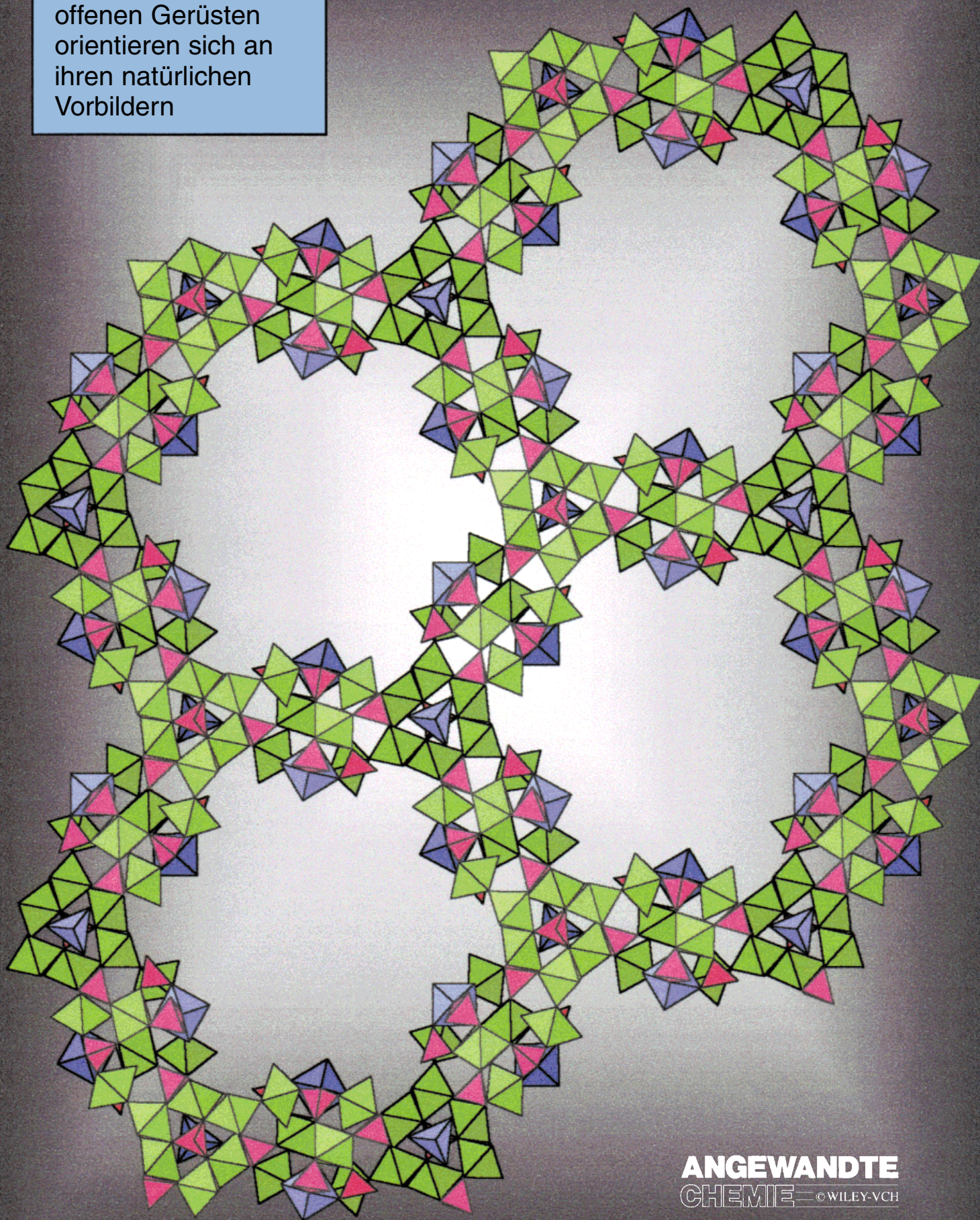


Neue Materialien mit
offenen Gerüsten
orientieren sich an
ihren natürlichen
Vorbildern



Anorganische Materialien mit offenen Gerüsten

Anthony K. Cheetham,* Gérard Férey* und Thierry Loiseau

In memoriam Jean Rouxel

Das Forschungsgebiet der anorganischen Materialien mit offenem Gerüst hat sich während des letzten Jahrzehnts stürmisch entwickelt. Das Auftreten solcher Materialien beschränkt sich nicht mehr nur auf die aluminosilicatischen Zeolithe, Alumophosphate und verwandte Systeme, sondern umfaßt nun auch Gerüste, die auf mehr als 25 verschiedenen Elementen des Periodensystems basieren. Dazu gehören zahlreiche Hauptgruppenelementphosphate, etwa die des Galliums, des Indiums und des Zinns, sowie verschie-

dene Übergangsmetallphosphate, die Vanadium, Molybdän, Cobalt und Eisen enthalten. Neben den oxidischen Phasen findet man offene Gerüste heute auch bei Sulfiden, Chloriden und Nitriden sowie in Koordinationsverbindungen. Zwar werden die Anwendungen von Materialien mit offenen Gerüsten weiterhin von den aluminosilicatischen Zeolithen dominiert, die eine bemerkenswerte Stabilität aufweisen und in der Katalyse, Trennverfahren und Ionenaustauschprozessen eingesetzt werden, aber es gibt

auch Versuche, einige der aufregenden Eigenschaften der neuentdeckten Systeme zu nutzen. Dieser Aufsatz behandelt die Synthese und die Strukturen dieser stetig wachsenden Klasse von Materialien wie auch einige ihrer Eigenschaften und Anwendungen.

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Mikroporosität • Wirt-Gast-Chemie • Zeolithanaloga • Zeolithe

1. Einführung

Während der neunziger Jahre hat die Vielfalt der chemischen Zusammensetzungen von anorganischen Materialien mit offenem Gerüst enorm zugenommen. In den frühen achtziger Jahren berichteten Flanigen et al. erstmals über nanoporöse Alumophosphate. Bis dahin stellten aluminosilicatische Zeolithe und eng verwandte Systeme die klar dominierende Klasse im Bereich der Materialien mit offenem Gerüst und dreidimensionalen kristallinen Strukturen dar. Das Ausmaß der Veränderungen, die in den letzten 16 Jahren stattfanden, kann anhand der Tatsache beurteilt werden, daß heutzutage nicht weniger als 25 chemische Elemente aus den Haupt- und den Nebengruppen bekannt sind, die sich als Hauptkomponenten am Aufbau solcher Gerüste beteiligen,

und ihre Zahl nimmt weiter zu. Bei den meisten handelt es sich um oxidische Materialien, besonders um Phosphate, aber die Zahl der Beispiele, die auf anderen chemischen Zusammensetzungen beruhen, z.B. Oxyfluoride, Nitride, Sulfide usw., nimmt ständig zu. Auch in einem anderen Sinne hat sich das Spektrum der Systeme erweitert: Während die Zeolithe und die ersten AIPOs vollständig auf eckenverknüpften Tetraedern wie $[\text{SiO}_4]$ oder $[\text{AlO}_4]$ beruhten, enthalten die neueren Gerüstarchitekturen auch andere Polyeder wie oktaedrische $[\text{XO}_6]$ -, fünffach koordinierte $[\text{XO}_5]$ - oder pyramidale $[\text{XO}_4]$ - oder $[\text{XO}_3]$ -Einheiten. Diese aufregenden Entwicklungen werden nach und nach auch einen Einfluß auf die Anwendungen solcher Materialien haben. Die traditionellen Anwendungen aluminosilicatischer Zeolithe sind der Ionenaustausch, Trennverfahren und die Katalyse; die neue Generation von Materialien bietet ein breiteres Spektrum chemischer und physikalischer Eigenschaften an, deren Erforschung gerade erst am Anfang steht.

Dieser Aufsatz beschränkt sich auf dreidimensionale anorganische Strukturen mit offenem Gerüst, was große Bereiche verwandter Materialien wie Tonmineralien, Schichtphosphate und organische Gerüste wie Clathrate oder solche auf Cyclodextrinbasis ausschließt. Auch die verstreuten Schichtstrukturen werden wir nicht besprechen, da diese eher im Zusammenhang mit den Tonmineralien stehen. Wir schrän-

[*] Prof. Dr. A. K. Cheetham,^[+] Prof. Dr. G. Férey, Dr. T. Loiseau
Institut Lavoisier
Université de Versailles St. Quentin
45 Avenue des Etats Unis, F-78035 Versailles Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 1-3925-4358
E-mail: ferey@chimie.uvsq.fr

[+] Permanente Adresse:
Materials Research Laboratory, University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)
Fax: (+1) 805-893-8797
E-mail: cheetham@mrl.ucsb.edu

ken das Gebiet, das wir behandeln wollen, weiterhin auf kristalline offene Gerüste ein und schließen damit nicht-periodisch aufgebaute poröse Systeme wie Xerogele, Aerogele usw. aus. Der Aufsatz umfaßt hingegen sowohl die echten nanoporösen Materialien – also solche, die irgendeine Form von reversiblen Adsorptions- und Desorptionsverhalten zeigen – wie auch jene offenen anorganischen Gerüste, bei denen es bisher noch nicht möglich war, den Inhalt der Kanäle ohne Verlust an Kristallinität und ohne den Zusammenbruch des Gerüsts zu entfernen; dies ist ein häufig auftretendes Problem, das ohne Zweifel durch schonendere chemische Behandlungen aus dem Wege geräumt werden wird. Auch auf die sogenannten mesoporösen, mit Hilfe von Tensiden hergestellten Strukturen wird Bezug genommen, ohne allerdings ins Detail zu gehen.

Die Gliederung des Aufsatzes ist weitgehend chronologisch. Sie beginnt daher naturgemäß mit den Zeolithen und endet mit einer kurzen Diskussion der wachsenden Zahl von Koordinationsverbindungen mit offenem Gerüst. Zwischen diesen beiden Extremen beleuchten wir das große Feld chemisch unterschiedlicher Systeme, zu denen die Phosphate, Oxide, Nitride, Chalkogenide und Halogenide gehören. In den meisten Fällen entspricht diese Abfolge auch der der abnehmenden thermischen Stabilität. Das dominierende Auftreten von alumosilicatischen Zeolithen und ihre weitverbreiteten industriellen Anwendungen beruhen auf der thermody-

namischen und kinetischen Stabilität ihres Alumosilicatgerüsts (angemerkt werden sollte, daß die offenen Gerüste der Zeolithe thermodynamisch etwas weniger stabil sind als die entsprechenden dichten Strukturen, in die sie sich bei drastischer thermischer Behandlung umwandeln). Bei den neueren Materialien liegt die Herausforderung darin, daß ihre Stabilität im Hinblick auf die Umwandlung in die alternativen dichten Strukturen deutlich geringer ist. Dennoch gibt es auch in dieser Hinsicht viele Überraschungen, z.B. die Stabilität der Sn^{IV} -Phosphate und der Seltenerdmetalldicarboxylate.

Angesichts der enormen Literatur zu diesem sich stetig ausweitenden Gebiet werden wir nicht versuchen, hier eine Abhandlung vorzulegen, die Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Wir wollen aber versuchen, die wichtigen allgemeinen Trends zu betonen und eine Auswahl illustrativer Beispiele und Literaturhinweise zu geben. Neuere Entwicklungen werden dabei stärker betont, da sie noch nicht in anderen Übersichtsartikeln behandelt werden konnten.

2. Alumosilicatische Zeolithe und verwandte Materialien

Die alumosilicatischen Zeolithe der allgemeinen Formel $\text{A}_{x/n}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, in der A typischerweise ein n -wertiges Metallion ist, waren die erste Gruppe der nanoporösen

Tony Cheetham erhielt seinen Ph.D. an der University of Oxford im Jahre 1971 und gehörte der dortigen Chemiefakultät von 1974–1991 an. 1991 ging er an die University of California in Santa Barbara (UCSB) und wurde Professor am Materials Department; im Jahr darauf wurde er auch Professor für Chemie an der UCSB und Direktor des neugegründeten Materials Research Laboratory. Seine Forschungsinteressen sind die Synthese und die Charakterisierung anorganischer Materialien, besonders nanoporöser Festkörper und magnetischer Oxide. Er ist Fellow of the Royal Society und hatte vor kurzem den Chaire Internationale de Recherche, Blaise Pascal, in Paris inne.



A. K. Cheetham



G. Férey



T. Loiseau

Gérard Férey studierte Chemie in Caen (Frankreich). 1977 erhielt er seinen Dokortitel und wurde Professor in der Gruppe von R. de Pape in Le Mans. 1996 ging er an die neue Universität von Versailles, um das Institut Lavoisier (UMR CNRS 8637) aufzubauen. Seine Forschungsinteressen veränderten sich von der Struktur und spinfrustrierten magnetischen Eigenschaften kristalliner und amorpher Übergangsmetallfluoride hin zu der Synthese und Charakterisierung neuer poröser oxyfluorierter Festkörper und offener Gerüste mit Hybridcharakter. Férey ist korrespondierendes Mitglied der Französischen Akademie der Wissenschaften.

Thierry Loiseau wurde 1968 in Angers (Frankreich) geboren. Er ist Ingenieur der Materialwissenschaften (ISITEM, Nantes) und erhielt seinen Dokortitel an der Universität Maine in Le Mans im Jahre 1994 unter der Betreuung von Professor G. Férey und Dr. F. Taulelle von der Universität Straßburg; er wurde Chargé de Recherche CNRS. 1996 ging er an das Institut Lavoisier (UMR CNRS 8637) an der neuen Universität von Versailles. Seine Forschungsinteressen sind Hydrothermalsynthese und Strukturchemie von mikroporösen phosphatartigen Materialien.

Materialien, die als solche erkannt wurden. Sie treten auch recht häufig in der Natur auf, und synthetische Zeolithe wurden sogar schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts hergestellt.^[1] Der Fortschritt der Forschung in diesem Bereich gewann in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts soviel Dynamik, daß mittlerweile hundert verschiedene Gerüstarchitekturen bekannt sind,^[2] die alle auf der Eckenverknüpfung von $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern beruhen. Ein Beispiel ist in Abbildung 1 gezeigt.^[*] Das Si/Al-Verhältnis kann

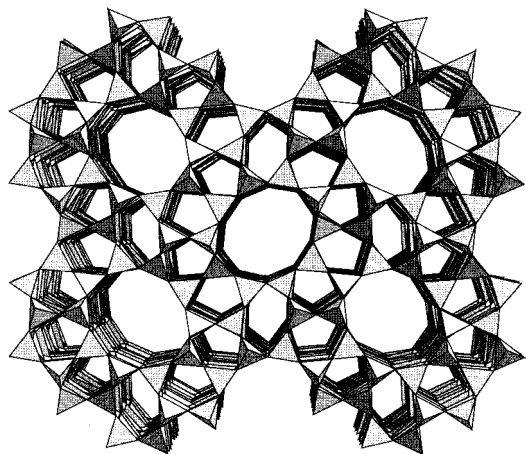


Abbildung 1. Eine perspektivische Ansicht der Struktur von Zeolith ZSM-5 (MFI) entlang der geraden Kanäle; Kationen sind nicht gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Tetraeder schattiert dargestellt.

zwischen 1 (dann wechseln Si und Al auf den Tetraederplätzen einander ab) und unendlich variieren (siehe unten). Die Nomenklatur ist häufig verwirrend, obwohl die International Zeolite Association jedem Strukturtyp einen dreibuchstabigen Code zugeordnet hat. Ein typisches Beispiel ist FAU; dieses Kürzel repräsentiert die Familie der Materialien mit Faujasit-artiger Struktur. Davon unabhängig sind viele Materialien besser unter den Akronymen bekannt, die von den Laboratorien festgelegt wurden, in denen sie entdeckt wurden. Die Porenweiten reichen von etwa 2,5 Å bei Sodalithen (SOD) – hier weisen die größten Kanäle Ringe auf, die von sechs Si- oder Al-Plätzen umfaßt werden (Sechserringe) – bis etwa 10 Å im sogenannten UTD-1, der einen Vierzehneringkanal aufweist (Abbildung 2);^[3] einige wichtige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zeolithische Materialien sind natürlich dafür bekannt, daß sie große Porenvolumina und, damit zusammenhängend, sehr niedrige Tetraedernetzwerkdichten (< 20 T-Atome pro 1000 Å^3 , T = Si, Al) aufweisen. Die Mehrheit der Systeme mit großen Kanälen enthält Ringe mit geraden Anzahlen von T-Plätzen, wie Achter-, Zehner-, Zwölfer- oder Vierzehneringe, aber in einer kürzlich durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchung des Zeoliths SSZ-23, der einen hohen Siliciumanteil aufweist, wurden sowohl Siebener- als auch Neunerringe nachgewiesen.^[4]

[*] Alle Schwarzweiß-Abbildungen in diesem Aufsatz weisen ungefähr denselben Maßstab auf, um den Vergleich zwischen den Abmessungen der Poren zu erleichtern.

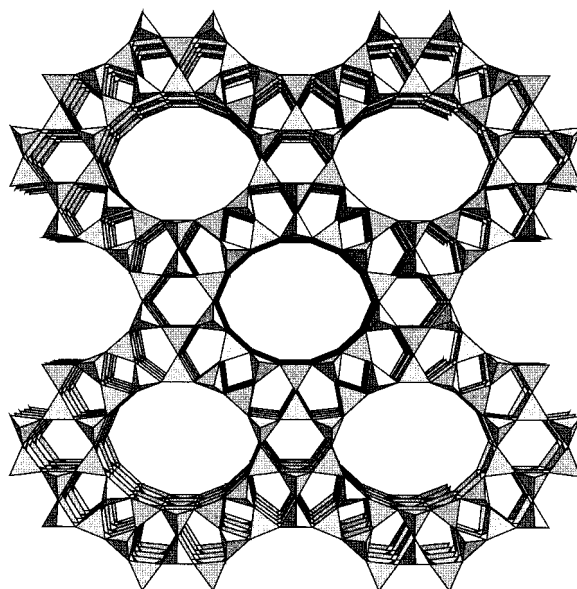


Abbildung 2. Eine perspektivische Ansicht der Struktur von Zeolith UTD-1; Kationen sind nicht dargestellt.

Tabelle 1. Beispiele nanoporöser Aluminosilicate mit den Bezeichnungen der IZA und kurzen Beschreibungen der Porensysteme.

System	Porensystem
Sodalithfamilie (SOD) (z. B. mineralische und synthetische Sodalithe)	dreidimensional; Sechseringkanäle
Zeolith-A-Familie (LTA) (z. B. die Zeolithe A und ZK-4; kein mineralisches Analogon)	dreidimensional; Achterringkanäle
Chabasit (CHA) (z. B. mineralische Chabasite und SSZ-13)	dreidimensional; Achterringkanäle
ZSM-5 (MFI) (z. B. das Mineral Muratait, Silicalit)	zweidimensional; Zehneringkanäle
Ferrierite (FER) (z. B. mineralische und synthetische Ferrierite)	zweidimensional; Zehner- und Achterringkanäle
Faujasite (FAU) (z. B. das Mineral Faujasit und die Zeolithe LSX, X, Y, US-Y)	dreidimensional; Zwölferingkanäle

Das industrielle Interesse an diesen Materialien beruht auf ihren hervorragenden Ionenaustauscheseigenschaften im hydratisierten Zustand und auf den ausgezeichneten Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften, die ihre dehydratisierten Formen zeigen. Tatsächlich wurden auch deshalb viele der aufsehenerregendsten synthetischen Entdeckungen in Industrielaboratorien gemacht, z. B. bei Mobil, Union Carbide (jetzt UOP), British Petroleum und Chevron. Die Tabelle 2 faßt die wichtigsten aktuellen und möglichen zukünftigen Anwendungen zusammen. 1995 betrug die kommerzielle Produktion an Zeolithen ungefähr eine Million Tonnen, wobei der Großteil davon in die Anwendungen des katalytischen Crackens, der Xylolisomerisierung und in den Waschmittelbereich gingen. Dieses Anwendungsmuster verändert sich jedoch langsam dadurch, daß neue Anwendungen entwickelt werden.

