

## 25 Jahre retikuläre Chemie

*Ralph Freund, Stefano Canossa, Seth M. Cohen, Wei Yan, Hexiang Deng, Vincent Guillerm, Mohamed Eddaoudi, David G. Madden, David Fairen-Jimenez, Hao Lyu, Lauren K. Macreadie, Zhe Ji, Yuanyuan Zhang, Bo Wang, Frederik Haase, Christof Wöll, Orysia Zaremba, Jacopo Andreo, Stefan Wuttke\* und Christian S. Diercks\**

**Stichwörter:**

Charakterisierung · COFs ·  
Funktionalisierung · MOFs ·  
Retikuläre Chemie



*Im Wesentlichen hat die retikuläre Chemie die Präzision und Expertise der organischen und anorganischen Synthese auf den festen Zustand übertragen. Während die anfängliche Aufregung über Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) und kovalente organische Gerüstverbindungen (COFs) zweifellos durch ihre beispiellose Porosität und Oberfläche befeuert wurde, war die tiefgreifendste wissenschaftliche Innovation des Feldes die Ausarbeitung von Designstrategien für die Synthese von erweiterten kristallinen Festkörpern durch starke gerichtete Bindungen. In diesem Aufsatz beleuchten wir die verschiedenen Klassen von retikulären Materialien, die entwickelt worden sind, wie solche Gerüstverbindungen funktionalisiert werden können und wie Komplexität in ihr Grundgerüst eingeführt werden kann. Schließlich zeigen wir, wie die strukturelle Kontrolle über diese Materialien von der molekularen Skala über ihre Kristallmorphologie und Form auf der Nanoskala bis hin zu ihrer Gestaltung auf der Bulk-Skala erweitert wird.*

## 1. Einleitung

Die retikuläre Chemie am Beispiel von Metallorganischen Gerüsten (MOFs) und kovalenten organischen Gerüsten (COFs) beschäftigt sich damit, molekulare Bausteine gezielt durch starke Bindungen zu porösen kristallinen 2D und 3D Gerüsten zu verknüpfen.<sup>[1]</sup> Vor 25 Jahren, zu Beginn des Feldes, gab es ein auffälliges Fehlen solcher Strukturen, was allgemein der Herausforderung zugeschrieben wurde, poröse Gerüste durch starke gerichtete Bindungen zu kristallisieren. Das lag nicht zuletzt daran, dass die organische und die anorganische Festkörpersynthese zu dieser Zeit noch

[\*] R. Freund

Lehrstuhl für Festkörperchemie  
Universität Augsburg (Deutschland)

Dr. S. Canossa  
EMAT, Universität Antwerpen (Belgien)

Prof. S. M. Cohen  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, San Diego (USA)

Dr. W. Yan, Prof. H. Deng  
College of Chemistry and Molecular Sciences  
Wuhan University, Wuhan (China)

Dr. V. Guillermin, Prof. M. Eddaoudi  
Functional Materials Design, Discovery and Development Research Group (FMD3)  
Advanced Membranes and Porous Materials Center  
Division of Physical Sciences and Engineering  
King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)  
Thuwal (Saudi Arabien)

Dr. D. G. Madden, Prof. D. Fairen Jimenez  
Adsorption & Advanced Materials Laboratory (A<sup>2</sup>ML)  
Department of Chemical Engineering & Biotechnology  
University of Cambridge (Großbritannien)

H. Lyu, O. Zaremba  
Department of Chemistry, University of California, Berkeley (USA)

Dr. L. K. Macreadie  
School of Chemistry, University of Sydney (Australien)

Dr. Z. Ji

Department of Chemistry, Stanford University  
Stanford (USA)

Dr. Y. Zhang, Prof. B. Wang  
Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science  
School of Chemistry and Chemical Engineering  
Beijing Institute of Technology  
Beijing (China)

Dr. F. Haase, Prof. Dr. C. Wöll  
Institute of Functional Interfaces (IFG)  
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)  
Eggenstein Leopoldshafen (Deutschland)

O. Zaremba, Dr. J. Andreo, Prof. Dr. S. Wuttke  
BCMaterials, Basque Center for Materials  
UPV/EHU Science Park, Leioa 48940 (Spanien)  
E Mail: stefan.wuttke@bcmaterials.net

Prof. Dr. S. Wuttke  
IKERBASQUE, Basque Foundation for Science  
Bilbao (Spanien)

Dr. C. S. Diercks  
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute  
La Jolla, California 92037 (USA)  
E Mail: cdiercks@scripps.edu

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	24143
<b>2. Synthese von MOFs</b>	24145
<b>3. Mehrkomponentige MOFs</b>	24148
<b>4. Multivariante MOFs</b>	24149
<b>5. Synthese von COFs</b>	24150
<b>6. Synthese von ZIFs</b>	24152
<b>7. Charakterisierung von retikulären Materialien</b>	24154
<b>8. Maschinelle Modellierung von retikulären Gerüsten</b>	24156
<b>9. Postsynthetische Modifikation</b>	24157
<b>10. MOF-Nanopartikel</b>	24160
<b>11. Retikuläre Filme</b>	24162
<b>12. MOFs auf der mesoskopischen und makroskopischen Skala</b>	24162
<b>13. Ausblick</b>	24167

weit voneinander entfernt waren. Grundsätzlich nutzt die organische Synthese die Bildung kovalenter Bindungen und ermöglicht so die rationale mehrstufige Synthese komplexer Naturstoffe und Polymere. Die fehlende mikroskopische Reversibilität solcher Reaktionen erschwert jedoch die Kristallisation in ausgedehnte 2D und 3D Gitter durch starke Bindungen, und vor der Entwicklung der retikulären Chemie war die rationale organische Synthese auf diskrete molekulare und 1D polymere Strukturen beschränkt. Im Gegensatz dazu wird die anorganische Synthese oft unter thermodynamischer Kontrolle durchgeführt, was die Synthese hochsymmetrischer diskreter und ausgedehnter Architekturen aus einfachen Präkursoren in einem Schritt ermöglicht. Die thermodynamische Kontrolle über die Produktbildung erschwert jedoch das rationale Design von Größe und Form der molekularen Spezies und begünstigt im Fall von ausgedehnten Strukturen die Bildung dicht gepackter Kristalle. Dieser Unterschied lässt sich am besten an den jeweiligen Synthesen des komplexen organischen Naturprodukts Taxol, einer mehrstufigen Synthese mit insgesamt geringer Ausbeute, und der des anorganischen Eisenrads, eines hochsymmetrischen und nahezu quantitativen Einschrittaufbaus aus einfachen Präkursoren, verdeutlichen.

Die Synthese der ersten MOFs, MOF 2 und MOF 5, adressierte diese Herausforderung, indem anorganische poly nukleare Sekundärbausteine, Fragmente von Metalloxiden, mit formstabilen organischen Linkern durch starke Bindungen vernetzt wurden.<sup>[2,3]</sup> Dabei ermöglichte die Bindungsbildung der konstituierenden anorganischen Sekundärbausteine (SBUs, secondary building units) die Kristallisation, während die formstabilen organischen Terephthalat Linker die Struktur öffneten und die Gerüste mit dauerhafter Porosität ausstatteten. Dies stand im Gegensatz zu frühen Koordinationspolymeren und diskreten Koordinationsarchitekturen,<sup>[4-6]</sup> wobei die organischen und anorganischen Einheiten in MOFs durch starke (geladene Metall Carboxylat) und gerichtete (verbrückende Carboxylat) Bindungen verbunden waren. Dies war für die Entwicklung des Feldes wesentlich, da es zu dauerhaft porösen Gerüsten mit Oberflächen führte, die die aller anderen bis dato bekannten Materialien übertreffen.<sup>[7,8]</sup> Die Verbindung von kovalenter organischer und anorganischer Chemie in retikulären Gerüsten hat eine noch nie da gewesene Kontrolle über das Design poröser Materialien ermöglicht, und die enormen Verknüpfungsmöglichkeiten der

vielen zugänglichen anorganischen Cluster und organischen Linker haben diese Materialien heute zur vielfältigsten Klasse erweiterter Kristalle gemacht (> 100000 verschiedene Strukturen).<sup>[9-13]</sup>

Die Entwicklung von COFs, einer zweiten Klasse von retikulären Gerüsten, die vollständig aus molekularen organischen Bausteinen bestehen, die durch kovalente Bindungen verknüpft sind, erforderte die Ausarbeitung von Synthesebedingungen, die eine mikroskopische Reversibilität der kovalenten Bindungsbildung ermöglichen, um ihre Kristallisation zu ermöglichen.<sup>[14]</sup> Dies wurde zum ersten Mal 2005 für 2D Strukturen (COF 1 und COF 5)<sup>[15]</sup> und 2006 für 3D Strukturen (COF 105 und COF 108) erreicht.<sup>[16]</sup> Die Tatsache, dass die Retikulation durch stark gerichtete kovalente Boroxin und Boronatester Bindungen zwischen formstabilen organischen Molekülen erreicht wurde, stattete diese COFs nicht nur mit hohen internen Oberflächen aus, sondern machte auch das A priori Design ihres Strukturtyps und ihrer Metrik sehr genau. Seit diesem ersten Aufsatz wurden die Vernetzungsreaktionen in COFs auf eine Vielzahl organischer Transformationen ausgedehnt, und heute erweitern COFs das retrosynthetische Prinzip der organischen Synthese von Molekülen und 1D Polymeren auf 2D und 3D organische erweiterte Strukturen.

Die retikuläre Chemie beginnt mit der Identifizierung einer Zielstruktur. Die Zerlegung in ihre grundlegenden geometrischen Einheiten ermöglicht die Bestimmung ihrer zugrunde liegenden Topologie und die Identifizierung von molekularen Bestandteilen, die die Form und Konnektivität dieser Einheiten darstellen. Dieser Ansatz geht auf frühe Arbeiten zur geometrischen Beschreibung der Kristallchemie zurück.<sup>[17,18]</sup> Die Retikulation, der Zusammenbau dieser Einheiten durch starke Bindungen zu einem robusten kristallinen Gitter, ergibt die Zielstruktur. Die Optimierung der Strukturmetriken kann nach dem isoretikulären Prinzip erfolgen und die Funktionalität durch postsynthetische Modifikation eingeführt werden. Die synthetische Kontrolle in der retikulären Chemie erstreckt sich weiter auf die Kontrolle über die Nanoskala (als Nanokristalle oder Filme), auf deren Strukturierung zu mesoskopischen Objekten und die Umsetzung in Monolithen (Abbildung 1).<sup>[1,14,19]</sup>

Von Anfang an war die retikuläre Chemie ein hochgradig multidisziplinäres Gebiet, das die Expertise und das Know how von Wissenschaftlern mit unterschiedlichem Hinter



*Stefan Wuttke gründete die Arbeitsgruppe „WuttkeGroup for Science“, welche zunächst am Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität München (LMU) angesiedelt war. Derzeit ist er ein Ikerbasque Professor am Baskischen Zentrum für Materialien, Anwendungen und Nanostrukturen (BCMa Materials, Spanien). Seine Forschung konzentriert sich auf die Entwicklung von Methoden zum Schreiben und Lesen chemischer Informationen auf und aus dem Rückgrat von hybriden Gerüstmaterialien. Darüber hinaus umfassen seine Forschungsinteressen das Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse, die an ihrer Synthese und Funktionalisierung beteiligt sind.*



*Christian Diercks studierte Chemie an der Universität Heidelberg und führte im Grundstudium Forschungsarbeiten in der Gruppe von Prof. Jean Pierre Sauvage an der Universität Straßburg sowie an der Northwestern University unter der Leitung von Sir James F. Stoddart durch. Seinen Ph.D. erhielt er 2018 an der UC Berkeley unter der Betreuung von Prof. Omar M. Yaghi für seine Arbeit über kovalente organische Gerüstverbindungen. Derzeit ist er Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Peter G. Schultz am Scripps Research Institut und arbeitet daran, die Prozesse des zentralen Dogmas der Molekularbiologie um neue Chemie zu erweitern.*



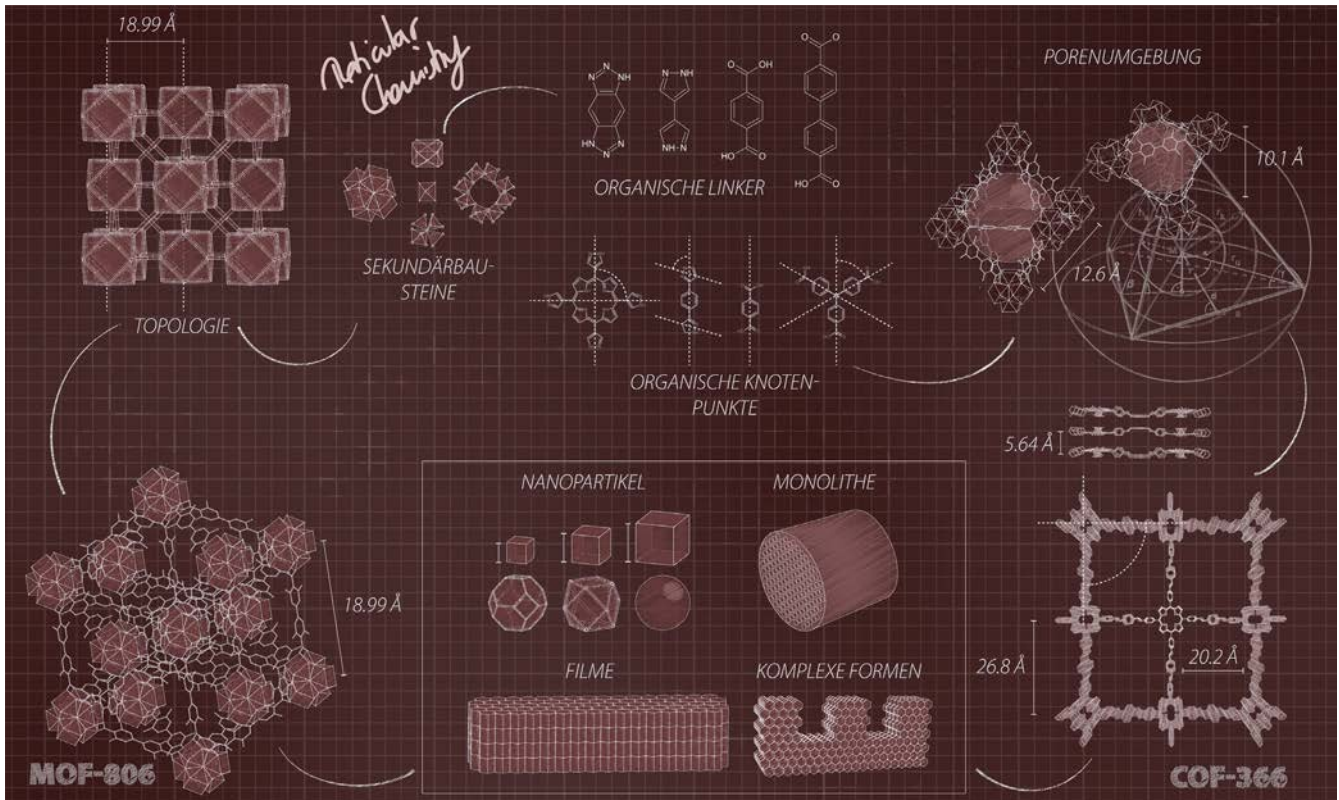


Abbildung 1. Designkonzepte der retikulären Chemie.

grund erfordert. Das Gebiet hat sich immer dem widersetzt, was viele früher als „legitime“ Abteilungen innerhalb der verschiedenen Unterdisziplinen der organischen und anorganischen Chemie, der Materialchemie und der Ingenieurwissenschaften betrachteten. Heute arbeiten Wissenschaftler mit unterschiedlichem Hintergrund auf diesem Gebiet, und ihre einzigartigen Beiträge sind der Kern des kontinuierlichen Fortschritts in diesem Forschungsbereich. In diesem Aufsatz wollen wir die wichtigsten Meilensteine in der Chemie der retikulären Gerüste von Experten der jeweiligen Bereiche zusammenfassen, um einen umfassenden Überblick über den Forschungsstand auf diesem Gebiet 25 Jahre nach seinen Anfängen zu geben.

## 2. Synthese von MOFs

Die Koordinationschemie wird seit langem für die Synthese von ausgedehnten Festkörpern (Koordinationsnetzwerken) untersucht<sup>[4]</sup> und bestand jahrelang hauptsächlich aus einzelnen Metallionen, die durch polytopische monodentate Liganden wie Bipyridine verknüpft waren.<sup>[20]</sup> Die Flexibilität um die Winkel der Koordinationsmetalle und ihre Vielfalt in der Koordinationszahl ermöglichte die Bildung verschiedener Netze, was das Potenzial zur Konstruktion einer Vielzahl von periodischen Strukturen mit verschiedenen zugrundeliegenden Topologien versprach. Die Flexibilität, die man bei Netzwerken auf der Basis von Einzelmetallionen antrifft, behindert jedoch ihr rationales Design aufgrund der fehlenden Kontrolle über die Richtungsabhängig

keit der Koordinationsbindungen. Darüber hinaus waren diese auf vergleichsweise schwachen Bindungen basierenden Gerüste zwar relativ leicht zu synthetisieren, brachen aber bei der Freisetzung ihres Poreninhalts schnell zusammen.

Daher waren zwei Hauptparameter für die Etablierung einer dauerhaften Mikroporosität in diesen Materialien erforderlich: 1) Steifigkeit und Richtungsabhängigkeit der Gerüstbestandteile und 2) eine erhöhte Bindungsstärke zwischen ihnen. Es wurde festgestellt, dass die Entwicklung starrer und gerichteter molekularer Bausteine (MBBs, molecular building blocks), die auf einer stärkeren Metall-Liganden-Bindung basieren, diese Anforderungen erfüllen. Dabei ist zu beachten, dass Phosphonate<sup>[21,22]</sup> und Sulfonate<sup>[21]</sup> zwar die Bildung hochstabiler Gerüste ermöglichten, ihre Verwendung in der retikulären Chemie aber begrenzt blieb. Konkret bieten sie nicht das gleiche Maß an vorhersagbarer Gerichtetheit wie die Ligandenklasse, die das Erreichen bemerkenswerter Meilensteine im Design und der Synthese von MOFs ermöglichte: Carboxylate.<sup>[2,3,23-25]</sup>

### 2.1. Carboxylat-basierte MOFs: der Durchbruch

Die Entwicklung von MOFs auf Carboxylatbasis war ein Durchbruch auf dem Gebiet der porösen Materialien, verbunden mit einer Reihe von Meilensteinen, wodurch MOFs sich als Kandidaten für verschiedene wichtige, Porosität erfordernde Anwendungen etabliert haben (Abbildung 2).

Zum Beispiel wurden selektive Adsorptionseigenschaften von aromatischen vs. aliphatischen Lösungsmitteln durch ein

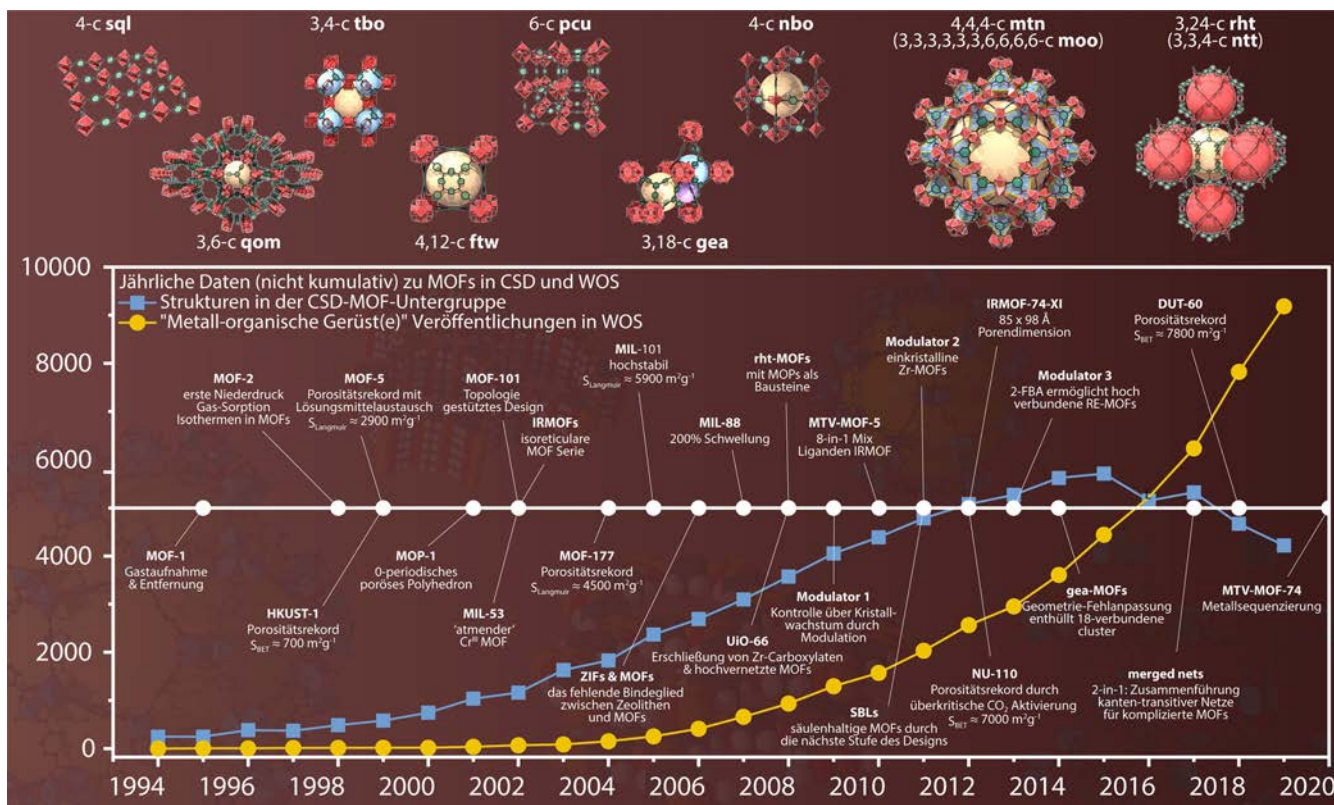


Abbildung 2. Oben: einige carboxylatbasierte MOFs, die die chemische, strukturelle und topologische Vielfalt widerspiegeln. Unten: Zeitreihe mit einigen wichtigen MOF Errungenschaften, zusammen mit der jährlichen Anzahl von MOF Publikationen und an die CSD gemeldeten MOF Strukturen.

2 periodisches Co Trimesat, dank bevorzugter p p Wechselwirkungen, etabliert.<sup>[23]</sup> Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass die Produkte nach ihrer vollständigen Evakuierung eine permanente Porosität aufweisen, mit der ersten vollständig reversiblen Stickstoff Adsorptionsisotherme, die für MOFs aufgezeichnet wurde, in einem 2 periodischen **sql** MOF (MOF 2).<sup>[2]</sup> Es ist zu beachten, dass die Gasadsorption entweder bei konstantem Druck (isobar)<sup>[24]</sup> oder bei hohen Drücken<sup>[26]</sup> ebenfalls durchgeführt wurde, aber zu diesem Zeitpunkt nicht als endgültiger Beweis für die permanente Porosität von MOFs angesehen wurde, da sie von der Standardcharakterisierung abwich, die für konventionelle poröse Materialien wie Zeolithe verwendet wird.

Weitere Entwicklungen führten zur Entdeckung von HKUST 1<sup>[25]</sup> (einem Cu Trimesat mit **tbo** Topologie) und MOF 5<sup>[3]</sup> (einem Zn Terephthalat mit **pcu** Topologie). Beide stellten zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung Porositätsrekorde auf, aber ihr Einfluss ging über bloße Zahlen hinaus, da sie sich über Jahre hinweg als die prototypischsten und meistgenutzten MOFs in der retikulären Chemie etablierten. Die Entwicklung der Kristallisationsmethoden von der langsamen Diffusion im Lösungsmittel oder in Gelen über die Schichtung bis hin zu solvothermalen Methoden erleichterte die Entwicklung des Feldes und ermöglichte höhere Ausbeuten.<sup>[25,27]</sup> Insgesamt erlaubte die Etablierung geeigneter Bedingungen für die Bildung spezifischer anorganischer MBBs die Erforschung der unzähligen Möglichkeiten, mit denen sie zusammen mit organischen Liganden zu 0, 1, 2

oder 3 periodischen Netzen zusammengesetzt werden können.<sup>[1]</sup>

## 2.2. Isoretikuläre MOFs

Nachdem die geeigneten Reaktionsbedingungen für eine geeignete chemische Umgebung zur Bildung eines gegebenen MBB ermittelt wurden, wurde es möglich, das Design und den Aufbau von isoretikulären MOFs unter Verwendung von verlängerten oder funktionalisierten Liganden rational anzugehen. Die bahnbrechende Serie von IRMOFs,<sup>[28]</sup> abgeleitet von MOF 5 mit **pcu** Topologie,<sup>[3]</sup> leitete die Entwicklung von isoretikulären MOF Plattformen ein (d.h. MOFs, die dieselbe Topologie aufweisen) und ermöglichte gleichzeitig die Feinabstimmung ihrer Eigenschaften. Im Laufe der Jahre wurde die Strategie der isoretikulären Chemie auf eine Vielzahl weiterer MOF Plattformen angewendet, wie z.B. **feu**,<sup>[29]</sup> **rht/ntt**,<sup>[30-32]</sup> **nbo/fof**,<sup>[32,33]</sup> **acs**<sup>[34,35]</sup> und **tbo**.<sup>[36,37]</sup> Dabei wurden wichtige Meilensteine erreicht, wie neue Porositätsrekorde (NU 110, DUT 60)<sup>[31,38]</sup> und ultragroße Kanäle (85 x 98 Å in IRMOF 74 XI).<sup>[39]</sup>

## 2.3. Der Touch des rationalen Designs

Parallel zum ergiebigen systematischen Screening von Kombinationen organischer Liganden mit verschiedenen



Metallen wurde zwangsläufig der Bedarf nach einer höheren Vorhersagbarkeit beim Aufbau von MOFs geweckt. An dieser Stelle kamen Topologie und geometrische Überlegungen zum Tragen. Abgesehen davon, dass sie ein unschätzbare Werkzeug für die Beschreibung und das Verständnis der Strukturen von MOFs sind,<sup>[40-42]</sup> sind die Topologie und insbesondere die kantentransitiven Netze<sup>[43]</sup> ein wertvolles Hilfsmittel für ihr Design und die Identifizierung der erforderlichen geometrischen Attribute, um ein bestimmtes Netzwerk zu erreichen. Das erste Beispiel für diese Strategie ist die Synthese von MOF 101, bei der die sterische Hinderung, die durch die Bromfunktionalisierung einer Terephthalsäure erzeugt wird, das benachbarte Carboxylat zwingt, aus der Ebene zu rotieren.<sup>[44]</sup>

Eine solche Vorgehensweise wurde im Laufe der Jahre mit der Verwendung von gekippten,<sup>[45]</sup> gebogenen<sup>[45]</sup> und zickzackförmigen<sup>[46]</sup> Liganden entwickelt, die eine geometrische Unausgewogenheit erzeugen und dabei helfen, von den Standardtopologien abzuweichen.<sup>[47]</sup> Einmal sorgfältig kontrolliert, eröffnet die Kombination mehrerer geometrischer/angulärer Beschränkungen neue rationale Designmöglichkeiten.<sup>[32]</sup>

#### 2.4. Dreiwertige Metalle und neue Bausteine

Mit Ausnahme der MOFs aus seltenen Erden, die relativ leicht kristallisieren,<sup>[27]</sup> war die Reaktivität aufgrund des Auftretens von Oxiden und Hydroxiden über einen weiten pH-Bereich ein Hindernis für ihre frühe Erforschung in der MOF-Chemie.<sup>[48]</sup> Ihre Seltenheit wird jedoch durch ihre in der Regel hohe chemische Stabilität ausgeglichen, und im Laufe der Zeit wurden bemerkenswerte Beispiele mit außerordentlich wöhnlichen Eigenschaften entwickelt, wie die mesoporösen MOFs MIL 100<sup>[49]</sup> und MIL 101<sup>[50]</sup> mit zeolithischen Topologien. Darüber hinaus wurden MOFs mit faszinierenden Atmungseigenschaften<sup>[51,52]</sup> entwickelt (MIL 53,<sup>[53]</sup> MIL 88A<sup>[34]</sup>), die ihre Kristallinität bei einer über 200-prozentigen Schwellung beibehalten.

