrilen (Hydrothermalsynthese)

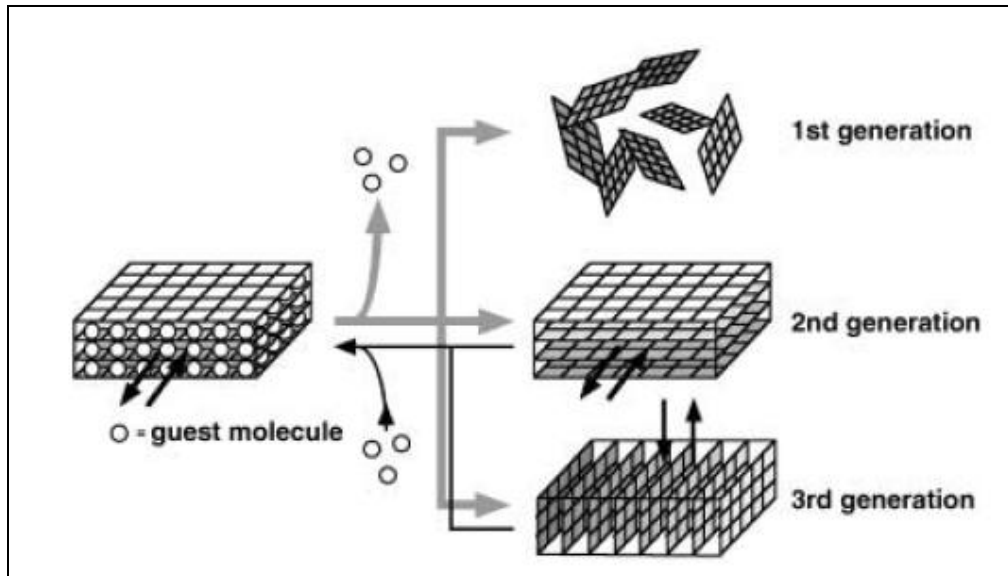
## Nachbehandlung (Entfernung der „guest molecules“ aus dem Gitter) → **Aktivierung**

- Erhitzen, Unterdruck
- Austausch gegen leichter flüchtige Substanzen  
(Bsp.:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton ect.)