Tabelle 2. Einige wichtige Anwendungen von Alumosilicat-Zeolithen.

Etablierte Anwendungen
Ionenaustausch mit hydratisierten Zeolithen
Waschmittel (z. B. Zeolithe Na-A und Na-P)
Wasserenthärter
Tierfutterzusatz
Entsorgung radioaktiver Abfälle (z. B. Cs, Sr mit Clinoptilolith)
Molekularsiebanwendungen mit dehydratisierten Zeolithen
Lufttrennung (Trennung von N ₂ und O ₂ mit Li-LSX)
Trockenmittel (z. B. in Doppelverglasungen u. für Air-conditioning)
Schwefelentfernung aus natürlichen Gasen
Trennung von Fluorkohlenwasserstoffen (Fluorchlorkohlenwasserstoff-Ersatz)
Katalyse mit dehydratisierten Zeolithen
Katalytisches Cracken (Benzinherstellung) – Zeolith-Y-Derivate
Xylolisomerisierung (für Polyester) – H-ZSM-5
Butenisomerisierung – H-FER
Benzin aus Methanol – H-ZSM-5
Hydrochinon aus Phenol – Titanosilicate
„Denox“-Reaktionen – Cu-ZSM-5, Co-FER
Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten
Nanokomposite für elektrooptische Anwendungen
Sensoren auf Basis dünner Zeolithfilme
Stereoselektive Polymerisation
Kontraststeigerung in der NMR-Mikroskopie (z. B. Gd-Y)

Hydratisierte Zeolithe mit niedrigem Siliciumgehalt (Si/Al < 2) wie der synthetische Natrium-haltige Zeolith A (LTA) werden in großem Maßstab in Ionenaustauschprozessen eingesetzt, wobei ihr hoher Kationengehalt zu großen Austauschkapazitäten führt. Dementsprechend können billige, natürlich vorkommende Materialien mit etwas höheren Si/Al-Verhältnissen (3–5), z. B. Clinoptilolith (HEU) und Phillipsit (PHI), in manchen Anwendungen mit großem Verbrauch vorteilhaft eingesetzt werden. Dehydratisierte Formen von großporigen Zeolithen mit niedrigem Siliciumgehalt wie Zeolith X (FAU) werden in Adsorptions- und Trennprozessen eingesetzt; dazu gehört auch die nichtkryogene Lufttrennung mit Li-ausgetauschtem Zeolith (LSX). Die Wechselwirkungen zwischen den im dehydratisierten Zeolith unterkoordinierten Kationen und den Sorbatmolekülen sind für solche Verfahren von großer Bedeutung. Bei der Lufttrennung zum Beispiel ist die Grundlage des Trennverfahrens die Affinität des Lithiums zum Distickstoffmolekül, dessen Quadrupolmoment dreimal so groß ist wie das des Disauerstoffmoleküls.^[5] Die Materialien mit niedrigem Siliciumgehalt sind bei hohen Temperaturen relativ instabil, so daß Materialien mit hohen Si/Al-Verhältnissen bei katalytischen Anwendungen bevorzugt werden. Zu solchen Zeolithen gehören Faujasit mit hohem Siliciumgehalt wie der ultrastabilisierte Faujasit Y und ZSM-5. Die meisten der katalytischen Verfahren beruhen auf einer sauren Katalyse; hierfür werden die austauschbaren Kationen des Zeoliths gegen Protonen eingetauscht, was zu Brønsted-Acidität führt. Zusätzlich sorgen die Form und die Größe der zeolithischen Hohlräume für Selektivität bei diesen Reaktionen, wovon sich der Begriff „formselektive Katalyse“ ableitet. Diese Art der Katalyse tritt z. B. bei Kohlenwasserstoff-Crackkatalysatoren, wie sie in der Kraftstoffherstellung verwendet werden, und bei den Isomerisierungskatalysatoren auf, die bei der Produktion von

p-Xylol für die Polyesterherstellung eingesetzt werden. Einige neue Titanosilicate wie TS-1 (MFI), das ins Gerüst eingebautes Titan enthält, zeigen Redoxaktivität und werden für partielle Oxidationsreaktionen von Phenolen mit Wasserstoffperoxid verwendet.^[6]

Natürlich vorkommende Zeolithe weisen meist recht niedrige Si/Al-Verhältnisse auf, die typischerweise bei 3 oder unterhalb davon liegen; häufig ist es recht einfach, synthetische Analoga dieser Materialien unter Hydrothermalbedingungen herzustellen. Synthetische Analoga des Minerals Faujasit (FAU) können in Reaktionen von Natriumsilicat mit Natriumaluminat unter basischen Bedingungen bei 60–150 °C hergestellt werden. Variationen der Temperatur, der Art des ladungskompensierenden Kations, der Reaktionszeit und des pH-Werts sowie anderer Parameter erlauben es, eine Vielfalt von alumosilicatischen Zeolithen mit niedrigem Siliciumgehalt herzustellen, obwohl alle diese Reaktionen unter basischen Bedingungen ausgeführt werden. Postsynthetische Modifikationsverfahren, wie das „Steaming“ oder die Behandlung mit Siliciumtetrachlorid, wurden entwickelt, um die Si/Al-Verhältnisse dieser Materialien zu erhöhen und sie so für den Gebrauch bei hohen Temperaturen zu stabilisieren. Im Hinblick auf die direkte Synthese von Materialien mit hohem Siliciumdioxidgehalt gelang Ende der sechziger Jahre ein bedeutender Durchbruch, als Synthesewege entwickelt wurden, in denen die Hydroxide quartärer Ammoniumionen oder organische Amine anstelle der einfachen Alkalimetallbasen eingesetzt wurden. Diese organischen Stickstoffverbindungen, die als Templatmoleküle oder als strukturdirektierende Agentien fungieren, werden in das Endprodukt eingebaut und übernehmen dort die Rolle der ladungskompensierenden Kationen. Sie üben also zwei wichtige Funktionen aus: 1) Die Größe und Gestalt des quartären Ammoniumions kann zur Bildung neuer Porenstrukturen führen, die auf anderen Wegen nicht erhältlich sind; 2) die Größe dieser Kationen sorgt dafür, daß sie im Vergleich zu den traditionell verwendeten Metallionen nur eine verhältnismäßig kleine Gerüstladung ausgleichen können und so zur Bildung von Materialien mit hohem Siliciumgehalt führen.

Die organischen Kationen können normalerweise durch Calcinieren aus dem Zeolith entfernt werden, wobei die saure Form des Zeoliths (siehe oben) entsteht. Ein klassisches Beispiel ist der Zeolith ZSM-5 (Abbildung 1), der in Gegenwart von Tetrapropylammonium(TPA)-Ionen hergestellt wird. (Organische Template sind für die Synthese von Zeolithen mit hohem Siliciumgehalt nicht unbedingt notwendig; ZSM-5 z. B. kann auch mit einer templatfreien Methode hergestellt werden.) Eigenartigerweise wurde über 20 Jahre nach der vollständigen Charakterisierung von ZSM-5 im Laboratorium^[7] vor kurzem ein natürliches Analogon entdeckt, das als Muratait bekannt ist;^[8] dessen Si/Al-Verhältnis von 7.6 ist das höchste bisher in einem natürlichen Zeolith festgestellte.

Neben den alumosilicatischen Zeolithen wurden auch einige synthetische Analoga wie Borosilicate, Gallosilicate und Ferrisilicate erforscht. Die Borosilicate sind deutlich schwieriger herzustellen, wohl wegen der wesentlich geringeren Größe des Bors, das mit seiner Tendenz zu planardreifacher Koordination keinen so naheliegenden Ersatz für das Aluminium darstellt. Gallium- und Eisen(III)-haltige

Materialien aber sind wohl bekannt und haben in der Regel Eigenschaften, die denen der Aluminosilicate ähneln. Es gibt aber bei den Gallosilicaten auch einzigartige Reaktionsweisen, z. B. die Fähigkeit, Cyclisierungsreaktionen zu katalysieren und Methan zu aktivieren.^[9] Unter den weiteren Systemen auf Siliciumdioxidbasis finden wir die aufseherregenden, bereits erwähnten Titanosilicate und ein ungewöhnliches Zinkosilicat (VPI-7), das tetraedisch koordiniertes Zn^{2+} enthält.^[10]

Eine andere interessante Entwicklung war die direkte Synthese von Materialien aus reinem Siliciumdioxid, die keine austauschbaren Kationen enthalten. Die Synthese der Siliciumdioxid-Polymorphen, zu denen Silicalit-1 (MFI)^[11] und die entsprechende Variante des Ferrierits (FER)^[12] gehören, erfordert Templatmoleküle oder strukturdirektierende Agentien. Dies erhebt die interessante Frage, wie die Ladung quartärer Ammoniumionen kompensiert wird, wenn das Gerüst kein Aluminium enthält. In vielen Fällen ist bei den Herstellungsreaktionen die Nutzung von Fluoridionen angezeigt. Man weiß, daß diese verschiedene Funktionen übernehmen können, unter anderem die eines Mineralisators. Im Falle der Phosphate ist die Nutzung dieser Ionen noch weiter verbreitet, wie im Abschnitt 3 beschrieben wird. Da die Polymorphen des Siliciumdioxids nach der Entfernung der organischen Moleküle vollständig geordnet sein sollten, stellen sie vortreffliche Studienobjekte für detaillierte Charakterisierungsuntersuchungen durch ^{17}O - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie^[13] sowie für Computersimulationen dar.^[14] Als Materialien mit geringer Dielektrizität sind sie auch sehr interessant für die Produktion von integrierten Schaltkreisen,^[15] da sie defektfrei hergestellt werden können und ein Porenvolumen von bis zu fast 50 % aufweisen.

Ein beträchtliches Interesse besteht ferner an der Synthese neuer Zeolitharchitekturen, die zu einzigartigen katalytischen oder anderen Anwendungen führen könnten. Ein Großteil der Synthesearbeiten auf diesem Gebiet beschäftigt sich mit der Nutzung neuer quartärer Ammoniumionen als strukturdirektierende Agentien. Die in dieser Hinsicht aufseherregendste Entdeckung der letzten Jahre war der erfolgreiche Einsatz selbstorganisierender Tensidkationen wie $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ in solchen Reaktionen von Wissenschaftlern bei Mobil.^[16] Dies führt zur Bildung lamellarer, hexagonaler oder kubischer Phasen, die zur Familie der M41S-Materialien zusammengefaßt werden. Sie sind eng verwandt mit den lyotropen Phasen, die einfache Halogenidsalze dieser Kationen in wäßrigen Lösungen bilden. Das Calcinieren der hexagonalen und kubischen Phasen liefert thermisch stabile poröse Materialien mit Poren, die viel größer (etwa 30–100 Å) sind als jene der herkömmlichen Zeolithe. Auch wenn diese Materialien im Hinblick auf ihre Porenstrukturen periodisch sind und daher kohärente Röntgenbeugungsercheinungen zeigen, so sind doch die Siliciumdioxidwände ungeordnet und ähneln in ihrer Struktur eher einem Glas. Sowohl der Mechanismus der Bildung von M41S-Materialien^[17] als auch ihre möglichen Anwendungen wurden ausgiebig diskutiert. Anders als herkömmliche Zeolithe zeigen sie keine starke Acidität, sind aber ein vielversprechendes Trägermaterial für andere Arten katalytischer Reaktionen, z. B. für Olefinpolymerisationen.^[18] In kürzlich erschienenen Übersichten zu diesem Gebiet^[19, 20] wird auch die Ausdeh-

nung dieses neuen Templatkonzepts auf andere chemische Systeme diskutiert; es wurde mittlerweile schon über viele Analoga (z. B. mesoporöses AlPO_4 , TiO_2 , Al_2O_3 , metallisches Platin usw.) berichtet.

Sowohl experimentell^[21] als auch theoretisch^[14] wurde gezeigt, daß offene Strukturen weniger stabil sind als ihre dichten Analoga; die Unterschiede sind aber nur gering, beispielsweise etwa 15 kJ mol^{-1} zwischen Faujasit aus reinem Siliciumdioxid und α -Quarz. Die bemerkenswerte thermische Stabilität von auf reinem Siliciumdioxid basierenden nanoporösen Materialien läßt sich daher auf die Stärke ihrer T-O-Bindungen zurückführen (die Dissoziationsenergie der Si-O-Bindung beträgt beispielsweise ca. 466 kJ mol^{-1}), die sie gegenüber Gerüstumstrukturierungen stabilisiert. Wenn wir in den folgenden Abschnitten andere chemische Systeme betrachten, werden wir sehen, daß diese kinetische Stabilisierung in dem Maße abnimmt, wie die Gerüstbindungen schwächer werden. Dieser Zusammenhang liefert auch eine Erklärung für die folgende Tatsache: Obwohl es mittlerweile in vielen chemischen Systemen möglich ist, Materialien mit offenen Gerüsten herzustellen, die in ihren Kanälen organische Kationen enthalten, ist es oft sehr schwierig, diese Gastmoleküle zu entfernen, ohne daß dabei die Wirtstruktur zusammenbricht. Nur eine andere Familie poröser Materialien erreicht nahezu die Stabilität der Silicate; dies sind die AlPO_4 s, die im folgenden Abschnitt behandelt werden. Die allermeisten der hier beschriebenen Systeme sind daher nicht als nanoporös zu bezeichnen.

3. Aluminiumphosphate, Galliumphosphate und verwandte Materialien

3.1. Aluminiumphosphate

Neben der bedeutenden Entwicklung synthetischer, mikroporöser Aluminosilicate gewann die Erforschung neuer Familien dreidimensionaler Gerüste an Bedeutung. Basierend auf kristallchemischen Prinzipien konzentrierte sich das Interesse zunächst auf die Alumophosphate (AlPO_4 s). Diese sind isoelektronisch zum SiO_2 und können als ein III-V-Analogon angesehen werden. Im Bereich dichter Phasen sind sieben polymorphe Formen des AlPO_4 bekannt, deren Strukturen den dichten Siliciumdioxid-Modifikationen entsprechen (α - und β -Quarz, α -, β - und γ -Tridymit sowie α - und β -Cristobalit).^[22] In diesen Materialien sind die Aluminium- und die Phosphoratome wie das Silicium im Siliciumdioxid tetraedisch koordiniert. Auf dieser Grundlage brachten Flanigen et al. bei der Union Carbide Corporation Anfang der achtziger Jahre eine neue Generation mikroporöser Materialien hervor, die Alumophosphate AlPO_{4-n} (n bezeichnet verschiedene Strukturtypen).^[23] Diese Materialien und mit ihnen verwandte Substanzen, die in der Folge hergestellt wurden, sind Thema dieses Abschnitts.

Der Syntheseprozess^[24] lehnt sich eng an den für Zeolithe üblichen an: die Alumophosphate werden hydrothermal unter autogenem Druck im Temperaturbereich von 100–250 °C hergestellt. Typischerweise erhält man sie aus einer Mischung von Aluminiumoxyhydroxid oder -alkoxid und

Phosphorsäure in Wasser, die als Alumophosphatgel vorliegt. Ein Amin oder ein quartäres Ammoniumsalz, das als Templat oder als Strukturdirektor dient, wird dann der Mischung hinzugefügt. Diese Reaktionen werden typischerweise mit den folgenden molaren Verhältnissen ausgeführt: $x\text{R}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.0 \pm 0.2\text{P}_2\text{O}_5:y\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 10$, $40 < y < 400$), wobei R die strukturdirigierende Spezies ist. Die Kristallisationszeit hängt von vielen Variablen wie der Temperatur, der Eduktzusammensetzung und dem Strukturtyp ab und variiert zwischen mehreren Stunden bis zu einigen Wochen. Der pH-Wert, bei dem die Reaktion durchgeführt wird, ist mit 3 bis 10 niedriger als bei den Zeolithsynthesen; am Ende der Reaktion bewegt er sich in Richtung des Neutralwertes. Das organische Molekül, das in den Poren eingefangen wird, spielt bei der Erzeugung des mikroporösen Gerüsts eine wichtige Rolle. In Abwesenheit solcher Moleküle werden nur dichte AlPO_4 -Phasen oder $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hydrate gebildet. Die thermische Stabilität der Festkörper mit den offenen Gerüsten ist etwa gleich hoch wie die von Zeolithen, und das Templat kann meist durch Calcinieren an Luft bei 500–600 °C entfernt werden. Einige Verbindungen weisen sogar eine bis zu 1000 °C stabile Struktur auf. In der AlPO_4 - n -Reihe beträgt das Al/P-Verhältnis 1, und die Gerüste sind elektrostatisch neutral.

In der Folgezeit wurden Untersuchungen vorangetrieben, die das Ziel hatten, andere Elemente unterschiedlicher Valenz in die AlPO_4 -Gerüste einzubauen, um so die chemischen Eigenschaften im Hinblick auf Anwendungen, z. B. in der Katalyse oder beim Ionenaustausch, zu modifizieren. Die Forscher von Union Carbide erschlossen mehrere neue Familien von Materialien, von denen besonders die Silicoalumophosphate ($\text{SAPO-}n$),^[25] die Metallalumophosphate ($\text{MAPO-}n$) und die Metallsilicoalumophosphate ($\text{MAPSO-}n$)^[26] erwähnenswert sind. Dabei wurden zunächst zweiwertige Kationen untersucht, die eine tetraedrische Koordination einnehmen können (z. B. $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}). Das schwach saure Milieu der Reaktionsmischung verhindert das Ausfallen der Metallionen in Form von Hydroxiden oder Oxiden und erleichtert ihren partiellen Einbau in das anorganische Gerüst. Die Gerüstzusammensetzungen dieser Phasen lassen sich durch die allgemeine Formel $(\text{Si}_x\text{M}_w\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ beschreiben, wobei x von 0 bis 0.20 und w von 0 bis 0.25 variiert. Das Silicium substituiert vorzugsweise die Phosphoratome, während das Metall ausschließlich das Aluminium ersetzt. Die Einführung dieser Elemente sorgt für eine negative Gerüstladung und erfordert daher die Anwesenheit ladungskompensierender Kationen, wie dies auch bei den alumosilicatischen Zeolithen der Fall ist. Wenn es sich bei diesen Kationen um Protonen handelt, so weisen die Materialien saure katalytische Eigenschaften auf, die mit dem Strukturtyp und der Art des substituierenden Elements variieren.^[27] Über den Einbau anderer Elemente, seien sie einwertig (Li), zweiwertig (Be), dreiwertig (B, Cr, Fe, Ga), vierwertig (Ti, Ge) oder fünfwertig (As), in das AlPO_4 -Gerüst wurde ebenfalls berichtet (z. B. $\text{AlAsPO-}n$).^[28]

Was die Strukturen anbelangt, so findet man bei den mikroporösen, auf Alumophosphat basierenden Verbindungen mehr als 40 verschiedene Gerüsttypen. Wie bei den Zeolithen wird die dreidimensionale Struktur durch Kanäle

und Hohlräume unterbrochen, in denen sich das strukturdirigierende Agens befindet. Es gibt aber einige Unterschiede zu den in der Zeolith-Familie beobachteten Strukturtopologien. Die Mehrzahl der auf Alumophosphat basierenden Festkörper weist (4,2)-verknüpfte Netzwerke auf, wobei sich Al und P auf den Tetraederplätzen abwechseln. Diese Regel schränkt die strukturellen Möglichkeiten ein, da Ringe immer gerade Zahlen von T-Atomen aufweisen müssen, so daß beispielsweise Fünfferring-Einheiten nicht auftreten können. So sind z. B. die Alumophosphat-Analoga der alumosilicatischen Zeolithe Erionit (ERI) und Sodalith (SOD) bekannt (AlPO_4 -17 bzw. AlPO_4 -20),^[2] aber ein Alumophosphat mit der MFI-artigen Struktur, die Fünfferringe enthält, gibt es nicht. In der letzten Ausgabe des *Atlas of Zeolite Structure Types*^[2] sind sechzehn Strukturtypen aufgeführt, die sowohl in der Familie der Silicate als auch bei den Phosphaten vorkommen.