#### 2.5. Vierwertige Metalle und hohe Konnektivität

Angesichts der bemerkenswerten allgemeinen Erhöhung der chemischen Stabilität von MOFs, die auf M<sup>III</sup>-Clustern/Ketten basieren, erforschte die MOF-Gemeinschaft selbstverständlich das Potenzial von MOFs mit vierwertigen Metallcarboxylaten, wie z. B. Zirkonium<sup>[29]</sup> und Titan.<sup>[54]</sup> Viele dieser lang erwarteten Materialien weisen eine verbesserte chemische und hydrothermale Stabilität auf,<sup>[55]</sup> was die Untersuchung ihres Potenzials für die Wassergewinnung initiierte.<sup>[56]</sup>

#### 2.6. Modulator, ein „wichtiger Grundstein“

Obwohl das richtige Gleichgewicht zwischen Keimbildung und Wachstum schon früh für MOFs auf Basis zweierwertiger Metalle wie Zn, Cu identifiziert worden war, blieb es

eine große Herausforderung, die Struktur einiger M<sup>III</sup> (Cr, Al) und M<sup>IV</sup> MOFs (Ti, Zr) aufzuklären.<sup>[49]</sup> Um die Reaktionskinetik von Metallen mit hoher Reaktivität zu kontrollieren und somit Kristallwachstum zu ermöglichen, wurde ein Modulationsansatz entwickelt, bei dem monotopische Agenzien zur Stabilisierung der anvisierten MBBs eingesetzt werden, die einen regulierten Austausch/Wettbewerb mit dem organischen polytopischen Liganden induzieren. Während Ameisensäure bereits in der Synthese von frühen Carboxylat-MOFs verwendet wurde,<sup>[24]</sup> dauerte es Jahre, bis sie auf breiter Basis in das Feld eingeführt wurde. Sinnvoll eingesetzt, erlaubt sie ein kontrolliertes anisotropes Wachstum.<sup>[57]</sup> Sie hat auch das Wachstum von Zr-MOF-Einkristallen ermöglicht<sup>[58]</sup> und damit eine Fülle von strukturellen Gegebenheiten erschlossen, die sich aus der Vielseitigkeit des hexanuklearen Zr-MBB erschließen lassen.<sup>[59]</sup>

Schlussendlich hat man herausgefunden, dass einige spezifische Modulatoren nicht nur beim Wachstum von Einkristallen helfen, sondern sogar zwingend notwendig für die In-situ-Bildung von spezifischen Clustern sind<sup>[60]</sup> und sogar die Entdeckung von neuen Clustern ermöglichen.<sup>[61]</sup>

#### 2.7. Streben nach neuen und höheren Konnektivitäten

Die Verwendung von polynuklearen Clustern stellte ein deutliches Schritt im rationalen Design von MOFs dar und ermöglichte den Zugang zu MBBs mit höherer Konnektivität und Direktionalität.<sup>[62]</sup> Da die Anzahl der möglichen Netzwerke schnell abnimmt, wenn die Konnektivität der Knoten zunimmt, ermöglicht das Erreichen einer hohen Konnektivität nicht nur das Anvisieren von zuvor unerreichbaren Netzen, sondern begrenzt auch die Anzahl der möglichen Resultate, was jedoch ein Muss ist, um rationales Design zu fördern und zu erreichen.

In den letzten Jahren wurden mehrere hochverknüpfte MBBs mit einer Konnektivität von mehr als 8 beschrieben. Diese weisen eine 12-fach verknüpfte kuboktaedrische (Zr,<sup>[29]</sup> Hf,<sup>[63]</sup> Ti,<sup>[54]</sup> RE<sup>[60]</sup>), hexagonale prismatische (Re,<sup>[64]</sup> Zr,<sup>[65]</sup> Np<sup>[66]</sup>) Direktionalität oder eine höhere Konnektivität wie 18<sup>[61]</sup> oder sogar 24<sup>[67]</sup> auf.

#### 2.8. Abgeleitete Netzwerke und Ligandenvielfalt

Die Suche nach hochgradig vernetzten MOFs regt die Kreativität der Forscher an; wenn eine bestimmte Geometrie nicht im MBB-Katalog existiert oder erst noch entdeckt werden muss, ist es oft möglich, durch die Verwendung abgeleiteter und verwandter Netzwerke<sup>[42]</sup> alternative Wege zu finden, um die insgesamt erwartete Topologie zu erreichen.

Während aus rein topologischer Sicht viele Materialien eine abgeleitete Netztopologie aufweisen, ist es weithin akzeptiert/empfohlen, sie nach dem übergeordneten Netz zu benennen, das die Hauptinformationen für die Entwurfsanforderungen liefert. Einige relevante Beispiele sind die **soc**-MOFs (formell **edq**), viele **nbo**-MOFs (**fof**, abgeleitet von **nbo-b**) und **rht**-MOFs (**ntf**).<sup>[41]</sup>

### 3. Mehrkomponentige MOFs

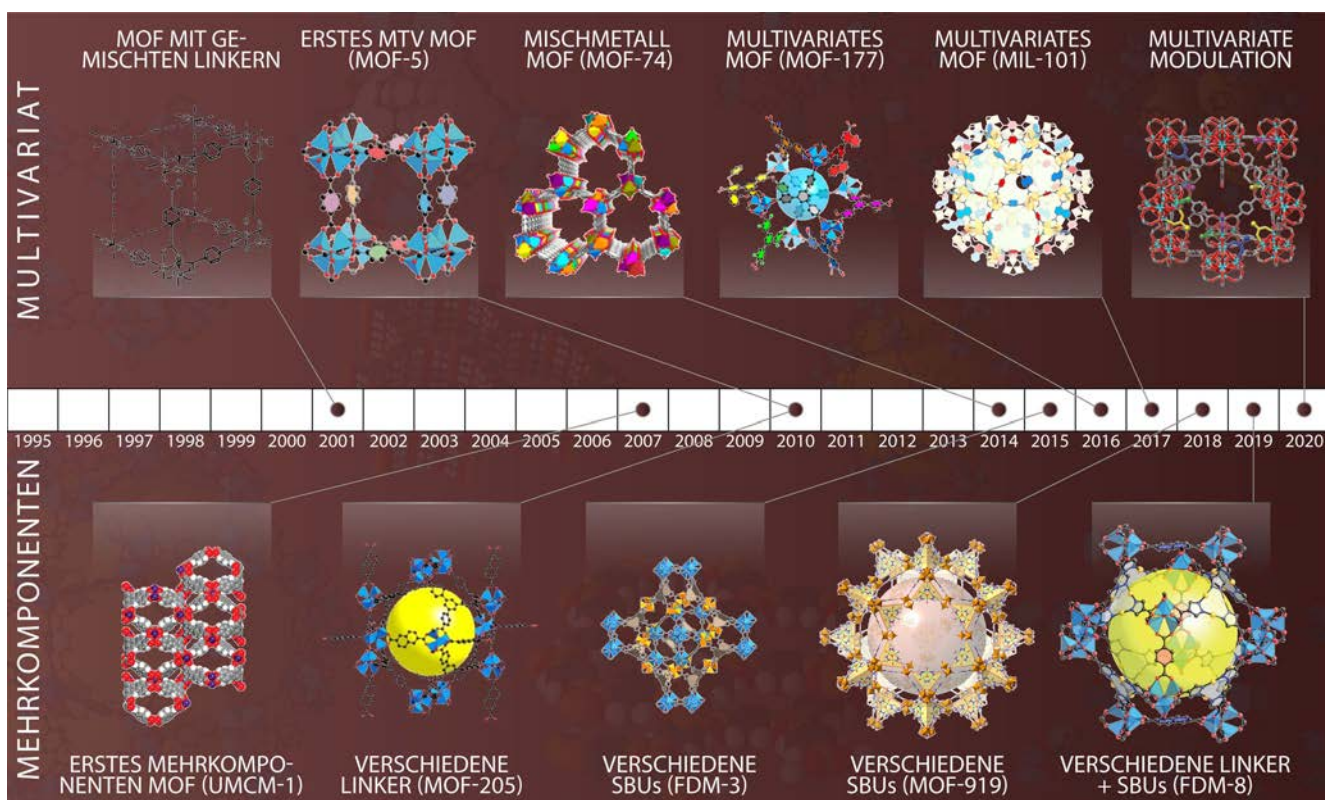
Der Einbau mehrerer Komponenten in ein Gerüst kann in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden, in multivariate MOFs (MTV MOFs) und in Mehrkomponenten MOFs (Abbildung 3). Mehrkomponenten MOFs sind gut geordnete Systeme mit periodischen Porenarchitekturen, die aus mehreren Linkern aufgebaut sind, die sich topologisch voneinander unterscheiden (in Bezug auf Länge und Konnektivität) und oft unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen.<sup>[68,69]</sup> Die Mehrkomponenten MOFs sind in einem kristallinen Gitter individuell unterscheidbar.

Dies führt dazu, dass mehrere Funktionalitäten in vordefinierten Bereichen innerhalb einer MOF Pore positioniert werden. Die kristallographische und positionelle Ordnung wird während des Gerüstwachstums adressiert, wobei die Anordnung der verschiedenen Linker und ihre jeweilige räumliche Orientierung erreicht werden können.<sup>[68]</sup>

Bei der Synthese von Mehrkomponenten MOFs ist eine sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen notwendig, um die Bildung konkurrierender Phasen zu verhindern, insbesondere wenn solvothermale Synthesemethoden verwendet werden.

UMCM 1 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})(\text{btb})_{4/3}]$ ) (btb = 1,3,5 Tris (4 carboxyphenyl)benzol) ist ein ternäres MOF, das aus drei topologisch unterschiedlichen Linkern (einem ditopischen und zwei tritopischen) und einem basischen Zinkoxid SBU aufgebaut ist, was zu einer **muo** Topologie führt, die sowohl Mesoporen als auch Mikroporen aufweist.<sup>[70]</sup> Kleine Variationen (z.B. falsches Linker Verhältnis und/oder solvothermale Reaktionsbedingungen) können jedoch zur Bildung der thermodynamisch bevorzugten, konkurrierenden Einkomponenten Phasen MOF 177 und MOF 5 führen.<sup>[70]</sup> Es wurde postuliert, dass dies eine synthetische Begrenzung der Komplexität von Mehrkomponenten MOFs mit mehreren Linker Kombinationen darstellt. Jüngste Fortschritte in diesem Bereich haben jedoch zur Entwicklung von quaternären und quinären MOFs mit drei bzw. vier verschiedenen Linkern geführt.<sup>[68,71-74]</sup>

Die Fähigkeit, spezifische Bausteine an vorhergesagten Gitterpositionen im MOF weiter zu optimieren, liefert eine Strategie zur Erweiterung der Bandbreite und Komplexität poröser Materialien für moderne Anwendungen. MUF 77 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_{1/2}(\text{bpdc})_{1/2}(\text{hmtt})_{4/3}]$ ) (bpdc = Biphenyl 4,4' dicarbonsäure, hmtt = 5,5',10,10',15,15' Hexamethyltruxen 2,7,12



**Abbildung 3.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine bei den Mehrkomponenten und multivariaten MOFs. MOFs mit gemischten Linkern (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [77], Copyright 2001 Chemical Society of Japan). Erstes Mehrkomponenten MOF (UMCM 1) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [78], Copyright 2012 Royal Society of Chemistry). Erstes MTV MOF (MOF 5) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [79], Copyright 2017 Oxford University Press). Verschiedene Linker (MOF 205) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [80], Copyright 2015 American Chemical Society). Mischmetall MOF (MOF 74) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [81], Copyright 2014 American Chemical Society). Verschiedene SBUs (FDM 3) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [76], Copyright 2015 American Chemical Society). Multivariates MOF (MOF 177) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [82], Copyright 2015 American Chemical Society). Multivariates MOF (MIL 101) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [83], Copyright 2017 American Chemical Society). Verschiedene SBUs (MOF 919) (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [84], Copyright 2018 American Chemical Society). Verschiedene Linker + SBUs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [72], Copyright 2019 Wiley VCH). Multivariate Modulation (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [85], Copyright 2020 Wiley VCH).

tricarbonsäure), ein quaternäres MOF mit einer **ith-d** Topologie, hat kleine, tetraedrische Poren, die als selektive heterogene Katalysatorstellen genutzt werden können. Durch geschickte Positionierung der funktionellen Gruppen an den drei verschiedenen Linkern wurde festgestellt, dass die kleine tetraedrische Pore in MUF 77 als hochkompetitiver heterogener Katalysator für Aldol Reaktionen wirkt, während die konkurrierende Henry Reaktion unterdrückt wird.<sup>[75]</sup> Kürzlich wurde der kürzere ditopische Linker (bdc) in MUF 77 durch Cuban 1,4 dicarbonsäure (cdc) ersetzt, um CUB 30 zu erzeugen. Beide Linker weisen die gleichen metrischen Abstände ihrer Carboxylat Funktionalitäten auf, jedoch hat der cdc Linker aufgrund seiner 3D Geometrie eine größere sterische Masse. Dies verlieh CUB 30 außergewöhnliche Trenneigenschaften und machte es zum ersten MOF, das selektiv Cyclohexan aus azeotropen Cyclohexan/Benzol Gemischen abtrennen konnte.<sup>[73]</sup>

Mehrkomponentige MOFs können auch durch den Einbau von mehreren anorganischen Clustern (oder SBUs) in ein Gerüst gebildet werden. Trotz interessanter Gerüste, mit begleitenden hohen katalytischen Aktivitäten, sind diese MOFs aufgrund der Empfindlichkeit der SBU Bildung gegen die Synthesebedingungen schwierig zu erzeugen.<sup>[68]</sup> Kürzlich wurde ein quaternäres MOF System mit **ott** Topologie durch Kombination von Cu basierten dreieckigen Knoten und Zn basierten oktaedrischen und quadratisch planaren Knoten realisiert.<sup>[76]</sup>

Weiter wurde ein Mehrkomponenten MOF mit mehreren Metallclustern und mehreren organischen Linkern entwickelt. FDM 8 ist ein quinäres MOF und umfasst drei verschiedene organische Linker (auf Carboxylat und Pyzolatbasis) und zwei verschiedene Metallcluster ( $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ),  $[(\text{Zn}_4\text{O})_3(\text{Cu}_3(\text{PyC})_3)_4(\text{bdc})_2(\text{ndc})]$  PyC = Pyrazol 4 carbon säure, ndc = 2,6 Naphthalindicarbonsäure). Wie bereits erwähnt, liegt eine wesentliche Herausforderung bei der Mehrkomponenten MOF Synthese in der Co Kristallisation von konkurrierenden thermodynamischen MOF Phasen. Betrachtet man nur zwei der fünf für FDM 8 verwendeten Komponenten, erhält man 70 alternative kristallographisch berücksichtigte MOF Strukturen, wobei zahlreiche weitere möglich sind. Bemerkenswerterweise führt die solvothermale Synthese mit allen fünf Komponenten zum ausschließlichen Aufbau von FDM 8 in reiner Form.<sup>[72]</sup>

#### 4. Multivariante MOFs

Während das rationale Design von Gerüststrukturen zweifelsohne zur schnellen Entwicklung der retikulären Chemie beigetragen hat, hat es auch eine intrinsische Grenze für die Vielfalt ihrer Strukturen und Eigenschaften gesetzt. Wenn man sich von biologischen Systemen inspirieren lässt, wird deutlich, dass die Einführung von Komplexität in ein geordnetes Grundgerüst (z.B. DNA, RNA, Peptide) von zentraler Bedeutung für die Raffinesse ihrer Funktion ist.<sup>[86]</sup> Daher ist die Entwicklung von Strategien, die die Präzision, mit der die Struktur von retikulären Materialien kontrolliert werden kann, beibehalten und gleichzeitig ein hohes Maß an Komplexität ermöglichen, von größter Bedeutung. Diese

Herausforderung wurde mit der Entdeckung multivariater MOFs angegangen,<sup>[86,87]</sup> bei denen „Heterogenität innerhalb der Ordnung“ durch die Einführung von Varianz in der Funktionalität (z.B. angehängte funktionelle Gruppen, Metallionen oder Leerstellen) erreicht wird, ohne das zugrundeliegende Grundgerüst ihrer Struktur zu verändern (Abbildung 3).

##### 4.1. Heterogenität in Linkern

Erste Schritte zur Erhöhung der Komplexität von MOFs durch den Einbau mehrerer Linker innerhalb einer Struktur gehen bereits auf das Jahr 2002 und die Entdeckung eines säulenförmigen MOF der Formel  $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})$  (pzdc = Pyrazin 2,3 dicarbonsäure; dpyg = 1,2 Di(4 pyridyl)glycol) zurück.<sup>[88]</sup> In diesem Gerüst besetzen die beiden unterschiedlichen Linker zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen, was es zum ersten Mehrkomponenten MOF macht. Im Gegensatz dazu wurde das erste multivariate (MTV) MOF durch den Einbau von bis zu acht verschiedenen Linkern (Terephthalat und seine  $\text{NH}_2$ , Br,  $(\text{Cl})_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$  und  $(\text{OC}_7\text{H}_7)_2$  Derivate) innerhalb einer reinen Phase von MOF 5 erreicht. In der Kristallstruktur sind die Linker gegenseitig austauschbar, was zu einer heterogenen Anordnung der angehängten funktionellen Gruppen im gesamten geordneten Rückgrat des Gerüsts führt.<sup>[89]</sup> Wichtig ist, dass dieses multivariate Gerüst eine etwa 400 prozentige Erhöhung der Selektivität für die Sorption von  $\text{CO}_2$  gegenüber CO im Vergleich zu seinen Einzel Linker Analoga aufweist. Die Allgemeingültigkeit solcher synergistischen Effekte wurde für MTV MOF 177 bestätigt, wo eine 25 prozentige Steigerung der volumetrischen  $\text{H}_2$  Aufnahme im Vergleich zu linearen Kombinationen einzelner Linker Analoga beobachtet wurde.<sup>[82]</sup> Eine direkte Konsequenz multivariater Linker Anordnungen ist, dass Wirt Gast Wechselwirkungen durch Modulation der Verhältnisse ihrer Bestandteile kontinuierlich angepasst werden können. Dies wurde für MTV MIL 101 veranschaulicht, bei dem das Verhältnis von zwei funktionalisierten Linkern inkrementell zwischen 0 und 100 % abgestimmt wurde. Auf diese Weise konnte die Wechselwirkung der resultierenden MTV Gerüste mit Gastmolekülen (d.h. Ibuprofen, Rhodamin B und Doxorubicin) moduliert werden.<sup>[85]</sup>

##### 4.2. Heterogenität in Metallen

MTV MOFs können auch durch Mischen von Metallen innerhalb der anorganischen SBUs erreicht werden. Die Herausforderung bei der Herstellung dieser Gerüste liegt in der Tatsache, dass die Vernetzung mehrerer Arten von Metallpräkursoren oft zur Synthese von gemischten MOF Phasen und nicht zu einem einzelnen MTV MOF mit gemischten Metallen führt. Um dieses Problem zu überwinden, müssen die Metalle sorgfältig ausgewählt werden, sodass sie unter identischen Reaktionsbedingungen die gleiche SBU bilden können. Dies wurde zuerst für Mischmetall MTV MOF 74 demonstriert, bei dem 2, 4, 6, 8 und 10 Arten von



zweiwertigen Metallen (Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd) in eine einphasige reine Struktur eingebaut wurden.<sup>[80]</sup> Multimetall MTV MOFs können auch in diskreten SBU Gerüsten verwirklicht werden. Zu diesem Zweck wurden Mischmetall MOFs aus trigonalen  $M_3O$  SBUs ( $Mn_xFe_{3-x}O$ ,  $Ni_xFe_{3-x}O$ ,  $Co_xNi_{3-x}O$ ,  $Mn_xCo_{3-x}O$ ,  $Mn_xMg_{3-x}O$  und  $Mn_xNi_{3-x}O$ ) und Tetrakis (4 carboxyphenyl)porphyrin Linkern synthetisiert.<sup>[90]</sup>

### 4.3. Heterogenität durch postsynthetische Modifikation

Postsynthetische Modifikation, wie in Abschnitt 9 dieses Aufsatzes beschrieben, kann angewendet werden, um Funktionalität in das Rückgrat von MOFs und COFs einzuführen. Im Allgemeinen werden solche Transformationen nicht vollständig umgesetzt und führen daher zwangsläufig zu Heterogenität. Dies wurde bei der Erzeugung von MOFs mit Funktionalität und Metallheterogenität gezielt ausgenutzt.<sup>[91,92]</sup> Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist die erfolgreiche Modifikation des MTV IRMOF 74 III durch sieben postsynthetische Reaktionen zum kovalenten Einbau von Tripeptiden in seine Poren, deren räumliche Anordnung dem aktiven Zentrum von Enzymen ähnelt.<sup>[91]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die so erreichte heterogene Porengebung Reaktionen katalysieren kann, die bisher ausschließlich von Enzymen durchgeführt wurden.