# Struktur und Eigenschaften



## Klassifizierung poröser Verbindungen



### Mikroporöse Gerüststrukturen:

→ nur mit Gastmolekülen stabil

→ stabil und robust, auch ohne Gastmoleküle

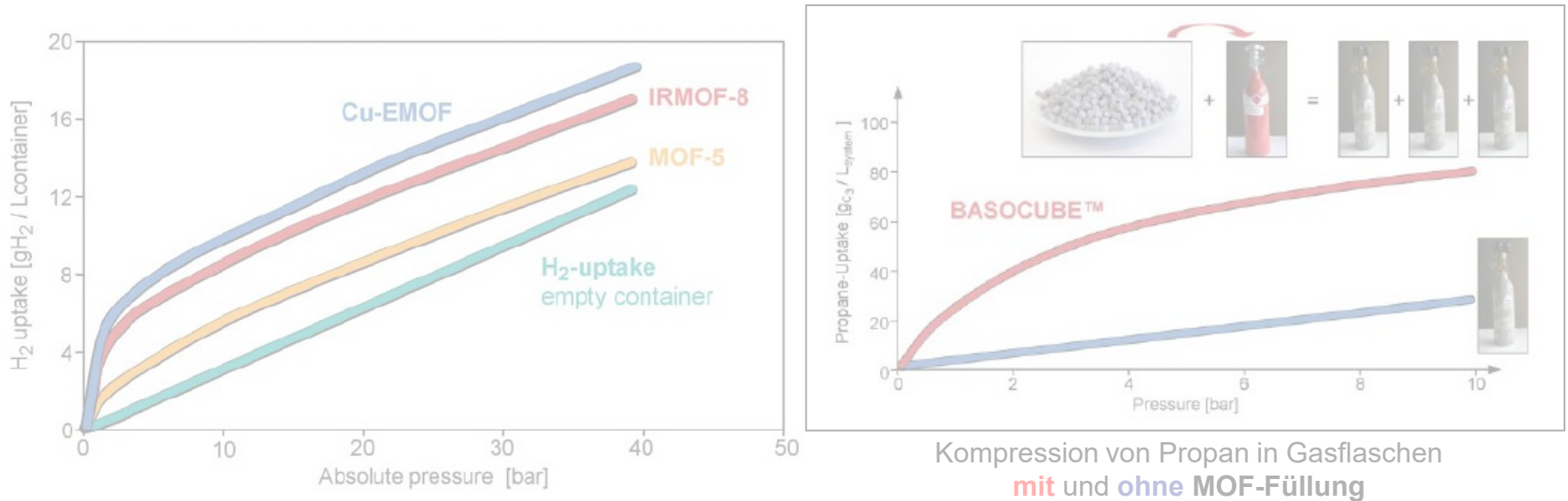
→ flexibel und dynamisch

Durch äußere Einflüsse wie Licht, elektrische Felder oder Gastmoleküle sind **reversible Änderungen der Kanäle** und Poren möglich (Struktur in einem bistabilen Zustand).



# Anwendungen

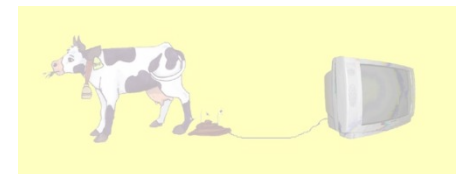
## ■ Gasspeicherung (H<sub>2</sub>, Erdgas, ...)



Müller et al., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 626–636.

## ■ Trennprozesse (Gastrennung, Trennung chiraler Verbindungen)

z.B. Biogasreinigung





## ■ Sensorik

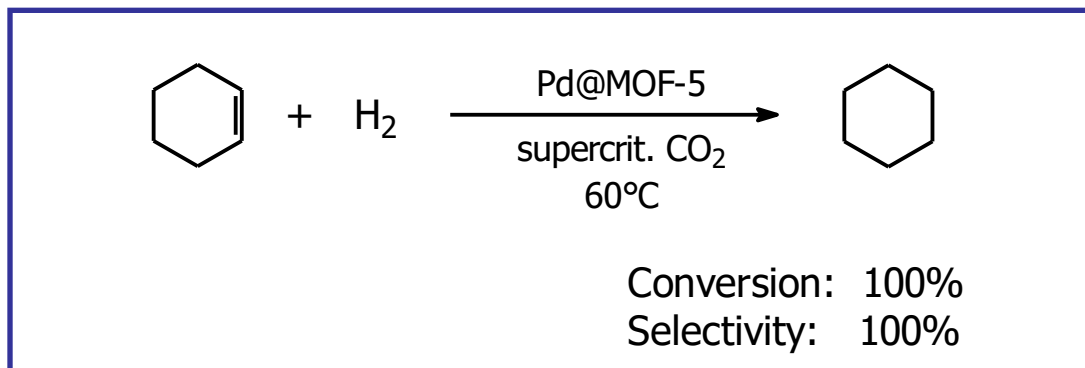
Unterschiedliche physikalische Detektionsmethoden für die adsorbierten Moleküle unter Ausnutzung folgender Effekte:

- photoelektrisch (optisch)
- magnetoelektrisch
- Massedetektionsmethoden u.a.