Im letzten Jahrzehnt führte die Synthese von mikroporösen, auf Alumophosphaten basierenden Materialien zur Entdeckung vieler neuer Gerüsttopologien, von denen einige besonders große Poren, die von mehr als 12 T-Atomen umgeben sind, enthalten (bis vor kurzem waren die größten Porenweiten, die man in Alumosilicaten gefunden hatte, nur Zwölferringe, aber die Synthese des Silicats UTD-1 erweiterte diese Grenze auf Vierzehnringe; siehe Abschnitt 2). Im Falle der AlPO_4 s wurde dieser Trend zu großen Porenweiten am Ende der achtziger Jahre von Davis und Mitarbeitern durch die Synthese des Alumophosphats VPI-5 (VFI) ausgelöst.^[29] Dieses Molekularsieb enthält eindimensionale Kanäle mit kreisförmigem Querschnitt und einer Achtzehnringöffnung und weist einen freien Durchmesser von 12–13 Å auf (Abbildung 3). Das VFI-Netzwerk läßt sich aus der Struktur von AlPO_4 -Tridymit durch die Insertion zweier benachbarter Viererringeinheiten zwischen die Sechseringe der dichten Phase ableiten. Die Struktur von AlPO_4 -8 (AET),^[30] das Vierzehnringkanäle enthält, ist eng verwandt mit dem VPI-5-Netzwerk.

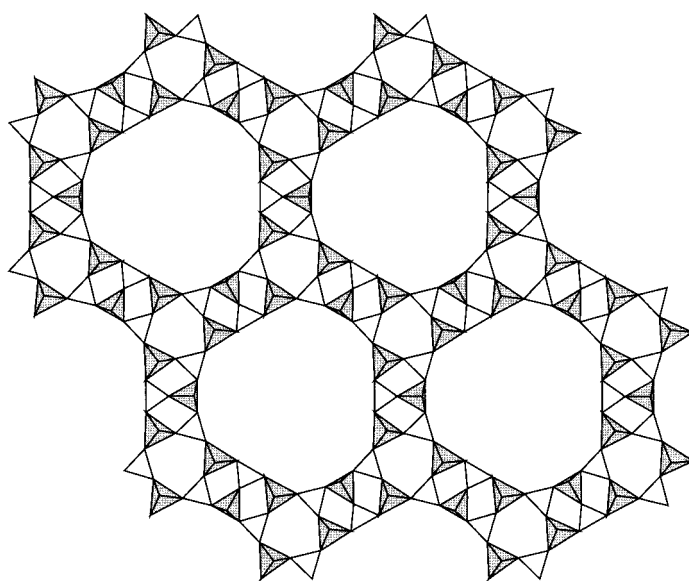


Abbildung 3. Aufsicht auf die Struktur des Alumophosphats VPI-5 (VFI).

Daß beim Aluminium auch Koordinationszahlen >4 auftreten können, ist ein weiteres Merkmal, das die Phosphate von den Zeolithen unterscheidet. Aluminium kann z.B. in manchen Phasen eine fünffache (trigonal-bipyramidale) oder sechsfache (oktaedrische) Koordination annehmen. In diesen Fällen vervollständigen Wassermoleküle oder anionische Spezies wie Hydroxidionen die Koordinationsphäre des Aluminiums, was zu Verknüpfungsweisen führt, denen man bereits in mineralischen Alumophosphaten^[31] begegnet, in denen $[\text{AlO}_n]$ -Polyeder mittels Al-O-Al-Brücken über gemeinsame Ecken oder Kanten verbunden sind. In nicht mehr rein tetraedrischen Netzwerken können auch ungeradzahlige Ringe auftreten, z.B. in $\text{AlPO}_4\text{-14A}$ ^[32] und $\text{AlPO}_4\text{-21}$ (Abbildung 4).^[33] Bei diesen Beispielen scheint die Kanalgröße wegen der erhöhten Koordination am Aluminium begrenzt zu sein, was natürlich für die Generierung großer Poren von Nachteil ist.

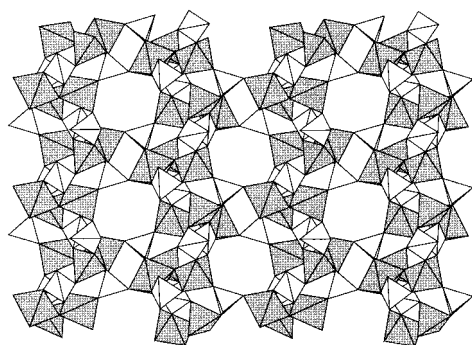


Abbildung 4. Aufsicht auf die Struktur von $\text{AlPO}_4\text{-21}$.

3.2. Galliumphosphate – frühe Entwicklungen

In der Mitte der achtziger Jahre wurde die Forschung auf mikroporöse Phosphate ausgedehnt, in denen andere Elemente das Aluminium vollständig ersetzen. Beispielsweise beschrieb Parise^[34–36] die Synthese mehrerer Gallophosphate, die mit der $\text{AlPO}_4\text{-}n$ -Familie verwandt sind. Dieser Idee folgend nahmen Xu und Mitarbeiter eine systematische Untersuchung des Gallophosphat-Systems in Angriff.^[37–40] Sie stellten eine Reihe von Verbindungen her, die als $\text{GaPO}_4\text{-}Cn$ ($n = 1\text{--}12$) bezeichnet werden. Einige von diesen hatten zu $\text{AlPO}_4\text{-}n$ -Materialien identische Strukturen. $\text{GaPO}_4\text{-C7}$ ^[39] ist isostrukturell zum hydratisierten Gallophosphat $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[41] und zum $\text{AlPO}_4\text{-15}$ -Typ;^[42] es entspricht in seiner Struktur dem Mineral Leukophosphit, einem Eisenphosphat.^[43] Aber auch ein neuartiges Gerüst, das als $\text{GaPO}_4\text{-C3}$ ^[37] bezeichnet wurde und über das zuvor bereits Wilson et al.^[44] als $\text{GaPO}_4\text{-}\alpha$ berichteten, wurde entdeckt, und es konnte gezeigt werden, daß es eine offene Struktur mit Achterringkanälen hat. Im Rahmen dieses Programms^[40] wurden auch einige Alumo- und Galloarsenate mit neuen Topologien beschrieben ($\text{AlAsO}_4\text{-1}$,^[45] $\text{AlAsO}_4\text{-2}$ ^[46] und $\text{GaAsO}_4\text{-2}$ ^[47]). Diese Beispiele zeigten, daß das Gallium in seinen Phosphaten wie auch das Aluminium in seinen Verbindungen in vier-, fünf- und sechsfacher Koordination auftreten kann; der Trend, die höheren Koordinationszahlen einzunehmen, ist aber bei Ga stärker als bei Al.

Die Größe der Mikroporen dieser ersten Phosphat- und Arsenat-Gerüste ist auf Achterringkanäle beschränkt, mit der Ausnahme des Galliumarsenats $\text{GaAsO}_4\text{-2}$,^[47] das Kanäle aufweist, die von zehn Polyedern umschrieben werden (siehe aber auch Abschnitt 3.4). Eine Abweichung von der normalen Ga:P-Stöchiometrie von 1:1 tritt im hydratisierten Gallophosphat $\text{Na}_3\text{Ga}_5(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf.^[48] Die Poren der Struktur enthalten Natriumionen und Wassermoleküle; die letzteren können desorbiert werden, wodurch sich Porosität mit einer Porenöffnung von 4 Å ergibt.

3.3. Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Alle bisher beschriebenen Phosphatverbindungen wurden in Wasser oder hauptsächlich Wasser enthaltenden Lösungsmittelsystemen hergestellt. Mehrere Untersuchungen (vor allem von den Gruppen von Xu aus Jilin in China und Thomas von der Royal Institution in London) haben den Solvenseffekt unter Hydrothermalbedingungen im Hinblick auf die Eignung zur Herstellung offener Gerüste und für die Kontrolle der Kristallqualität überprüft.^[49] Bei den getesteten Solventien handelt es sich hauptsächlich um Alkohole (Butanol, Triethylenglycol und andere). Die Kristallisation verläuft im allgemeinen besser, was hilfreich ist bei der späteren röntgenographischen Strukturcharakterisierung. Mehrere bekannte Alumophosphate, darunter $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ und $\text{AlPO}_4\text{-21}$, wurden ebenfalls aus nichtwässrigen Systemen hergestellt.^[50] In vielen Fällen wurden aber auch niederdimensionale AIPs und GaPOs^[51] erhalten, also Festkörper mit schicht- oder kettenförmigem Aufbau und P:Al- oder P:Ga-Verhältnissen von 4:3 bis 2:1, bei denen die Zwischenräume zwischen den Schichten oder Ketten mit organischen Kationen besetzt sind. In einer Arbeit zur Bildung von Alumophosphaten unter nichtwässrigen Bedingungen schlugen Ozin und Mitarbeiter^[52] vor, daß aus eindimensionalen Ketten aufgebaute Intermediate an der Kristallisation zweidimensionaler poröser Schichten und schließlich auch dreidimensionaler offener Gerüste beteiligt sind. Es wird angenommen, daß das Kondensationsschema von der Hydrolysegeschwindigkeit abhängt, die wiederum von der in der Reaktionsmischung vorliegenden Wasserkonzentration bestimmt wird.

Die Nutzung organischer Lösungsmittel hat aber trotzdem dafür gesorgt, daß mehrere neue dreidimensionale Strukturtypen entdeckt wurden. Ein als JDF-20 bekanntes Alumophosphat,^[53] $[\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}]^{2-} \cdot 2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde aus einer Mischung aus Triethylenglycol und Triethylamin hergestellt. Es hat ein dreidimensionales Gerüst und enthält Zwanzigerringe mit elliptischen Öffnungen, die einen freien Durchmesser von 6.2×14.5 Å aufweisen (Abbildung 5).

Ein anderes interessantes Merkmal dieser Verbindung ist das P:Al-Verhältnis, das von 1:1 abweicht, wie dies manchmal bei mikroporösen Alumophosphaten der Fall ist. Alle $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder sind eckenverknüpft, die Phosphatgruppen aber nicht; letztere tragen endständige P-OH-Bindungen, so daß ein unterbrochenes Gerüst entsteht. Über den Einsatz von Ethanolamin anstelle des „reinen“ Amins bei der Synthese des mikroporösen Alumophosphats $\text{AlPO}_4\text{-JDF}$,^[54] und ana-

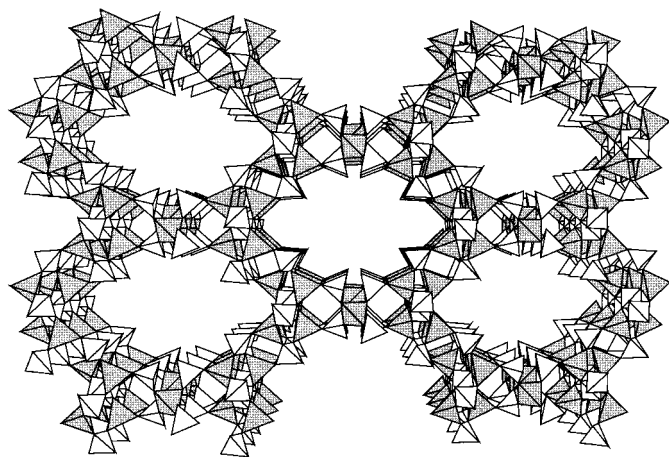


Abbildung 5. Perspektivische Ansicht der Struktur von JDF-20.

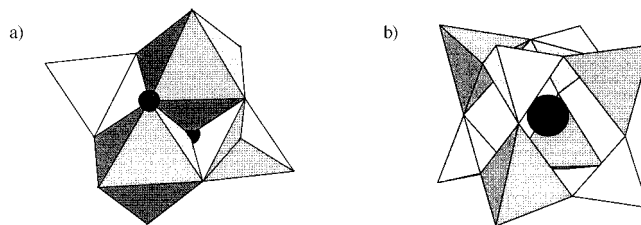
log von AlAsO_4 -1,^[45] in Gegenwart vieler verschiedener Alkohole wurde berichtet. Die Nutzung alkoholhaltiger Lösungsmittel brachte auch weiterhin interessante AlPO_4 -Materialien hervor, wie die vor kurzem erfolgte Herstellung von AlPO_4 -HDA zeigt.^[55]

Die ersten Gallophosphate, die aus überwiegend nicht-wässrigen Lösungsmitteln hergestellt wurden, waren die beiden GaPO_4 s GaPO_4 -M1 und GaPO_4 -M2, die bei verschiedenem Methylamingehalt in Ethylenglycol erhalten wurden.^[56] Die Struktur von GaPO_4 -M2^[57] ist einzigartig und besteht aus Achtringkanälen, in denen sich die Methylammoniumionen befinden. Eine andere Verbindung, $[\text{Me}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}_2]^{2+}[\text{Ga}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[58] hat ein offenes Gerüst mit großen elliptischen Poren, die charakteristische Fenster ($16.50 \times 6.65 \text{ \AA}$) mit Einbuchtungen aufweisen und aus 16 Ga- und P-Atomen bestehen.

3.4. Die Fluoridmethode

Die bereits in Abschnitt 2 erwähnte Fluoridmethode wurde zuerst bei der Bearbeitung von Phosphatverbindungen durch Kessler und Mitarbeiter angewendet.^[59, 60] Neben seiner mineralisierenden Wirkung scheint das Fluorid auch eine katalytische Rolle zu spielen: So ist z.B. die Gegenwart von Fluoridionen für die Bildung der Phase AlPO_4 -14A notwendig,^[61] obwohl es nicht in die Struktur eingebaut wird. Wenn aber das Fluorid in die Struktur aufgenommen wird, so kann es spezifische Konfigurationen annehmen, so daß die AlPO_4 -Strukturtypen vollständig erhalten bleiben. Im AlPO_4 -5 (AFI)^[62] z.B. befindet sich das Fluorid in den Viererring-Säulen zwischen zwei Viererringen. Es ist mit recht langen Abständen (Al-F 2.19 Å) an zwei Aluminiumatome gebunden. In den Alumophosphat-Varianten der Zeolithe Chabasit (CHA)^[60, 63] und Gismondin (GIS)^[64] verbrücken zwei Fluoridbrücken zwei Aluminiumatome über die Viererringeinheiten hinweg, so daß diese Atome oktaedrisch – und nicht tetraedrisch wie in den Alumosilicaten – koordiniert sind. Es entstehen auf diese Weise Doppeloktaeder-Bausteine $[\text{Al}_2\text{O}_8\text{F}_2]$ mit einer gemeinsamen F-F-Kante (Abbildung 6a).

Am interessantesten wird die Nutzung der Fluoridmethode dann, wenn die Synthese neue Alumophosphat- und Gallo-


Abbildung 6. a) Darstellung der $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2]$ -Einheit; b) Darstellung eines D4R-Käfigs mit einem eingeschlossenen Fluoridion. (Die Fluoridionen sind als schwarze Kreise gezeichnet.)

phosphat-Strukturen liefert, bei denen die Fluoridionen in das offene Gerüst eingebaut sind. Dabei trifft man das Fluorid in zwei unterschiedlichen Bindungssituationen an. Zum ersten scheint es den Doppelviererring (D4R)-Käfig, eine Baueinheit mit würfelförmiger Gestalt, bei der die Ecken von $[\text{TO}_4]$ -Tetraedern besetzt sind, stabilisieren zu können. Das Fluoridion wird in dem kleinen Hohlraum gefangen (Abbildung 6b); Kessler hat vorgeschlagen, daß solche Fluoridionen eine strukturdirektierende Rolle spielen könnten. Dies ist z.B. beim GaPO_4 -LTA^[65] der Fall. Ein wesentlicher Durchbruch aber war die Entdeckung von Cloverit (Abbildung 7),^[66] einem Gallophosphat mit besonders großen Porenöffnungen,

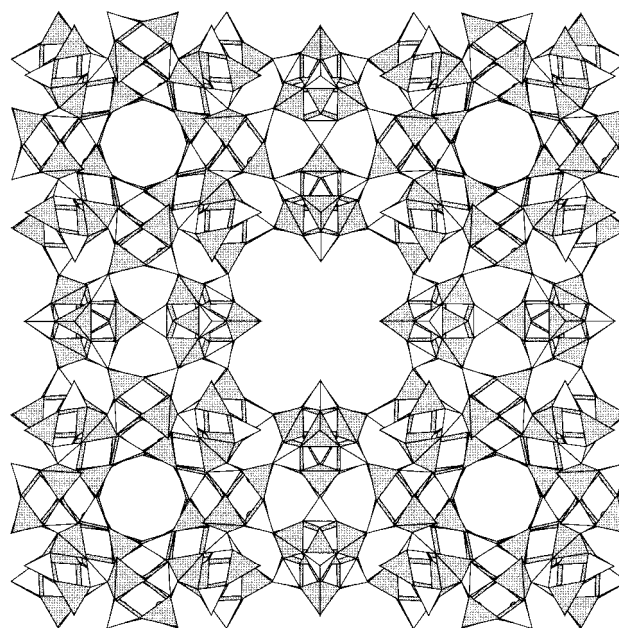


Abbildung 7. Struktur von Cloverit (CLO).

die von 20 $[\text{TO}_4]$ -Einheiten eingefasst werden, und mit einem dreidimensionalen Kanalsystem, das dem der Faujasit-artigen Zeolithe ähnelt.^[2] Der erwartete Porendurchmesser beträgt 13.2 Å, aber tatsächlich wird die Öffnung zusätzlich durch endständige Hydroxygruppen begrenzt, die zu den Mittelpunkten der Fenster weisen. Die grundlegende Baueinheit dieser Struktur ist der D4R-Käfig mit eingeschlossenem Fluorid. Dabei ist anzumerken, daß die Anwesenheit der Fluoridionen die Umgebung der Galliumatome merklich beeinflusst, so daß sich eine erweiterte fünffache Koordination in Form einer gestreckten trigonalen Bipyramide ergibt. Die

Ga-F-Abstände (Ga-F 2.3–2.6 Å) sprechen dafür, daß das Fluoridion nur schwach an das Galliumatom gebunden ist. Die oktamere D4R-Einheit kommt auch in Alumophosphaten wie $\text{AlPO}_4\text{-16}$ (AST)^[67] vor, die in Gegenwart von Flußsäure synthetisiert wurden. Sie wurde auch als isolierter Cluster in Mu-1^[68] und in Form linearer Ketten in Mu-3 hergestellt.^[69]

Neben der Möglichkeit, in D4R-Ringe eingebaut zu werden, kann sich das Fluorid auch direkt an der Koordinationssphäre des Metalls beteiligen und so die Koordinationszahl von 5 auf 6 erhöhen. Dieser Fall tritt beim Phosphat CJ2^[70, 71] auf, in dem Al- oder Ga-Atome sowohl fünffache als auch sechsfache Koordination aufweisen. Von Férey und Mitarbeitern^[72, 73] in Le Mans durchgeführte Untersuchungen führten zu einer neuen Reihe von oxyfluorierten Phosphaten, die als ULM-*n* bezeichnet werden. Hier sind die grundlegenden Baueinheiten entweder Tetramere, wie sie in der Kristallchemie der Phosphate üblich sind,^[74] oder Hexamere (Abbildung 8a). Im Falle der Tetramere erfolgt die Verbindung der Metallatome über Fluoridionen entweder ecken- (Abbildung 8b) oder kantenverknüpft (Abbildung 6a). Die

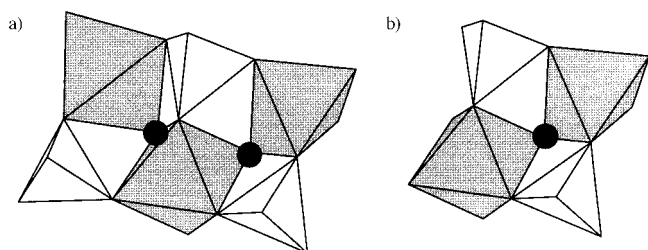


Abbildung 8. Polyederdarstellung a) des $[\text{M}_3\text{P}_3]$ -Hexamers und b) des $[\text{M}_2\text{P}_2]$ -Tetramers.

hexamere Einheit kommt in fluorierten Materialien recht häufig vor. Sie besteht aus einem zentralen, oktaedrisch koordinierten Al- oder Ga-Atom, das über Fluor an zwei trigonal-bipyramidale Al- oder Ga-Atome geknüpft ist. Dieses Trimer wird von drei Phosphatgruppen überdacht. Die Verknüpfung dieses Hexamers erzeugt unterschiedliche Packungsstrukturen^[75] wie die von ULM-3 oder ULM-4, deren Kanäle von Zehnringsfenstern umschrieben werden. Das Galloarsenat $\text{GaAsO}_4\text{-2}$ ^[47] hat ein offenes Gerüst, das eng mit dem von ULM-4 verwandt ist. Die hexamere Einheit kann auch gemeinsam mit anderen Bausteinen auftreten, z. B. dem D4R-Käfig in ULM-5 (Abbildung 9) oder der kurbelwellenartigen Kette in ULM-16 (Abbildung 10). In den beiden letztgenannten Verbindungen führt die Hinzufügung dieser anderen Baueinheiten zu besonders großen Kanälen mit Sechzehnringsfenstern. Ein anderes Merkmal fluorierter Materialien besteht darin, daß Fluoratome im Gerüst über starke Wasserstoffbrückenbindungen als Verankerungspunkte für die N-H-Gruppen der Amine dienen.