### 4.4. Heterogenität in Leerstellen

Ein Spezialfall der Heterogenität innerhalb der Ordnung sind Leerstellen von entweder organischen Linkern oder an organischen SBUs in Gerüsten. Bei der Synthese von UiO 66 werden der Reaktionsmischung Modulatoren wie Essig und Ameisensäure zugesetzt, um die Kristallinität zu verbessern. Unvermeidlich konkurrieren diese Modulatoren mit organischen Linkern um Koordinationsstellen in den SBUs und erzeugen so Linker Leerstellen in der Struktur (bis zu ca. 10% in UiO 66), während die zugrundeliegende Topologie des Gerüsts beibehalten wird und in einer einzigen Phase kristallisiert.<sup>[93]</sup> In einem analogen Ansatz kann die Heterogenität der Leerstellen durch gezielte Dotierung der Linker mit geringerer Topizität gezielt gesteuert werden, was nicht nur zu fehlenden organischen Linkern, sondern auch zu an organischen SBU Leerstellen führen kann.<sup>[94]</sup>

## 5. Synthese von COFs

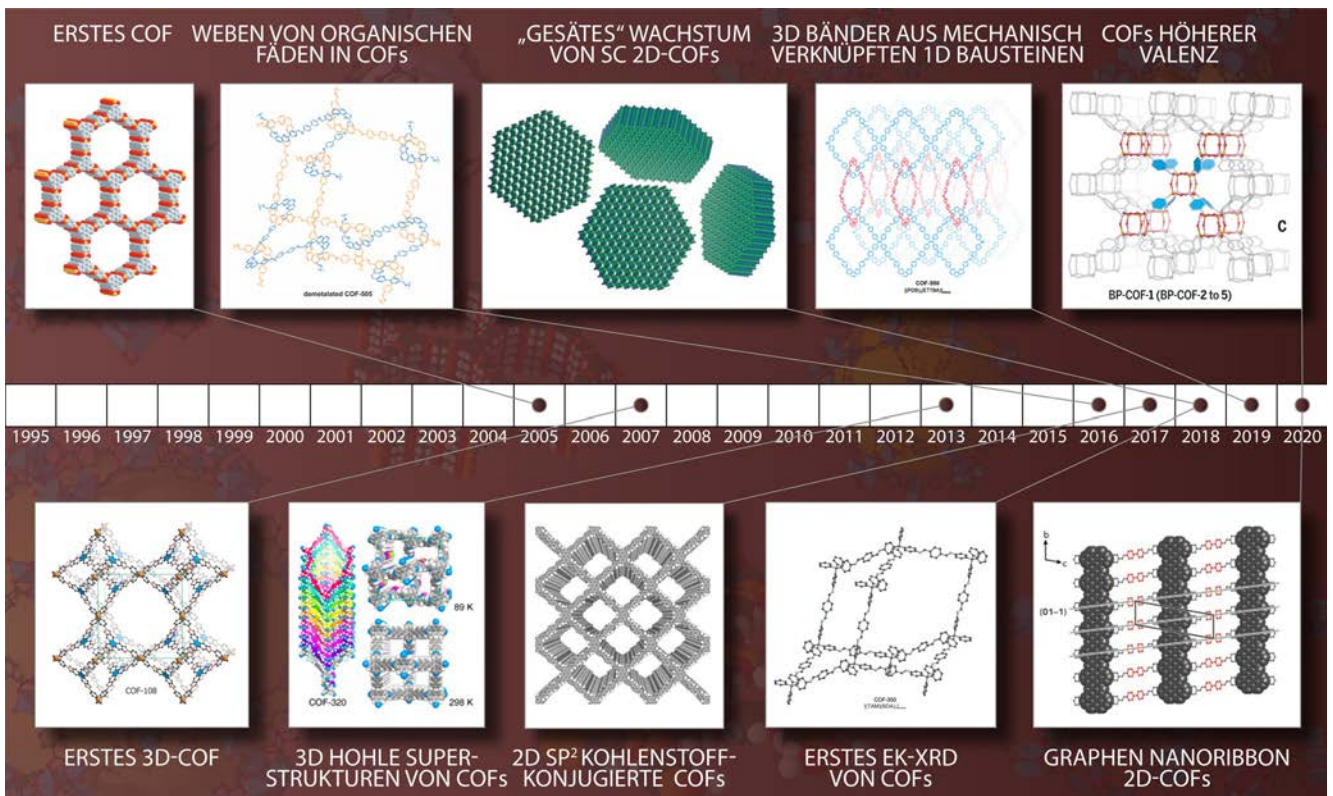
Im Laufe des 20. Jahrhunderts hat das Verständnis der kovalenten Bindung in organischen Molekülen die organische Synthese von einem rein empirischen zu einem vollständig rationalen Forschungsgebiet weiterentwickelt. Im Gegensatz dazu blieben kovalent verknüpfte organische Makromoleküle, mit Ausnahme von linearen 1D Polymeren, weitgehend unerforscht. Es ist von entscheidender Bedeutung, die grundlegenden Voraussetzungen für die rationale Bildung von ausgedehnten organischen Materialien zu ver-

stehen: 1) Ihre Synthese muss unter Bedingungen erfolgen, die die Integrität der molekularen Präkursoren bewahren, aber 2) die Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle (d.h. mit mikroskopischer Reversibilität) ermöglichen, um kristalline Produkte zu erhalten. In diesem Zusammenhang ist die Kristallinität nicht nur ein Mittel zur Charakterisierung, sondern die direkte Folge der Phasenreinheit und Eindeutigkeit der Struktur. Diese Herausforderung wurde mit der Entwicklung von COFs adressiert, indem Reaktionsbedingungen identifiziert wurden, unter denen diese Vernetzungen unter thermodynamischer Kontrolle stattfanden und somit die notwendige mikroskopische Reversibilität für die Isolierung in kristalliner, phasenreiner Form bereitgestellt wurde (Abbildung 4).

### 5.1. 2D- und 3D-COFs

Die Synthese der ersten COFs wurde durch reversible Boroxin und Boronatester Bindungsbildung erreicht. Die Selbstkondensation von 1,4 Phenylendiboronsäure (bdba) oder ihre Co Kondensation mit 2,3,6,7,10,11 Hexahydroxyterphenylen (hhtp) ergaben COF 1 bzw. COF 5.<sup>[15]</sup> Allerdings ist anzumerken, dass die Stapelung der Schichten in den 2D Gerüsten nicht durch kovalente Bindungen, sondern durch nicht kovalente  $\pi$   $\pi$  Wechselwirkungen gesteuert wird. Folglich ist die Kontrolle der Stapelung schwieriger zu erreichen. Dies wird durch die Tatsache veranschaulicht, dass COF 1 eine gestaffelte Stapelkonformation annimmt, während in COF 5 die Schichten ekliptisch sind.

Entsprechend den bei der Bildung von 2D COFs erarbeiteten Reaktionsbedingungen wurden 3D Strukturen durch Bildung von Boronatesterbindungen angestrebt. Hier ergab die Kondensation von Tetra(4 dihydroxyborylphenyl)methan (tbpm) oder Tetra(4 dihydroxyborylphenyl)silan (tbps) die 3D Gerüste COF 102 und COF 103 mit zugrunde liegender **ctn** Topologie. Die Kreuzkondensation von hhtp mit tbpm oder tbps ergab das kristalline 3D Gerüst COF 108 (**bor** Topologie) bzw. COF 105 (**ctn** Topologie).<sup>[16]</sup> In den 15 Jahren nach der Entdeckung der 2D und 3D COFs entstanden unzählige neue Strukturen, die auf einer großen Vielfalt von Verknüpfungsschemien, Strukturtypen und Porenmetriken basieren. Während sich die strukturelle Vielfalt und die Netzchemie seit diesen ersten Synthesen weiterentwickelt haben, sind die grundlegenden Designprinzipien gleich geblieben. Ein Zielstrukturtyp wird identifiziert und in seine grundlegenden geometrischen Einheiten zerlegt. Äquivalente dieser geometrischen Einheiten werden in Molekülen gefunden und die notwendigen funktionellen Gruppen für die Vernetzung an deren Rückgrat angehängt. Schließlich werden Reaktionsbedingungen identifiziert, unter denen die Bausteine mit ausreichender mikroskopischer Reversibilität verknüpft werden können, um eine Kristallisation und damit eine eindeutige strukturelle Charakterisierung zu ermöglichen.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 4.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine in der COF Synthese. Erstes COF (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [15], Copyright 2005 The American Association for the Advancement of Science). Erstes 3D COF (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [16], Copyright 2007 The American Association for the Advancement of Science). 3D hohle Superstrukturen von COFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [95], Copyright 2013 American Chemical Society). Weben von organischen Fäden in COFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [96], Copyright 2016 The American Association for the Advancement of Science). 2D  $sp^2$  Kohlenstoff konjugierte COFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [97], Copyright 2017 The American Association for the Advancement of Science). „Gesätes“ Wachstum von SC 2D COFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [98], Copyright 2018 The American Association for the Advancement of Science). Erstes EK XRD von COFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [99], Copyright 2018 The American Association for the Advancement of Science). 3D Bänder aus mechanisch verknüpften 1D Bausteinen (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [100], Copyright 2018 American Chemical Society). COFs höherer Valenz (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [101], Copyright 2020 The American Association for the Advancement of Science). Graphen Nanoribbon 2D COFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [102], Copyright 2020 Elsevier Inc.).

## 5.2. Verknüpfungsschemie

Eine Vielzahl von kovalenten Reaktionen wurde für die Bildung von COFs angepasst. Eine Hauptklasse von COF Verknüpfungen sind die oben erwähnten Bor Sauerstoff bindungsbildenden Kondensationsreaktionen, einschließlich Boroxin, Boronatester, Borosilikat, Spiroborat und Boratbildung.<sup>[15, 103, 104]</sup> Eine Klasse von Reaktionen, die entwickelt wurde, ist die Schiff Basenchemie von Iminen, Hydrazonen und Squarainen.<sup>[105-107]</sup> Für diese Reaktionen wird ein saurer Katalysator benötigt, um die Kristallisation zu ermöglichen. Dadurch wird ihre chemische Stabilität in Abwesenheit eines Katalysators wesentlich erhöht. Um ihre Stabilität noch weiter zu erhöhen, kann die Schiff Basenchemie mit nachfolgenden Tautomerisierungs (b Ketoenamin)<sup>[108]</sup> oder Aromatisierungsschritten (Phenazin)<sup>[109]</sup> gekoppelt werden. Und schließlich, als zweite Klasse, wurden In situ und Ex situ Strategien für die postsynthetische Bindungstransformation von Iminen entwickelt, die zu chemisch stabilen Amidinen (Oxidation),<sup>[110]</sup> Amininen (Reduktion),<sup>[111]</sup> Benzoxazolen und Benzothiazolen (Linkeraustausch, gefolgt

von oxidativer Cyclisierung)<sup>[112]</sup> führen. Während diese beiden Klassen von Reaktionen die Mehrheit der bisher berichteten COFs ausmachen, wurde eine Reihe anderer chemischer Reaktionen entwickelt, darunter die Bildung von Borazin, Imid, Acrylnitril und Triazin.<sup>[113-115]</sup>

## 5.3. Überwindung des Kristallisationsproblems

Lange Zeit bestand eine der größten Herausforderungen der Forschung zu COFs darin, dass deren kleine Kristallgröße die Lösung ihrer Strukturen durch Einkristall Röntgenbeugung ausschloss und die Forscher sich zur Strukturbestimmung auf PXRD verlassen mussten. Da die Mehrzahl der COFs Imin und Boronatester verknüpft sind, wurden große Anstrengungen unternommen, um ausreichend große Kristalle für diese Gerüste zu erhalten. Zunächst wurde die Struktur des **dia** Topologie Imin verknüpften COF 320 durch Elektronenbeugung aufgeklärt und damit erstmals die Einkristallinität von COF Kristallen in Nanogröße bewiesen.<sup>[95]</sup> Um die Keimbildung zu verlangsamen und die Ausfällung zu

verlängern, wurde Anilin zur Imin COF Vernetzung hinzu gefügt. Durch diese Beigabe wurden die Aldehyd Ausgangsstoffe in Imine umgewandelt, die anschließend durch langsame Transaminierung Imin COFs bildeten, im Gegensatz zur schnelleren Iminbildung. Nach dieser Strategie konnten die Einkristallstrukturen von drei Imin COFs mit **dia** Topologie (COF 300, COF 303 und LZU 70) sowie einem **lon** Topologie Gerüst (LZU 111) gelöst werden.<sup>[116]</sup> Letzteres unterstreicht die Bedeutung der Einkristallstrukturbestimmung von COFs, da das binäre und 3-fach interpenetrierte **lon** (Lonsdaleit) Netz der Struktur nicht deren Standardtopologie ist und daher mit PXRD nur schwer eindeutig zu bestätigen gewesen wäre.

#### 5.4. Erhöhen der Konnektivität

Eine weitere Herausforderung bei COFs ist die begrenzte Konnektivität ihrer einzelnen Bausteine, was ihre strukturelle Vielfalt im Vergleich zu MOFs stark einschränkt. Dies gilt insbesondere für 3D COFs, die meist aus (poly)aromatischen Bausteinen aufgebaut sind, die im Allgemeinen die Bildung von geschichteten 2D Strukturen begünstigen. Die Hauptstrategie, um die Bildung von 3D Gerüsten in COFs zu begünstigen, war die Verwendung von tetraedrischen Bausteinen (z. B. auf Basis von Tetramethylmethan). Folglich ist die überwiegende Mehrheit der 3D COFs von **dia**, **bor**, **ctn** und **pts** Topologie – die Standardtopologien für die Verknüpfung von Tetraedern mit linearen Linkern, dreieckigen Linkern bzw. quadratischen planaren Linkern.<sup>[14]</sup> Im Gegensatz dazu ermöglicht die große Vielfalt an Konnektivität und Formen der anorganischen SBUs in MOFs eine größere Vielfalt an 3D Strukturen. Um dies nachzuahmen, wurden organische SBUs mit hoher Konnektivität angestrebt. Eine solche Strategie basiert auf der Verknüpfung von trigonal-prismatischen, formstabilen organischen Käfigen mit sechs anhängenden Amingruppen mit linearen Aldehyd Linkern zu einem Gerüst mit einer interpenetrierten **acs** Topologie.<sup>[117]</sup> Ein großer Teil der Forschungsanstrengungen wurde der Synthese formstabiler organischer Käfigmoleküle gewidmet, wodurch sich eine Reihe weiterer Kandidaten für analoge Käfig COFs ergab. Der Nachteil der Verwendung von formstabilen Käfigen als SBUs liegt in der Tatsache, dass sie selbst durch dynamische Bindungsbildung gebildet werden, was ihre Verwendung bei der COF Bildung aufgrund des Potenzials für ihre Zersetzung während des Prozesses erschwert. Für den Fall, dass organische Käfige unter COF bildenden Reaktionsbedingungen stabil sind, müssen sie dennoch vor der COF Bildung in großem Maßstab synthetisiert werden, was den gesamten Prozess mühsam und zeitaufwendig macht. Bei MOFs erfolgt die Bildung von SBUs in der Regel *in situ*, und die Etablierung einer analogen Methodik für COFs wäre von Vorteil. Eine solche Strategie wurde für die Retikulierung von 1,4-Boronophenylphosphonsäure entwickelt. Die Selbstkondensation des Linkers führt zur *In situ* Bildung von  $B_4P_4O_{12}$  Würfeln mit acht Ausdehnungspunkten und der Vernetzung zu einem 3D COF mit zugrunde liegender **bcu** Topologie.<sup>[101]</sup> Außerdem wurde die Etablierung linearer SBUs mit unendlichen Ausdehnungspunkten erreicht, indem

benzaldehydfunktionalisierte polymere Graphen Nanobänder vom **cove** Typ mit linearen Benzidin Linkern zu einem erweiterten 2D Gerüst verknüpft wurden.<sup>[118]</sup>

#### 5.5. Molekulares Weben

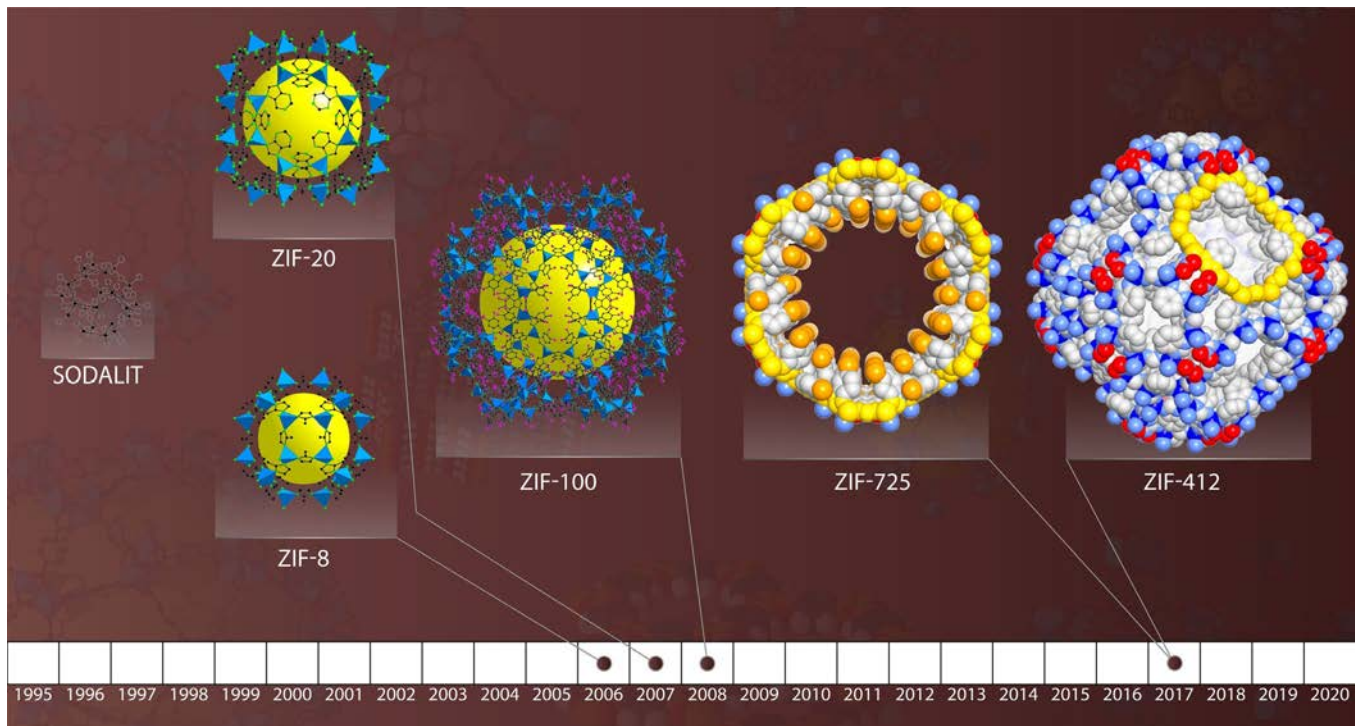
Eine einzigartige Art der Verbindung, die auf Basis der COF Chemie entwickelt wurde, ist die mechanische Bindung. Diese wurde zuerst für COF 505 etabliert, ein dreidimensionales Gerüst, das durch die Verflechtung von organischen Fäden in regelmäßigen Abständen zu einem 3D **dia** Material aufgebaut wurde. Praktisch wurde dies durch die Verknüpfung von tetraedrisch aldehydfunktionalisiertem  $Cu(PDB)_2(BF_4)$  (Kupfer(I) bisphenanthrolintetrafluoroborat) mit *bz* (Benzidin) Linkern erreicht. Dabei dienen die Kupferzentren als Templat für die Bildung der angestrebten geflochtenen Anordnung (im Gegensatz zur favorisierten parallelen Anordnung) und können nach der Vernetzung reversibel entfernt werden. Die Entfernung führt zu einer zehnfachen Erhöhung der Elastizität des Materials, was die Aussicht auf gewebte Strukturen beim Design von Festkörpern mit beispielloser Flexibilität im festen Zustand hervorhebt.<sup>[96]</sup> In diesem Sinne wurde gezeigt, dass verwandte gewebte COFs Gastmoleküle, die die Größe ihrer Poren überschreiten, in einem Prozess einschließen, der als adaptiver Einschluss bezeichnet wird.<sup>[119]</sup> Die Verknüpfung durch mechanische Bindung ist nicht auf das molekulare Weben beschränkt, sondern kann auch durch die Verzahnung von Ringen erreicht werden. Die Reaktion des  $Cu(PDB)_2(PO_2Ph_2)$  Komplexes mit einem tetratopischen Linker ergibt COF 500 der Topologie **pts**.<sup>[120]</sup>

### 6. Synthese von ZIFs

Zeolithische Imidazolat Gerüste (ZIFs) sind eine spezielle Unterklasse von MOFs. Anders als viele MOFs, die aus mehrkernigen Metallknoten und chelatbildenden organischen Linkern bestehen, sind ZIFs aus einzelnen Metallionen aufgebaut, die durch Imidazolat Linker verbrückt sind. Die besondere Wahl der Baueinheiten führt zu besonders porösen Strukturen, wodurch sich ZIFs von anderen MOFs unterscheiden (Abbildung 5).

Die Entdeckung der ZIFs geht auf die Idee zurück, zeolithische Topologien in die MOF Chemie einzuführen.<sup>[121-127]</sup> Für die Schaffung großer Poren in MOFs werden oft lange organische Linker benötigt, die jedoch synthetisch weniger zugänglich sind als kurze, einfache. Die Verwendung kurzer Linker zur Konstruktion großer Poren ist möglich, wenn die Pore, geometrisch ein Polygon, von einer hohen Anzahl von Flächen (oder Kanten) umschlossen wird; obwohl jede Kante kurz ist, können sie sich zu einem großen Raum summieren. Dieses Prinzip kann an der Struktur von Zeolithen beobachtet werden, deren Strukturen als eine Säule der modernen chemischen Industrie dienen. In Zeolithen sind  $Al^{3+}$  und  $Si^{4+}$  durch  $O^{2-}$  verbunden, wodurch große Käfige gebildet werden, die wiederum Leerräume einschließen, die für gewünschte Gastmoleküle zugänglich sind.<sup>[130]</sup> Das wichtigste





**Abbildung 5.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine bei der Synthese von ZIFs. Sodalit, ZIF 8, ZIF 20, ZIF 100 (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [128], Copyright 2010 American Chemical Society). ZIF 725, ZIF 412 (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [129], Copyright 2017 American Chemical Society).<sup>[129]</sup>

Strukturmerkmal von Zeolithen ist die tetraedrische Silikat einheit, die an einem gemeinsamen Scheitelpunkt in einem Si O Si Winkel von  $145^\circ$  ein O Atom teilt. Dieser Verbrückungswinkel schließt die Bildung von dichten Strukturen mit der Standard **sod** Topologie aus und ermöglicht so eine breite Palette von synthetischen Produkten mit einer hohen Porosität.

ZIFs entstanden als Metall organisches Analogon von Zeolithen, bei dem die tetraedrischen  $Al^{3+}$  und  $Si^{4+}$  in Zeolithen durch  $M^{2+}$  ( $M = Zn$  or  $Co$ ) und  $O^{2-}$  durch Imidazolat zur Verknüpfung der Metall Ionen ersetzt werden.<sup>[13,128]</sup> Die beiden N Donoren am Imidazolat sind so positioniert, dass der M Imidazolat M Winkel mit einem Wert von  $145^\circ$  mit dem Si O Si Winkel in Zeolithen übereinstimmt, was die Bildung tetraedrischer Topologien und poröser Strukturen begünstigt, wie sie in Zeolithen zu finden sind.<sup>[131-133]</sup> Zum Beispiel hat ZIF 8, eine prototypische ZIF Struktur mit der chemischen Formel  $Zn(2 \text{ methylimidazolat})_2$ , eine Sodalith Topologie (**sod**), die nach dem natürlich vorkommenden Mineral Sodalith benannt ist.<sup>[123,134]</sup> In der Struktur von ZIF 8 sind die tetraedrischen Zn Knoten durch die 2 Methylimidazolat Linker zu 4 und 6 gliedrigen Ringen verbunden. Diese Ringe sind entlang ihrer gemeinsamen Kanten zu einem abgestumpften oktaedrischen Käfig mit einem Durchmesser von  $11,6 \text{ \AA}$  verschmolzen, der aus 24 Zn Ecken und 36 Imidazolat Kanten besteht. Solche Käfige sind weiter zu einem porösen 3D Netzwerk verschmolzen, indem sie ihre 4 gliedrigen Ringe teilen. Mehr als 240 verschiedene Topologien wurden in Zeolithen gefunden,<sup>[135]</sup> die Kombination von tetraedrischen Metallzentren und Imidazolaten ermöglicht den Zugang zu einem riesigen Designraum für die Er

forschung der Metall organischen Gegenstücke. Heute sind mehr als 40 Topologien bei der Synthese von ZIFs erreicht worden, wobei einige davon bisher in Zeolithen nicht realisiert werden konnten.

Im Gegensatz zu Zeolithen ist die Synthese von ZIFs nicht auf die Verwendung von strukturgebenden Mitteln (z. B. Alkylammoniumsalze) angewiesen, um gewünschte Topologien zu erreichen; strukturgebende Mittel wirken oft unvorhersehbar. Stattdessen können die synthetischen Ergebnisse durch die geschickte Wahl der Substitutionsgruppen am Imidazolat Linker moduliert werden, was ein Struktur Tuning durch Design ermöglicht.<sup>[125,129,136]</sup> Basierend auf einer umfassenden Untersuchung von ZIF Strukturen wurde festgestellt, dass große Ringe und damit große Käfigöffnungen potenziell durch die Einführung von Sperrigkeit in das Imidazolat erreicht werden können.<sup>[129]</sup> Unter diesem Designprinzip wurde ein sehr sperriger Linker, 6 Brombenzimidazolat, für die Synthese von ZIF 725 verwendet, was zu einem Ring mit 24 Zn Knoten und einer rekordverdächtigen Käfigöffnung von  $22,5 \text{ \AA}$  führte. Wenn eine große Käfiggröße (großes Porenvolumen) angestrebt wird, müssen tetraedrische Strukturen nicht nur große Ringe, sondern vor allem viele kleine Ringe aufweisen. Dementsprechend muss ein Gleichgewicht gefunden werden, indem Imidazolat Linker sowohl mit geringer als auch mit hoher Sperrigkeit kombiniert werden. Dies wird durch die Struktur von ZIF 412 veranschaulicht, bei der die sperrigen Benzimidazolat und 4 Nitroimidazolat Linker zur Bildung von 8 und 12 gliedrigen Ringen führen, während das weniger sperrige Imidazolat die Bildung von 4 und 6 gliedrigen Ringen ermöglicht. Die vier Ringgrößen verschmelzen alle zu dem größten Käfig, der für

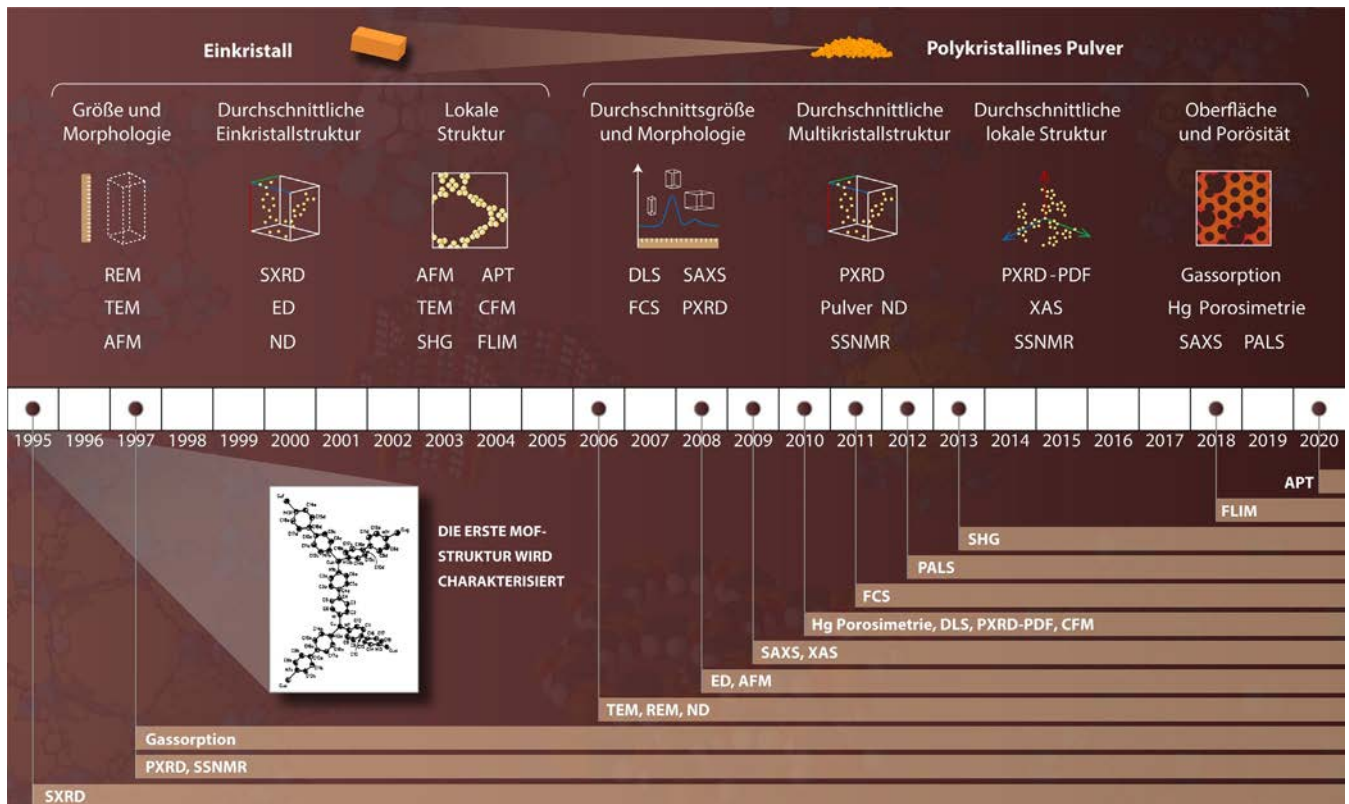


Abbildung 6. Illustrative Zeitleiste der Meilensteine der Charakterisierung von retikulären Materialien.

alle porösen tetraedrischen Strukturen bekannt ist: 45,8 Å im Durchmesser.<sup>[129]</sup>

Im Vergleich zu Zeolithen sind ZIFs aufgrund der Flexibilität, mit der die organischen Einheiten variiert werden können, für eine breitere Palette von Funktionalisierungschemie zugänglich. Die 2, 4 und 5 Positionen des Imidazols können so gestaltet werden, dass sie beliebige funktionelle Gruppen tragen und so neue Eigenschaften und Funktionen verleihen, die über den Rahmen der Zeolithchemie hinausgehen. Der Einbau von hydrophoben funktionellen Gruppen in ZIFs ermöglicht beispielsweise die selektive Abscheidung von CO<sub>2</sub> unter feuchten Bedingungen.<sup>[137]</sup>

## 7. Charakterisierung von retikulären Materialien

Die Geschichte der MOFs und COFs ist fest mit der Möglichkeit verbunden, diese zu charakterisieren. Insbesondere das Verständnis ihrer Strukturen steht im Mittelpunkt der retikulären Chemie als entscheidende Informationsquelle für das Entwickeln von neuen Architekturen und neuartigen Eigenschaften. Dieser Abschnitt befasst sich mit der Charakterisierung der Struktur von retikulären Materialien als grundlegendem Aspekt für das Verständnis ihres Verhaltens und zielt speziell auf ihre Morphologie, Größe, Kristallstruktur, lokale Struktur und Porosität ab (Abbildung 6).