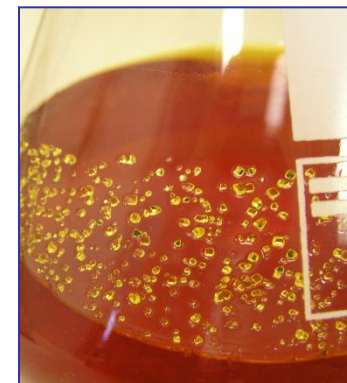
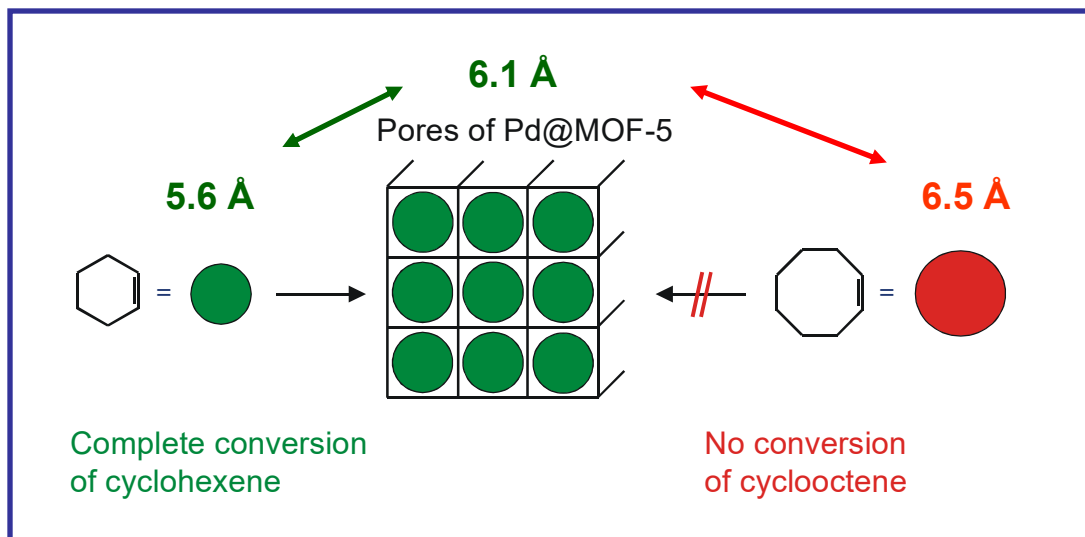




# Katalyse



## Pd-MOF-5 Catalysts in the Hydrogenation of *cyclo*-Hexene



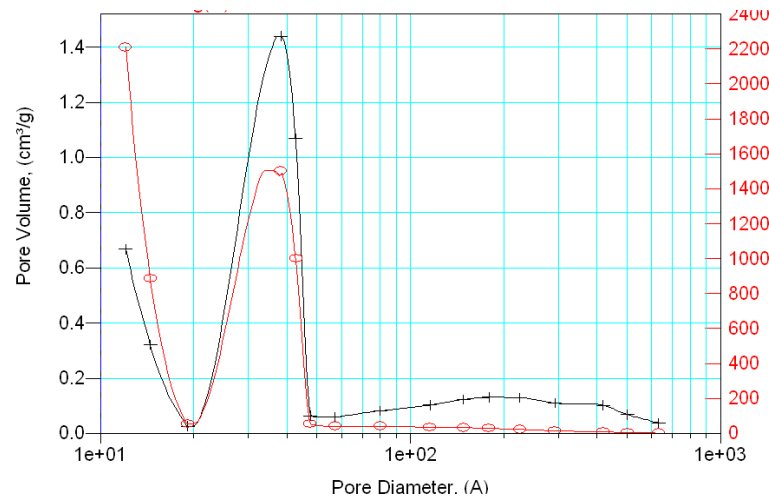
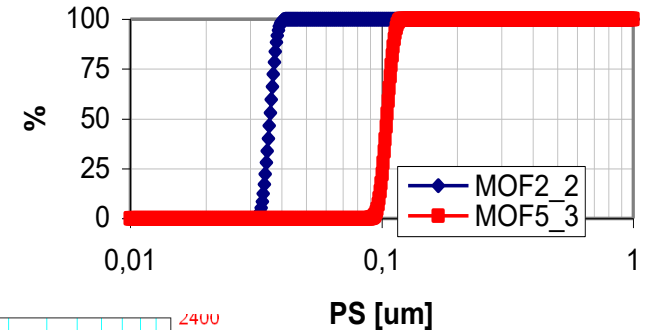
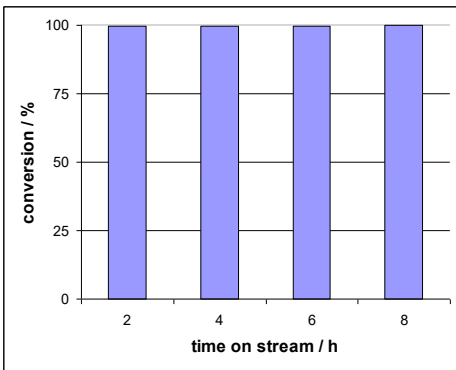
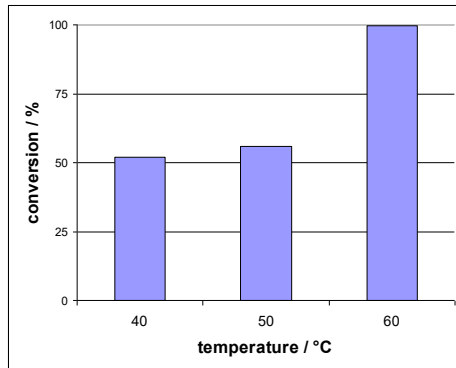
Used catalyst Pd@MOF-5 synthesized by adsorption of Pd(acac)<sub>2</sub> and activated with H<sub>2</sub> in supercritical CO<sub>2</sub>