Eine Synthese in einem überwiegend nichtwäßrigen System, durchgeführt in einer Mischung aus HF und Pyridin und in Gegenwart von Tris(2-aminoethyl)amin (tren), liefert ein weiteres Beispiel einer auf Hexameren basierenden Phosphatphase, TREN-GaPO.^[76] Die Struktur enthält benachbarte und parallele Zwölferring- und Achterringskanäle, und es

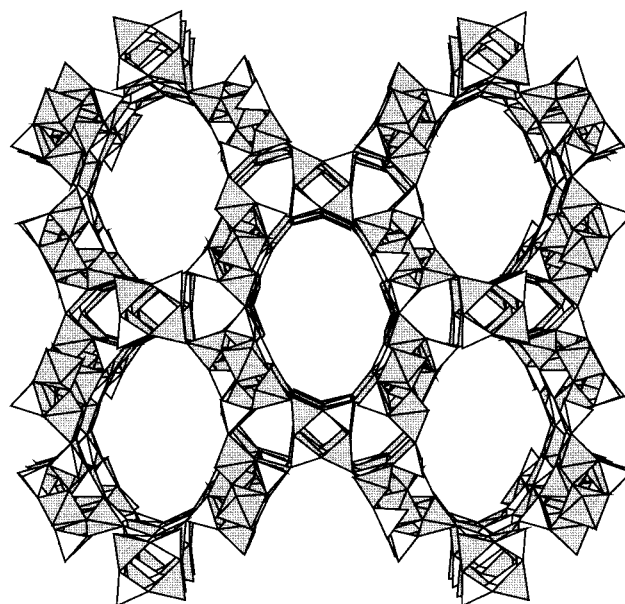


Abbildung 9. Perspektivische Darstellung der Struktur von ULM-5 (ohne Templatmoleküle).

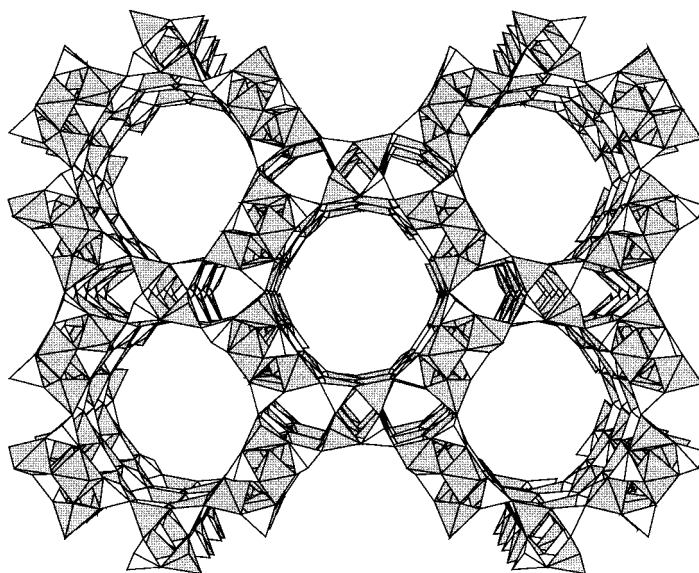


Abbildung 10. Perspektivische Darstellung der Struktur von ULM-16 (ohne Templatmoleküle).

wird eine Auftrennung der beiden Aminmoleküle beobachtet: das tren-Molekül befindet sich in den größeren Kanälen, während das Pyridin Plätze in Achterrings-Poren besetzt (Abbildung 11). Die kombinierte Reaktionsstrategie aus der Verwendung eines nichtwäßrigen Lösungsmittels und der Zugabe von Fluoridionen, die zuerst von Ozin et al. bei der Synthese von aus reinem Siliciumdioxid bestehendem Ferrierit genutzt wurde,^[12] ist sehr vielseitig. Im Galliumsystem zum Beispiel führt der Einsatz von 1,6-Diaminohexan anstelle von tren zur Bildung einer Verbindung mit einem Vierzehnringskanal.^[77] Es sollte festgehalten werden, daß die nur auf Hexameren basierenden Phosphatstrukturen auch mit Aluminium^[78] oder Eisen (siehe Abschnitt 5.3) anstelle der Galliumatome zugänglich sind.

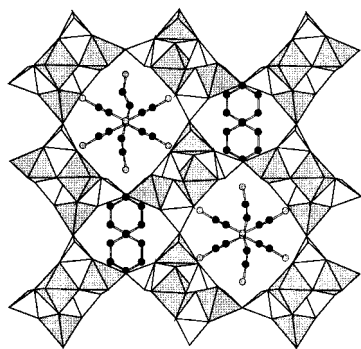


Abbildung 11. Aufsicht auf die Struktur von TREN-GaPO mit Pyridin- und tren-Molekülen in den kleinen bzw. den großen Kanälen. Oktaedrische $[\text{GaO}_6]$ - und fünffach koordinierte $[\text{GaO}_5]$ -Einheiten sind als schattierte Polyeder gezeigt.

Die Auswirkung der Art der Fluorquelle wurde ebenfalls untersucht. Während Ammoniumfluorid zur Bildung kleinporiger Verbindungen führt (z. B. $\text{AlPO}_4\text{-CJ2}$,^[70] $\text{NH}_4[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[79]), liefern Reaktionen, die mit einer Kombination von Flußsäure und Alkalimetallfluoriden (NaF , KF) mit Alkylammoniumhydroxiden als organischen Templaten durchgeführt werden, neue Phasen mit größeren Poren, die als $\text{UiO-}n$ -Reihe zusammengefaßt werden.^[80] UiO-6 ^[81] (OSI) zum Beispiel, das mit Tetraethylammoniumhydroxid und NaF oder KF hergestellt wird, enthält eindimensionale Zwölferringkanäle (freier Durchmesser 6.2 Å). Die Alkalimetallionen und das Fluoridion befinden sich in kleinen Poren, wie man dies auch bei den Zeolithen findet. Die Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallionen und den Fluoridionen scheinen für die Bildung dieser neuen Phase essentiell zu sein. Ohne Alkalimetallionen führt der Einsatz von Tetramethylammoniumhydroxid zu einem anderen Gerüst, dem UiO-7 (ZON),^[82] das ein zweidimensionales Achteckerringkanalsystem aufweist.

3.5. Synthesen in Gegenwart von Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen

Vor kurzem wurden Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen als strukturdirektierende Agentien bei der Synthese von Alumo- und Gallophosphaten getestet. Diese Komplexe sind sehr vielfältig, und sie bieten eine Reihe von einzigartigen Konformationen, die man bei organischen Aminen nicht findet. Viele sind chiral, was zur Bildung chiraler Gerüste führen könnte, die in enantioselektiven heterogenen Katalyseprozessen oder in Trennprozessen eingesetzt werden könnten. Verschiedene Tris(diamin)cobalt(III)-Komplexe wurden eingesetzt, und es wurde über einige chirale Alumophosphate mit schichtförmigem Aufbau berichtet.^[83, 84] Nur ein dreidimensionales Gerüst, ein Gallophosphat, wurde mit solchen Cobaltkomplexen erhalten.^[85] Es hat ein Diamantartiges Netzwerk, aufgebaut aus tetraedrischen $[\text{GaO}_4]$ -Einheiten, die mit $[\text{PO}_4]$ -Einheiten verknüpft sind. Der Komplex bleibt während der Reaktion intakt und wird in den Poren eingefangen. Metallocenkomplexe, wie sie bei der Synthese des großporigen Zeoliths UTD-1 verwendet wurden, sind

auch für die Herstellung von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und $\text{AlPO}_4\text{-16}$ eingesetzt worden.^[86] Diese und weitere Ergebnisse zeigen, daß solche Cobaltkomplexe im allgemeinen unter Hydrothermalbedingungen recht stabil sind. Wurden ähnliche Experimente hingegen mit einem Tris(1,3-diaminopropan)nickel(II)-Komplex^[87] durchgeführt, so zersetzte sich dieser während der Hydrothermalbehandlung; es wurde ein dreidimensionales Alumophosphat mit offenem Gerüst vom ULM-3-Strukturtyp erhalten.

3.6. Methylphosphonate

Das Interesse an Alumophosphonaten mit offenen Gerüsten wurde durch die kürzliche Entdeckung zweier mikroporöser Aluminiummethylphosphonate, $\text{AlMePO-}\alpha$ und $\text{AlMePO-}\beta$, angeregt, die von Maeda und Mitarbeitern hergestellt wurden.^[88-90] Diese beiden Strukturen mit der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{PO}_3\text{CH}_3)_2$ sind zueinander polymorph und haben beide eindimensionale hexagonale Achteckerringkanäle. Das Aluminium befindet sich sowohl in tetraedrischer als auch in oktaedrischer Umgebung. Die Methylgruppen, die kovalent an die Phosphoratome gebunden sind, ragen in die Kanäle hinein und verringern die Porenweite auf etwa 6 Å. Auch über schichtförmig aufgebaute Alumophosphonate wurde berichtet,^[91] wie man dies in Analogie zu anderen Bereichen der Phosphonatchemie erwarten konnte.

3.7. Indiumphosphate

Die Alumo- und Gallophosphate zeigen, daß es möglich ist, offene, dreidimensionale Gerüstarchitekturen zu erzeugen, die Metallatome in vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination enthalten. Das Indium stellt einen interessanten Fall dar, da man erwarten kann, daß es im Vergleich zum kleineren Aluminium oder Gallium, die beide drei Koordinationsweisen einnehmen können, nur mit einer Koordination auftritt: der oktaedrischen. Dies wurde anhand mehrerer Beispiele bestätigt. Im ersten Bericht über ein mit einer organischen Verbindung templatisiertes Indophosphat beschrieben Haushalter et al.^[92] ein neues offenes Gerüst, das $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3[\text{In}_2(\text{HPO}_4)_4]$, das mit Ethylendiamin erhalten wurde. Dieser Arbeit folgten mehrere andere Beispiele, die auf verschiedenen Aminen beruhten;^[93-95] dazu gehörte auch eine verstreute Schichtstruktur, die mit Imidazol hergestellt wurde (Abbildung 12).^[93] Andere erzeugte Strukturen sind analog zu bekannten Mineralen aufgebaut: Ein hydratisiertes Indophosphat, $\text{InPO}_4\text{-1}$,^[96] ist mit dem Variscit-Typ und $\text{InPO}_4\text{-2}$ ^[97] mit dem Leukophosphit-Typ verwandt. Charakteristisch für diese Verbindungen sind kleine Poren, die von acht Polyedern abgegrenzt werden.

In Gegenwart von HF wurden bisher drei fluorierte Indophosphate erhalten. Eine der Strukturen ist schichtförmig aufgebaut;^[98] sie ist isostrukturell zu ULM-11 und zu $\text{AlF}(\text{HPO}_4) \cdot \text{en}$.^[73] Die zweite Struktur, $\text{In}_5(\text{PO}_4)_4\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{en}_3$,^[98] hat ein dreidimensionales Kanalsystem mit Zehneringkanälen, die von Ethylendiamin-Brücken durchspannt werden, die an zwei einander gegenüberliegende Indiumatome geknüpft

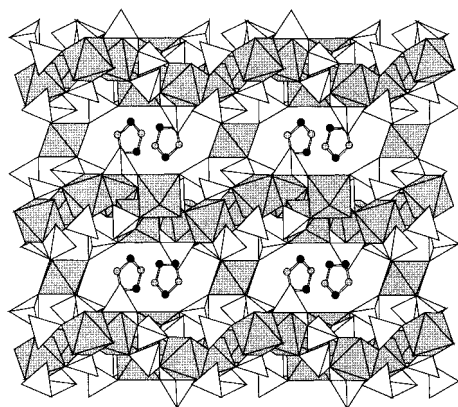


Abbildung 12. Aufsicht auf die Struktur des mit Imidazol als Templat hergestellten Indophosphats (siehe Text). $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder sind als schattierte Polyeder gezeigt.

sind (en = Ethylendiamin). In beiden Verbindungen sind Stickstoffatome des Templatmoleküls direkt an die Indiumatome gebunden, die sich in ihrer Koordination weiterhin Fluoridionen teilen. Eine dritte Phase mit der Gerüstzusammensetzung $[\text{In}_9(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{16}]^{[99]}$ weist einen charakteristischen hohen Fluorgehalt auf. Das dreidimensionale Netzwerk besteht aus großen elliptischen Hohlräumen. Diese ergeben sich aus Vierzeherringkanälen, die Achterringkanälen benachbart sind. Das Fluoridion befindet sich entweder in verbrückenden oder endständigen Positionen.

3.8. Borphosphate

Überraschenderweise haben sich nur wenige Untersuchungen der Synthese von mikroporösen Borphosphaten gewidmet. Aus der Sicht der Kristallchemie weist BPO_4 die gleichen dichten Strukturen auf wie Siliciumdioxid und AlPO_4 .^[100] Daher sollte es verhältnismäßig einfach sein, BPO_4 mit offenen Gerüstarchitekturen herzustellen. Bor findet man im allgemeinen in trigonaler oder tetraedrischer Umgebung; demnach sollte es für die Herstellung von Festkörpern geeignet sein, deren Struktur auf (4,2)-verknüpften Netzwerken beruht, wie sie in Zeolithen vorkommen. Anscheinend ist dies aber nicht der Fall. Zwar wurde Bor zu einem kleinen Anteil (weniger als 1 %) in das AlPO_4 -5-Gerüst eingebaut,^[101] wo es das Aluminium substituiert, aber es gibt bis heute keine Berichte über BPO_4 -Strukturen mit offenen Gerüsten. Sevov jedoch beschrieb ein komplexes Borphosphat,^[102] bei dem es sich genau genommen um ein gemischtes Cobaltborphosphat handelt: $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ oder BPO-1. Das Bor ist hier tetraedrisch koordiniert. Die Verknüpfung der $[\text{BO}_4]$ -Einheiten mit den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und den $[\text{CoO}_6]$ -Oktaedern über gemeinsame Ecken erzeugt Achterringkanäle, in denen das Ethylendiamin eingeschlossen ist.

3.9. Neue offene Gerüste bei metallhaltigen AIPO- und GaPO-Materialien

Das Interesse am Einbau von Metallionen in die Gerüste von Alumophosphaten wurde von Forschern bei Union

Carbide durch die Entdeckung der MAPO-*n*-Familie ausgelöst (Abschnitt 3.1).^[25] Hier wurde eine Reihe neuer Strukturtypen entdeckt, von denen mehrere einzigartig sind, weil sie keine Entsprechung bei den reinen AlPO_4 -Phasen haben. MAPO-36 (ATS)^[2] z.B. kann nur in Gegenwart kleiner Mengen eines Metalls wie Mg, Mn, Zn, Co^[25] oder Ti^[103] hergestellt werden. Andere Beispiele sind Magnesium-haltige Alumophosphate wie DAF-1^[104] oder STA-*n*,^[105] die mit Decathoniumhydroxid bzw. mit linearem Dichinuclidin als Templat hergestellt wurden. Die Struktur von DAF-1 (DFO) enthält zwei parallele eindimensionale Kanalsysteme, die in einem Fall Zwölferringe mit Einbuchtungen (freier Durchmesser ca. 6.1 Å) und im anderen planare Zwölferringe (ca. 7.5 Å) enthalten. Es wurde gezeigt, daß diese Substanz bei der säurekatalysierten Umwandlung von Isobutan zu Butenen und Propen katalytisch aktiv ist.^[106] Die Struktur von STA-1 (SAO) weist große Poren auf, die von Zwölferringen (ca. 6.6 Å und 7.2 Å) begrenzt werden, die entlang zweier zueinander senkrechter Richtungen verlaufen und die keine geraden Verbindungsstücke untereinander aufweisen. In diesen Verbindungen werden die tetraedrisch koordinierten Gerüstplätze des Aluminiums zum Teil von Magnesium eingenommen. Chippindale und Mitarbeiter beschrieben mehrere Beispiele von gemischten Cobalt(II)-Gallophosphaten, von denen einige einen zu bekannten Zeolithstrukturen analogen Aufbau haben. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})[\text{CoGa}_2(\text{PO}_4)_3]^{[107]}$ und $(\text{C}_4\text{NH}_{10})[\text{CoGa}(\text{PO}_4)_2]^{[108]}$ zum Beispiel weisen die Gerüsttopologien von LAU bzw. GIS auf. Der Laumontit-Strukturtyp wurde auch mit Eisen oder Mangan anstelle der Cobaltatome erhalten.^[109] Dagegen weist CoGaPO_5 (CGF)^[110] eine neuartige Gerüsttopologie auf, die auf alternierenden $[\text{PO}_4]$ - und $[\text{MO}_4]$ -Tetraedern ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Co}$) beruht. Es besteht aus zwei Sätzen von Kanälen, die von Achter- bzw. Zehneringen umschrieben werden und die senkrecht zu Achterringkanälen verlaufen; einem solchen Kanalsystem begegnet man auch im Heulandit.^[2]

Vor kurzem berichteten Stucky und Mitarbeiter^[111, 112] über eine ausführliche Untersuchung an mikroporösen Cobalt-Aluminium- und Cobalt-Gallophosphat-Materialien der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{R})\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (R = organisches Templat; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$). Diese Arbeiten basierten auf dem Konzept der Ladungsangleichung zwischen Templat und Gerüst und nicht auf dem Konzept der sterischen Hinderung durch das strukturdirektierende Agens: die negative Ladung des Gerüsts, die vom $\text{Co}^{2+}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis abhängt, wird durch die positive Ladung der organischen Spezies ausgeglichen. Wird das Ladungs/Volumen-Verhältnis der organischen Moleküle verändert, so kann mehr oder weniger Cobalt in das Gerüst eingebaut werden. Auf diese Weise wurden mehrere zeolithanaloge Strukturen wie auch einige neue Gerüste, die zuvor vorhergesagt worden waren, hergestellt. Die Verbindung ACP-1 (ACO) z.B. hat eine Struktur, die bei Alumosilicaten noch nicht beobachtet worden war; sie baut sich aus der Verknüpfung von D4R-Käfigen auf und enthält ein dreidimensionales Kanalsystem von Achterringkanälen. Diese Arbeit wurde auf andere zweiwertige Metallionen wie Mg^{2+} , Zn^{2+} und Mn^{2+} ausgedehnt. Es wurden mehrere Materialien erhalten, die als UCSB-*n* bezeichnet wurden. Drei von diesen weisen Gerüste auf, die sich durch mehr-

dimensionale Zwölferringkanalsysteme auszeichnen. UCSB-10 (SBT) und UCSB-6 (SBS) weisen dreidimensional verknüpfte Zwölferringkanalsysteme auf; ihre Strukturen, die sich aus Cancrinit-artigen Käfigen aufbauen, sind mit denen von Faujasit (FAU) und seiner hexagonalen Variante (EMT) verwandt. Gemäß einer solcher Beschreibung wären die Sodalithkäfige der FAU- und EMT-Typen durch Cancrinitkäfige zu ersetzen. Die beiden Gerüste unterscheiden sich dann in der Packung der Cancrinitkäfige. Sie enthalten große Hohlräume, die von drei, vier oder fünf Zwölferringfenstern begrenzt werden. Die Struktur von UCSB-8 (SBE) besteht aus zwei Sätzen aufeinander senkrecht stehender Zwölferringkanäle, die über Achterringkanäle miteinander verknüpft sind. An den Kreuzungspunkten bilden sich große Hohlräume, die von 64 T-Atomen in Form von vier Zwölfer- und zwei Achterringen umgeben werden.