Morphologie und Partikelgröße sind die wichtigsten makroskopischen Strukturparameter und gehören zu denen, die seit den frühen Jahren der retikulären Chemie untersucht

wurden. Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (REM und (S)TEM) spielten eine zentrale Rolle unter den bildgebenden Werkzeugen, die zur Aufdeckung morphologischer Merkmale verwendet wurden.<sup>[138]</sup> Diese wurden durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM, atomic force microscopy) ergänzt, deren Einsatz in Lösung die In situ Überwachung der Entwicklung der Einkristallmorphologie während des Kristallwachstums ermöglichte.<sup>[139]</sup> Einerseits bietet die Bildgebung ein unvergleichliches Maß an morphologischen Details, andererseits erfordert die Untersuchung von Größen- und Formverteilungen jedoch viel größere Mengen an Partikeln. In dieser Hinsicht wurden dynamische Lichtstreuung (DLS) und Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) angewendet, um die Größenverteilung von in flüssigen Medien suspendierten Partikeln abzuleiten,<sup>[140]</sup> während Informationen über die Formanisotropie durch Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung (SAXS/WAXS, small/wide angle X-ray scattering) gewonnen wurden.<sup>[141]</sup> Insbesondere die Verwendung von WAXS, oft verallgemeinert als PXRD (powder X-ray diffraction), ermöglicht es, die Größen von Partikeln von denen der Kristalldomänen zu unterscheiden. Obwohl diese manchmal übereinstimmen, wachsen MOFs und COFs oft in polykristallinen Aggregaten, die sich in DLS- und FCS-Experimenten wie einzelne Partikel verhalten und deren einkristalline Eigenschaften selten durch Mikroskopie beurteilt werden können. In diesen Fällen erlaubt eine fachkundige Anwendung der Scherrer-Gleichung auf PXRD-Daten eine Verfeinerung der Kristallgrößenverteilung und ergänzt so die durch

andere Streu- und Mikroskopieanalysen gewonnenen Informationen.<sup>[140]</sup>

Die durchschnittliche Struktur, auch als Kristallstruktur bezeichnet, wird weitgehend als die wichtigste Information angesehen, die man über MOFs und COFs erhalten kann. Unabhängig davon, ob das Material aus (nahezu) periodischen Kristallen oder defekten Domänen besteht, kann die Struktur einer konzeptionellen Elementarzelle, die sich aus der Mittelung jeder Elementarzelle in der Probe ergibt die mittlere Elementarzelle aus den in Beugungsexperimenten gemessenen Bragg Peaks abgeleitet werden. Mit einer über hundertjährigen Geschichte und ständiger technologischer und methodischer Weiterentwicklung bleibt die Einkristall Röntgenbeugung (SXRD, single crystal X ray diffraction) der Goldstandard für die Genauigkeit bei der Kristallstrukturbestimmung. Seit den Anfängen der retikulären Chemie stützt sich die Kristallstrukturanalyse auf SXRD, vorausgesetzt, es können ausreichend große Domänen isoliert werden.<sup>[142]</sup> Diese Größenanforderung, die früher bei mehreren zehn Mikrometern lag, reicht heute bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung bis auf wenige Mikrometer herunter und wird mit zukünftigen Quellen und Detektoren voraussichtlich weiter sinken. Während PXRD verwendet wurde, um eine oft weniger genaue, aber repräsentativere Information über polykristalline Proben zu erhalten, wurde sie auch zur Ab initio Strukturbestimmung eingesetzt, wenn zu kleine oder verwachsene Kristalle die Verwendung von SXRD nicht durchführbar machten.<sup>[143]</sup> Diese Lösung blieb die beste verfügbare, bis die Etablierung der Niedrigdosis Elektronenbeugung (ED, low dose electron diffraction) das Feld der Einkristallbeugungsanalyse revolutionierte. Während die starke Elektronen Proben Wechselwirkung problematische nicht kinematische Streuphänomene verursacht, die die quantitative Genauigkeit von ED unter der von SXRD halten, wurde die Kristallgröße von MOFs und COFs zu einem seltenen Problem, da quasi parallele Elektronenstrahlen sogar einige Nanometer Größe erreichen können und so die Beleuchtung kleiner Domänen sowie Teile von polykristallinen Aggregaten ermöglichen.<sup>[144]</sup>

Ganz anders verhält es sich bei der Neutronenbeugung (ND, neutron diffraction), die wegen der geringen Brillanz der Neutronenquellen in der Regel Einkristalle im Größenbereich von 0,5–1,0 mm benötigt. Dennoch bieten Neutronen einzigartige Möglichkeiten aufgrund des radikal anderen Verlaufs ihrer Streuquerschnitte, die im Gegensatz zu denen von Elektronen und Röntgenstrahlen nicht stark mit niedrigeren Ordnungszahlen abnehmen. Dies ermöglicht es, dass leichte und schwere Elemente in ähnlicher Weise zu den Beugungsmustern beitragen, und aus diesem Grund wurde Pulver ND an polykristallinen MOFs eingesetzt, um Wirt-Gast Wechselwirkungen zu untersuchen, an denen H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> beteiligt sind.<sup>[145–147]</sup> Neben den Beugungstechniken hat auch die Festkörper Kernspinresonanzspektroskopie (SSNMR, solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy) an polykristallinen Pulvern Einzug in die retikuläre Chemie gehalten, als nützliches kristallographisches Werkzeug mit dem Vorteil, zwischen verschiedenen Elementen im Kristall zu unterscheiden.<sup>[148]</sup>

Während die Durchschnittsstruktur eine nützliche Vereinfachung darstellt, die eine allgemeine Beschreibung von MOFs und COFs ermöglicht, können ihre Eigenschaften nur verstanden werden, wenn ihre tatsächliche Struktur bekannt ist. Nahezu perfekte Kristalle können manchmal sinnvoll als periodische Wiederholung eines Elementarzellenmodells angenähert werden, aber oft werden die anspruchsvolleren Strukturen von MOFs und COFs erst dann richtig verstanden, wenn ihre räumlich variierenden Merkmale wie Unordnung, Defekte oder Dynamik enträtselt sind. Lokale Strukturinformationen wurden entweder absolut und relativ zu einer sehr begrenzten Region eines Kristalls oder gemittelt über alle Kristalle in einer Pulverprobe gewonnen. Absolute lokale Struktur kann durch Mikroskopie oder Tomographietechniken erreicht werden, traditionell durch (S)TEM und AFM,<sup>[149,150]</sup> aber auch durch Mikroskopie mit Frequenzverdopplung (SHG, second harmonic generation),<sup>[151]</sup> konfokale Fluoreszenzmikroskopie (CFM, confocal fluorescence microscopy),<sup>[152]</sup> Fluoreszenz Lebensdauer Imaging Mikroskopie (FLIM, fluorescence lifetime imaging microscopy)<sup>[153]</sup> und Atomsonden Tomographie (APT, atom probe tomography).<sup>[154]</sup> Beugungstechniken auf der Basis von Röntgenstrahlen, Elektronen und Neutronen sind nützlich, um nicht nur Kristallstrukturen, sondern auch pulvergemittelte lokale Strukturen zu untersuchen. In der Tat besetzen diffuse Streuungen, die zwischen den Bragg Positionen verteilt sind, immer die Beugungsmuster von MOFs und COFs. Die Verwendung dieser Streukomponente aus PXRD Daten wurde genutzt, um die radiale Verteilung aller Atom-Atom Korrelationen, bekannt als Paarverteilungsfunktion (PDF, pair distribution function), abzuleiten, anhand derer lokale Strukturmodelle verfeinert werden können.<sup>[155]</sup> Eine wichtige Rolle spielen schließlich auch Spektroskopien wie SSNMR und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X ray absorption spectroscopy),<sup>[156]</sup> die eine vorteilhafte Isolierung der atomaren Spezies ermöglichen, von denen die detektierten Signale stammen. Es ist erwähnenswert, dass diese Techniken besonders bei der Erforschung amorpher und glasartiger Gerüste von entscheidender Bedeutung sind, da ihr Mangel an langreichweitiger Periodizität die lokale Struktur zu ihrem wichtigsten kristallographischen Aspekt macht.

Ein letztes Strukturmerkmal, das bei der Untersuchung von MOFs und COFs schon immer im Vordergrund stand, ist die Porosität. Seit den Anfängen der retikulären Chemie sind Stickstoff- und Argon Sorptionsmessungen aufgrund ihrer langjährigen methodischen Entwicklung und breiten Verfügbarkeit ein Standardverfahren geblieben.<sup>[157]</sup> Andererseits stützt sich diese Methode stark auf theoretische Modelle und Näherungen, weshalb mehrere ergänzende Techniken zum analytischen Werkzeugkasten für die Porositätsuntersuchung hinzugefügt wurden. Die SAXS Analyse ist für diesen Zweck gut geeignet, da sie eine zuverlässige Erkennung von nanometrischen Porositätsvariationen in polykristallinen Bulk Proben ermöglicht.<sup>[158]</sup> Porosimetrie Messungen durch Quecksilber Intrusions Extrusions Zyklen ermöglichen ebenfalls die Erforschung der Porosität und liefern gleichzeitig zusätzliche Informationen über die Probindichte und das druckinduzierte mechanische Verhalten.<sup>[159]</sup> Und schließlich wurde die Positronen Annihilations Lebensdauer



Spektroskopie (PALS, positron annihilation lifetime spectroscopy) eingesetzt, um das lokale freie Volumen von Gerüstmaterialien zu bestimmen und die komplexe Porosität von MOF Polymermatrix Kompositen zu entschlüsseln.<sup>[160]</sup>

## 8. Maschinelle Modellierung von retikulären Gerüsten

Retikuläre Gerüste haben einen immensen chemischen Raum eröffnet, in welchem zahlreiche verschiedene Möglichkeiten hinsichtlich Strukturen, Wechselwirkungen und Anwendungen existieren, die experimentell noch weitgehend unerschlossen geblieben sind. Die Nutzung von Rechenleistung ist daher für dieses Feld unerlässlich, um das Gebiet über die experimentellen Grenzen hinaus zu erforschen.<sup>[161]</sup>

Dabei geht es um die Modellierung und Simulation retikulärer Gerüste, insbesondere um den Aufbau mathematischer Modelle, die die Gerüststrukturen nachbilden, wobei die physikalisch-chemischen Eigenschaften, Wechselwirkungen und die Dynamik mit Algorithmen, welche von bekannten physikalischen Prinzipien und chemischem Wissen abgeleitet sind, untersucht werden. Zu den Zielen gehören 1) die genaue Darstellung der Strukturen, 2) die präzise Berechnung ihrer Energie und damit der physikalisch-chemischen Eigenschaften, 3) die korrekte Simulation der Wechselwirkungen innerhalb der Gerüste und mit den Gästen, 4) das Erreichen von erschwinglichen Berechnungswerkzeugen und 5) ihre verallgemeinerte Etablierung, um prädiktive Studien neuer Materialien zu ermöglichen.

### 8.1. Strukturelle Modellierung

Die exakte Darstellung der Struktur von retikulären Gerüsten stellt die fundamentale Grundlage dar, auf der *In silico* Simulationen möglich werden. Unter Ausnutzung der kristallinen Natur können Modelle von retikulären Gerüsten, die durch SXRD oder 3D ED charakterisiert sind, durch Einlesen der kristallographischen Koordinaten erstellt werden.<sup>[162,163]</sup> Es ist jedoch erwähnenswert, dass Beugungsstudien meist periodische, gemittelte Strukturinformationen liefern, während retikuläre Strukturen mit Unordnung, aperiodischen Defekten und Dynamik zwangsläufig mit Modellierung für eine genaue Darstellung der lokalen Strukturdetails untersucht werden. In anderen Fällen, in denen keine Beugungsdaten verfügbar sind, werden *Ab initio* Strukturmodelle erstellt. Dieser Prozess profitiert intellektuell vom Prinzip der retikulären Synthese,<sup>[1]</sup> bei der eine gewählte Topologie die Konnektivität und Symmetrie bestimmt, Fragmente von SBUs oder Linkern den Knoten und Kanten überlagert werden und dazwischen Verknüpfungen geschaffen werden, um erweiterte Gerüste zu bilden, gefolgt von geometrischer Optimierung. Dieser Prozess spielt in solchen Fällen eine entscheidende Rolle bei der Strukturauflösung. COFs sind beispielhaft, da bisher nur einige Einkristallstrukturen dokumentiert worden sind.<sup>[116]</sup> Seit der ersten Veröffentlichung von COFs<sup>[15]</sup> hat sich eine Routine etabliert, in der modellierte Strukturen wie oben beschrieben generiert,

vorhergesagte PXRD Muster mit experimentellen PXRD Daten verglichen und durch eine Whole Pattern Pulververfeinerung abgeschlossen werden. Die Automatisierung dieses Prozesses wurde durch benutzerdefinierte Codes<sup>[164]</sup> oder Universalpakete<sup>[165]</sup> erreicht. Dies ermöglicht die Erzeugung von hypothetischen Strukturen in großen Mengen, die für Screening Studien nützlich sind (Abbildung 7).

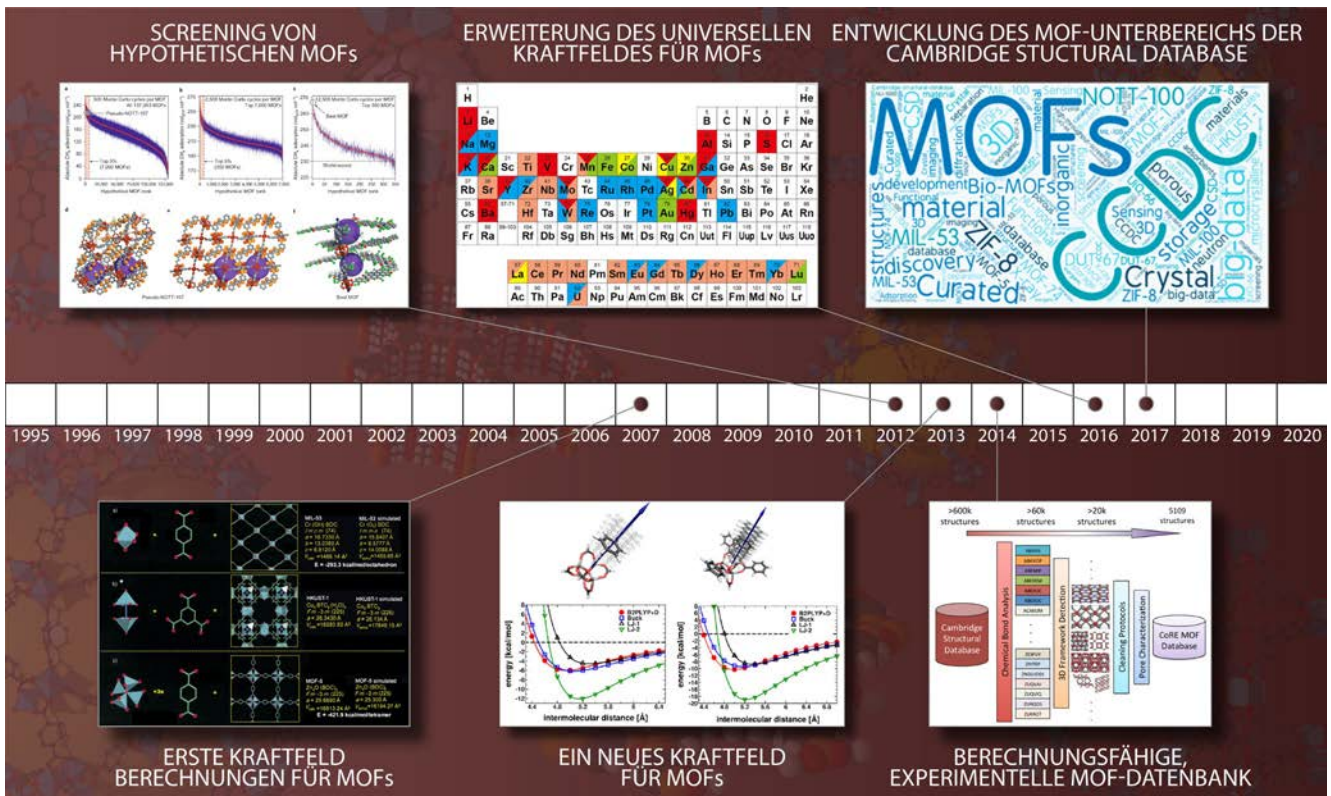
### 8.2. Berechnung von Energie und Wechselwirkungen

Die präzise Berechnung der Energie eines Modells dient als Dreh- und Angelpunkt für alle weiteren Simulationsstudien. In der frühen Phase dieser Forschung werden bestehende Berechnungsmethoden auf den Ebenen der *Ab initio* Quantenmechanik (QM), Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Molekülmechanik (MM) eingesetzt, um die verschiedenen Wechselwirkungen zu berücksichtigen. QM oder DFT an retikulären Gerüsten folgen meist den gleichen Prinzipien wie bei anderen Materialien, z. B. molekularen Spezies.<sup>[166]</sup>

Gerüst-Gast Wechselwirkungen, insbesondere die nicht reaktive Physisorption, bei der die intermolekularen Kräfte überwiegen, können gut mit der Molekülmechanik behandelt werden.<sup>[167]</sup> Die Simulation der Gerüstdynamik bei der Aufnahme und Entfernung von Gästen ist auf dieser Ebene ebenfalls praktisch zu untersuchen.<sup>[168]</sup> Die Kraftfelder, die in diesen Studien zuerst verwendet wurden, waren bestehende wie DREIDING,<sup>[169]</sup> UFF<sup>[170]</sup> und OPLS.<sup>[171]</sup> Diese dienten als Grundlage für die Entwicklung neuer, spezieller Potentiale und Parameter für retikuläre Materialien, wie DWES,<sup>[172]</sup> MOFF,<sup>[173]</sup> BTWFF,<sup>[174]</sup> VMOF<sup>[175]</sup> und UFF4MOF.<sup>[176]</sup> In Fällen stärkerer Wechselwirkungen wie Chemisorption oder Katalyse wurden bei retikulären Materialien hybride Methoden der Quantenmechanik/Molekülmechanik (QM/MM) eingesetzt, um ein höheres Maß an Genauigkeit bei gleichbleibender Effizienz zu erreichen.<sup>[177,178]</sup> Die Simulation dynamischer Prozesse auf MM Ebene umfasst Moleküldynamik (MD) und Monte Carlo (MC). Diese wurden erfolgreich bei der Simulation von Prozessen wie Sorption,<sup>[184]</sup> Diffusion,<sup>[185]</sup> Atmung<sup>[168]</sup> und Gerüstabbau eingesetzt.<sup>[186]</sup>

### 8.3. Prädiktives Screening

Sobald die Übertragbarkeit der oben genannten Methoden etabliert ist, kann der spannendste Aspekt der maschinellen Studien von retikulären Materialien verwirklicht werden – das prädiktive Screening von unentdeckten Materialien oder hypothetischen Strukturen, wodurch die Herausforderung einer umfassenden experimentellen Synthese umgangen wird. Die Cambridge Structural Database (CSD) hat einen speziellen MOF Unterbereich eingerichtet, um ihre kristallographischen Daten zu sammeln,<sup>[183]</sup> während unordnungsfreie, bereinigte Strukturmodelle aus diesen Daten als rechenfähige experimentelle Datenbanken erstellt werden.<sup>[187,188]</sup> Auch hypothetische Datenbanken wurden bereits erstellt.<sup>[189,190]</sup> Auf dieser Grundlage wurden zahlreiche Simulations-Screening-Arbeiten zur Vorhersage von Methan<sup>[187]</sup> und Wasserstoffspeicherung<sup>[191]</sup> und Kohlenstoffabschei-



**Abbildung 7.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine in der computerbasierten Modellierung von retikulären Gerüsten. Erste Kraftfeld Berechnungen für MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [179], Copyright 2007 Wiley VCH). Screening von hypothetischen MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [180], Copyright 2011 Springer Nature). Ein neues Kraftfeld für MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [181], Copyright 2013 Wiley VCH). Berechnungsfähige, experimentelle MOF Datenbank (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [182], Copyright 2014 American Chemical Society). Erweiterung der universellen Kraftfelder für MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [176], Copyright 2016 American Chemical Society). Entwicklung des MOF Unterbereichs der Cambridge Structural Database (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [183], Copyright 2017 American Chemical Society).

derung durchgeführt,<sup>[192]</sup> die eine beträchtliche Übereinstimmung mit Experimenten zeigten.

## 9. Postsynthetische Modifikation

Das Konzept der postsynthetischen Modifikation (PSM) zur chemischen Funktionalisierung des Gerüsts durch nachträgliche Assemblierung wurde erstmals 1990 in einem Bericht über einen erweiterten 3D Koordinationsfestkörper beschrieben.<sup>[193]</sup> Obwohl erste Demonstrationen von PSM bereits früher erfolgten, begann die aktive Erforschung der PSM von MOFs Mitte der 2000er Jahre und hat seitdem erheblich zugenommen. Heute ist PSM ein Routineansatz für die MOF Funktionalisierung, der die direkte MOF Funktionalisierung über Liganden Vorfunktionalisierung wahrscheinlich übertrifft (Abbildung 8).