Cubic MOF-5 crystals

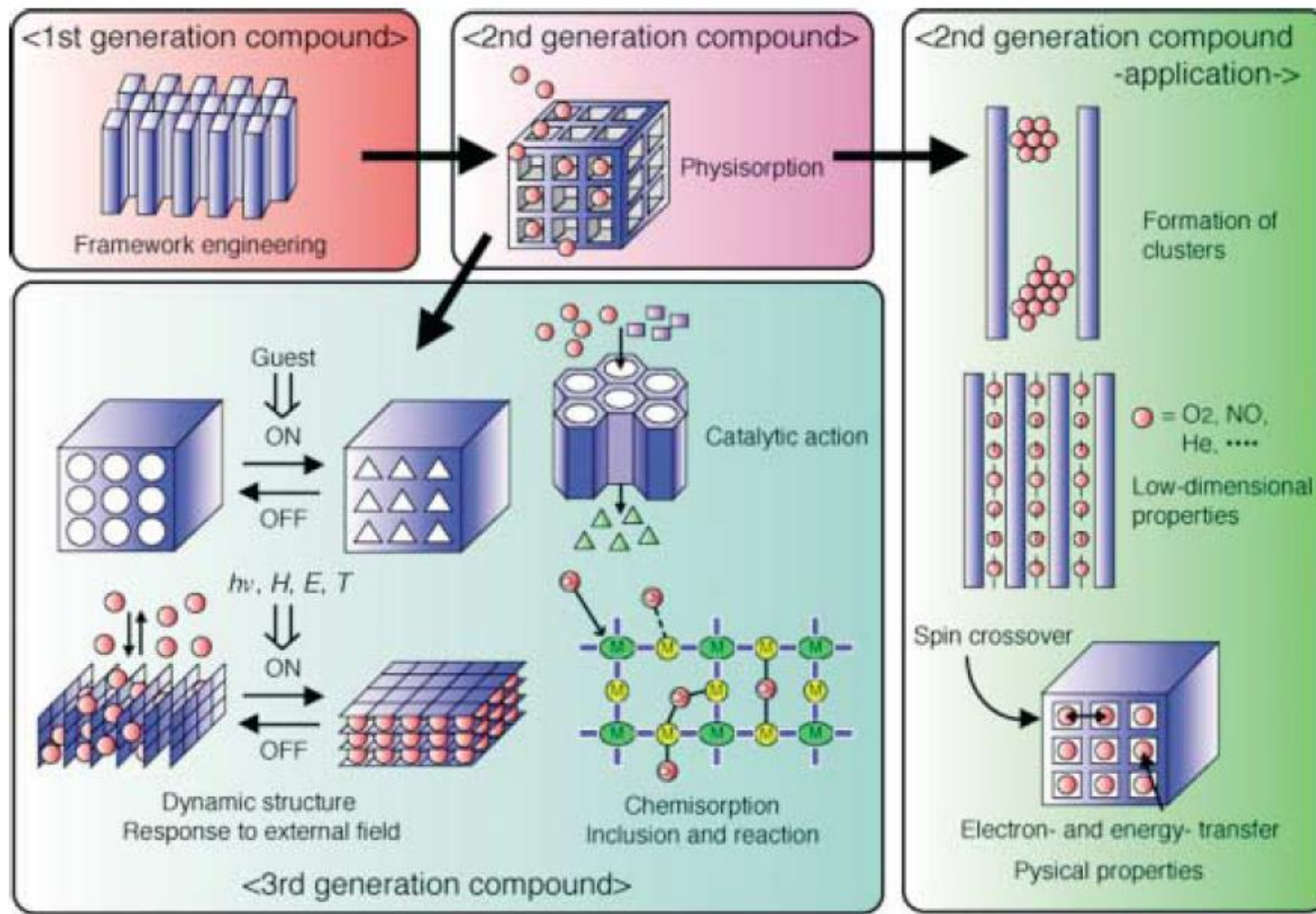
# Katalyse



- Electroacoustic measurements → nanoparticles of 36 nm and 105 nm size



- pellets with minor loss in nitrogen adsorption capacity at a pressure of 30 Kp/cm<sup>2</sup> showing a specific surface area of 800 m<sup>2</sup>/g.