In allen oben beschriebenen Strukturen wird das Metallion auf Tetraederplätzen in das Netzwerk eingebaut. Es gibt aber auch einige Beispiele, in denen das Cobaltion eine oktaedrische Koordination einnimmt wie im Ammonium-Cobalt-Galumphosphat $\text{NH}_4[\text{CoGa}_2(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[113] und im Cobalt-Alumphosphat $\text{CoAl}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{en}$.^[114] In der letztgenannten Verbindung erfolgt die Koordination des Cobaltatoms durch fünf Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom des Ethylendiamins. Im Mangan-Galumphosphat $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{MnGa}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)]$ oder MnGaPO-2 ^[115] befindet sich das Manganion auf einem fünffach koordinierten Platz mit quadratisch-pyramidalen Geometrie.

4. Weitere offene Gerüststrukturen

4.1. Beryllium- und Zinkverbindungen

Neben den Untersuchungen zur Substitution von Metallen in neuartigen Gerüsten von Zeolithen, Alumophosphaten und anderen Verbindungen gibt es zahlreiche neuere Arbeiten, die sich mit der Synthese offener Gerüste beschäftigen, die nur Metallionen in Kombination mit Phosphat enthalten. In vielen dieser Arbeiten wurde eine Strategie verwendet, bei der die Elemente so ausgewählt wurden, daß sie im festen Zustand tetraedrische Koordination einnehmen können. Zu Beginn der neunziger Jahre beschrieben die Arbeitsgruppen von Meier^[116] und Stucky^[117] die Synthese von Beryllo- und Zinkphosphaten und -arsenaten, die als BePO , ZnPO , BeAsO bzw. ZnAsO bezeichnet werden. Die meisten dieser Verbindungen wurden unter Hydrothermalbedingungen hergestellt, wenn auch einige von ihnen bei deutlich milderen Temperaturen im Bereich von -20 bis 70°C kristallisierten. Ihre Strukturen bestehen aus eckenverknüpften Netzwerken von $[\text{MO}_4]$ - ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Be^{2+}) und $[\text{XO}_4]$ -Tetraedern ($\text{X} = \text{P}$, As), so daß sich anionische Gerüste $[\text{MXO}_4]^-$ ergeben, die zu denen, die man bei den Alumosilicaten der Zusammensetzung $[\text{AlSiO}_4]^-$ findet, äquivalent sind. Wenn Alkalimetallionen zur Ladungskompensation eingesetzt wurden, ließen sich mehrere Zeolithanaloga herstellen, z. B. ZnPO- , ZnAsO- , BePO- und BeAsO-Sodalithe ,^[118, 119] ZnPO- und BePO-Faujasite ,^[120] BePO- und $\text{BeAsO-Rho-Zeolithe}$ ^[121] sowie ZnPO- , ZnAsO- , BePO- und $\text{BeAsO-ABW-Struktu-}$

ren.^[117, 122] Auch neue Topologien wurden gefunden, darunter das Beryllphosphat $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BePO}_4$ (BPH),^[123] das chirale Gerüst von $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CZP),^[124] und die Reihe der $\text{A}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{XO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen^[125] ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$; $\text{X} = \text{P}$, As), in denen sowohl Zn-O-P- und Zn-O-Zn-Verknüpfungen auftreten.

Einige der Zinkphosphate enthalten Tetraedereinheiten mit endständigen Hydroxygruppen (HPO_4^{2-} und/oder H_2PO_4^-), wodurch die Verknüpfung dieser Einheiten mit den $[\text{MO}_4]$ -Tetraedern eingeschränkt ist. Dementsprechend sind mehrere dreidimensionale Topologien mit unterbrochenen Netzwerken hergestellt worden.^[126–132] Mit der Ausnahme von $\text{H}[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}(\text{CH}_3)_3)[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3]$ ^[132] ist das Zn:P-Verhältnis in diesen Verbindungen sehr oft kleiner als 1:1. Ein höherer Zn-Gehalt hat einige Zn-O-Zn-Verknüpfungen zur Folge, bei denen das verbrückende Sauerstoffatom trigonal koordiniert ist, mit einer zusätzlichen Verknüpfung zu einem Phosphoratom. In dieser Situation treten also Metall-Sauerstoff-Metall-Verknüpfungen mit den Metallatomen in tetraedrischer Umgebung auf. So etwas wird in Alumosilicaten nicht beobachtet und tritt in AlPOs nur dann auf, wenn die Koordination des Aluminiums auf eine fünf- oder sechsfache erweitert ist. Vor kurzem beschrieben Harrison und Phillips^[133, 134] die Synthese einer Reihe von Zinkphosphaten mit dem stickstoffreichen, trigonal-planaren Guanidiniumion. Trotz der geringen Größe der organischen Spezies weisen die offenen Gerüste dieser Verbindungen große Poren auf, die von Zwölferring-^[134] oder Achtzeherringkanälen aufgespannt werden.^[133] Obwohl das Zn:P-Verhältnis größer ist als 1, liegen in dieser Struktur keine Zn-O-Zn-Bindungen vor; nur endständige Zn-OH₂-Bindungen treten auf, wie dies auch bei einem Zinkphosphat, das mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Templat hergestellt wurde, der Fall war.^[127] In $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2]$ ^[135] enthält das dreidimensionale Netzwerk nur Zwölferringkanäle, aber das Tetraedergerüst zeichnet sich durch eine der niedrigsten bisher bei mikroporösen Verbindungen beobachteten Gerüstichten aus ($10.1 \text{ T-Atome pro } 1000 \text{ \AA}^3$). Auch über ein als ZAPO-M1 (ZON) bezeichnetes Zink-Alumphosphat,^[136] das isostrukturell zum fluorierten Alumophosphat UiO-7 ist,^[82] wurde berichtet. Andere Zink enthaltende Verbindungen, darunter ein Zinkborat^[137] und ein Zinkcarbonat,^[138] wurden ebenfalls erwähnt; sie repräsentieren alternative Systeme für die Schaffung offener Gerüste.

Ein anderes spezielles Merkmal der Beryllium- und Zinkphosphatchemie ist die Bildung von Topologien, die Dreier- und Vierer- als grundlegende Baueinheit enthalten. Ein Beispiel hierfür ist das Beryllsilicat-Mineral Lovdarit.^[2] Brunner und Meier^[139] fanden eine lineare Korrelation zwischen dem Auftreten von kleinen Ringgrößen und der Gerüstichte. Gemäß ihres Konzepts wäre die Synthese von Materialien auf Beryllium- und Zink-Basis eine lohnende Strategie, um Strukturen mit geringen Netzwerkichten zu erzeugen. Wegen der Toxizität des Berylliums aber konzentrierten sich die Untersuchungen hauptsächlich auf Zinkverbindungen. Mehrere neue Topologien, die auf Dreier- und Vierer-Einheiten beruhen, wurden vorgestellt: VPI-7 (VSV),^[10] VPI-9 (VNI) und RUB-17 (RSN).^[140]

4.2. Borate und Germanate

Auch wenn Borosilicate (Abschnitt 2) und Borophosphate (Abschnitt 3.8) mit offenen Gerüsten ein gewisses Maß an Beachtung gefunden haben, so bleiben doch viele andere Boratsysteme noch unerforscht. Angesichts der umfangreichen Literatur über kondensierte Borate bieten diese sicherlich ein interessantes Feld für die zukünftige Forschung. Eine interessante Familie, über die bereits berichtet wurde, stellen die Boratsodalithe wie $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ dar.^[141] Diese haben ein nur aus tetraedrischen $[\text{BO}_4]$ -Einheiten aufgebautes Gerüst, während sich die Zinkatome in Kationenpositionen außerhalb des Gerüsts befinden.

Ebenso überraschend ist es, daß auch die auf Germanaten basierenden Strukturen mit offenen Gerüsten noch nicht besonders intensiv untersucht worden sind, wenn man dies mit den großen Anstrengungen in der Silicat- und Phosphatchemie vergleicht. Eine vielfältige Familie mit der Zusammensetzung $\text{M}_{4-x}\text{H}_x\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist jedoch seit vielen Jahren bekannt,^[142] und man kennt heute mehrere strukturelle Varianten.^[143–145] Das Gerüst dieser Materialien besteht aus einem zentralen Cluster aus vier kanten- und flächen-verknüpften $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern; diese Cluster sind untereinander über $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder verknüpft. Dieses Koordinationsverhalten ist damit in Einklang, daß Germanium größer als Silicium ist. Über diese Germanate wird berichtet, daß sie nützliche Ionenaustauscheigenschaften und ionische Leitfähigkeit aufweisen,^[146] aber uns sind keine Arbeiten bekannt, in denen andere Eigenschaften beschrieben werden.

Eine von dieser Struktur recht verschiedene Germanat-Gerüstarchitektur wurde vor kurzem von Cascales et al. beschrieben.^[147] Wie im oben beschriebenen System enthält $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte $[\text{GeO}_n]$ -Einheiten. Deren gegenseitige Verknüpfung ist aber recht verschieden und führt zu einem nur selten vorkommenden Neunerringfenster. Wegen des Auftretens von sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordiniertem Germanium könnte die Erforschung gemischter Si,Ge-Systeme von großem Interesse sein. Eine neuere Arbeit über die Gallium- und Aluminium-haltigen Germanatgerüste UCBS-9 und UCSB-11^[148] zeigte eine Tendenz zur Bildung von Dreiring-Einheiten auf, wie sie auch bei bestimmten Beryllium- und Zink-haltigen Systemen gefunden wurde (Abschnitt 4.1).

4.3. Zinn(II)-phosphate

Cheetham und Natarajan stellten einige Zinn(II)-phosphate mit offenen Gerüsten her, wobei organische Moleküle als Template verwendet wurden.^[149–151] Da Zinn in der Oxidationsstufe +2 ein einsames Elektronenpaar aufweist, sorgt seine Gegenwart in der Struktur für einige in offenen Gerüsten einzigartige Baueinheiten. Zinn(II) wird hauptsächlich in dreifacher Koordination angetroffen, wobei es mit drei Phosphoratomen über verbrückende Sauerstoffatome verknüpft ist, die sich an den Ecken einer trigonalen Pyramide befinden (Abbildung 13). Das einsame Elektronenpaar besetzt die vierte Ecke eines hypothetischen Tetraeders. Im

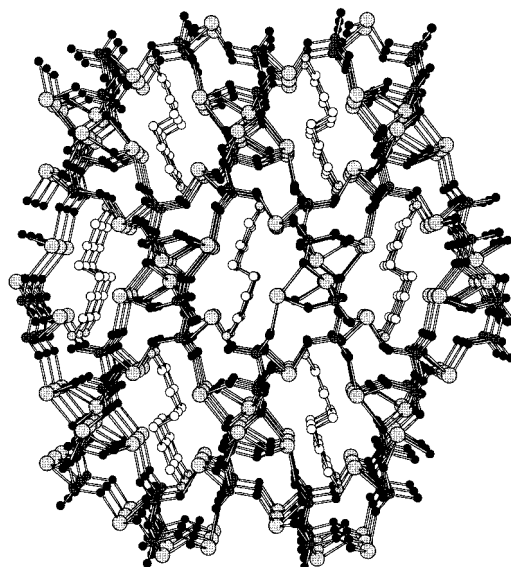


Abbildung 13. Perspektivische Ansicht der Struktur eines Sn^{II} -Phosphats mit 1,6-Diaminohexanmolekülen in den Kanälen (Sn: große schattierte Kugeln; P: mittelgroße graue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; C: kleine weiße Kugeln; N: kleine dunkelgraue Kugeln). Man beachte, daß die einsamen Elektronenpaare an Zinn(II) in die Kanäle hineinweisen.

Fälle dreidimensionaler Systeme, in denen sich die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und die trigonalen Pyramiden $[\text{SnO}_3]$ abwechseln,^[149, 150] führt dies zu einer allgemeinen Gerüstzusammensetzung $[\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$ mit Poren, in denen die organischen Amine eingeschlossen sind. Unter den bisher gefundenen Kanälen befinden sich sowohl Achter- als auch Zwölferringe; deren effektive Zugangsgröße aber ist wegen der sterischen Hinderung durch die in die Kanalmitten weisenden einsamen Elektronenpaare kleiner als erwartet. In der Oxophosphat-Phase SnOPO-1 ^[151] beträgt das Sn:P-Verhältnis 2:1; die Zinnatome werden über ein gemeinsames Sauerstoffatom verbunden, die drei Zinnatome koordinieren. Im dreidimensionalen Gerüst, das sternförmige Kanäle enthält, sind Ammoniumionen eingeschlossen. In einem anderen System, das ein Sn:P-Verhältnis von 3:2 aufweist, führt die Gegenwart von trigonal-pyramidalen $[\text{SnO}_3]$ - und quadratisch-pyramidalen $[\text{SnO}_4]$ -Einheiten auch zu Sn-O-Sn-Verknüpfungen.^[152] Wie bei den AlPO-Systemen wurden monomere,^[153] kettenförmige,^[154] schichtförmige^[155] sowie chirale dreidimensionale^[156] Strukturen beobachtet. Es gibt Hinweise darauf, daß ein einfaches Tetramer der Formel $[\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_8]$ eine fundamentale Baueinheit vieler dieser Strukturen sein könnte.

5. Übergangsmetallphosphate

Im Anschluß an die erfolgreiche Einführung der Übergangsmetalle in zeolithartige AlPOs und GaPOs und die Entdeckung von offenen Gerüsten mit Koordinationszahlen >4 versuchten mehrere Arbeitsgruppen, Phosphate zu synthetisieren, die ausschließlich Übergangsmetalle enthalten. Solche Materialien sind von großem Interesse, denn sie können Metalle in verschiedenen Valenzzuständen und/oder mit verschiedenen Koordinationszahlen enthalten; auch kann

ihr anionisches Gerüst entweder nur auf Oxidionen oder auf Oxid- und Fluoridionen basieren. Die hier gegebene Darstellung folgt der zeitlichen Entwicklung.

5.1. Molybdänphosphate

Mehrere Jahre nach der Entdeckung von MoOPO_4 durch Kierkegaard et al.^[157] wurden die reduzierten Molybdänphosphate von den Arbeitsgruppen von Raveau und Haushalter untersucht.^[158, 159] Sie konzentrierten sich zunächst auf Festkörpersynthesetechniken bei Temperaturen oberhalb von 750 °C, wobei die Reaktionsmischung aus einem Alkalimetallphosphat oder MoO_3 , einer Phosphatquelle (P_2O_5 oder ein Metallphosphat) und aus Mo-Metall bestand. Diese Komponenten wurden gemeinsam in einer evakuierten Quarzampulle erhitzt. Die so erhaltenen Molybdänphosphate weisen ein Mo:P-Verhältnis < 1 auf.

In dieser Gruppe von Hochtemperaturmaterialien werden die anorganischen Kationen in die dichten Gerüste verschiedener Topologien eingebaut. Costentin et al.^[158] schlugen auf der Basis der Verknüpfungsmuster zwischen den Molybdänpolyedern eine Klassifizierung dieser Phasen vor. Die Klasse I enthält Strukturen, in denen die $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeder isoliert voneinander vorliegen. Sie teilen sich dann fünf ihrer Ecken mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern; das sechste Sauerstoffatom ist endständig über eine sehr kurze $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung gebunden. Die Verbindungen dieser größten Familie innerhalb der Reihe weisen hauptsächlich Mo:P-Verhältnisse von 1:2 und 2:3 auf. Sie haben viele verschiedene Topologien, überwiegend mit Gerüsten der Zusammensetzung $[\text{Mo}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]_\infty$. Die Klasse II weist charakteristische unendliche $[\text{MoO}_6]_\infty$ -Oktaederketten auf, in denen sich entlang der Kettenachse kurze Mo-O-Bindungen (ca. 1.65 Å) mit langen abwechseln (ca. 2.5 Å). Diese zweite Familie weist keine freien Polyederecken auf, die vier zugänglichen Ecken werden mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern geteilt. Die für diese Klasse typische Struktur ist MoOPO_4 .^[157] Ein interessantes Beispiel, das die Eigenschaften der Klasse I und der Klasse II vereinigt, ist $\text{AgMo}_5\text{P}_8\text{O}_{33}$,^[160] das Zehner- und Achterringer enthält; die letzteren enthalten Ag^+ -Ionen (Abbildung 14).

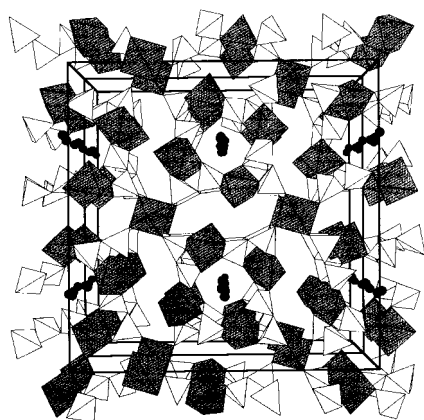


Abbildung 14. Perspektivische Ansicht der Struktur von $\text{AgMo}_5\text{P}_8\text{O}_{33}$ (Ag: kleine Kugeln; $[\text{MoO}_6]$ -Polyeder sind dunkel schattiert; $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder sind hell schattiert).