### 9.1. Frühe Berichte über PSM

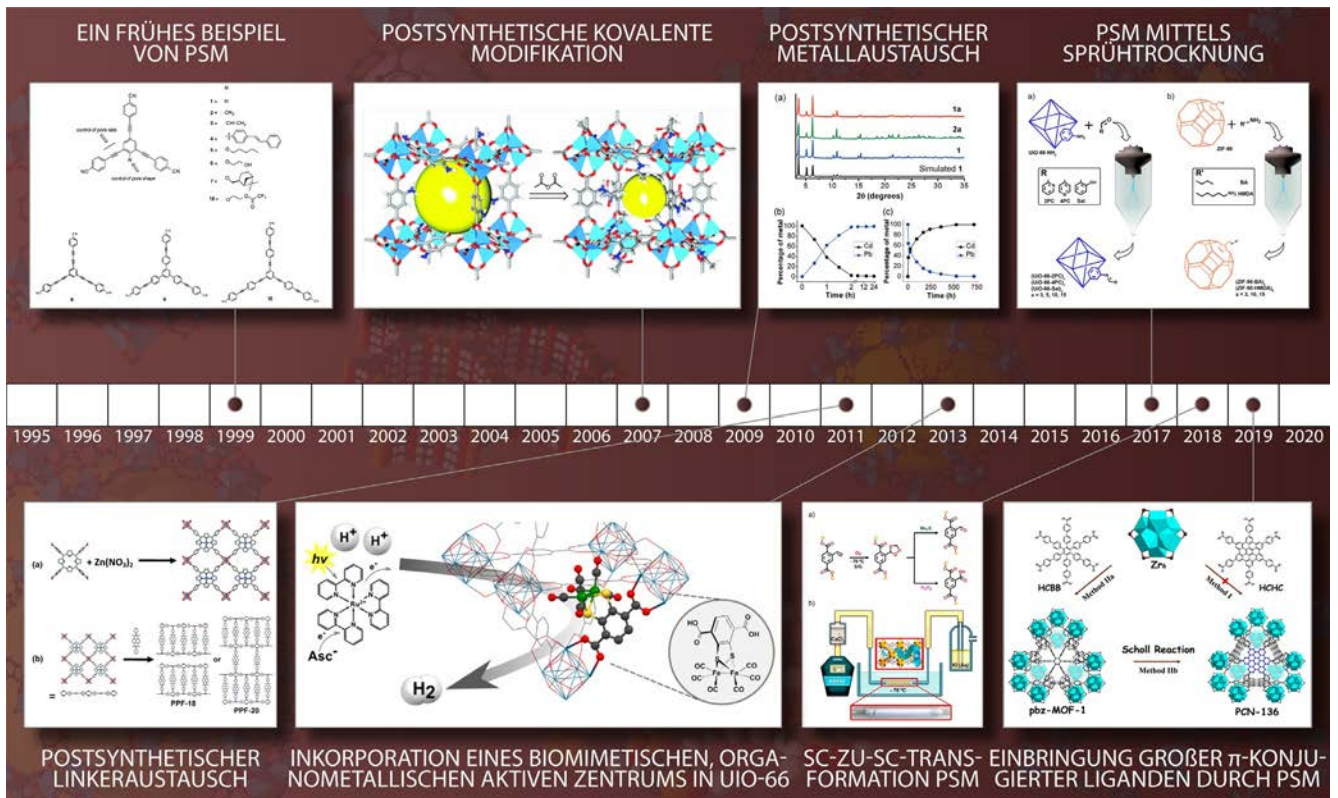
In einem frühen Beispiel für PSM an Liganden von Koordinationsfestkörpern wurden alkoholhaltige 1,3,5 Tris(4 ethynylbenzonnitril)benzol Liganden mit  $\text{Ag}^I$  in einem offenen

hexagonalen Gitter kristallisiert. PSM mit Trifluoressigsäureanhydrid Dampf wandelte den Alkohol in den entsprechenden Ester um, wobei die poröse Struktur des Gitters erhalten blieb.<sup>[194]</sup> Ähnliche Liganden wurden anschließend postsynthetisch mit Silyltriflaten behandelt, die nicht nur mit einer einzelnen Alkoholgruppe, sondern auch mit mehreren Alkoholgruppen verschiedener Liganden reagieren konnten.<sup>[191]</sup> Während dies im Allgemeinen zu komplexen Produktmischungen führte, zeigte dieses Experiment, dass PSM nicht nur zur Modifikation, sondern auch zur Vernetzung, Oligomerisierung und Polymerisation von Liganden führen kann.<sup>[195]</sup>

### 9.2. Entstehung von PSM

Um die Mitte der 2000er Jahre brachte eine Reihe von Studien, welche sich eher auf das Potenzial zur Funktionalisierung und Modulation der Eigenschaften von MOFs konzentrierten, die PSM aus einer fast siebenjährigen Ruhephase heraus. Die PSM von IRMOF 3 (bestehend aus  $\text{Zn}^{II}$  und  $\text{NH}_2\text{bdc}^{2-}$ ) mit Essigsäureanhydrid ergab das acylierte Gerüst IRMOF 3 AM1 (80% Umsatz), das nicht durch direkte Synthese erhalten werden konnte.<sup>[196]</sup> Bemerkenswert





**Abbildung 8.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine in der postsynthetischen Modifikation. Ein frühes Beispiel von PSM (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [194], Copyright 1999 American Chemical Society). Postsynthetische kovalente Modifikation (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [196], Copyright 2007 American Chemical Society). Postsynthetischer Metallaustausch (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [197], Copyright 2009 American Chemical Society). Postsynthetischer Linkeraustausch (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [198], Copyright 2011 American Chemical Society). Inkorporation eines biometischen, organometallischen aktiven Zentrums in UiO 66 (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [199], Copyright 2013 American Chemical Society). PSM mittels Sprühtrocknung (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [200], Copyright 2017 American Chemical Society). SC zu SC Transformation PSM (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [201], Copyright 2019 American Chemical Society). Einbringung großer  $\pi$  konjugierter Liganden durch PSM (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [202], Copyright 2019 American Chemical Society).

terweise prägte die erwähnte Studie den Begriff der postsynthetischen kovalenten Modifikation (PSM).<sup>[196]</sup> Experimente mit Anhydriden mit unterschiedlich langen Alkylsubstituenten zeigten, dass es eine sterische Obergrenze für hohe PSM Umsetzungseffizienzen in IRMOF 3 ( $> 80\%$ ) bei etwa neun Alkylkohlenstoffen gab.<sup>[203]</sup> Eine weitere Verlängerung führte zu erheblichen Umsatzeinbußen ( $< 11\%$ ),<sup>[203]</sup> was auf die Möglichkeit hindeutet, dass PSM auf die Oberfläche der MOF Kristallite beschränkt blieb. Solche sterischen Effekte wurden anschließend genutzt, um hydrolytisch instabile MOFs stabiler zu machen, indem ihre Oberfläche hydrophob<sup>[204]</sup> oder sogar superhydrophob gemacht wurde.<sup>[12]</sup> Neuere Studien haben verdeutlicht, wie die Wahl des Lösungsmittels und die Reaktivität der Reagenzien ein hohes Maß an räumlicher Kontrolle von PSM innerhalb der MOF Kristalle ermöglichen können.<sup>[205]</sup>

Eine Einschränkung der berichteten Amin Amid PSM Reaktionen war die Bildung von sauren Nebenprodukten, die viele frühe MOFs abbauen konnten.<sup>[196,206]</sup> Als Alternative wurde die Reaktion von Aminogruppen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten entwickelt, die (Thio)Harnstoff Bindungen ohne Nebenprodukte erzeugen.<sup>[207]</sup> Zusätzlich wurde über

Imin Kondensationen an Amin tragenden MOF Liganden berichtet. Zum Beispiel ergab die Reaktion von IRMOF 3 mit Salicylaldehyd das Imin Kondensationsprodukt über PSM (13% Umsatz).<sup>[208]</sup> Die resultierenden Salicyliden Metallbindungsstellen wurden anschließend mit  $V(O)acac_2$  metalliert, um ein katalytisch aktives Material für die Oxidation von Cyclohexen mit  $tBuOOH$  zu erhalten, womit die Grundlage für zukünftige Studien gelegt wurde.<sup>[208]</sup>

Die Verwendung von Imin Kondensationsreaktionen in PSM motivierte die Verwendung von Aldehyden als vielseitige chemische Angriffspunkte weiter.<sup>[209]</sup> Ein Aldehyd markiertes Analogon von IRMOF 9 wurde mit einem substituierten Hydrazin behandelt, um ein Hydrazone funktionalisiertes MOF zu erzeugen.<sup>[210]</sup> Diese Studie war die erste, die kristallographische Beweise für PSM beobachtete. Ein weiterer früher Bericht über die Verwendung von Aldehyd Tags für PSM wurde mit ZIF 90 erzielt.<sup>[211]</sup> In dieser Studie wurde der Aldehyd Tag durch PSM umgewandelt, indem er entweder mit  $NaBH_4$  zum entsprechenden Alkohol reduziert oder mit Ethanolamin kondensiert wurde, um das resultierende Imin zu erzeugen.<sup>[211]</sup> Die Modifikationen führten zu ZIFs mit deutlich unterschiedlichen  $N_2$  Gas Sorptionsisothermen, was



darauf hindeutet, dass PSM die Porosität und die Gassorptionseigenschaften des resultierenden Gerüsts drastisch verändern konnte.

### 9.3. PSM-Portfolio

Die Entwicklung von PSM inspirierte die Ausarbeitung verwandter Methoden, darunter PSD (postsynthetische Entschützung, postsynthetic deprotection), PSE (postsynthetischer Austausch, postsynthetic exchange), PSP (postsynthetische Polymerisation), SALE (Lösungsmittel unterstützter Linker Austausch, solvent assisted linker exchange), SALI (Lösungsmittel unterstützte Liganden Inkorporation, solvent assisted ligand incorporation) und andere. Bei PSD wird, anstatt eine neue chemische Funktionalität in das MOF Gitter einzuführen, der chemische Angriffspunkt entfernt, um eine darunterliegende chemische Gruppe freizulegen. Wichtige Beispiele für PSD sind die Einführung von Phenol/Catechol Gruppen, freien Aminen und Alkin Substituenten durch photoreaktive, thermale bzw. chemische Entschützungstrategien.

Alkohole oder Diolen (in Form von Phenol oder Catecholgruppen) wurden über eine photochemisch getriebene PSD Reaktion in UCMC 1 eingeführt.<sup>[212]</sup> Dabei wurde der Standard H<sub>2</sub>bdc Ligand entweder durch 2-Hydroxy-1,4-benzoldicarbonsäure (HO-H<sub>2</sub>bdc) oder 2,3-Dihydroxy-1,4-benzoldicarbonsäure (CAT-H<sub>2</sub>bdc, CAT = Catechol) ersetzt. Da die starken Metallbindungsfähigkeiten der HO-H<sub>2</sub>bdc- und CAT-H<sub>2</sub>bdc-Liganden ihre direkte Verwendung bei der Herstellung von UCMC 1 ausschließen, wurden Nitrobenzylgeschützte Versionen dieser Liganden, 2-((2-Nitrobenzyl)oxy)terephthalsäure (NO<sub>2</sub>-BnO-H<sub>2</sub>bdc) und 2,3-Bis((2-nitrobenzyl)oxy)terephthalsäure ((NO<sub>2</sub>-BnO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>bdc), verwendet. Nach der Bildung des Gerüsts führte die PSD durch Bestrahlung bei 365 nm zur Zielstruktur mit hoher Umwandlungseffizienz (75–100%), Beibehaltung der Kristallinität und erhöhter N<sub>2</sub>-zugänglicher Oberfläche, die sich aus der Entfernung der raumbeanspruchenden Gruppen ergab. Die Exposition des entschützten Gerüsts UCMC 1-CAT gegenüber einer Fe<sup>III</sup>-Quelle führte zu einem Farbwechsel des Materials zu tiefem Rotviolett, was zeigt, dass die durch PSD erzeugten Catechol-Gruppen für die Metallbindung verfügbar sind.<sup>[212]</sup>

In einem anderen Bericht wurde thermale Entschützung zur Entschützung einer funktionellen Aminogruppe und zur Freisetzung von Oberfläche in einem MOF verwendet.<sup>[213]</sup> Das Anhängen einer sperrigen NHBoc-Gruppe an den Liganden eines IRMOF-12-Derivats verhinderte die Interpenetration des Gerüsts während der Synthese (im Gegensatz zum Gerüst mit nicht funktionalisiertem Liganden) und demonstrierte damit die Verwendung der Schutzgruppe zur Kontrolle der Interpenetration des Gerüsts. Das Erhitzen der MOF-Kristalle auf 150 °C in DMF führte zu PSD durch Thermolyse in einer SCSC-Art.<sup>[213]</sup>

Entschützung kann auch chemisch und oberflächenselektiv erreicht werden.<sup>[214]</sup> Ein Paddlewheel-MOF mit Säulen wurde durch die Kombination von 3-[(Trimethylsilyl)ethinyl]-4-[2-(4-pyridinyl)ethenyl]pyridin, ndc und Zn<sup>II</sup> hergestellt.

Die Desilylierung der Liganden wurde durch Behandlung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) erreicht, wobei die große Größe des NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>-Gegenions die Fluoridabspaltung auf die Kristalloberfläche beschränkt. Die erzeugten Alkin-Gruppen konnten an Ethidiumbromidmonoazid gekuppelt werden (über Click-Chemie), und die Analyse mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie zeigte ihre Lokalisierung auf der Oberfläche der Kristalle.<sup>[214]</sup>

Eine weitere Modifikationsstrategie ist PSE, deren Varianten auch häufig als SALI und SALE bezeichnet werden. PSE-Reaktionen beinhalten den Austausch von Liganden auf postsynthetische Weise, im Falle von SALI die Ligandeneinführung ohne Austausch. Zusätzlich zu Liganden wurde auch über den Austausch (und die Addition) von Metallionen in MOFs durch PSE berichtet.<sup>[215]</sup> PSE hat sich als unglaublich vielseitiger Ansatz zur Funktionalisierung von MOFs erwiesen und wurde ausgiebig untersucht.<sup>[215,216]</sup>

Viele der frühesten Beispiele für PSE wurden unter Verwendung von Metallionen und nicht durch Ligandenaustausch realisiert. Vollständige SCSC-Metallionen-PSE wurde mit isostrukturellen Pb<sup>II</sup>- und Cd<sup>II</sup>-MOFs erreicht, indem das Cd<sup>II</sup>-basierte Gerüst in eine wässrige Lösung von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gebracht wurde.<sup>[197]</sup> Der Prozess war reversibel, wobei Cd<sup>II</sup>-Pb<sup>II</sup> aus dem MOF verdrängen konnte. Die Cd<sup>II</sup>-Ionen konnten auch durch Dy<sup>III</sup>- oder Nd<sup>III</sup>-Ionen ersetzt werden, trotz des Ladungsunterschieds, was die Fähigkeit der PSE demonstriert, Gerüste herzustellen, die durch direkte Synthese nicht zugänglich sind. Nachfolgende Studien zur Metallionen-PSE unter Verwendung von Metallen, die unterschiedliche Farben erzeugten, ermöglichten einen Einblick in den PSE-Prozess und den synthetischen Zugang zu heterometallischen Kern-Schale-MOF-Strukturen.<sup>[217]</sup> Metallionen-PSE-Studien erfordern eine sorgfältige Charakterisierung der MOF-Produkte. Tatsächlich hat der Autor dieses Abschnitts trotz umfangreicher Charakterisierung einmal einen Metallionen-PSE-Prozess in einer Reihe von MOFs vom UiO-Typ falsch identifiziert; was ursprünglich als PSE von Zr<sup>IV</sup>-Metallionen wie Ti<sup>IV</sup>- oder Hf<sup>IV</sup>-beschrieben wurde,<sup>[218]</sup> wurde später als die Bildung einer dünnen Metalloxidschicht auf der Oberfläche der MOF-Kristallite identifiziert.<sup>[219]</sup>

In Bezug auf Liganden-PSE in MOFs zeigte eine frühe Studie, dass die Säulenliganden im Paddlewheel-MOF PPF-18 ausgetauscht werden können.<sup>[198]</sup> Konkret wurde das „Mutter“-MOF mit dem langen Säulenlinker *N,N*-Di(4-pyridyl)naphthalintetracarboxydiimid (DPNI) hergestellt. Das Eintauchen von PPF-18 in eine DEF/Ethanol-Lösung von 4,4'-Bipyridin führte zur Abspaltung des Liganden-PSE, wo durch ein „Tochter“-Gerüst (PPF-27) in einer SCSC-Methode hergestellt wurde. Die Allgemeingültigkeit des Ansatzes wurde mit einem strukturell unterschiedlichen MOF PPF-20 gezeigt, das nach Inkubation mit 4,4'-Bipyridin über PSE in das isoretikuläre PPF-4 umgewandelt wurde.<sup>[198]</sup> Dies kann auch für die Einführung längerer Liganden,<sup>[220]</sup> die Erzeugung hierarchischer Strukturen<sup>[221]</sup> oder die Einführung funktionalisierter Liganden angewendet werden.<sup>[222]</sup>

#### 9.4. PSM-Fortschritt

Seit den frühen Erkenntnissen über PSM, PSD und PSE hat sich das Feld enorm erweitert, und es wurden komplexere Transformationen, einschließlich mehrfacher Tandem oder serieller PSM Reaktionen, sowie komplexe Kombinationen von PSM und anderen postsynthetischen Methoden (z. B. PSD, PSE) berichtet.

Zr<sup>IV</sup> oder Hf<sup>V</sup> Gerüste (vom UiO Typ), die aus 4,4'-Ethinylendibenzoat Liganden aufgebaut sind, durchlaufen PSM mit Br<sub>2</sub> in einer stereoselektiven Weise.<sup>[223]</sup> SCRXD des bromierten PSM MOF zeigte eine 3,7 prozentige Verringerung des Elementarzellvolumens aufgrund einer Änderung der Hybridisierung der Kohlenstoffatome in den MOF Linien, was unterstreicht, dass PSM verwendet werden kann, um sowohl die chemischen als auch die strukturellen Eigenschaften eines MOF zu verändern.<sup>[224]</sup>

Sprühtrocknung kann verwendet werden, um Imin Kondensationen an Amin oder Aldehyd markierten MOFs in Sekundenschnelle durchzuführen, wodurch die Reaktionszeiten erheblich reduziert werden und PSM somit für Beschichtungen, Filme und verwandte industrielle Prozesse geeignet ist.<sup>[200]</sup> Die Sprühtrocknung einer Ethanol Lösung von UiO 66 NH<sub>2</sub><sup>[225]</sup> mit einer Vielzahl von aromatischen Aldehyden erzeugte sofort MOF Pulver mit bis zu 20 % Umsatz. In ähnlicher Weise führte die Sprühtrocknung von ZIF 90<sup>[211]</sup> in Gegenwart verschiedener Amine zu einem Umsatz von bis zu 42 % in die Iminprodukte.<sup>[200]</sup> Feste MOF Kristalle können mit einem gasförmigen Reagenz behandelt werden, um die PSM Reaktion zu beeinflussen. Unter Verwendung eines Ozonstroms wurden seitenständige Alkylgruppen in UiO 66 durch Ozonolyse in SCSC Manier quantitativ in 1,2,4 Trioxolangruppen umgewandelt.<sup>[201]</sup> Je nach Aufarbeitungsbedingungen konnte aus dem resultierenden Trioxolan MOF eines von zwei Endprodukten (seitenständiger Aldehyd oder Carbonsäure) erzeugt werden. Solche alternativen Reaktionsbedingungen (Feststoff Gasphase) können viele der Einschränkungen der konventionellen Feststoff Lösungsphasen PSM Chemie überwinden.

Über neue organische Reaktionen hinaus hat die Verwendung von PSM zur Herstellung neuer Materialien ein kontinuierliches Wachstum und aufregende Ergebnisse erfahren. Unter Verwendung einer Vielzahl von multifunktionalen Linkern und multifunktionalen Reagenzien wurde PSM verwendet, um mehrere Liganden miteinander zu verbinden und schließlich das MOF zu einem dreidimensionalen monolithischen Gel zu vernähen.<sup>[226,227]</sup> Einige dieser Berichte haben gezeigt, dass die resultierenden MOF Gele ausreichend vernetzt sind, sodass die weichen Gele die Facetten und Kanten der ursprünglichen MOF Kristalle beibehalten, auch nach dem Aufquellen in Lösungsmittel. Darüber hinaus wurden durch geschickte Auswahl des MOF, des Vernetzers und der PSM Reaktion MOF abgeleitete Gele hergestellt, die eine anisotrope Quellung zeigen, eine Eigenschaft, die an Muskelgewebe und andere biologische Strukturen erinnert.<sup>[227,228]</sup>

#### 10. MOF-Nanopartikel

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ausgeführt, weisen MOFs eine einzigartige Vielfalt an Strukturen und Eigenschaften auf, die durch rationales Design individuell angepasst werden können. Die Größe ist eine interessante Ergänzung zu diesen Variablen, die zur Bestimmung der Eigenschaften eines Materials beitragen. Normalerweise werden MOFs auf makroskopischer Ebene in Bulk Anordnungen mit Kristalldomänen untersucht, die in ihrer Größe stark variieren. Bewegt man sich zur nanoskopischen Größe, ergeben sich neue Eigenschaften ein hohes Oberfläche/Volumen Verhältnis und die Möglichkeit, kolloidale Suspensionen herzustellen, die die Grenzen zwischen Festkörper und Molekül auflösen.<sup>[229-232]</sup> Die Rationalisierung der MOF Nanopartikelchemie lieferte und liefert wichtige Einblicke in die retikuläre Chemie, insbesondere in Bezug auf Keimbildung und Wachstumsprozesse.

Für die Steuerung im Hinblick auf monodisperse Größenverteilungen und Morphologien von MOF Nanopartikeln gibt es drei wesentliche Faktoren: Keimbildung, Kristallwachstum und Agglomerationsprozesse. Um die ersten beiden Prozesse zu untersuchen und zu rationalisieren, ist das LaMer Modell ein unübertroffenes Werkzeug.<sup>[233]</sup> Dieses Modell unterteilt das Wachstum der NPs in drei verschiedene Stufen: 1) die Auflösung der Präkursoren, bis eine Übersättigung erreicht ist, gefolgt von der Bildung reaktiver Spezies; 2) wenn die kritische Konzentration reaktiver Monomere erreicht ist, findet die Keimbildung statt; 3) wenn die Keimbildung stattfindet, nimmt die Konzentration reaktiver Monomere ab, wodurch der Keimbildungsprozess gestoppt wird und das Kristallwachstum beginnt und fortgesetzt wird, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Um Nanopartikel mit einheitlicher Größe zu erhalten, muss also eine sehr kurze Nucleationszeit erreicht werden, während für die Erzielung der gewünschten Dimensionen die Wachstumszeit der einzelnen Kerne der Schlüsselfaktor ist.<sup>[234]</sup>

Solvothermale Synthese ist besonders wichtig für MOFs, die Synthesebedingungen erfordern, die mit anderen Techniken nicht erreicht werden können (z. B. hoher Druck). Synthetische Parameter wie Konzentration, Temperatur, Druck und Rührgeschwindigkeit können leicht verändert werden, während die Synthese der gewünschten Partikel verfeinert wird. Im Vergleich zur traditionellen solvothermalen MOF Synthese führen kürzere Reaktionszeiten und unterschiedliche Verdünnungen zu Nanokristallen anstelle von Mikro- oder Makrokristallen.<sup>[235]</sup> Die mikrowellenunterstützte Synthese unterscheidet sich von der klassischen solvothermalen Synthese dadurch, dass die Mikrowellenerwärmung schneller ist als die konventionelle Erwärmung.<sup>[236]</sup> Diese verbesserte Erwärmung führt zu einer bis zu 30 mal schnelleren Keimbildung und Wachstum der Nanopartikel, was ihre Homogenität in Morphologie und Form begünstigt.<sup>[237]</sup> Mit dieser Technik wurden Synthesen mit Dauern von weniger als 10 Sekunden berichtet.<sup>[238]</sup> Eine weitere nützliche Wärmequelle für die Beschleunigung der Partikelkeimbildung ist die Ultraschallbestrahlung. In diesem Fall wird die Wärme nicht homogen zugeführt, sondern die Ultraschallwellen verursachen Kavitationsblasen in der Lösung, die

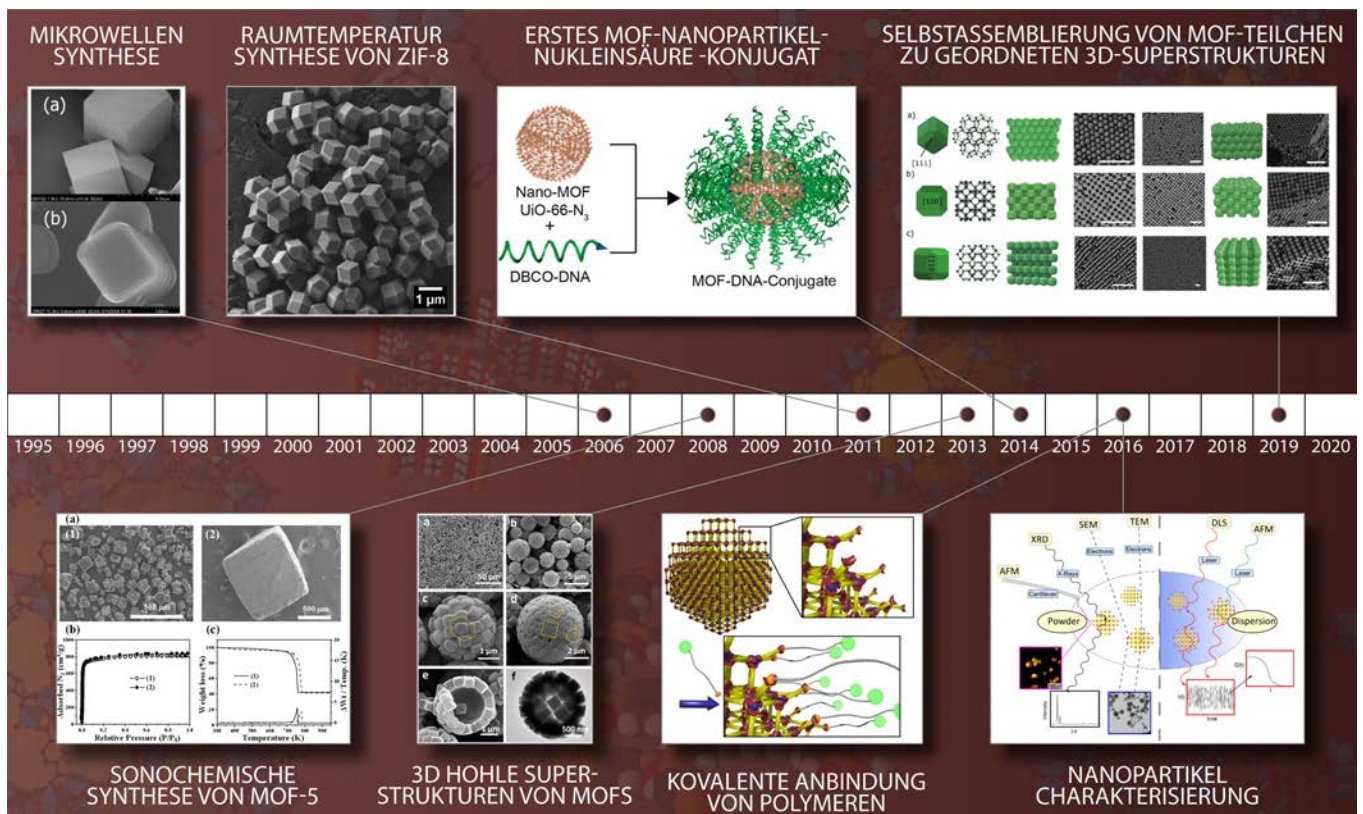
beim Kollabieren Punkte mit extremer Hitze und extremem Druck in der Lösung erzeugen. Diese Punkte extremer Hitze und extremen Drucks lösen die Keimbildung aus und ermöglichen das Wachstum der Nanopartikel.<sup>[239]</sup> Obwohl diese Technik äußerst schnell ist, führt sie zu Partikeln mit schlechter Morphologie und Schwierigkeiten bei der Größenkontrolle. Eine kinetische Studie dieser drei verschiedenen Methoden zeigte, dass die Ultraschall Synthese um zwei Größenordnungen schneller ist als die solvothermale Synthese und um eine Größenordnung schneller als die mikrowellenunterstützte.<sup>[240]</sup>