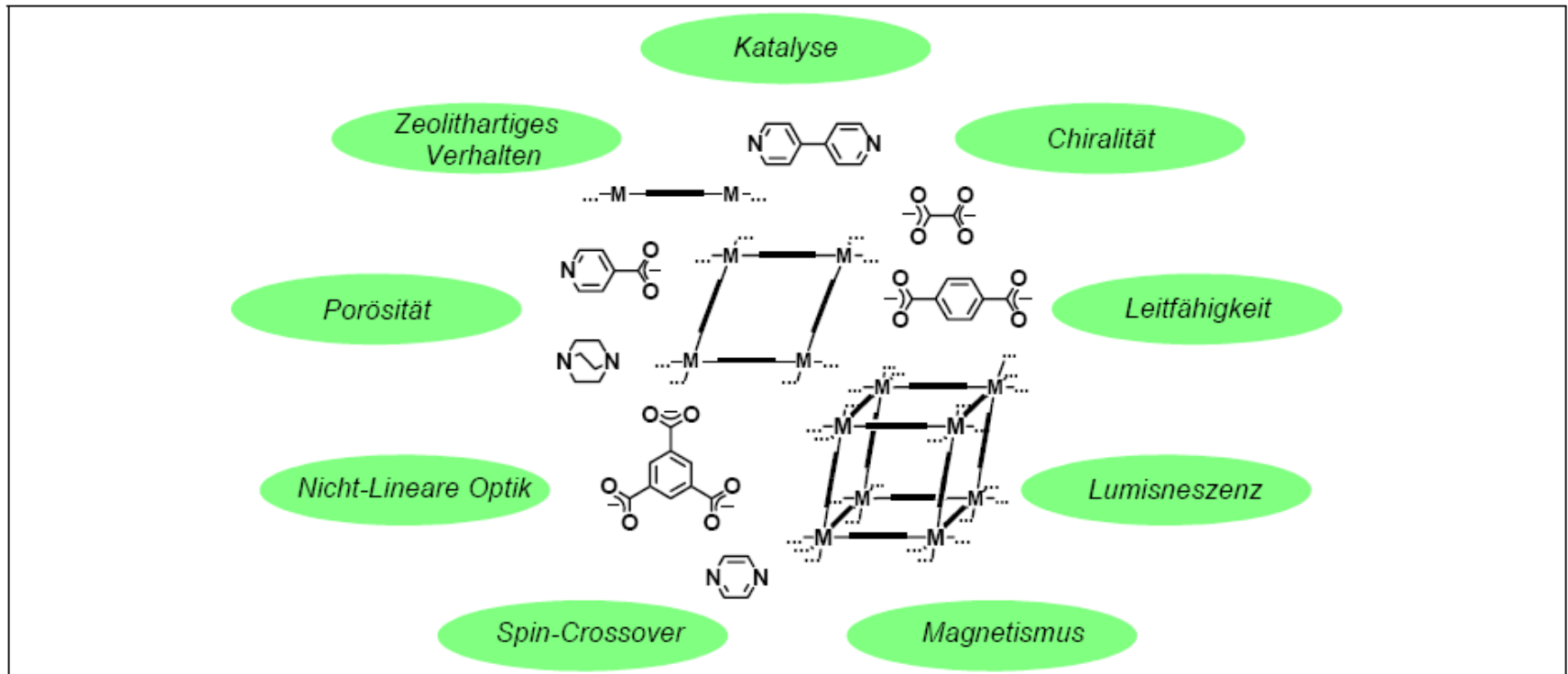


S. Kitagawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334–2375.

# Anwendungen - Überblick



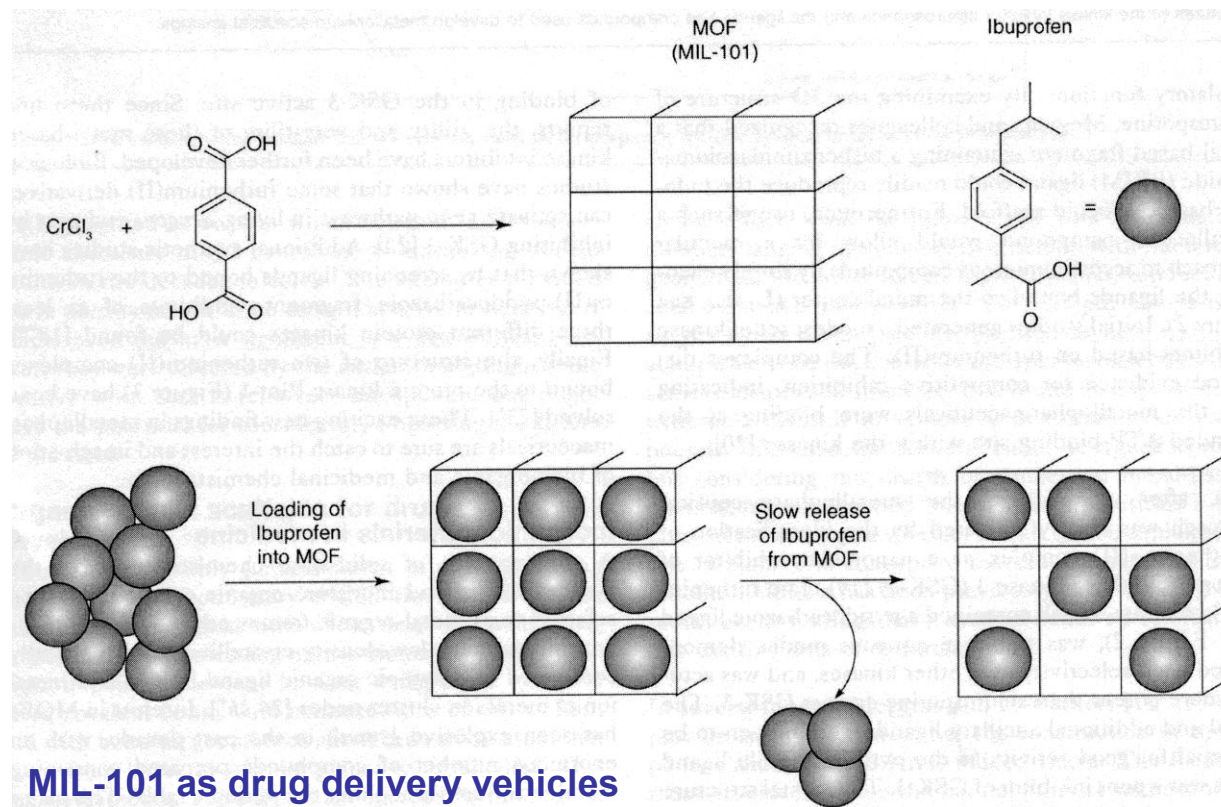
## Breite Vielfalt möglicher Anwendungsgebiete von MOFs





# Anwendungen in der Medizin

- Magnetic and fluorescent imaging agents z. B. **NMOFs** based on Gd(III)
- Gas storage (NO, CO, O<sub>2</sub> etc.)
- Drug release



Aus *Current Opinion in Chemical Biology* **2007**, 11, 115-120.

# Literatur



- [1] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 1466-1496.
- [2] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 1391-1397.
- [3] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **427** (2004) 523-527.
- [4] S. Kaskel, *Nachrichten aus der Chemie* **53** (2005) 394-399.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitawa, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334-2375.
- [6] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **117** (2005) 6394-6397.
- [7] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* (2006) 4780-4795.
- [8] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 2464-2472.
- [9] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **295** (2002) 469-472.
- [10] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 626-636.
- [11] C. Janiak, *Dalton Trans.* (2003) 2781-2804.
- [12] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 5666-5667.



- [13] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 3-20.
- [14] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côte, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **103** (2006) 10186-10191.
- [15] H. Hayashi, A. P. Côte, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature Materials* **6** (2007) 501-506.
- [16] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côte, R. E. Tayler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **316** (2007) 268-272.
- [17] C. Janiak, *Nachrichten aus der Chemie* **52** (2004) 251-255.
- [18] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 281-284.
- [19] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, S. Kaskel, *Advanced Engineering Materials* **8** (2006) 293-296.
- [20] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreas, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 4745-4749.