In der Klasse III findet man einige wenige Beispiele mit Mo:P-Verhältnissen < 1 . Es handelt sich um Strukturen, die Einheiten mit einer begrenzten Zahl von oktaedrisch koordiniertem Molybdän enthalten wie in $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, dessen Gerüst aus eckenverknüpften $[\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{15}]$ -Tetrameren aufgebaut wird. In diesen Tetrameren teilen sich zwei Mo-Oktaeder eine Ecke; an dieses Mo-Dimer koordinieren zwei Tetraeder über Ecken. Eine Zunahme des Mo:P-Verhältnisses hat eine weiterschreitende Kondensation von Mo-Oktaedern zur Folge und führt zu Strukturen, in denen Kanten- und Flächenverknüpfungen dieser Polyeder auftreten. Die Baueinheiten solcher Gerüste sind häufig oktaeder, wobei vier Mo- und vier P-Atome auf verschiedene Weisen verknüpft sind. Erstmals wurden solche Struktureinheiten von Haushalter et al.^[159] in $\text{Cs}_3\text{Mo}_4\text{P}_3\text{O}_{16}$ gefunden, das isotyp zum Mineral Pharmakosiderit ist;^[161] es enthält oktamere (Mo_4P_4) -Cluster, die über Ecken verknüpft sind. Diese Cluster bestehen aus einem zentralen Tetramer von $[\text{MoO}_6]$ -Oktaedern, von denen ein jedes drei Kanten mit den anderen teilt; sechs über Ecken verknüpfte Phosphatgruppen überkappen das Mo-Tetramer.

Alle diese bei hohen Temperaturen hergestellten MoPOs zeigen sehr eingeschränkte Ionenaustauscheigenschaften. Um Materialien mit größerem innerem Porenvolumen herzustellen, ist es notwendig, hydrothermale Synthesemethoden anzuwenden und zu versuchen, große, entfernbare Kationen einzubauen. Mit diesem Ansatz stellten Haushalter et al.^[159] erfolgreich einige MoPOs mit offenen Gerüsten her. Dabei wurde eine Molybdänquelle ($\text{MoO}_3 + \text{Mo}$ oder MoCl_5) mit Phosphorsäure und einem kationischen organischen Templat in einem Autoklav im Temperaturbereich 200–400 °C zur Reaktion gebracht. Das erste MoPO, $(\text{Me}_4\text{N})_{1.3}(\text{H}_3\text{O})_{0.7}[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[162] ist eng mit dem Pharmakosiderit verwandt, baut sich aber aus einer anderen Grundeinheit auf, die zwar dasselbe zentrale Tetramer von Mo-Oktaedern enthält, aber mit nur vier Phosphatgruppen koordiniert ist. Ein solcher Cluster kann unterschiedliche Verknüpfungen eingehen und so verschiedene Gerüste mit unterschiedlichen Porenöffnungen und Hohlraumdurchmessern erzeugen (2.8–7 Å). Mit dieser Methode wurden auch mehrere andere Festkörper mit offenen Gerüsten synthetisiert, indem das Templat verändert wurde. Sie enthalten eine dritte Art der oktameren Einheit, die bereits in Leukophosphit^[162] und Spheniscidit^[163] gefunden wurde. Dabei besteht das zentrale Tetramer aus zwei kantenverknüpften Oktaedern, an deren Kante zwei weitere Oktaeder über gemeinsame Ecken angeknüpft sind. Schließlich wurde auch noch eine weitere offene Gerüsttopologie erhalten, wenn bei der Synthese eine Mischung aus organischen und anorganischen Kationen eingesetzt wurde. Sie lässt sich von der MoOPO_4 -Struktur ableiten, indem zwei verbrückende Sauerstoffatome zwischen zwei Schichten durch Phosphatgruppen ersetzt werden.^[164]

5.2. Vanadiumphosphate

Das Interesse an dieser Materialfamilie entzündete sich zunächst an den katalytischen Anwendungen des Vanadylpyrophosphats $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei der selektiven Oxidation von

Butan zu Maleinsäureanhydrid.^[165, 166] Wie dies auch bei den oben beschriebenen MoPOs der Fall war, wurden die VPOs in Hochtemperaturreaktionen im festen Zustand mit anorganischen Kationen und mit Hydrothermalmethoden bei niedrigen Temperaturen mit Aminen als Templaten hergestellt. Die Kombination der verschiedenen Valanzzustände des Vanadiums (V, IV, III) mit ihren unterschiedlichen Koordinationspolyedern (Tetraeder, quadratische Pyramiden, verzerrte und reguläre Oktaeder) führt zu einer sehr großen Strukturvielfalt. Im Bereich der Festkörperreaktionen, deren Ergebnisse wir hier nicht im Detail beschreiben werden, stammen die wesentlichen Beiträge von den Arbeitsgruppen von Haushalter und Jacobson in den USA, von Raveau in Frankreich, von Lii in Taiwan und von Beltran-Porter in Spanien. Eine gute Zusammenfassung der entsprechenden Literatur findet sich in Lit. [167]. Wie bei den dichten Molybdänphosphaten können auch hier verschiedene Bindungssituationen im Vanadiumnetzwerk auftreten: isolierte Polyeder sowie ecken- und kantenverknüpfte Ketten (diese sind untereinander durch $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder verbunden, aber diese Verknüpfungen lassen stets kleine Kanäle frei, in denen der Kationenaustausch schwierig ist).

Der bei den MoPOs mit hydrothermalen Synthesemethoden und organischen Templaten erzielte Erfolg veranlaßte Haushalter^[168] und Férey^[169] die entsprechenden V-P-O-Systeme zu untersuchen. Diese Forschung brachte zwei aufsehenerregende Ergebnisse hervor: a) Erstmals wurde in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[168] eine anorganische Doppelhelix gefunden; b) es wurde die Existenz riesiger Hohlräume in den beiden Vanadiumphosphaten $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{NH}]\text{K}_{1.35}[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen.^[170] Diese Verbindungen weisen gemischte quadratisch-pyramidal/tetraedrische Gerüste auf. In der Verbindung mit der Doppelhelix wird die Struktur aus zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{V}_5\text{P}_4]$ -Enneameren aufgebaut. Diese Oligomere können als lineare Trimere von *trans*-eckenverknüpften Oktaedern beschrieben werden, in denen lange und kurze V=O-Bindungen sich entlang der Kette abwechseln. Jedes der beiden äußeren Oktaeder des Trimers teilt sich eine Kante, die senkrecht zur Trimerachse steht, mit einer quadratischen Pyramide, so daß pentamere Baueinheiten entstehen. Die vier $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder teilen sich zwei ihrer Sauerstoffatome mit der Basisfläche eines jeden Oktaeders des Trimers. Diese Pentamere sind so angeordnet, daß sich Spiralen bilden, wobei vier Pentamere auf eine Wiederholungseinheit der Spirale entlang der Elementarzellenkante entlang [001] kommen. Diese Spiralen umeinander geschlungen und ergeben so die beiden Einzelstränge einer Doppelhelix. Einige der verbleibenden Phosphatgruppen verbinden die Einzelstränge, andere verknüpfen die Doppelhelices untereinander. Die Einzelstränge und die Doppelhelices sind auf sehr komplizierte Weise miteinander verwachsen. Diese Anordnung erzeugt unterschiedliche Hohlräume, in die die K^+ -Ionen und protonierte Dimethylaminmoleküle eingelagert sind. Die K^+ -Ionen befinden sich in stärker polaren Regionen der Hohlräume; sie werden von Wasser solvatisiert. Bei sehr niedrigen Temperaturen ($< 2.5\text{ K}$) weist der Festkörper antiferromagnetische Eigenschaften auf.

Die Strukturen von $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und seinem Homologen, das DABCO und Kalium enthält (Abbildung 15),^[170] weisen eine sehr ungewöhnliche pentamere Einheit aus quadratisch-pyramidal koordinierten Vanadiumatomen $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_{4/2}]$ auf, die die Gestalt einer Pickelhaube haben; die V_5 -Pentamere bestehen aus einer zentralen

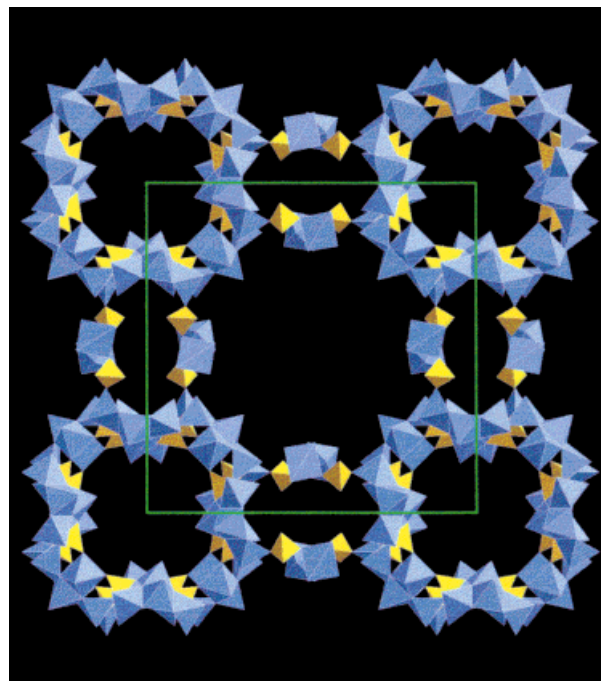


Abbildung 15. Ansicht des offenen Gerüsts von $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cs und H_2O sind nicht gezeigt.

quadratischen Pyramide $[\text{VO}_5]$, die sich die vier Kanten ihrer Basisfläche mit Kanten der vier angelagerten quadratisch-pyramidal koordinierten Vanadiumzentren teilt. Die vier Phosphattetraeder verbinden jeweils zwei dieser angelagerten Einheiten über Ecken. Eine solche Anordnung wurde in der Molekülchemie schon in Form der berühmten Vanadiumcluster von Müller beschrieben.^[171] Die Krümmung dieser Pentamere erklärt die Bildung sehr großer Hohlräume. Jeder Hohlraum faßt eine Kugel von ca. 13 Å Durchmesser und wird von zwölf DABCO-Molekülen, 32 K^+ -Ionen und einigen Kristallwassermolekülen besetzt. Der größte Durchmesser eines solchen Hohlraums entspricht einem enormen 32er-Ringfenster; er steht mit den benachbarten Superkäfgen über Sechzehnringfenster in Verbindung. Diese Materialien haben die niedrigsten Gerüstichten ($9.3\text{ Metallatome pro } 1000\text{ Å}^3$) und die größten Hohlräume, die bisher in Materialien mit offenen Gerüsten beobachtet wurden.

Neben diesen beiden Verbindungen muß hier wegen seiner sehr interessanten Struktur auch das gemischvalente $(\text{H}_2\text{en})_3[\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_8(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erwähnt werden. Die Struktur läßt sich wie folgt beschreiben:^[172] Aus eckenverknüpften quadratischen V^{IV} -Pyramiden und Phosphattetraedern werden gewellte Schichten aufgebaut, die untereinander durch einzelne $[\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Zentren zu einem Gerüst mit elliptischen Kanälen (ca. $7 \times 18\text{ Å}$) verknüpft werden. Beltran-Porter et al. zeigten ferner, daß es

bei diesem Strukturtyp möglich ist, V^{III} durch Fe^{III} zu substituieren.^[173]

Alle oben beschriebenen Verbindungen sind Oxide. Die Anwendung der bereits für AlPOs und GaPOs beschriebenen Fluoridroute (Abschnitt 3.4) zeigte, daß auch offene Gerüststrukturen zugänglich sind, die Fluorid enthalten. Dies führte Riou und Férey^[174] zur Entdeckung des ersten Vanado(v)-fluorophosphats mit offenem Gerüst: ULM-7 oder $(H_3N(CH_2-CH_2)NH_3)[(V^{VO}_2)_2(PO_4)F]$. Die Grundbaueinheiten sind V_2P -Trimere. Das Vanadium weist sowohl oktaedrische als auch quadratisch-pyramidale Koordination auf, und das Fluoridion gehört zu beiden Polyedern. Jedes V-Polyeder teilt sich ein Sauerstoffatom mit der Phosphatgruppe des Trimers. Das dreidimensionale Netzwerk, das sich aus der Eckenverknüpfung dieser Trimere ergibt, weist Zehneringkanäle auf, in die die zweifach protonierten Amine eingelagert sind. Kürzlich wurde über zwei neue Vanadofluorophosphate berichtet;^[167] das eine ist gemischivalent mit V^{III} und V^{IV} , während das andere nur V^{IV} enthält.

5.3. Eisenphosphate

Im Mineralreich gehören Eisenphosphate neben den Silicaten und Aluminaten zu den wichtigsten Verbindungen. In den Systemen Fe-P-O und M-Fe-P-O (M = Alkali- oder Erdalkalimetall) wurden viele Phasen mit einer Vielzahl offener und dichter oktaedrisch-tetraedrischer Gerüste beschrieben.^[175, 176] Das beeindruckendste Beispiel eines Eisenphosphats mit offenem Gerüst ist das Mineral Cacoenit^[177] $[AlFe_{24}(OH)_{12}(PO_4)_{17}(H_2O)_{24}] \cdot 51 H_2O$, (Abbildung 16), das

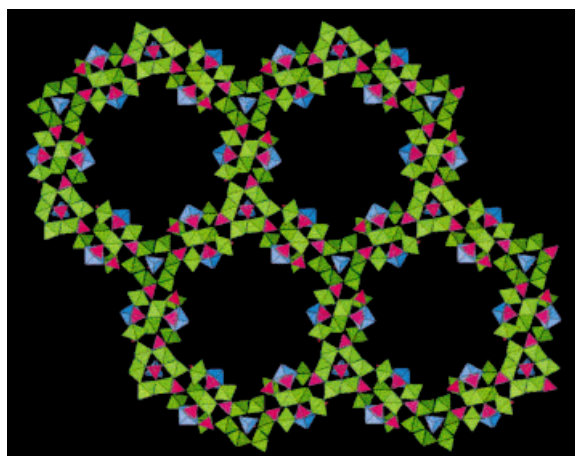


Abbildung 16. Ansicht der Struktur des Minerals Cacoenit. Man erkennt die Kanäle, die entlang der *c*-Achse verlaufen. Dieses Gerüst kollabiert leider beim Entfernen des Wassers.

zylindrische Kanäle enthält, die einen freien Durchmesser von 14.2 Å aufweisen und von Wassermolekülen besetzt sind. Die ersten synthetischen Analoga von Mineralien, nämlich von Hureaulit und Alluaudit, wurden 1986 von Corbin et al.^[178] beschrieben. Sie eröffneten den Weg zu synthetischen Eisenphosphaten mit offenen Gerüsten, deren Anwendungen in der Katalyse sehr wichtig sein könnten. Dichte

Eisenphosphate dienen z.B. als selektive Katalysatoren bei der oxidativen Dehydrierung von Isobutansäure zu Methacrylsäure.

Paradoxerweise, und anders als bei den anderen Familien, handelte es sich bei den ersten synthetischen Eisenphosphaten mit offenem Gerüst, die organische Kationen in den Poren enthielten, nicht um reine Oxide, sondern um Oxidfluoride, die mit der bereits beschriebenen Fluoridroute hergestellt wurden. Tatsächlich eröffnete erst die von Férey^[73] vorgebrachte Hypothese über die Bildung der ULM-Festkörper die Möglichkeit, noch unbekannte Eisenphosphate mit einem offenen Gerüst zu erhalten. Das erste von diesen, ULM-12 oder $N_2C_6H_{14}[Fe_4(PO_4)_4(H_2O)_3F_2]$, wurde 1996 entdeckt.^[179] Andere oxyfluorierte Verbindungen folgten, aber die ersten rein oxidischen Homologen wurden 1997 in der Gruppe von Lii in Taiwan hergestellt.^[180] Eine vollständige Beschreibung dieser oxidischen Phasen findet sich an anderer Stelle^[180] und wird hier nicht gegeben. Wir möchten aber die Aufmerksamkeit auf die Baueinheiten lenken, die in diesen Phasen oftmals auftreten. Während es sich bei der Mehrzahl der Einheiten, die in der ULM-Reihe auftreten (also im fluoridhaltigen Medium), um M_3P_3 -Hexamere handelt, findet man bei Synthesen in Abwesenheit von Fluor meistens M_4P_4 -Oktamere. Interessanterweise ähneln diese Oktamere den D4R-Käfigen in Cloverit und LTA; dabei ersetzt ein zentrales Sauerstoffatom das Fluoratom in den Käfigen. Der folgende Abschnitt ist der Fe-ULM-Reihe gewidmet.

Vom chemischen Standpunkt aus gesehen weisen alle ULM-Phasen im System Fe-P-O-F-Amin langsame Bildungskinetiken auf, und es erscheinen viele Zwischenphasen, bevor die Verbindungen, die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, gebildet werden. In Abhängigkeit vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration handelt es sich bei den gebildeten Verbindungen entweder um reine Fe^{III} - oder gemischvalente Fe^{II}/Fe^{III} -Festkörper. Unter den zehn bereits charakterisierten Phasen finden sich viele Eisen-Analoga von Gallium-Verbindungen. Drei von ihnen sind jedoch von besonderem Interesse. In ULM-12 (siehe oben) ergibt sich die dreidimensionale Gerüststruktur (Abbildung 17) aus der Eckenverknüpfung zweier Arten von Bau-

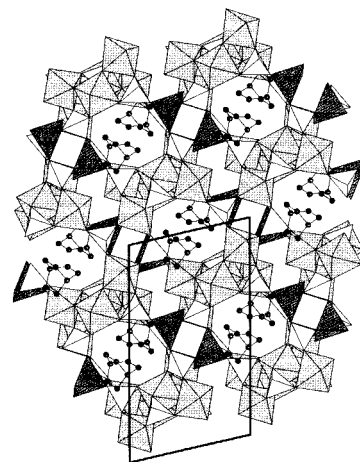


Abbildung 17. Ansicht der Struktur des fluorhaltigen Eisenphosphats ULM-12, die die in die Achterringkäfge eingeschlossenen DABCO-Template zeigt.

einheiten; die eine ist ein Hexamer mit Fe-F-Fe-F-Fe-Bindungen, wie man sie entsprechend auch in der Ga-ULM-Reihe (Abschnitt 3.4) findet, bei der anderen handelt es sich um ein Dimer, das dem Monophosphataqua-Komplex des Eisens entspricht. Im Hexamer sind zwei der drei Eisenionen oktaedrisch koordiniert, wobei zur Koordinationssphäre auch ein Wassermolekül gehört; dahingegen weist das Fe im Dimer eine quadratisch-pyramidale Koordination mit nur einem Aqua-Liganden auf. Die eckenverknüpfte Anordnung dieser Oligomere sorgt für die Bildung von Achterringkanälen, die die DABCO-Ionen beherbergen. Die irreversible Dehydratisierung von ULM-12 führt zu ULM-19, dessen Struktur der von ULM-12 ähnelt; sie unterscheidet sich nur im Verlust der an den Koordinationspolyedern teilhabenden Wassermoleküle. Dies führt aber zu einer drastischen Änderung bei den Polyedern, denn die Struktur von ULM-19 enthält ein Eisen-oktaeder, zwei trigonale Bipyramiden und ein Tetraeder anstelle dreier Oktaeder und einer quadratischen Pyramide in ULM-12.

Das mit 1,3-Diaminopropan hergestellte ULM-15 (Abbildung 18)^[181] hat eine einzigartige Struktur, die sich aus Dimeren und unendlichen *trans*-verknüpften Ketten von Fe^{III}-Oktaedern aufbaut, die über Phosphatgruppen zu gewellten Schichten verbunden werden. Ihren dreidimensionalen Charakter erhält die Struktur dadurch, daß einzelne Tetraeder aufeinanderfolgende Schichten miteinander verknüpfen, was zu eiförmigen Sechzehneringfenstern führt, die Abmessungen von ca. $12 \times 7 \text{ \AA}$ haben.