Mikrofluidische Durchflussreaktoren verfolgen einen anderen, nicht Bulk artigen Ansatz, wobei die Präkursor Lösungen gemischt und in sub millimetrische Kanäle gezwungen werden. Aufgrund der geringen Kanalgröße ist die Erwärmung extrem effektiv und lokalisiert und kann im Bereich von Sekundenbruchteilen über die Einwirkzeit gesteuert werden, indem einfach die Geschwindigkeit der Lösung durch die Apparatur variiert wird. Das Variieren der Länge des Rohrs und der Strömungsgeschwindigkeit der Lösungen ermöglicht eine ausgezeichnete Kontrolle über die Mischzeit und damit über die Größe und Morphologie der Nanopartikel sowie eine sehr schnelle Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[241,242]</sup>

Mikro Confinement wird auch bei Umkehrphasen Mikroemulsionsreaktionen verwendet, bei denen Makro und Mikroskalen kombiniert werden, wobei solvothermale Anordnungen nicht mit Lösungen, sondern mit Mikro oder Nanotropfen polarer Lösungsmittel verwendet werden, die durch Tenside stabilisiert und in einem Ölbad emulgiert werden. Mit diesem Aufbau werden nanoskalige Reaktoren erreicht, in denen nur wenige Nanopartikel gleichzeitig wachsen können, was eine gute Gleichmäßigkeit in der Emulsion gewährleistet, aber die Aggregation begünstigt, insbesondere bei hohen Konzentrationen der Reaktanten.<sup>[243]</sup> Wenn man diesen Ansatz bis an seine Grenzen ausreizt, können dadurch interessante sphärische Mikroaggregate von Nanopartikeln entstehen.<sup>[244]</sup>

Einmal synthetisiert, muss ein Material charakterisiert und die Reproduzierbarkeit des Syntheseverfahrens gründlich überprüft werden. Die Charakterisierung von Nanopartikeln ist nicht trivial, aber durch den sinnvollen Einsatz verschiedener Techniken kann man sich ein detailliertes Bild von deren Eigenschaften machen.<sup>[245,246]</sup>

Die Kristalloberfläche ist eine entscheidende Eigenschaft eines Nanopartikels, da sie sein Verhalten im Suspensionsmedium bestimmt. Wenn die Oberfläche mehr Affinität zu



**Abbildung 9.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine der MOF Nanopartikel. Mikrowellen Synthese (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [236], Copyright 2006 American Chemical Society). Sonochemische Synthese von MOF 5 (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [239], Copyright 2008 The Royal Society of Chemistry). Raumtemperatur Synthese von ZIF 8 (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [234], Copyright 2011 American Chemical Society). 3D hohle Superstrukturen von MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [244], Copyright 2013 American Chemical Society). Erstes MOF Nanopartikel Nukleinsäure Konjugat (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [249], Copyright 2014 American Chemical Society). Kovalente Anbindung von Polymeren (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [250], Copyright 2016 American Chemical Society). Nanopartikel Charakterisierung (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [246], Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry). Selbstassemblierung von MOF Teilchen zu geordneten 3D Superstrukturen (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [253], Copyright 2019 Wiley VCH).



sich selbst als zum Medium hat, werden die Partikel aggregieren. Dieser Prozess führt zu polykristallinen Partikeln, mit einer breiteren Größendispersion, variiert Morphologie und schließlich zu deren Ausfällung aus der Suspension.<sup>[247]</sup> Aus diesem Grund ist die Oberflächenfunktionalisierung entscheidend für das gewünschte Verhalten der Partikel und ihre Interaktion mit der Umgebung. Die Oberfläche eines MOF bietet zwei Arten von Stellen, die für Funktionalisierungen genutzt werden können: teilweise unkoordinierte Metallzentren und organische Linker. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, Koordinationsbindungen zwischen den oberflächenexponierten Metallzentren eines MOF und dem funktionalisierenden Molekül zu bilden, um eine vollständige Oberflächenfunktionalisierung mit milden Reaktionsbedingungen zu erreichen.<sup>[248]</sup> Häufiger ist die Funktionalisierung von MOF Nanopartikeln durch kovalente Bindungen, indem entweder unkoordinierte Bindungsstellen der Linker, die auf der Oberfläche exponiert sind, oder sekundäre funktionelle Gruppen, die auf dem organischen Linker des MOFs vorhanden sind, zur Reaktion gebracht werden.<sup>[249,250]</sup> Dieser Ansatz hat sich bei der Funktionalisierung verschiedener MOF Nanopartikel mit natürlichen Makromolekülen, wie Peptiden und DNA Strängen, als erfolgreich erwiesen.<sup>[249,251]</sup> Erst kürzlich wurde gezeigt, dass Nanopartikel, die mit kompatiblen DNA Strängen funktionalisiert wurden, Überlagerungsanordnungen bilden können.<sup>[252]</sup> Diese Anordnungen sind geordnete 3D Superstrukturen, die durch das periodische Aneinandersetzen von Nanopartikeln mit einheitlicher Morphologie gebildet werden. Diese Bulk Materialien werden durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten und weisen je nach Größe der konstituierenden Partikel interessante Eigenschaften photonischer Kristalle auf.<sup>[253,254]</sup>

Die Untersuchung von MOF Nanopartikeln befindet sich in ständiger Expansion und führt zu einem besseren Verständnis des gesamten Feldes (Abbildung 9). Die Anwendung von konsequenten und standardisierten Charakterisierungsprotokollen wird eine gemeinsame Grundlage für die Rationalisierung des Feldes schaffen. Ein tieferes Verständnis der Synthese und der Eigenschaften von MOF Nanopartikeln wird ihre mögliche Anwendung auf neue und unerforschte Bereiche ausweiten.

## 11. Retikuläre Filme

Während die meisten der berichteten Syntheserouten für retikuläre Materialien pulverförmige Produkte ergeben, erfordern viele ihrer zahlreichen Anwendungen ihre Isolierung als dünne Filme (z. B. für optische Anwendungen, Elemente für Ladungstransport und die Herstellung von Membranen).<sup>[255]</sup> Schlüsselparameter, die die Funktionalität und Leistung solcher Systeme bestimmen, sind die lateralen Filmabmessungen, die kristallographische Orientierung, die Dicke, die Homogenität, die Rauheit, die Kristallitorientierung, die Defektkonzentration und die Abwesenheit von Pinholes.<sup>[256]</sup> Diese Anforderungen haben zu der Entwicklung einer großen Anzahl verschiedener Dünnsynthesemethoden geführt (Abbildung 10), die einen riesigen Parameterraum für die Optimierung dieser Eigenschaften im Hin-

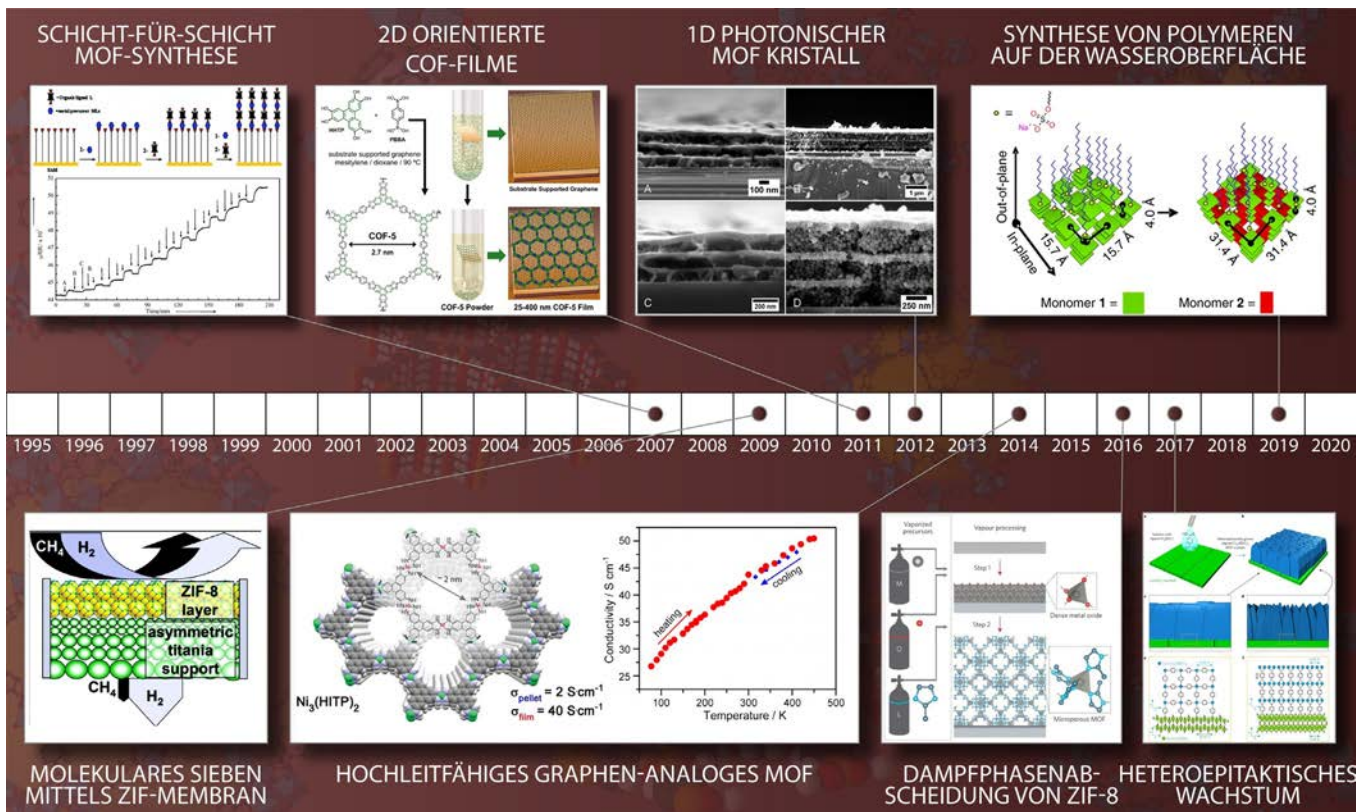
blick auf eine immer größere Anzahl von Anwendungen eröffnen.<sup>[257,258]</sup>

### 11.1. Synthesemethoden

Einer der naheliegendsten Wege, retikuläre dünne Filme zu erhalten, ist die Abscheidung von mittels konventioneller Methoden hergestellten Partikeln auf einem festen Träger.<sup>[259,262]</sup> Alternativ ermöglichen nicht konventionelle Syntheschemata das direkte Wachstum solcher Filme auf entsprechend modifizierten Substraten (z. B. durch die Bildung von selbst assemblierten Monoschichten).<sup>[263]</sup> Eine solche Direktsynthese kann entweder durch heterogene Keimbildung auf einem Substrat<sup>[264]</sup> oder durch die Verwendung von Schicht für Schicht Methoden, bei denen die Reaktanten separat vorliegen, realisiert werden.<sup>[265]</sup> Darüber hinaus wurde über Schemata der chemischen Gasphasenabscheidung berichtet, z. B. durch die Verwendung der koordinativen Replikation von Metalloxid Filmen durch chemische Gasphasenabscheidung.<sup>[266]</sup> Die Feinabstimmung der Syntheseparameter erlaubt die Einstellung der Dicke, die Kontrolle der Rauheit<sup>[267]</sup> sowie die Kontrolle der kristallographischen Orientierung des abgeschiedenen Films.<sup>[268]</sup> Auch die Realisierung von Heteroschichten mittels (Quasi-)Epitaxie wird möglich,<sup>[256,269]</sup> wodurch mögliche Integrationskonzentrationsgradienten eingeführt werden. Eine einfache Weise, eine COF spezifische Vorzugsorientierung zu erreichen, ist die Herbeiführung von Wechselwirkungen zwischen flachen aromatischen Bausteinen und Graphen basierten Substraten.<sup>[268]</sup> Anstatt den gesamten retikulären dünnen Film direkt aus der Mutterlösung keimen und wachsen zu lassen, ist es möglich, die Dicke des Films durch die alternierende Zufuhr der Präkursoren zu kontrollieren. Eine Vielzahl solcher Schicht für Schicht Methoden wurde bereits berichtet,<sup>[265]</sup> die die Realisierung einer Reihe von Gussmethoden ermöglichen.<sup>[273]</sup> Ein weiterer Ansatz ist die so genannte dampfgestützte Umwandlung, bei der zunächst ein Präkursor Dünnsfilm abgeschieden wird, der dann durch Einwirkung von Lösungsmitteldämpfen in einen retikulären Film umgewandelt wird.<sup>[273,275]</sup> Grenzflächenwachstum in zweiphasigen Systemen eröffnet die Möglichkeit, freitragende Filme an der Luft/Lösungsmittel<sup>[276]</sup> oder Lösungsmittel/Lösungsmittel Grenzfläche herzustellen.<sup>[277]</sup> Bei letzterem Ansatz können auch zunächst Präkursoren orientiert werden, die dann unter Beibehaltung der ursprünglichen Orientierung in ein COF umgewandelt werden.<sup>[272]</sup> Die Langmuir Blodgett Methode ermöglicht die Bildung von molekularen Monoschichten, welche anschließend auf feste Substrate übertragen werden können.<sup>[278]</sup>

## 12. MOFs auf der mesoskopischen und makroskopischen Skala

Die retikuläre Chemie bietet MOFs und COFs enorme Möglichkeiten, die Eigenschaften auf molekularer Ebene zu beeinflussen. Für praktische Anwendungen ist die weitere Gestaltung und Formgebung dieser Materialien in ge-



**Abbildung 10.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine retikulärer Filme. Schicht für Schicht MOF Synthese (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [265], Copyright 2007 American Chemical Society). Molekulares Sieben mittels ZIF Membran (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [270], Copyright 2009 American Chemical Society). 2D orientierte COF Filme (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [268], Copyright 2011 The American Association for the Advancement of Science). 1D photonischer MOF Kristall (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [264], Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry). Hochleitfähiges Graphen analoges MOF (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [271], Copyright 2014 American Chemical Society). Dampfphasenabscheidung von ZIF 8 (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [266], Copyright 2016 Springer Nature). Hetero epitaktisches Wachstum (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [256], Copyright 2019 Springer Nature). Synthese von Polymeren auf der Wasseroberfläche (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [272], Copyright 2019 Springer Nature).

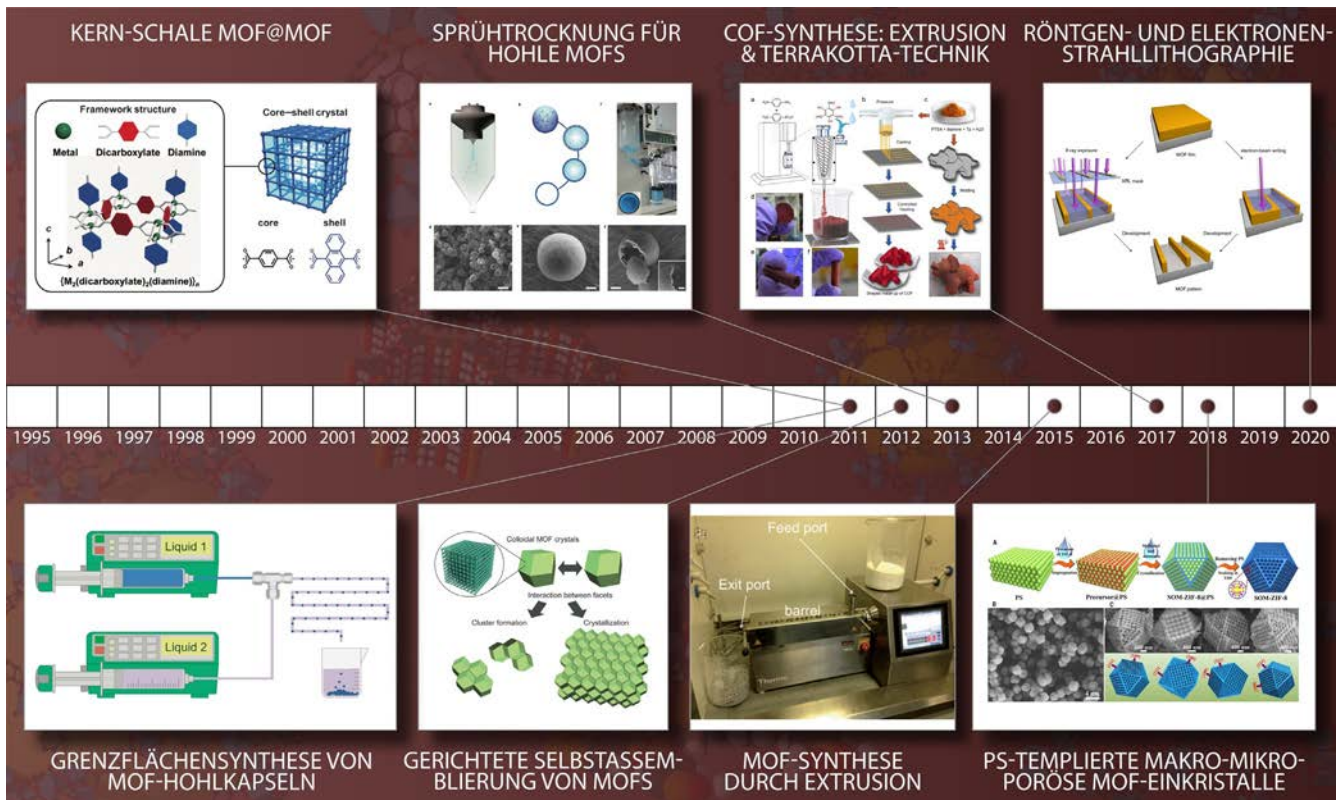
wünschte Meso Architekturen und physikalische Bulk Formen von großer Bedeutung.<sup>[19,257]</sup> Die Modulation der Form von MOFs und COFs auf der Bulk Skala im Hinblick auf Anforderungen in Anwendungsszenarien ist entscheidend für die optimale Leistung dieser Materialien. In diesem Teil werden Formgebungsstrategien zur Erzielung retikulärer Materialien mit verschiedenen Superstrukturen und ausgeprägten Morphologien zusammengefasst (Abbildungen 11 und 12).

### 12.1. Retikuläre Meso-Superstrukturen

Retikuläre Superstrukturen können auf der Grundlage der Ostwald Reifung,<sup>[279]</sup> oberflächenenergiegetriebener<sup>[280]</sup> und selbsttemplender<sup>[281]</sup> Mechanismen entwickelt werden, wobei der wichtigste Punkt das Finden geeigneter Bedingungen für Intermediate ist. Beim selbsttemplierenden Mechanismus dienen die in der Frühphase gebildeten Zwischenprodukte als Template für das zweite Wachstum und entwickeln sich zu definierten Strukturen. In einem Fall von COF Hohlkugeln setzten sich Kristallite zunächst zu Kugeln

zusammen, die sich aufgrund der Inside Out Ostwald Reifung zu hohlen Superstrukturen weiterentwickelten.<sup>[282]</sup> Mit Hilfe von Modulatoren oder Konkurrenzprodukten kann das Kristallwachstum gesteuert werden, wodurch letztlich die Manipulation der Mikro/Makromorphologie erreicht wird. Auf diese Weise wurden COFs mit unterschiedlichen Morphologien, einschließlich Kugel, Faser und Film, aufgrund der verbesserten Reversibilität der Reaktion erhalten.<sup>[296]</sup> Selektives Ätzen der Kernbereiche der Strukturen kann zu hohlen Architekturen führen. Polyphenolsäure wurde als Ätzmittel eingesetzt, um Hohlräume in MOFs zu erzeugen, wobei ihre synergistische Oberflächenfunktion die Gerüste vor der vollständigen Zerstörung schützt.<sup>[297]</sup> Röntgen und Elektronenstrahlolithographie von MOFs wurde durchgeführt, wobei qualitativ hochwertige Muster mit einer Auflösung von unter 50 nm erzielt wurden.<sup>[290]</sup> Anspruchsvolle Formen, einschließlich hohler MOFs mit einer und zwei Schalen, wurden durch eine sequenzielle Selbstassemblierungsstrategie hergestellt, die auf der Umwandlung von Metallorganischen Polyedern (MOPs) in MOFs basiert, bei der der MOP Kern chemisch geätzt wurde.<sup>[298]</sup>





**Abbildung 11.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine bei der Formgebung von retikulären Materialien auf der Meso- und Bulk Skala. Kern Schale MOF@MOF (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [283], Copyright 2011 Wiley VCH). Grenzflächensynthese von MOF Hohlkapseln (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [284], Copyright 2011 Springer Nature). Gerichtete Selbstassemblierung von MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [285], Copyright 2012 Wiley VCH). Sprühtrocknung für hohle MOFs (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [286], Copyright 2013 Springer Nature). MOF Synthese durch Extrusion (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [287], Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry). COF Synthese: Extrusion & Terrakotta Technik (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [288], Copyright 2017 American Chemical Society). PS templierte makro mikroporöse MOF Einkristalle (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [289], Copyright 2018 The American Association for the Advancement of Science). Röntgen und Elektronenstrahlolithographie (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [290], Copyright 2020 Springer Nature).

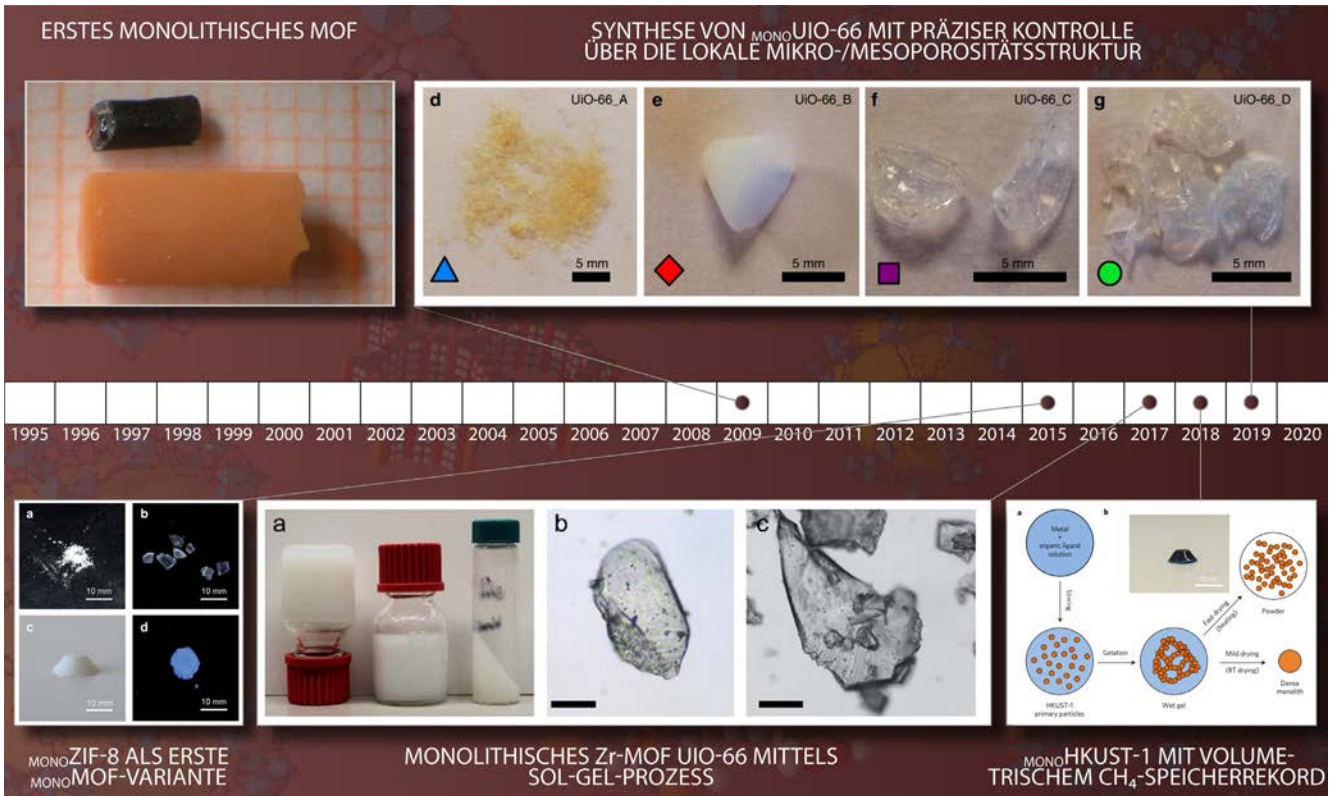
Für vorgeformte einheitliche retikuläre Nanokristalle kann eine gut organisierte Assemblierung durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und/oder externe Antriebskräfte realisiert werden. Zum Beispiel können Kapillarkräfte oder Van der Waals Attraktionen die spontane Assemblierung von MOF Nanopartikeln induzieren, die sowohl selbstassemblierte Cluster als auch geordnete 3D Superstrukturen hervorbringt.<sup>[285]</sup>

Ein externes elektrisches Feld wurde zur Steuerung der Partikelanordnung eingesetzt, wobei lineare Ketten gebildet wurden und die induzierten dipolaren Anziehungen zwischen den ZIF 8 Kristallen für die Anbindung verantwortlich waren.<sup>[299]</sup> Zur Verbesserung der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln wurden Polymerketten und kovalente Bindungen eingeführt, wodurch der Aufbau von MOF und COF Monolagen unterstützt wurde. Konkret wurden ZIF 8 Nanopartikel, die kovalent mit einer Polymerschicht beschichtet waren, an einer Flüssigkeits Luft Grenzfläche selbstassembliert, wobei die Polymerhüllen verschmolzen.<sup>[300]</sup> Beim Ansatz der kovalenten Selbstassemblierung fördert die Restfunktionalität auf der Oberfläche der COF Nanokugeln die kovalente Bindung durch dynamische kovalente Chemie.<sup>[301]</sup> Die räumliche Kontrolle der Reaktionssysteme

und die präzise Manipulation der Assemblierung können durch die Verwendung von harten oder weichen Templaten realisiert werden, die die Keimbildung und das Kristallwachstum auf den vorgeformten Oberflächen induzieren können. Der Hauptvorteil dieser Methode liegt in der direkten und einfachen Modulation der Formen der Superstrukturen. Darüber hinaus können die Template auch spezielle Eigenschaften einführen, die zu Komposit Superstrukturen mit verbesserten und vielseitigen Funktionen führen.

Harte Template für den Aufbau retikulärer Mesostrukturen umfassen Polymere, Metalloxide und anorganische Salze, deren starre Struktur die Morphologie der Produkte direkt beeinflussen kann. Polystyrol (PS) Nanokugeln sind ein effektives Templat für die Formgebung, und das In situ Wachstum von ZIF 8 innerhalb der Hohlräume des PS Monolith Templates führte zu Einkristallen mit geordneten Makro Mikro Poren.<sup>[289]</sup> Geformte Metalloxide können sowohl als Metallquellen wie auch als strukturgebende Mittel fungieren, die aufgrund ihrer gut etablierten Morphologie kontrollierbare mehr verfügbare Formen für die Replikation bieten können. In einer Koordinations Replikations Strategie sorgen die lokale Auflösung des Aluminiumoxid Templates und die Kristallisation von Al MOF an der





**Abbildung 12.** Illustrative Zeitleiste der Meilensteine der monolithischen retikulären Materialien. Erstes monolithisches MOF (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [291], Copyright 2009 The Royal Society of Chemistry). MONOZIF 8 als erste MONOMOF Variante (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [292], Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry). Monolithisches Zr MOF UIO 66 mittels Sol Gel Prozess (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [293], Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry). MONOHkust 1 mit volumetrischem CH<sub>4</sub> Speicherrekord (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [294], Copyright 2017 Springer Nature). Synthese von MONOUIO 66 mit präziser Kontrolle über die lokale Mikro /Mesoporositätsstruktur (reproduziert mit Genehmigung von Lit. [295], Copyright 2019 Springer Nature).

Grenzfläche für die Erhaltung der Elternstruktur.<sup>[302]</sup> MOF Hohlsuperstrukturen konnten aus Metallsalz und Metalloxid infolge von Diffusionseffekten entwickelt werden.<sup>[303]</sup> In ähnlicher Weise können auch MOPs und MOFs als Opfer template verwendet werden, und hohle einkristalline und Box Superstruktur MOFs<sup>[304]</sup> wurden erfolgreich hergestellt.

Funktionale Template können zur weiteren Erhöhung der Zusammensetzung und Strukturkomplexität eingesetzt werden. Mithilfe von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoclustern wurden Kern Schale COF Mikrokugeln mit magnetischer Empfindlichkeit durch eine Transformationsstrategie von amorph zu kristallin hergestellt.<sup>[305]</sup> Kern Schale Strukturen können für die Strukturierung von Dotter Schale oder Kapsel Kompositen verwendet werden, wobei die selektive Zersetzung der inneren Schale einen Hohlraum dazwischen ergibt.<sup>[306]</sup> Auf diese Weise wurden Nanokristalle und Biomoleküle in retikuläre poröse Schalen mit vollständig exponierten Oberflächen eingeschlossen. Insbesondere kann das kontrollierte Wachstum von retikulären Gerüsten auch durch einen weiteren retikulären Komponentenkern gesteuert werden, wodurch strukturierte MOF@MOFs, MOF@COFs und COF@COFs entstehen.<sup>[283,307,308]</sup>

Weichtemplat Methoden nutzen in der Regel die durch intra oder intermolekulare Wechselwirkungen gebildeten Mizellen oder Aggregate, die sich durch abstimmbare

Strukturen und einfacher Entfernung auszeichnen. Meist werden Tenside eingesetzt, da sie supramolekulare Assemblate mit abstimmbaren Morphologien und Keimbildungsstellen bilden können. Ein Beispiel ist der Aufbau von helikalen MOF Nanoröhren, bei denen amphiphile Template helikale supramolekulare Aggregate bilden und das Wachstum von MOFs an der Oberfläche induzieren.<sup>[309]</sup> Bestimmt durch die Packungsformen der Tenside wurden auch MOFs mit hohlkugel und ringförmiger Struktur erreicht. Speziell die Zellwände selbst sind hohle Strukturen mit porösen Wänden und können für die Innen/Außen Grenzflächenkristallisation von kontinuierlichen MOF Schichten genutzt werden, wodurch MOF/Zellwand Mikrokapseln mit Größenselektivität entstehen.<sup>[310]</sup>

Flüssig flüssig und Gas flüssig Grenzflächen können als spezielle weiche Template betrachtet werden, die begrenzte Räume für die präzise Lokalisierung und den kontrollierten Aufbau von Superstrukturen, wie sie für die Herstellung von Nanoblättern und Filmen verwendet wurden, bieten. Mit der Einführung von Formmembranen oder mikrostrukturierten Substraten konnten MOF Superstrukturen mit definierter Form hergestellt werden.<sup>[311]</sup> Tröpfchen sind effektive sphärische Template für die Herstellung von Hohlstrukturen, die im Emulsionssystem,<sup>[244]</sup> in mikrofluidischer Umgebung<sup>[284]</sup> und im Sprühtrocknungsprozess gebildet werden können.<sup>[286]</sup>

## 12.2. Retikuläre Gerüst-Monolithen

Während MOFs das Potenzial für den Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungen gezeigt haben, wurde ihre Verwendung in industriellen Prozessen durch einen Mangel an praktischen Optionen für die Materialformung eingeschränkt.<sup>[19]</sup> Die Formgebung von MOF Pulvern in Bulk Proben mit gewünschter Größe, Form, Dichte und mechanischer Stabilität ist ein kritischer Schritt für ihren industriellen Einsatz.<sup>[312]</sup> Die mechanische Formgebung ist die gebräuchlichste Methode zur Formung von Formkörpern aus Pulvern und kann in mehrere Unterklassen unterteilt werden, darunter Granulation, Extrusion und Pressen.<sup>[313]</sup> Die mechanische Formgebung wurde bereits in großem Umfang zur Formung von MOFs eingesetzt, darunter prototypische Materialien wie HKUST 1,<sup>[287]</sup> ZIF 8,<sup>[314]</sup> UiO 66<sup>[315]</sup> und Ni MOF 74<sup>[316]</sup> (Abbildung 11). Während die mechanische Formgebung relativ einfach und schnell ist, weisen die resultierenden Materialien oft zwei Hauptprobleme auf: Einerseits können extrudierte Materialien, bei denen niedrige mechanische Drücke angewendet werden, oft eine niedrige Massendichte aufweisen, da große Hohlräume vorhanden sind, die durch die Verwendung von niedrigem mechanischem Druck oder die Entfernung von Bindemittel während des Alterungsschritts entstehen. Umgekehrt kollabieren beim Pulverpressen die empfindlichen kristallinen Strukturen von MOFs unter hohem mechanischem Druck, was zu Knautschzonen aus amorphem Material führt.<sup>[317]</sup> Diese amorphen Phasen können zu Pellets mit hoher Massendichte, aber mit stark reduzierter Gesamtporosität führen. In einigen Fällen kann das Pressen positive Effekte wie eine erhöhte mechanische Festigkeit und katalytische Aktivität aufweisen. Es wurde auch beobachtet, dass die gepressten COF Pellets eine anisotrope Ordnung mit bevorzugter Orientierung aufweisen.<sup>[318]</sup> Bei Granulation und Extrusion wird in der Regel die Nasstechnik angewendet, da die Bindemittel und/oder Lösungsmittel die Verarbeitbarkeit und mechanische Festigkeit der geformten Materialien trotz des Risikos eines Porositätsverlustes verbessern. Für die Formgebung werden anorganische Bindemittel wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siloxan und Kaolin und organische Bindemittel wie Cellulose, Methylcellulose, Alginat und Polyvinylalkohol verwendet. Gleichmäßige Kugeln oder Perlen können mithilfe von Granulatoren, Spritzen und Zentrifugen gewonnen werden. Mithilfe einer Schraube oder eines Plungers können Formkörper kontinuierlich mit hoher Effizienz hergestellt werden; vielversprechend sind Ein- und Doppelschraubenextruder, die für die kontinuierliche Synthese von MOFs<sup>[287]</sup> und COFs eingesetzt wurden,<sup>[288]</sup> mit potenzieller Maßstabsvergrößerung.

Im Gegensatz zur traditionellen Formgebung können selbstformende Methoden die Probleme im Zusammenhang mit der Extrusion und dem Hochdruckpressen von MOF Formkörpern effektiv umgehen. Die Selbstformung kann die Notwendigkeit von Additiven und/oder die Verwendung von mechanischen Pressen oder Extrudern eliminieren. Diese einzigartige Methode ist vielversprechend, um leistungsbezogene Probleme bei der MOF Formgebung zu reduzieren

und gleichzeitig die Kosten für die MOF Formherstellung zu senken.

Bislang gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Berichten über selbstformende MOFs. Eines der ersten MOFs, das zur Selbstformung fähig war, war Fe BTC.<sup>[291]</sup> In dieser Studie fanden die Forscher heraus, dass die Präkursor MOF Gele bei wärmeunterstützter Trocknung Pulver bilden würden, während sich selbstgeformte Materialien durch Synärese bildeten, wenn das MOF Gel bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Die geformte Fe BTC Probe erwies sich als hierarchisch porös und enthielt ca. 8 mal mehr Porosität als das bei erhöhter Temperatur getrocknete pulverförmige Fe BTC Xerogel.

Die Bedeutung dieser Studie blieb bis zur jüngsten Entwicklung monolithischer MOFs (*mono*MOFs) relativ unbeachtet. Ähnlich wie zuvor berichtete monolithische Gele werden monolithische MOFs über einen Sol Gel Synthesansatz gebildet und bieten eine praktikable Alternative zu traditionellen MOF Formgebungsverfahren. *mono*MOFs ermöglichen die Synthese von hochdichten, mechanisch und chemisch stabilen, zentimetergroßen, geformten Materialien, die ihre Porosität während der Synthese beibehalten. Der erste derartige Bericht über die monolithische MOF Synthese kam mit der Entwicklung von *mono*ZIF 8.<sup>[292]</sup> Das transparente, glasartig aussehende Material zeigte eine hohe mechanische Festigkeit (Härte,  $H = 0.43$  GPa) und BET Fläche ( $S_{\text{BET}} = 1423 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) sowie eine Dichte von  $r_b = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$  (Kristall  $r_b = 0,95 \text{ g cm}^{-3}$ ). Diese Methodik wurde anschließend modifiziert, um  $\text{SnO}_2$  Nanopartikel zu verkapseln und  $\text{SnO}_2@_{\text{mono}}\text{ZIF 8}$  zu bilden,<sup>[319]</sup> eine katalytisch aktive Variante von *mono*ZIF, die in der Lage ist, wässriges Methylenblau durch Photokatalyse abzubauen. Die *mono*ZIF 8 Synthese wurde in einer aktuellen Studie weiter modifiziert, um MAF 4 Monolithen durch Ligandensubstitution zu bilden.<sup>[320]</sup> Die MAF 4/ZIF 8 Kompositmonolithen zeigten eine hohe optische Transmission (69 % bis 84 %) im Bereich des sichtbaren Lichts (400–700 nm).

Dieser Sol Gel Syntheseansatz wurde anschließend auf andere MOFs ausgedehnt, angefangen mit HKUST 1.<sup>[294]</sup> Die bemerkenswerten physikalischen und mechanischen Eigenschaften von *mono*HKUST 1 ( $r_b = 1,06 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $S_{\text{BET}} = 1288 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $H = 0,46$  GPa) führten zu einer hervorragenden volumetrischen Methanaufnahmekapazität von  $261 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$  (65 bar, 298 K). Dies übertraf die zuvor berichteten Ergebnisse für pelletisiertes HKUST 1, das unter einer Reihe von Drücken verdichtet wurde, erheblich; im Fall von *mono*HKUST 1 hatte die höhere Dichte des Monolithen keinen nachteiligen Einfluss auf seine Porosität.<sup>[321]</sup> Die bei spielhafte volumetrische Methanaufnahme des verdichteten *mono*HKUST 1 machte es zum ersten Material, das das DOE Ziel für die Methanspeicherung effektiv erreichte.<sup>[322]</sup>

Probleme mit der Stabilität von HKUST 1 veranlassten die Forscher, *mono*MOF Varianten aus anderen Familien von stabilen MOF Materialien zu verfolgen. Durch eine Gelbasierte Synthese haben verschiedene Gruppen die Möglichkeit, *mono*MOFs zu erzeugen, auf die hochstabile UiO 66 Familie ausgeweitet.<sup>[293]</sup> Erste Studien produzierten UiO 66 Materialien mit niedrigen Dichten (ca.  $0,39 \text{ g cm}^{-3}$ ) und großen Anteilen an Meso- und Makroporosität. Kürzlich

wurde die Bildung von *mono*UiO 66 durch Variation der Sol Gel Trocknungsbedingungen während der Synthese erreicht.<sup>[295]</sup> Die physikalischen Eigenschaften von *mono*UiO 66 wurden mit einem hohen Maß an experimenteller Kontrolle eingestellt, was zu Materialien mit Massendichten zwischen 0,43 und 1,05 g cm<sup>-3</sup> (Kristall  $r_b = 1,20 \text{ g cm}^{-3}$ ) führte. Die Fluoreszenzlebensdauer Imaging Mikroskopie (FLIM) von *mono*UiO 66 zeigte, dass die hochtransparenten Materialien aus Primärpartikeln bestehen, die aufgrund der engen physikalischen Nähe aggregieren. Der Einschluss von Mesopositivität und die daraus resultierende Veränderung der adsorptiven Eigenschaften des MOFs führten zu herausragenden Verbesserungen der Methan-Arbeitskapazität von *mono*UiO 66 (261 cm<sup>3</sup>(STP)cm<sup>-3</sup>, 5 100 bar, 298 K). Diese Studie zeigte, dass ein noch nie dagewesenes Maß an synthetischer Kontrolle auf die lokalen Strukturen von *mono*-MOFs ausgeübt werden kann, was die Verbesserung der Gasadsorptionseigenschaften über die theoretischen Maxima von rein mikroporösen Materialien hinaus ermöglicht.

### 13. Ausblick

25 Jahre nach der bahnbrechenden Entdeckung des ersten MOF und der damit einhergehenden Entstehung des Feldes der retikulären Chemie ist dieses Gebiet zu einem breiten, multidisziplinären Forschungsbereich gereift. Im Zentrum der retikulären Chemie stehen das Design und die Synthese neuer Materialien ausgehend von molekularen Bausteinen, deren Vernetzung zu ausgedehnten Festkörpern bis hin zu deren postsynthetischer Modifikation. Während die Zahl der MOF- und COF-Veröffentlichungen in den letzten Jahren stetig zunimmt, nimmt die Zahl der jährlichen Neueinträge in der CSD Datenbank ab. Auch wenn für den enthusiastischen Molekulararchitekten immer wieder neue Herausforderungen beim Design innovativer MOF-Strukturen zu finden sein dürften, so deutet der Trend doch darauf hin, dass das Feld in Bezug auf die Materialentdeckung einen gewissen Reifegrad erreicht hat und sich der Fokus auf andere Aspekte der Synthese sowie auf das Design und die Identifizierung von Materialien mit spezifischen Eigenschaften verlagert. Der letztgenannte Aspekt stellt neue Herausforderungen an das Verständnis von MOFs und COFs, die über Informationen über die durchschnittliche Struktur hinausgehen und sich mehr auf Phänomene wie Komplexität, Multivarianz und Unordnung konzentrieren. Für viele dieser Herausforderungen ist die retikuläre Chemie in einzigartiger Weise geeignet, um Lösungen zu finden, die nicht nur den Forschern auf diesem Gebiet, sondern der Chemie und Materialwissenschaft insgesamt zugute kommen könnten. Schließlich gibt es verstärkte Bemühungen, retikuläre Materialien über das Gerüst hinaus zu kontrollieren und die Ausarbeitung von Techniken zur Kontrolle ihrer Morphologie und Form von der Nanoskala (Nanokristalle und Filme) bis hin zum Bulk (Monolithen und Formgebung dieser Materialien) zu realisieren. Nach unserer Einschätzung wird in den nächsten 25 Jahren ein verstärkter Fokus auf der Entwicklung dieser Bereiche der retikulären Chemie liegen.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [3] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [4] Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1221–1226.
- [5] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647.
- [6] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084–1086; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166–1168.
- [7] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [8] C. Gropp, S. Canossa, S. Wuttke, F. Gándara, Q. Li, O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1255–1273.
- [9] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [10] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [11] A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, aaa8075.
- [12] O. M. Yaghi, M. J. Kalmuzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley VCH, Weinheim, **2019**.
- [13] D. Ongari, L. Talirz, B. Smit, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1890–1900.
- [14] C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, eaal1585.
- [15] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [16] 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.
- [17] A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 894–900.
- [18] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1985**.
- [19] F. Haase, P. Hirschle, R. Freund, S. Furukawa, Z. Ji, S. Wuttke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22350–22370; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22534–22556.
- [20] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127–2129; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295–2297.
- [21] G. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449.
- [22] P. Tholen, Y. Zorlu, J. Beckmann, G. Yücesan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1542–1554.
- [23] O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [24] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 1219–1220.
- [25] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [26] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725–1727; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844–1846.
- [27] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651–1657.
- [28] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [29] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [30] J. F. Eubank, F. Nouar, R. Luebke, A. J. Cairns, Ł. Wojtas, M. Alkordi, T. Bousquet, M. R. Hight, J. Eckert, J. P. Embs, et al.,



- Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10099–10103; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10246–10250.
- [31] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- [32] V. Guillerm, D. Kim, J. F. Eubank, R. Luebke, X. Liu, K. Adil, M. S. Lah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141–6172.
- [33] Y. Yan, S. Yang, A. J. Blake, M. Schröder, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 296–307.
- [34] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science* **2007**, *315*, 1828–1831.
- [35] Z. Chen, P. Li, R. Anderson, X. Wang, X. Zhang, L. Robison, L. R. Redfern, S. Moribe, T. Islamoglu, D. A. Gómez-Gualdrón, T. Yildirim, et al., *Science* **2020**, *368*, 297–303.
- [36] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147–9152.
- [37] J. F. Eubank, H. Mouttaki, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, Ł. Wojtas, R. Luebke, M. Alkordi, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14204–14207.
- [38] I. M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13780–13783; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13976–13979.
- [39] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, et al., *Science* **2012**, *336*, 1018–1023.
- [40] M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702.
- [41] M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343–1370.
- [42] Z. Chen, H. Jiang, M. Li, M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8039–8065.
- [43] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Cryst. Sect. A* **2006**, *62*, 350–355.
- [44] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376–377.
- [45] H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650–11661.
- [46] V. Guillerm, T. Grancha, I. Imaz, J. Juanhuix, D. Maspoch, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10153–10157.
- [47] V. Guillerm, D. Maspoch, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16517–16538.
- [48] T. Devic, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097–6115.
- [49] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296–6301; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456–6461.
- [50] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [51] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [52] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062–6096.
- [53] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [54] M. Dan Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857–10859.
- [55] D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei, H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307–10310; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10453–10456.
- [56] 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.
- [57] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837.
- [58] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.
- [59] Z. Chen, S. L. Hanna, L. R. Redfern, D. Alezi, T. Islamoglu, O. K. Farha, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 32–49.
- [60] D. X. Xue, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, Ł. Wojtas, Y. Liu, M. H. Alkordi, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7660–7667.
- [61] V. Guillerm, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, V. D’Elia, Ł. Wojtas, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 673–680.
- [62] M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, O. M. Yaghi, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat9180.
- [63] V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8407–8409.
- [64] D. Alezi, A. M. P. Peedikakkal, Ł. J. Weseliński, V. Guillerm, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, Z. Chen, Ł. Wojtas, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5421–5430.
- [65] D. Feng, Z. Y. Gu, Y. P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17714–17717.
- [66] S. E. Gilson, P. Li, J. E. S. Szymanowski, J. White, D. Ray, L. Gagliardi, O. K. Farha, P. C. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11842–11846.
- [67] D. Y. Du, J. S. Qin, Z. Sun, L. K. Yan, M. O’Keeffe, Z. M. Su, S. L. Li, X. H. Wang, X. L. Wang, Y. Q. Lan, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2616.
- [68] L. Liu, K. Konstas, M. R. Hill, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17731–17734.
- [69] S. Yuan, J. S. Qin, J. Li, L. Huang, L. Feng, Y. Fang, C. Lollar, J. Pang, L. Zhang, D. Sun, A. Alsalmeh, T. Cagin, H. C. Zhou, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 808.
- [70] K. Koh, A. G. Wong Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689–692.
- [71] L. Liu, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3901–3909.
- [72] B. Tu, L. Diestel, Z. Shi, W. R. L. N. Bandara, Y. Chen, W. Lin, Y. Zhang, S. G. Telfer, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5348–5353; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5402–5407.
- [73] L. K. Macreadie, R. Babarao, C. J. Setter, S. J. Lee, O. T. Qazvini, A. J. Seeber, J. Tsanaktsidis, S. G. Telfer, S. R. Batten, M. R. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6090–6098; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 6146–6154.
- [74] L. Feng, K. Y. Wang, G. S. Day, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4823–4853.
- [75] T. Y. Zhou, B. Auer, S. J. Lee, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1577–1582.
- [76] B. Tu, Q. Pang, E. Ning, W. Yan, Y. Qi, D. Wu, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13456–13459.
- [77] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 332–333.
- [78] F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088–1110.
- [79] A. Helal, Z. H. Yamani, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *Nat. Sci. Rev.* **2017**, *4*, 296–298.
- [80] J. Jiang, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6966–6997.
- [81] L. J. Wang, H. Deng, H. Furukawa, F. Gándara, K. E. Cordova, D. Peri, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5881–5883.
- [82] Y. B. Zhang, H. Furukawa, N. Ko, W. Nie, H. J. Park, S. Okajima, K. E. Cordova, H. Deng, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2641–2650.
- [83] Z. Dong, Y. Sun, J. Chu, X. Zhang, H. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14209–14216.
- [84] Q. Liu, Y. Song, Y. Ma, Y. Zhou, H. Cong, C. Wang, J. Wu, G. Hu, M. O’Keeffe, H. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 488–496.
- [85] I. Abánades-Lázaro, C. J. R. Wells, R. S. Forgan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5211–5217; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5249–5255.
- [86] Z. Ji, H. Wang, S. Canossa, S. Wuttke, O. M. Yaghi, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000238.