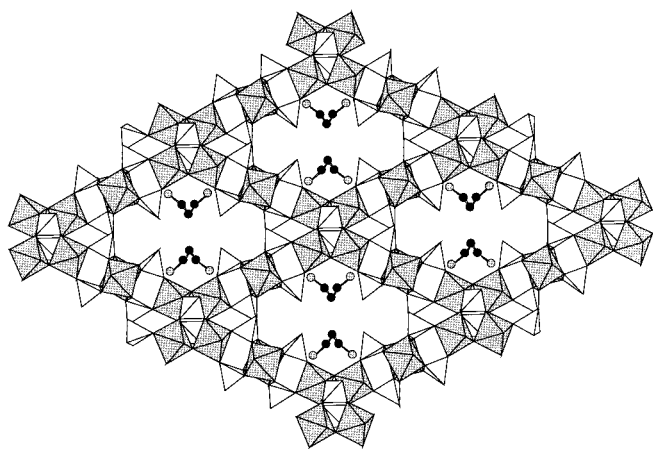


Abbildung 18. Ansicht der Struktur des mit Ethyldiamin als Templat hergestellten fluorhaltigen Eisenphosphats ULM-15.

Das hauptsächliche Interesse an diesen Ferrofluorophosphaten gilt ihren magnetischen Eigenschaften. Obwohl hier isolierte Cluster vorliegen, die über Phosphatgruppen verknüpft sind, besteht zwischen 15 und 40 K eine dreidimensionale magnetische Ordnung, wobei entweder antiferro- oder ferrimagnetische Eigenschaften die Folge sind. Die Materialien eröffnen einen Weg zu einer neuen Klasse von Festkörpern mit offenem Gerüst, die wohlbekannte Sorptionseigenschaften mit magnetischen Eigenschaften verbinden; sie könnten daher für magnetische Trennungen verwendet werden, wenn die Ordnungstemperaturen genügend hoch sind.

5.4. Cobalt(II)- und Manganphosphate

Cobalt(II) spielt in der Gruppe der Materialien mit offenen Gerüsten eine besondere Rolle, denn nur wenige Übergangsmetallionen nehmen neben der fünf- und der sechsfachen auch gerne die tetraedrische Koordination ein. Darüber hinaus können magnetische Kopplungen interessante magnetische Eigenschaften hervorrufen, ähnlich wie dies im vorhergehenden Abschnitt für Eisen beschrieben wurde. Letztlich ist auch bekannt, daß die Dotierung mit Co²⁺ die katalytischen Eigenschaften bestimmter Zeolithe und verwandter Verbindungen verbessert. Dies hat zu zahlreichen Berichten über Co²⁺-dotierte Alumo-, Gallo- und Zinkphosphate geführt.^[182, 111] CoAPO-5 und CoAPO-11 zum Beispiel wurden für die Autoxidation von Cyclohexan^[183] und *p*-Kresol eingesetzt.^[184]

Seit kurzem bemüht man sich, reine Cobaltphosphate mit einem offenen Gerüst herzustellen, wobei anorganische oder organische Template verwendet werden. Der erste Erfolg^[185] trat mit dem pseudotetragonalen, dreidimensionalen CoPO₄ · 0,5 C₂H₁₀N₂ ein. Dessen Gerüst besteht aus drei Systemen von Kanälen mit Achterringfenstern, die streng alternierend von Co- und P-Tetraedern umgeben sind. Ihre Abmessungen betragen $3,9 \times 4,7 \text{ \AA}$. Die Verbindung wird bei 2 K antiferromagnetisch. Den dreidimensionalen Charakter findet man nur beim Ethyldiamin. Sobald die Länge der Kohlenstoffkette zunimmt (z. B. beim 1,3-Diaminopropan und beim 1,4-Diaminobutan), werden die Festkörper zweidimensional^[186] und enthalten dann Schichten aus *trans*-eckenverknüpften Ketten von Co²⁺-Tetraedern, die über Phosphatgruppen miteinander verknüpft sind.

Einer der wichtigsten Beiträge zur Chemie der CoPOs kam aus der Arbeitsgruppe von Stucky.^[187] Im Bewußtsein, daß der enorme Erfolg der Alumophosphate zum Teil dadurch ausgelöst wurde, daß die strukturellen Analogien zwischen AlPO₄ und SiO₄ erkannt wurden, versuchten sie, festzustellen, ob ähnliche Analogien auch zwischen Cobaltphosphaten und Alumosilicatmineralien bestehen. Im Rahmen dieses gezielten Vorgehens wurden chirale tetraedrische Cobaltphosphate der Formel MCoPO₄ charakterisiert, wobei Alkalimetalle (M = Na, K, Rb) und NH₄⁺-Ionen eingesetzt wurden. Diese Verbindungen haben entweder – mit NH₄⁺ und Rb⁺ – den Zeolithstrukturtyp^[2] von Li-ABW oder – mit Na⁺, K⁺ und NH₄⁺ – eine hexagonale Struktur, die zwischen der von ABW und der Tridymitstruktur steht. Die letztere enthält Sechseringkanäle. Diese Arbeit zeigt deutlich die Schwierigkeiten dieser Chemie auf und unterstreicht die drastischen Einflüsse des pH-Wertes und der Art des Lösungsmittels bei der Synthese der gewünschten Produkte. Abweichend vom üblichen antiferromagnetischen Verhalten der CoPO₄-Materialien ist die Natriumverbindung bei 2 K ferromagnetisch.

Manganphosphate mit einem offenen Gerüst sind sehr selten. Die Chemie dieser neuen Strukturfamilie entfaltet sich gerade erst mit den Versuchen von Kaucic et al.^[188] und Rziha et al.^[189] Im Falle der Nickelphosphate gibt es noch kaum Veröffentlichungen; wir haben vor kurzem ein großporiges Nickelphosphat (VSB-1; Versailles/Santa Barbara-1) entdeckt, das sehr interessante Sorptions- und magnetische Eigenschaften aufweist.^[190] Weitere Arbeiten in diesem und

anderen Gebieten, z. B. zu Chrom- und Kupferphosphaten, werden sich sicherlich lohnen.

5.5. Zirkonium- und Titanphosphate

Synthesen mit vierwertigen Kationen ergeben oft zweidimensionale Phosphate, wie die Arbeiten von Clearfield zu Zirkoniumphosphaten zeigen.^[191] Die Fluoridroute führte vor kurzem zu den ersten Zirkoniumphosphaten mit dreidimensionalen, offenen Gerüststrukturen.^[192, 193] Die Verbindung $[(\text{enH}_2)_{0.5}][\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ z. B. enthält Achterringkanäle; die Zr- und die P-Atome wechseln sich regelmäßig ab. Es gibt zwei Sorten von Zr-Oktaedern: $[\text{ZrO}_6]$ und $[\text{ZrO}_5\text{F}]$, wobei die Zr-F-Bindung endständig ist.

Dieselbe Methode, angewendet auf Titan, führte vor kurzem^[194] auch zu einem gemischtvalenten fluorierten Titanphosphat mit Siebenerringkanälen. Im nicht fluorhaltigen Medium wurde ebenfalls ein neues Phosphat, ρ -TiP, gefunden;^[195] es enthält drei Sorten von Kanälen (Vierer-, Sechser- und Achterringkanäle).

6. Chalkogenide, Halogenide und Nitride

6.1. Sulfide und Selenide

Die bekannten Klassen von Materialien mit offenen Gerüsten werden deutlich von oxidischen und gemischten oxidisch-fluoridischen Stoffen dominiert. Im Jahre 1989 aber schlugen Bedard und Mitarbeiter von UOP^[196] vor, diese Materialklasse auf Metallsulfidverbindungen auszudehnen. Zunächst erstreckten sich die Untersuchungen auf Metalle und Halbmetalle, die in Sulfiden tetraedrische Koordination aufweisen, um so die Kristallchemie der mikroporösen Zeolithe und Alumophosphate zu imitieren. In der Originalarbeit wurden nur Germanium(IV)- und Zinn(IV)-sulfide beschrieben, aber über die Herstellung von Antimon(III)-sulfiden^[197] und Indium(III)-sulfiden^[198] berichteten bald darauf Parise et al. Es wurde eine neue Nomenklatur eingeführt, die auf dem Kürzel R-M'MS-*n* beruht; dabei steht R für das organische Templat, M' ist ein 3d- oder 4d-Metall, M repräsentiert Germanium (angezeigt durch G), Zinn (Sn), Antimon (Sb) oder Indium (In), und die Zahl *n* kennzeichnet unterschiedliche Strukturtypen. Diese Verbindungen werden unter Hydrothermalbedingungen ähnlich wie die Zeolithe und verwandte Verbindungen hergestellt. Die Reaktion wird mit einer Mischung aus einem Metallsulfid (oder aus dem Metall und Schwefel) und einem Amin oder einer quartären Alkylammonium-Spezies durchgeführt; die Mischung wird mehrere Tage bei Temperaturen zwischen 25 und 180 °C gehalten. Bei einigen Herstellungsverfahren wird das organische Templat statt in der Hydroxidform als Carbonat oder als Hydrogensulfid eingesetzt; dies bewirkt offensichtlich einen mineralisierenden Effekt. Verändert man die Art der organischen Spezies, so lassen sich neue offene Gerüste isolieren. In Abhängigkeit von den eingesetzten Elementen (Ge, Sn, Sb oder In) wurden dabei unterschiedlich konfigurierte Baueinheiten beobachtet.

Die Reaktion von Germaniumsulfiden mit organischen Aminen führt häufig zur Bildung von aminhaltigen Germaniumsulfiden, die Cluster von $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ enthalten, welche isoliert oder auch in niederdimensionalen Verbindungen wie DPA-GS-8 auftreten.^[199] Diese tetramere Einheit mit Adamantan-artiger Struktur (Abbildung 19) kommt in der Germaniumsulfid-Chemie öfters vor. Die vier Germaniumatome sind tetraedrisch von Schwefel koordiniert und über gemeinsame Ecken miteinander verbunden. Diese Baueinheit kann als ein Tetraeder angesehen werden, in dem das Germanium jede Ecke besetzt; so betrachtet erinnert sie an die Tetraeder-Einheiten $[\text{SiO}_4]^{4-}$, die in Silicaten auftreten. Die Bildung dreidimensionaler Netzwerke wird durch ein Metall erreicht, das die Verbindung zwischen den $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ -Adamantan-Einheiten herstellt. Über den Einsatz verschiedener Metalle, darunter Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Ga,^[196, 200] wurde berichtet.

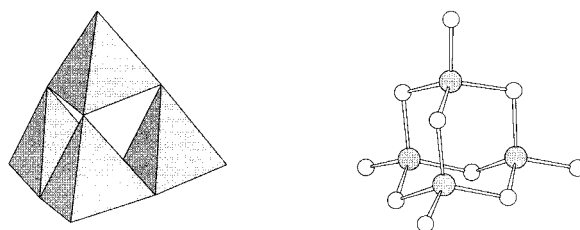


Abbildung 19. Die tetraedrische Grundbaueinheit $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$, die häufig in mikroporösen Germaniumsulfiden auftritt. Ge: große, graue Kugeln; S: kleine, weiße Kugeln.

Yaghi und Mitarbeiter^[201] haben einen alternativen Weg für die Synthese dieser Sulfide vorgeschlagen. Diese können bei der Diffusion einer wässrigen Lösung, die das 3d-Metall enthält, in eine Lösung eines Amin- $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ -Komplexes bei Raumtemperatur erhalten werden. Im Falle von Kupfer(I) werden die $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ -Tetraedercluster durch Cu^I-Ionen verbrückt, wobei diese in zweifacher linearer Koordination ($[\text{CuS}_2]$)^[202] oder dreifacher trigonal-planarer Koordination (Cu_3) auftreten können.^[203] Ein Beispiel für Metall-Metall-Verknüpfung findet sich im gemischten Silber-Kupfer-Germaniumsulfid $(\text{CH}_3)_4\text{N}[(\text{Ag}_2\text{Cu}_2)\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$.^[204] Das offene Gerüst baut sich aus der Verknüpfung von $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ -Einheiten über Metall-Metall-Bindungen des Typs $[\text{Ge}(\mu\text{-S})_2]\text{M-M}[\text{Ge}(\mu\text{-S})_2]$ (M = Cu, Ag) auf. Neue Topologien mit sehr niedrigen Gerüstichten wurden entdeckt. Die Struktur des M'GS-2-Typs z. B. weist mit Einbuchtungen versehene Zwölferringkanäle auf, die organische Spezies enthalten; ihre Gerüstichte beträgt nur 7.27 T-Atome pro 1000 Å³ – weitaus weniger als in oxidischen Gerüsten üblich (z. B. 12.7 T-Atome pro 1000 Å³ beim FAU-Typ). Bei einigen Gerüsten ähnelt die Anordnung der tetraedrischen $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ -Einheiten der des Diamanttyps^[201, 202] oder des Zinkblendetyps.^[204] Mit Mangan wurde ein Germaniumsulfid^[205] erhalten, das eine dem Zeolith Li-ABW analoge Struktur aufweist (Abbildung 20).

Unter den Zinnchalkogeniden wurden nur wenige Verbindungen mit dreidimensionalem offenem Gerüst hergestellt. Die Strukturen reiner Zinnsulfide sind meistens lamellar. Mehrere Autoren berichteten über die Strukturtypen R-SnS-1^[196, 206, 207] und R-SnS-3^[207–209] mit $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$ - bzw. $[\text{Sn}_4\text{S}_9]^{2-}$ -

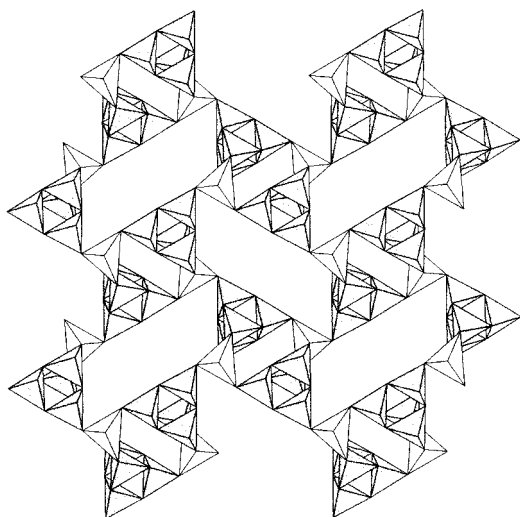


Abbildung 20. Darstellung des offenen Gerüsts von $\text{MnGe}_4\text{S}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das analog zu dem des Zeoliths Li-ABW aufgebaut ist. Manganpolyeder $[\text{MnS}_4]$ sind als weiße Tetraeder, Germaniumpolyeder $[\text{GeS}_4]$ als graue Tetraeder dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Aminmoleküle nicht gezeigt.

Gerüstzusammensetzungen. Der R-SnS-1-Strukturtyp läßt sich auch mit Selen anstelle von Schwefel erhalten.^[210] Die anorganischen Schichten dieser Verbindungen sind aus $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$ -Baueinheiten mit der Gestalt eines abgebrochenen Würfels aufgebaut, die durch zweifach verbrückende $\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn}$ -Schwefelbindungen verbunden werden (Abbildung 21). Bei dem sich so ergebenden Koordinationspolyeder des Zinns

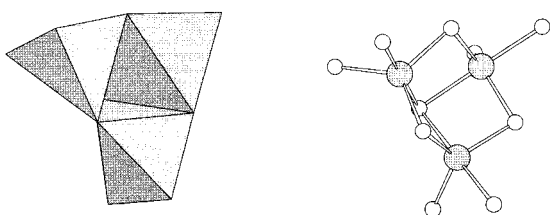


Abbildung 21. Darstellung des $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$ -Clusters von R-SnS-1 mit der Gestalt eines Würfels mit einer abgebrochenen Ecke. Sn: große, graue Kugeln; S: kleine, weiße Kugeln.

handelt es sich um eine trigonale Bipyramide $[\text{SnS}_5]$ anstelle des bei den Germaniumverbindungen beobachteten Tetraeders. Die Schicht enthält im Falle von R-SnS-1 (Abbildung 22) hexagonale Zwölferringöffnungen und im Falle von R-SnS-3 elliptische Sechzehneröffnungen. In der letztgenannten Verbindung befinden sich die Zinnatome in vierfacher (tetraedrischer) und fünffacher (trigonal-bipyramidaler) Koordination, wohingegen sie im R-SnS-1 ausschließlich fünffach koordiniert sind.

Bei Untersuchungen zum Bildungsmechanismus dieser beiden Phasen^[211] konnten drei Arten von Zwischenstufen, die während des Kondensationsprozesses auftreten, isoliert werden. Man nimmt an, daß die Gerüste aus der dimeren Vorstufe $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$, die in Lösung vorliegt, gebildet werden könnten. Eine andere Phase mit schichtartigem Aufbau und der Zusammensetzung $[\text{Sn}_3\text{S}_{12}]^{4-}$ wurde von Parise et al. erwähnt.^[212] Hier ist die Koordinationssituation des Zinns

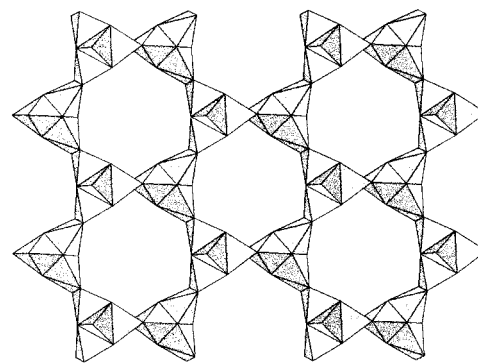


Abbildung 22. Ansicht der anorganischen Schicht von R-SnS-1.

anders, denn es befindet sich sowohl in fünf- als auch in sechsfacher Koordination. Die Schicht besteht aus kantenverknüpften Zinnpolyedern.

Anders als bei den Zinnsulfiden wurde bei einem Zinn-oxydsulfid auch ein dreidimensionales Gerüst gefunden.^[213] Die Struktur wird aus Clustern der Zusammensetzung $[\text{Sn}_{10}\text{S}_{20}\text{O}_4]^{8-}$ aufgebaut, die über Schwefelbrücken verknüpft sind (Abbildung 23). Diese Baueinheit kann als ein Supertetraeder beschrieben werden, das aus vier $[\text{Sn}_4]$ -Tetraedern besteht. Jeder Knoten der vier Tetraeder ist mit einem Zinnatom besetzt. Die Zinnatome werden von einem Sauerstoffatom und vier Schwefelatomen koordiniert, was zu einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordination führt. Jedes Sauerstoffatom ist an vier Zinnatome gebunden, wohingegen die Schwefelatome zwei oder drei Zinnatome zusammenhalten. Die Anordnung der Supertetraeder-Blöcke ist mit der von $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten im Cristobalit-Typ verwandt. Eine lamellare Phase, die aus ähnlichen dekameren Einheiten aufgebaut ist, wurde ebenfalls isoliert.^[210]

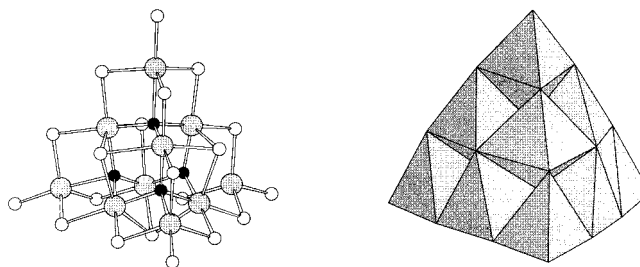


Abbildung 23. Darstellung der tetraedrischen Baueinheit $[\text{Sn}_{10}\text{S}_{20}\text{O}_4]$. Sn: große, graue Kugeln; S: kleine, weiße Kugeln; O: kleine, schwarze Kugeln.