- [87] W. Xu, B. Tu, Q. Liu, Y. Shu, C. C. Liang, C. S. Diercks, O. M. Yaghi, Y. B. Zhang, H. Deng, Q. Li, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 764–779.
- [88] R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133–135; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 141–143.
- [89] 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.
- [90] Q. Liu, H. Cong, H. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13822–13825.
- [91] A. M. Fracaroli, P. Siman, D. A. Nagib, M. Suzuki, H. Furukawa, F. D. Toste, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8352–8355.
- [92] C. Tan, X. Han, Z. Li, Y. Liu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16229–16236.
- [93] C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gándara, H. B. Bürgi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11162–11167; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11314–11319.
- [94] Y. Wang, Q. Liu, Q. Zhang, B. Peng, H. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7120–7125; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7238–7243.
- [95] Y. B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gándara, A. Duong, X. Zou, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336–16339.
- [96] Y. Liu, Y. Ma, Y. Zhao, X. Sun, F. Gándara, H. Furukawa, Z. Liu, H. Zhu, C. Zhu, K. Suenaga, et al., *Science* **2016**, *351*, 365–369.
- [97] E. Jin, M. Asada, Q. Xu, S. Dalapati, M. A. Addicoat, M. A. Brady, H. Xu, T. Nakamura, T. Heine, Q. Chen, et al., *Science* **2017**, *357*, 673–676.
- [98] T. Ma, E. A. Kapustin, S. X. Yin, L. Liang, Z. Zhou, J. Niu, L. H. Li, Y. Wang, J. Su, J. Li, et al., *Science* **2018**, *361*, 48–52.
- [99] A. M. Evans, L. R. Parent, N. C. Flanders, R. P. Bisbey, E. Vitaku, M. S. Kirschner, R. D. Schaller, L. X. Chen, N. C. Gianneschi, W. R. Dichtel, *Science* **2018**, *361*, 52–57.
- [100] Y. Liu, C. S. Diercks, Y. Ma, H. Lyu, C. Zhu, S. A. Alshimri, S. Alshihri, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 677–683.
- [101] C. Gropp, T. Ma, N. Hanikel, O. M. Yaghi, *Science* **2020**, *370*, eabd6406.
- [102] G. Veber, C. S. Diercks, C. Rogers, W. S. Perkins, J. Ciston, K. Lee, J. P. Llinas, A. Liebman Peláez, C. Zhu, J. Bokor, et al., *Chem* **2020**, *6*, 1125–1133.
- [103] Y. Du, H. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. Jin, S. H. Lee, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1737–1741; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1769–1773.
- [104] Y. Zhang, J. Duan, D. Ma, P. Li, S. Li, H. Li, J. Zhou, X. Ma, X. Feng, B. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16313–16317; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16531–16535.
- [105] F. J. Uribe Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
- [106] F. J. Uribe Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478–11481.
- [107] A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3770–3774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *125*, 3858–3862.
- [108] C. R. Deblase, K. E. Silberstein, T. T. Truong, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16821–16824.
- [109] J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, et al., *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2736.
- [110] P. J. Waller, S. J. Lyle, T. M. Osborn Popp, C. S. Diercks, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15519–15522.
- [111] H. Liu, J. Chu, Z. Yin, X. Cai, L. Zhuang, H. Deng, *Chem* **2018**, *4*, 1696–1709.
- [112] P. J. Waller, Y. S. Alfaraj, C. S. Diercks, N. N. Jarenwattananon, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9099–9103.
- [113] K. T. Jackson, T. E. Reich, H. M. El Kaderi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8823–8825.
- [114] Q. Fang, Z. Zhuang, S. Gu, R. B. Kaspar, J. Zheng, J. Wang, S. Qiu, Y. Yan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4503.
- [115] H. Lyu, C. S. Diercks, C. Zhu, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6848–6852.
- [116] T. Ma, E. A. Kapustin, S. X. Yin, L. Liang, Z. Zhou, J. Niu, L. H. Li, Y. Wang, J. Su, J. Li, X. Wang, W. D. Wang, W. Wang, J. Sun, O. M. Yaghi, *Science* **2018**, *361*, 48–52.
- [117] Q. Zhu, X. Wang, R. Clowes, P. Cui, L. Chen, M. A. Little, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16842–16848.
- [118] G. Veber, C. S. Diercks, C. Rogers, W. S. Perkins, J. Ciston, K. Lee, J. P. Llinas, A. Liebman Peláez, C. Zhu, J. Bokor, et al., *Chem* **2020**, *6*, 1125–1133.
- [119] Y. Liu, Y. Ma, J. Yang, C. S. Diercks, N. Tamura, F. Jin, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16015–16019.
- [120] Y. Liu, C. S. Diercks, Y. Ma, H. Lyu, C. Zhu, S. A. Alshimri, S. Alshihri, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 677–683.
- [121] Y. Tian, C. Cai, Y. Ji, X. You, S. Peng, G. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384–1386; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1442–1444.
- [122] X. Huang, J. Zhang, X. Chen, *Chinese Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1531–1534.
- [123] 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.
- [124] X. C. Huang, Y. Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- [125] H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501–506.
- [126] Y. Q. Tian, Y. M. Zhao, Z. X. Chen, G. N. Zhang, L. H. Weng, D. Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4146–4154.
- [127] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [128] 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.
- [129] J. Yang, Y. B. Zhang, Q. Liu, C. A. Trickett, E. Gutiérrez Puebla, M. Á. Monge, H. Cong, A. Aldossary, H. Deng, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6448–6455.
- [130] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, San Diego, **2003**.
- [131] 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.
- [132] J. P. Zhang, Y. B. Zhang, J. Bin Lin, X. M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001–1033.
- [133] M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillerme, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 228–249.
- [134] X. C. Huang, Y. Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1587–1589.
- [135] L. B. McCusker, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [136] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207–211.
- [137] 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.
- [138] C. Wiktor, M. Meledina, S. Turner, O. I. Lebedev, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14969–14989.
- [139] P. Cubillas, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15406–15415.
- [140] P. Hirschle, T. Preiß, F. Auras, A. Pick, J. Völkner, D. Valdepérez, G. Witte, W. J. Parak, J. O. Rädler, S. Wuttke, *Cryst EngComm* **2016**, *18*, 4359–4368.

- [141] R. A. Maia, L. S. D. A. Carneiro, J. M. C. Cifuentes, C. D. Buarque, P. M. Esteves, A. M. Percebom, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 1376–1386.
- [142] F. Gándara, T. D. Bennett, *IUCrJ* **2014**, *1*, 563–570.
- [143] P. A. Julien, K. Užarević, A. D. Katsenis, S. A. J. Kimber, T. Wang, O. K. Farha, Y. Zhang, J. Casaban, L. S. Germann, M. Etter, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2929–2932.
- [144] Z. Huang, E. S. Grape, J. Li, A. K. Inge, X. Zou, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *427*, 213583.
- [145] N. Rosenbach, H. Jobic, A. Ghoufi, F. Salles, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6611–6615; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6713–6717.
- [146] C. M. Brown, Y. U. N. Liu, D. A. N. A. Neumann, *Pramana* **2008**, *71*, 755–760.
- [147] F. Salles, H. Jobic, A. Ghoul, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Bourrelly, G. Férey, G. Maurin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8335–8339; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8485–8489.
- [148] J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710–7720.
- [149] L. Liu, Z. Chen, J. Wang, D. Zhang, Y. Zhu, S. Ling, K. W. Huang, Y. Belmabkhout, K. Adil, Y. Zhang, et al., *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 622–628.
- [150] F. I. Pambudi, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9571–9575.
- [151] M. A. Van Der Veen, T. Verbiest, D. E. De Vos, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 102–108.
- [152] X. Kang, K. Lyu, L. Li, J. Li, L. Kimberley, B. Wang, L. Liu, Y. Cheng, M. D. Frogley, S. Rudić, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4466.
- [153] W. Schrimpf, J. Jiang, Z. Ji, P. Hirschele, D. C. Lamb, O. M. Yaghi, S. Wuttke, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1647.
- [154] Z. Ji, T. Li, O. M. Yaghi, *Science* **2020**, *369*, 674–680.
- [155] C. Castillo Blas, J. M. Moreno, I. Romero Muñiz, A. E. Plateiro Prats, *Nanoscale* **2020**, *12*, 15577–15587.
- [156] S. Li, O. Lafon, W. Wang, Q. Wang, X. Wang, Y. Li, J. Xu, F. Deng, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002879.
- [157] X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S. L. Hanna, X. Wang, R. Taheri Ledari, A. Maleki, P. Li, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7406–7427.
- [158] C. S. Tsao, M. S. Yu, T. Y. Chung, H. C. Wu, C. Y. Wang, K. Sen Chang, H. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15997–16004.
- [159] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, R. Denoyel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7526–7529; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7688–7691.
- [160] Q. Song, S. K. Nataraj, M. V. Roussanova, J. C. Tan, D. J. Hughes, W. Li, P. Bourgoïn, M. A. Alam, A. K. Cheetham, S. A. Al Muhtaseb, et al., *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8359–8369.
- [161] H. Lyu, Z. Ji, S. Wuttke, O. M. Yaghi, *Chem* **2020**, *6*, 2219–2241.
- [162] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [163] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [164] L. M. Rodriguez Albelo, A. R. Ruiz Salvador, A. Sampieri, D. W. Lewis, A. Gómez, B. Nohra, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, C. Mellot Draznieks, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16078–16087.
- [165] M. A. Addicoat, D. E. Coupry, T. Heine, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9607–9614.
- [166] V. Bernales, M. A. Ortuño, D. G. Truhlar, C. J. Cramer, L. Gagliardi, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 5–19.
- [167] T. Dören, Y. S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237–1247.
- [168] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Loiseau, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 3261–3263.
- [169] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [170] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- [171] W. L. Jorgensen, J. Tirado Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657–1666.
- [172] D. Dubbeldam, K. S. Walton, D. E. Ellis, R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4496–4499; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4580–4583.
- [173] S. Bureekaew, S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, C. Spickermann, T. K. Roy, R. Schmid, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1128–1141.
- [174] J. K. Bristow, D. Tiana, A. Walsh, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4644–4652.
- [175] J. K. Bristow, J. M. Skelton, K. L. Svane, A. Walsh, J. D. Gale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 29316–29329.
- [176] D. E. Coupry, M. A. Addicoat, T. Heine, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 5215–5225.
- [177] X. P. Wu, L. Gagliardi, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 4208–4217.
- [178] M. Zheng, Y. Liu, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2623–2627.
- [179] D. Dubbeldam, K. S. Walton, D. E. Ellis, R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4496–4499.
- [180] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83–89.
- [181] S. Bureekaew, S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, C. Spickermann, T. K. Roy, R. Schmid, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1128–1141.
- [182] Y. G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B. J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O. K. Farha, D. S. Sholl, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6185–6192.
- [183] P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggan, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, D. Fairen Jimenez, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2618–2625.
- [184] M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1169–1176.
- [185] A. I. Skoulidas, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15760–15768.
- [186] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678–10679.
- [187] Y. G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B. J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O. K. Farha, D. S. Sholl, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6185–6192.
- [188] M. Tong, Y. Lan, Q. Yang, C. Zhong, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *168*, 456–464.
- [189] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83–89.
- [190] R. Mercado, R. S. Fu, A. V. Yakutovich, L. Talirz, M. Haranczyk, B. Smit, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5069–5086.
- [191] A. Ahmed, Y. Liu, J. Purewal, L. D. Tran, A. G. Wong Foy, M. Veenstra, A. J. Matzger, D. J. Siegel, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2459–2471.
- [192] P. G. Boyd, A. Chidambaram, E. García Díez, C. P. Ireland, T. D. Daff, R. Bounds, A. Gładysiak, P. Schouwink, S. M. Moosavi, M. M. Maroto Valer, et al., *Nature* **2019**, *576*, 253–256.
- [193] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [194] Y. H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204–8215.
- [195] Y. H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6871–6883.
- [196] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- [197] S. Das, H. Kim, O. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3814–3815.



- [198] B. J. Burnett, P. M. Barron, C. Hu, W. Choe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9984–9987.
- [199] S. Pullen, H. Fei, A. Orthaber, S. M. Cohen, S. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16997–17003.
- [200] L. Garzón Tovar, S. Rodríguez Hermida, I. Imaz, D. MasPOCH, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 897–903.
- [201] J. Albalad, H. Xu, F. Gándara, M. Haouas, C. Martineau Corcos, R. Mas Ballesté, S. A. Barnett, J. Juanhuix, I. Imaz, D. MasPOCH, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2028–2031.
- [202] J. S. Qin, S. Yuan, L. Zhang, B. Li, D. Y. Du, N. Huang, W. Guan, H. F. Drake, J. Pang, Y. Q. Lan, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2054–2060.
- [203] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508–8517.
- [204] J. G. Nguyen, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4560–4561.
- [205] D. R. Du Bois, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 671–674.
- [206] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699–4702; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4777–4780.
- [207] M. Kalaj, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 14088–14093.
- [208] M. J. Ingleson, J. Perez Barrio, J. B. Guilbaud, Y. Z. Khimiyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680–2682.
- [209] F. G. Xi, H. Liu, N. N. Yang, E. Q. Gao, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4701–4703.
- [210] A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8610–8614.
- [211] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627.
- [212] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 9730–9733.
- [213] R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4702–4706.
- [214] T. Gadzikwa, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2008**, 5493–5495.
- [215] M. Lalonde, W. Bury, O. Karagiari, Z. Brown, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5453–5468.
- [216] C. K. Brozek, M. Dincă, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5456–5467.
- [217] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7341–7349.
- [218] M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082–18088.
- [219] M. S. Denny, L. R. Parent, J. P. Patterson, S. K. Meena, H. Pham, P. Abellan, Q. M. Ramasse, F. Paesani, N. C. Gianneschi, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1348–1357.
- [220] C. Liu, T. Y. Luo, E. S. Feura, C. Zhang, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10508–10511.
- [221] C. Liu, C. Zeng, T. Y. Luo, A. D. Merg, R. Jin, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12045–12048.
- [222] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126–130.
- [223] R. J. Marshall, S. L. Griffin, C. Wilson, R. S. Forgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9527–9530.
- [224] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16675–16677.
- [225] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7700–7702.
- [226] T. Ishiwata, Y. Furukawa, K. Sugikawa, K. Kokado, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5427–5432.
- [227] T. Ishiwata, K. Kokado, K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2608–2612; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2652–2656.
- [228] L. Feng, X. L. Lv, T. H. Yan, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10342–10349.
- [229] S. Wang, C. M. McGuirk, A. d'Aquino, J. A. Mason, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800202.
- [230] E. Ploetz, H. Engelke, U. Lächelt, S. Wuttke, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909062.
- [231] X. Cai, Z. Xie, D. Li, M. Kassymova, S. Q. Zang, H. L. Jiang, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *417*, 213366.
- [232] E. A. Flügél, A. Ranft, F. Haase, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10119–10133.
- [233] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [234] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- [235] M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**, *438*, 651–654.
- [236] Z. Ni, R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12394–12395.
- [237] E. Haque, N. A. Khan, C. M. Kim, S. H. Jung, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4413–4421.
- [238] A. Laybourn, J. Katrib, R. S. Ferrari John, C. G. Morris, S. Yang, O. Udoudo, T. L. Easun, C. Dodds, N. R. Champness, S. W. Kingman, et al., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7333–7338.
- [239] W. J. Son, J. Kim, J. Kim, W. S. Ahn, *Chem. Commun.* **2008**, 6336–6338.
- [240] E. Haque, N. A. Khan, H. J. Park, S. H. Jung, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1046–1052.
- [241] K. J. Kim, Y. J. Li, P. B. Kreider, C. H. Chang, N. Wannemacher, P. K. Thallapally, H. G. Ahn, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11518–11520.
- [242] S. Watanabe, S. Ohsaki, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, K. Mae, M. T. Miyahara, *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 724–733.
- [243] D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 410–416.
- [244] M. Pang, A. J. Cairns, Y. Liu, Y. Belmabkhout, H. C. Zeng, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10234–10237.
- [245] M. M. Modena, B. Rühle, T. P. Burg, S. Wuttke, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1970226.
- [246] P. Hirschle, T. Preiß, F. Auras, A. Pick, J. Völkner, D. Valdepérez, G. Witte, W. J. Parak, J. O. Rädler, S. Wuttke, *Cryst. EngComm* **2016**, *18*, 4359–4368.
- [247] B. J. Smith, L. R. Parent, A. C. Overholts, P. A. Beaucage, R. P. Bisbey, A. D. Chavez, N. Hwang, C. Park, A. M. Evans, N. C. Gianneschi, et al., *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 58–65.
- [248] S. Wang, W. Morris, Y. Liu, C. M. McGuirk, Y. Zhou, J. T. Hupp, O. K. Farha, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14738–14742; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14951–14955.
- [249] W. Morris, W. E. Briley, E. Auyeung, M. D. Cabezas, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7261–7264.
- [250] A. Zimpel, T. Preiß, R. Röder, H. Engelke, M. Ingrisich, M. Peller, J. O. Rädler, E. Wagner, T. Bein, U. Lächelt, et al., *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3318–3326.
- [251] Y. H. Shih, S. H. Lo, N. S. Yang, B. Singco, Y. J. Cheng, C. Y. Wu, I. H. Chang, H. Y. Huang, C. H. Lin, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 982–986.
- [252] S. Wang, S. S. Park, C. T. Buru, H. Lin, P. C. Chen, E. W. Roth, O. K. Farha, C. A. Mirkin, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2495.
- [253] C. Avci, Y. Liu, J. A. Pariente, A. Blanco, C. Lopez, I. Imaz, D. MasPOCH, *Small* **2019**, *15*, 1902520.
- [254] C. Avci, I. Imaz, A. Carné Sánchez, J. A. Pariente, N. Tasios, J. Pérez Carvajal, M. I. Alonso, A. Blanco, M. Dijkstra, C. López, et al., *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 78–84.
- [255] M. D. Allendorf, R. Dong, X. Feng, S. Kaskel, D. Matoga, V. Stavila, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8581–8640.
- [256] P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Iikigaki, Y. Tokudome, A. W. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan, M. Takahashi, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 342–348.
- [257] J. Hwang, A. Ejsmont, R. Freund, J. Goscińska, B. V. K. J. Schmidt, S. Wuttke, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3348–3422.
- [258] S. Wuttke, D. D. Medina, J. M. Rotter, S. Begum, T. Stassin, R. Ameloot, M. Oschatz, M. Tsotsalas, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801545.
- [259] Y. Peng, Y. Li, Y. Ban, H. Jin, W. Jiao, X. Liu, W. Yang, *Science* **2014**, *346*, 1356–1359.

- [260] H. Wang, Z. Zeng, P. Xu, L. Li, G. Zeng, R. Xiao, Z. Tang, D. Huang, L. Tang, C. Lai, et al., *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 488 516.
- [261] A. M. Evans, N. P. Bradshaw, B. Litchfield, M. J. Strauss, B. Seckman, M. R. Ryder, I. Castano, C. Gilmore, N. C. Gianneschi, C. R. Mulzer, et al., *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004205.
- [262] D. W. Burke, C. Sun, I. Castano, N. C. Flanders, A. M. Evans, E. Vitaku, D. C. McLeod, R. H. Lambeth, L. X. Chen, N. C. Gianneschi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5165 5171; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5203 5209.
- [263] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054 8055.
- [264] F. M. Hinterholzinger, A. Ranft, J. M. Feckl, B. Rühle, T. Bein, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10356 10362.
- [265] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118 15119.
- [266] I. Stassen, M. Styles, G. Grecni, H. Van Gorp, W. Vanderlinden, S. De Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 304 310.
- [267] D. D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, et al., *ACS Nano* **2014**, *8*, 4042 4052.
- [268] J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, *Science* **2011**, *332*, 228 231.
- [269] R. Haldar, C. Wöll, *Nano Res.* **2021**, *14*, 355 368.
- [270] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000 16001.
- [271] D. Sheberla, L. Sun, M. A. Blood forsythe, S. Er, C. R. Wade, C. K. Brozek, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8859 8862.
- [272] K. Liu, H. Qi, R. Dong, R. Shivhare, M. Addicoat, T. Zhang, H. Sahabudeen, T. Heine, S. Mannsfeld, U. Kaiser, Z. Zheng, et al., *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 994 1000.
- [273] D. D. Medina, J. M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J. T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1016 1019.
- [274] S. Kandambeth, B. P. Biswal, H. D. Chaudhari, K. C. Rout, S. Kunjattu, H. S. Mitra, S. Karak, A. Das, R. Mukherjee, U. K. Kharul, et al., *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603945.
- [275] E. Virmani, J. M. Rotter, A. Mähringer, T. Von Zons, A. Godt, T. Bein, S. Wuttke, D. D. Medina, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4812 4819.
- [276] J. I. Feldblyum, C. H. McCreery, S. C. Andrews, T. Kurosawa, E. J. G. Santos, V. Duong, L. Fang, A. L. Ayzner, Z. Bao, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13894 13897.
- [277] B. Zhang, X. Song, Y. Li, Y. Li, Z. Peng, L. Ye, L. Chen, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3253 3256.
- [278] V. Rubio Giménez, S. Tatay, F. Volatron, F. J. Martínez Casado, C. Martí Gastaldo, E. Coronado, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2576 2584.
- [279] J. Huo, L. Wang, E. Irran, H. Yu, J. Gao, D. Fan, B. Li, J. Wang, W. Ding, A. M. Amin, C. Li, L. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9237 9241; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9423 9427.
- [280] Z. Zhang, Y. Chen, X. Xu, J. Zhang, G. Xiang, W. He, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 429 433; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 439 443.
- [281] L. Feng, J. L. Li, G. S. Day, X. L. Lv, H. C. Zhou, *Chem* **2019**, *5*, 1265 1274.
- [282] S. Kandambeth, V. Venkatesh, D. B. Shinde, S. Kumari, A. Halder, S. Verma, R. Banerjee, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6786.
- [283] K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8057 8061; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8207 8211.
- [284] R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 382 387.
- [285] N. Yanai, S. Granick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5638 5641; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5736 5739.
- [286] A. Carné Sánchez, I. Imaz, M. Cano Sarabia, D. MasPOCH, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 203 211.
- [287] D. Crawford, J. Casaban, R. Haydon, N. Giri, T. McNally, S. L. James, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1645 1649.
- [288] S. Karak, S. Kandambeth, B. P. Biswal, H. S. Sasmal, S. Kumar, P. Pachfule, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1856 1862.
- [289] K. Shen, L. Zhang, X. Chen, L. Liu, D. Zhang, Y. Han, J. Chen, J. Long, R. Luque, Y. Li, B. Chen, *Science* **2018**, *359*, 206 210.
- [290] M. Tu, B. Xia, D. E. Kravchenko, M. L. Tietze, A. J. Cruz, I. Stassen, T. Hauffman, J. Teyssandier, S. De Feyter, Z. Wang, R. A. Fischer, et al., *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 93 99.
- [291] M. R. Lohe, M. Rose, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2009**, 6056 6058.
- [292] T. Tian, J. Velazquez Garcia, T. D. Bennett, D. Fairen Jimenez, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2999 3005.
- [293] B. Bueken, N. Van Velthoven, T. Willhammar, T. Stassin, I. Stassen, D. A. Keen, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, R. Ameloot, S. Bals, et al., *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3939 3948.
- [294] T. Tian, Z. Zeng, D. Vulpe, M. E. Casco, G. Divitini, P. A. Midgley, J. Silvestre Albero, J. C. Tan, P. Z. Moghadam, D. Fairen Jimenez, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 174 179.
- [295] B. M. Connolly, M. Aragonés Anglada, J. Gandara Loe, N. A. Danaf, D. C. Lamb, J. P. Mehta, D. Vulpe, S. Wuttke, J. Silvestre Albero, P. Z. Moghadam, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2345.
- [296] S. Wang, Z. Zhang, H. Zhang, A. G. Rajan, N. Xu, Y. Yang, Y. Zeng, P. Liu, X. Zhang, Q. Mao, et al., *Matter* **2019**, *1*, 1592 1605.
- [297] M. Hu, Y. Ju, K. Liang, T. Suma, J. Cui, F. Caruso, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5827 5834.
- [298] J. Lee, J. H. Kwak, W. Choe, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14070.
- [299] N. Yanai, M. Sindoro, J. Yan, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 34 37.
- [300] Y. Katayama, M. Kalaj, K. S. Barcus, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20000 20003.
- [301] H. S. Sasmal, A. Halder, S. Kunjattu, H. K. Dey, A. Nadol, T. G. Ajithkumar, P. Ravindra Bedadur, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20371 20379.
- [302] 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.
- [303] L. Yu, J. F. Yang, X. W. D. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13422 13426; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13620 13624.
- [304] K. Hirai, J. Reboul, N. Morone, J. E. Heuser, S. Furukawa, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14966 14973.
- [305] J. Tan, S. Namuangruk, W. Kong, N. Kungwan, J. Guo, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13979 13984; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14185 14190.
- [306] M. Li, S. Qiao, Y. Zheng, Y. H. Andaloussi, X. Li, Z. Zhang, A. Li, P. Cheng, S. Ma, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6675 6681.
- [307] Y. Peng, M. Zhao, B. Chen, Z. Zhang, Y. Huang, F. Dai, Z. Lai, X. Cui, C. Tan, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705454.
- [308] S. Wang, Y. Yang, P. Liu, Z. Zhang, C. Zhang, A. Chen, O. O. Ajao, B. G. Li, P. Braunstein, W. J. Wang, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100062.
- [309] H. Wang, W. Zhu, J. Li, T. Tian, Y. Lan, N. Gao, C. Wang, M. Zhang, C. F. J. Faul, G. Li, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1910 1916.
- [310] W. Li, Y. Zhang, Z. Xu, Q. Meng, Z. Fan, S. Ye, G. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 955 959; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 967 971.
- [311] M. Tsotsalas, H. Maheshwari, S. Schmitt, S. Heißler, W. Feng, P. A. Levkin, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500392.

- [312] B. M. Connolly, D. G. Madden, A. E. H. Wheatley, D. Fairen Jimenez, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8541–8549.
- [313] X. M. Liu, L. H. Xie, Y. Wu, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2840–2866.
- [314] J. Cousin Saint Remi, S. Van Der Perre, T. Segato, M. P. Delplancke, S. Goderis, H. Terry, G. Baron, J. Denayer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 13694–13703.
- [315] A. H. Valekar, S. G. Lee, K. H. Cho, U. H. Lee, J. S. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, S. J. Cho, J. S. Chang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 55767–55777.
- [316] A. I. Spjelkavik, Aarti, S. Divekar, T. Didriksen, R. Blom, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8973–8978.
- [317] P. Z. Moghadam, S. M. J. Rogge, A. Li, C. M. Chow, J. Wieme, N. Moharrami, M. Aragonés Anglada, G. Conduit, D. A. Gomez Gualdrón, V. Van Speybroeck, et al., *Matter* **2019**, *1*, 219–234.
- [318] D. A. Vazquez Molina, G. S. Mohammad Pour, C. Lee, M. W. Logan, X. Duan, J. K. Harper, F. J. Uribe Romo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9767–9770.
- [319] J. P. Mehta, T. Tian, Z. Zeng, G. Divitini, B. M. Connolly, P. A. Midgley, J. C. Tan, D. Fairen Jimenez, A. E. H. Wheatley, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705588.
- [320] J. W. Ye, X. Zhou, Y. Wang, R. K. Huang, H. L. Zhou, X. N. Cheng, Y. Ma, J. P. Zhang, *Sci. China Mater.* **2018**, *61*, 424–428.
- [321] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887–11894.
- [322] J. Gallagher, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 86.



## Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Freund, R.; Canossa, S.; Cohen, S. M.; Yan, W.; Deng, H.; Guillerm, V.; Eddaoudi, M.; Madden, D. G.; Fairen-Jimenez, D.; Lyu, H.; Macreadie, L. K.; Ji, Z.; Zhang, Y.; Wang, B.; Haase, F.; Wöll, C.; Zaremba, O.; Andreo, J.; Wuttke, S.; Diercks, C. S.

[25 Jahre retikuläre Chemie.](#)

2021. Angewandte Chemie / Deutsche Ausgabe, 133.

doi: [10.5445/IR/1000146672](https://doi.org/10.5445/IR/1000146672)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Freund, R.; Canossa, S.; Cohen, S. M.; Yan, W.; Deng, H.; Guillerm, V.; Eddaoudi, M.; Madden, D. G.; Fairen-Jimenez, D.; Lyu, H.; Macreadie, L. K.; Ji, Z.; Zhang, Y.; Wang, B.; Haase, F.; Wöll, C.; Zaremba, O.; Andreo, J.; Wuttke, S.; Diercks, C. S.

[25 Jahre retikuläre Chemie.](#)

2021. Angewandte Chemie / Deutsche Ausgabe, 133 (45), 24142-24173.

doi: [10.1002/ange.202101644](https://doi.org/10.1002/ange.202101644)