Die Strukturen der Germanium- und Zinnsulfide bestehen also aus einigen wenigen wohldefinierten Baueinheiten, von denen die meisten auf tetraedrischen Geometrien basieren, ähnlich wie in den Zeolithen und in vielen Phosphaten. Die Synthese von Antimonsulfiden lieferte viele grundlegend unterschiedliche Geometrien, was wohl auf den Einfluß des einsamen Elektronenpaares von Antimon(III) zurückzuführen ist. Dabei wurden unterschiedliche Koordinationssituationen vorgefunden. In der mit Tetramethylammoniumionen synthetisierten Phase $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{2-}$ ^[214] ist Antimon von vier Schwefelatomen in einer pseudo-trigonal-bipyramidalen Konfiguration umgeben; das einsame Elektronenpaar bildet

die fünfte Ecke und befindet sich in der Dreiecksebene dieses Polyeders. Das dreidimensionale Netzwerk wird vollständig durch die Kantenverknüpfung solcher Bipyramiden ψ -[SbS₄] aufgebaut (ψ entspricht dem wegen des einsamen Elektronenpaars fehlenden Liganden). In anderen Verbindungen^[215, 216] jedoch kann die Koordination des Antimons zwischen 3 und 5 variieren, und bei den entsprechenden Polyedern kann es sich um ψ -[SbS₃]-Tetraeder, ψ_2 -[SbS₄]- oder ψ -[SbS₅]-Oktaeder handeln. Im allgemeinen weisen diese Polyeder gemeinsame Kanten und Ecken auf, woraus unendliche Bänder resultieren; die Verknüpfung dieser Bänder erzeugt offene Gerüste mit unterschiedlichen Kanalsystemen, in denen sich die organischen Moleküle befinden. Die einsamen Elektronenpaare zeigen auf die Mitten der Kanäle, wie dies auch bei Zinnphosphaten (siehe Abschnitt 5.3) beobachtet wurde. Über ähnliche strukturelle Merkmale in lamellaren Antimonsulfiden wurde ebenfalls berichtet.^[217]

1998 beschrieben Parise und Mitarbeiter^[198] ein Indiumsulfid mit offenem Gerüst, das sich aus eckenverknüpften, supertetraedrischen [In₁₀S₂₀]¹⁰⁻-Clustern aufbaut. Eine Baueinheit mit derselben Konfiguration wurde als Zinnoxysulfid erhalten,^[213] aber das Indiumatom wird tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Die Verbindung dieser Tetraedereinheiten führt zu zwei einander durchdringenden, aber nicht miteinander verknüpften Diamant-artigen Gerüsten.

Über die Eigenschaften und möglichen Anwendungen von Chalkogeniden mit offenen Gerüsten ist nur wenig bekannt; Jiang et al.^[218] beschrieben vor kurzem die Adsorption und die spektroskopischen Eigenschaften einiger Zinnsulfide mit schichtförmigem Aufbau, die zu dieser Familie von Materialien gehören. Des weiteren zeigen die erst kürzlich entdeckten Indiumsulfide ASU-31 und ASU-32 interessante Ionenaustausch-Eigenschaften.^[219] Bei diesen Verbindungen handelt es sich um großporige Systeme, die auf der Verknüpfung von Supertetraedern mit zehn [InS₄]-Einheiten beruhen.

6.2. Halogenide

1997 stellten Martin und Greenwood^[220] eine neue Generation mikroporöser Verbindungen vor, die Halogenidionen anstelle der üblichen Sauerstoff- oder Chalkogenidionen enthalten. Neue Materialien wurden mit Metallhalogeniden wie Zinkdichlorid und Kupferchlorid gebildet; sowohl von Zn als auch von Cu ist bekannt, daß sie mit Chlor tetraedrische Geometrien bilden. Drei als CZX-*n* bezeichnete Verbindungen wurden unter Hydrothermalbedingungen (160 °C) aus Benzol kristallisiert. Das Gerüst von CZX-1 ist isostrukturell zum Alumosilicat Sodalith (SOD), während CZX-2 und CZX-3 neue Gerüsttopologien aufweisen. Alle drei Strukturen basieren wie die alumosilicatischen Zeolithe auf eckenverknüpften [ZnCl₄]- und [CuCl₄]-Tetraedern; die organischen Moleküle werden in den Mikroporen eingefangen. Eine interessante Eigenschaft dieser mikroporösen Halogenide ist ihre hohe Sorptionskapazität für Methanol: Sie können bis zu drei Äquivalente pro Gerüsteinheit aufnehmen. Wird aber weiteres Methanol hinzugefügt, so löst sich die Struktur unter Bildung einer kolloidalen Lösung auf.

6.3. Nitride

Die Existenz dichter Gerüststrukturen bei keramischen Nitriden, z. B. bei den Siliciumnitriden der Zusammensetzung Si₃N₄, führte zu der Überlegung, daß auch die Synthese von Nitriden mit offenen Gerüsten möglich sein sollte. Der erste Erfolg in diesem Bereich war die Herstellung eines Phosphornitrids, Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂, durch Schnick und Lücke im Jahre 1992.^[221a] Dies wurde durch eine Hochtemperaturreaktion (700–800 °C) von ZnCl₂ und HPN₂ im festen Zustand erreicht, und das Ergebnis war ein kleinporiges offenes Gerüst mit Sodalithstruktur. Eine ähnliche Reaktion, bei der auch eine Sauerstoffquelle (OP(NH₂)₃) Bestandteil der Reaktionsmischung war, führte kürzlich zur Entdeckung eines Phosphoroxonitrids mit derselben Struktur.^[221b] Die Herstellung eines Siliciumnitrids mit offenem Gerüst erfordert schärfere Bedingungen, aber Schnick et al. erreichten dieses Ziel 1997 mit der Synthese des kleinporigen zeolithischen Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃.^[222] Hierbei erfolgte die Reaktion zwischen den Metallen und Siliciumdiimid, Si(NH)₂, in einer Stickstoffatmosphäre. Temperaturen von 900 bis 1650 °C, die mit einem Hochfrequenzofen erreicht wurden, waren notwendig. In Analogie zum Fortschritt in anderen Bereichen werden wahrscheinlich wesentlich mildere Reaktionsbedingungen notwendig sein, wenn großporige Nitride erzeugt werden sollen.

7. Binäre Metalloxide

Während die Entwicklung kristalliner offener Gerüste, die auf Silicaten, Phosphaten und verwandten Materialien beruhen, mit stetig zunehmender Geschwindigkeit voranschreitet, war die Synthese einfacher binärer Oxide mit periodischen offenen Strukturen bis heute weniger erfolgreich. Eine Ausnahme davon ist MnO₂, von dem bekannt ist, daß es kleine Kanäle mit bis zu etwa 7 Å Durchmesser in den Mineralen Hollandit, Cryptomelanit und Todorokit aufweist. Synthetische Analoga dieser Minerale wurden in Gegenwart von Metallionen wie Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ hergestellt.^[189, 223] Ihr Strukturprinzip ist die Kantenverknüpfung oktaedrischer [MnO₆]-Einheiten; die Metallionen besetzen die Kanäle. Die Produkte liegen als M_xMnO₂·*n*H₂O vor. Demgemäß handelt es sich um gemischtvalente Materialien mit einer Oxidationsstufe des Mangans, die typischerweise im Bereich von 3.5–3.8 liegt. Diese Verbindungen zeigen eine Vielfalt interessanter elektronischer, magnetischer und katalytischer Eigenschaften.^[224, 225] Häufig beobachtet man eine kleine Konzentration von Leerstellen auf den Manganplätzen, und ein begrenzter Anteil des Mangans kann auch substituiert werden. Das Hydratwasser kann bei Temperaturen von bis zu etwa 500 °C entfernt werden, wodurch nanoporöse Materialien entstehen, die kleine organische Moleküle wie Cyclohexan sorbieren können.

Daß diese offenen Gerüste gerade beim Mangan stabil sind, liegt wahrscheinlich an der großen Ligandenfeldstabilisierungsenergie der elektronischen Konfiguration des Mn⁴⁺-Zentrums (t_{2g}³). Dies stabilisiert die Materialien kinetisch gegenüber dem strukturellen Zusammenbruch zu dichteren

Phasen und ist sicherlich auch der Grund, warum auf MnO_2 beruhende mesoporöse Phasen stabil sind und sogar der Entfernung der Tensidtemplate widerstehen, so daß ihr Porensystem zugänglich wird.^[226]

8. Koordinationsverbindungen mit offenem Gerüst

Da die Herausforderung oftmals darin besteht, die Porenweiten für selektive Adsorptionsprozesse und andere Anwendungen zu vergrößern oder gezielt einzustellen, scheint der Nutzen rein anorganischer Systeme wegen der geringen Größe der Polyeder und ihrer eingeschränkten Verknüpfungsweisen beschränkt. Eine alternative Strategie, um diese Ziele zu erreichen, besteht wiederum darin, organische Moleküle zu verwenden, allerdings im Gerüst statt in den Poren. Dies hat zu einer neuen Chemie geführt, die wir als „templattfrei“ bezeichnen können, da die Hohlräume nicht mit den üblichen Templaten gefüllt sind, wie wir es aus der Zeolithchemie gewohnt sind. Einige Aspekte dieses Gebiets wurden kürzlich in einer Übersicht behandelt.^[227]

Zwei Ansätze wurden seit Beginn der neunziger Jahre entwickelt. Der erste beschäftigt sich mit der Modifizierung bereits vorher bekannter poröser Festkörper; dabei werden die Phosphatgruppen in der Struktur durch andere chelatisierende Agentien ersetzt, hauptsächlich durch organische Phosphonat- und Carboxylatogruppen. Die meisten der organischen Verbindungsstücke sind einigermaßen flexibel. Dieser Ansatz wird im ersten Abschnitt besprochen werden. Der zweite nutzt starre organische Einheiten mit einer vorher ausgewählten Gestalt. Diese werden dann entweder mit starken kovalent-ionischen Bindungen über metallische Zentren oder mit Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

8.1. Organisch modifizierte anorganische offene Gerüste

Das ursprüngliche Konzept in diesem Bereich bestand darin, Phosphate durch Phosphonate zu ersetzen, um offene Gerüste zu erzeugen. Diese Strategie war zunächst von Alberti et al.^[228] auf Schichtverbindungen angewendet worden, um so den Zwischenschichtabstand in solchen Materialien aufzuweiten. Bei diesem Vorgehen wurden Monophosphonate eingesetzt, die als Abstandshalter zwischen den Schichten dienten, ohne daß die Möglichkeit bestünde, sie miteinander zu verknüpfen.

Will man offene dreidimensionale Gerüste erzeugen, so kann man Verbindungsstücke wie Diphosphonate oder funktionalisierte Monophosphonate zwischen die Schichten einfügen. Diese durch eine Arbeit von Johnson und Jacobson^[229] ausgelöste Forschungsrichtung wird derzeit von mehreren Arbeitsgruppen (z. B. Zubietta in den USA,^[230] Bujoli^[231] und Férey^[232, 233] in Frankreich) vorangetrieben und führt zu dreidimensionalen Übergangsmetallphosphonaten mit verschiedenen Topologien,^[234] wobei die spektakulärsten Beispiele das $[\text{M}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn, Co}$) und das $[\text{NH}_4]_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind. Die erstgenannte Verbindung^[230] ist aus tetrameren $[\text{Co}_2\text{P}_2]$ -Einheiten aufgebaut; diese Einheiten sind über

$\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NHCH}_2$ -Gruppen in drei Richtungen verknüpft. Die langen Verbindungsstücke zwischen den Tetrameren sorgen für die Bildung sehr großer, ellipsoidaler 44er-Ringe ($4.7 \times 18 \text{ \AA}$), die Wassermoleküle enthalten. Die zweite Verbindung,^[232] mit Vanadium hergestellt, enthält kleeblattartige Fenster (Abbildung 24), in denen sich Ammoniumionen und Wassermoleküle befinden. Ein solcher Ansatz, der bei 3d-Übergangsmetallen erfolgreich war, funktioniert auch bei Lanthanoiden.^[233] Vor kurzem wurde eine ganze Reihe von Lanthanoidphosphonaten charakterisiert, was die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode unterstreicht.

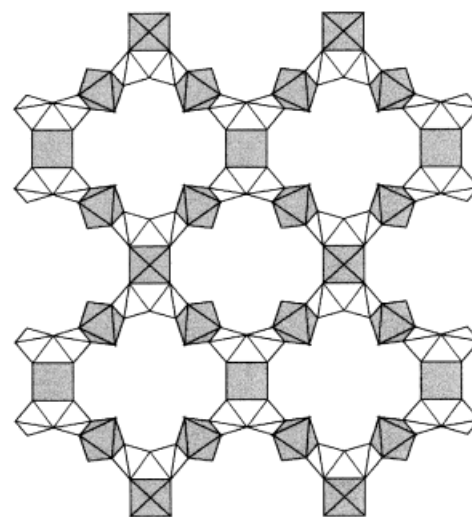


Abbildung 24. Struktur von $(\text{VO})_2\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_4$ (MIL-2).

Es stellte sich jedoch heraus, daß nicht unbedingt Diphosphonate eingesetzt werden müssen, um offene Gerüste zu erzeugen, denn es sind auch einige wenige Beispiele bekannt, die dafür sprechen, daß dies auch mit Monophosphonaten erreicht werden kann. So wurde über dreidimensionale Zeolith-artige Phosphonate wie $\beta\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_3$,^[235] $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ ^[236] und $\beta\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[90] berichtet, die eindimensionale Achteckerringkanäle mit einem Durchmesser von 5.8 \AA aufweisen (siehe Abschnitt 3.6).

Eine neue Variante dieses Ansatzes, bei der Carboxylate statt Phosphonate verwendet werden, hat zu neuen Lanthanoid(III)-glutaraten und Co^{II} -succinaten mit offenen Gerüsten geführt.^[237] In der erstgenannten Verbindungsklasse sind parallele Ketten kantenverknüpfter Polyeder des Lanthanoidions in den anderen beiden Richtungen durch Glutaratbrücken verknüpft. Die so erzeugten Hohlräume können von Wasser besetzt werden; das Wasser kann entfernt und wieder adsorbiert werden – ein reversibler Vorgang, der durch Erhitzen und Abkühlen angetrieben wird.^[237c] In der zweiten Verbindung werden Schichten kantenverknüpfter Co^{II} -Oktaeder, die Zwölferringfenster enthalten, mit Succinatketten verstrebt.

Der Ansatz der Verwendung von Carboxylaten wurde kürzlich durch den Einsatz von Benzol-1,3,5-tricarboxylat (Trianion von Trimesinsäure; TMA) erweitert, um dimere Kupfer-Einheiten zu einem hochporösen Metallkoordinationspolymer, HKUST-1, zu verknüpfen.^[238] Das Gerüst ist bis zu 240°C stabil und weist vielversprechende Adsorptions-

eigenschaften auf. Es wird angenommen, daß die Poren chemisch funktionalisiert werden könnten, wenn es gelänge, die Aqua-Liganden, die sich an den Kupferionen befinden, zu ersetzen. Da TMA ein recht starres organisches Verbindungsstück darstellt, ist HKUST-1 auch im Kontext des nächsten Abschnitts (8.2) von Interesse.

Die einfachsten Mitglieder der Klasse der Dicarboxylat-Materialien sind die Oxalate, die ebenfalls offene Gerüste bilden können, und zwar sowohl mit Seltenerdmetallen^[239] als auch mit Zinn(II).^[240] Zinn(II) ist dabei besonders interessant, da hier erstmals in diesem Gebiet ein organisches Templat, das Guanidiniumion, eingesetzt wurde. Über eine andere Variante des Carboxylat-Themas, ein Co^{II}-System mit einem offenen Gerüst, das einen gemischten Carboxylat-Phosphonat-Liganden enthält, wurde kürzlich berichtet.^[241]

8.2. Offene Gerüste mit starren organischen Verbindungsstücken

Die Entwicklung dieses Gebiets kann bis auf die Arbeiten von Gravelleau, Garnier und Hardy in Poitiers in den späten siebziger Jahren zurückverfolgt werden, in denen zeolithische Materialien, die Ionenaustausch-Eigenschaften aufwiesen, durch die Verknüpfung von Hexacyanoferrat-Einheiten mit (tetraedrisch koordinierten) Zn²⁺-Kationen hergestellt wurden.^[242] Der Ladungsausgleich erfolgt durch Natriumionen. Dieses Konzept erhielt 1994 durch die Arbeiten von Robson^[243] und Moore^[244] einen neuen Anstoß. Auch wenn die Konzepte beider Arbeitsgruppen unterschiedlich waren, so hatten sie doch das gemeinsame Ziel, die Topologien von Zeolithen und verwandten offenen Gerüsten in organischen und metallorganischen Festkörpern neu zu erschaffen, um so große und anpassungsfähige Hohlräume zu gestalten. Diese könnten für therapeutische Anwendungen wie die Selektion der aktiven Form eines Medikaments in einem Schritt genutzt werden.

Im Vergleich zu den anorganischen offenen Gerüsten, in denen halbionische Bindungen die Struktur bestimmen, bietet dieser Ansatz den Vorteil, daß eine Vielfalt von Bindungstypen (halbionische, kovalente und Wasserstoffbrückenbindungen) zur Verfügung steht, um die Topologie zu modulieren. Wenn man von dieser Grundidee – der Nutzung vorausgewählter organischer Einheiten – ausgeht, kann man aufgrund der Verknüpfungsweisen zwei Klassen von Verbindungen unterscheiden. Die Verknüpfung kann entweder über starke Bindungen (häufig M-N-Bindungen) unter der Nutzung metallischer Zentren mit geeigneten Koordinationsweisen oder aber über schwache Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. In beiden Fällen ist die Stabilität im allgemeinen geringer als die der anorganischen offenen Gerüste.

Robson et al.^[243] wählten als geometrische/topologische Vorbilder eine Reihe einfacher dreidimensionaler Netze wie Diamant, α -Po und PtS. Sie versuchten, Wege zu finden, um die Bausteine, deren Funktionalität und Konfiguration für ein bestimmtes, als Vorbild dienendes Netz ausgewählt wurden, chemisch miteinander zu verknüpfen. Gemäß dieses Ansatzes verbanden sie Metalloporphyrine wie [Cu^{II}(tcp)] oder

[Cu^{II}(tpp)] über Cu^I-Komplexe und erzeugten so offene Gerüste (tcp = 5,10,15,20-Tetrachlorporphyrin, tpp = 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin). Die Hohlräume mit Abmessungen von ca. $24 \times 20 \text{ \AA}$ werden von ungeordneten Solvensmolekülen besetzt. Der erste Erfolg von Lee und Moore et al.^[244] betraf [Ag(TCB)(CF₃SO₃)] (TCB = 1,3,5-Tricyanbenzol). TCB weist eine dreizählige Symmetrie auf, und seine endständigen Stickstoffatome dienen als Liganden für das weiche Ag^I-Ion. Die Kombination von TCB und Ag^I-Triflat führt zu einem Bienenwabengitter, in dem dreifach koordiniertes Ag drei TCB-Einheiten mit Abmessungen von ca. 10 \AA verknüpft, um so Hohlräume zu bilden, in deren Mitte sich die Triflationen befinden. Die Schichten sind in einer ABCABC-Folge aufeinander gestapelt. Eine Ausweitung dieses Konzepts auf kompliziertere Moleküle wurde beschrieben.^[245]

Eine ähnliche Vorgehensweise haben auch Yaghi et al. entwickelt.^[246] Sie verwendeten 4,4'-Bipyridin als organische Komponente, wobei die beiden Stickstoffatome zur Metallkoordination dienten. Dies führte zu dreidimensionalen Verbindungen mit einander durchdringenden Unternetzwerken; bei den eingesetzten Kationen handelte es sich um Cu₂Cl₂-Dimere, Cu und Ag.^[247] Dasselbe Prinzip wurde auch auf Zn im Zusammenspiel mit SiF₆ angewendet.^[248] Es ist bemerkenswert, daß die in dieser Familie von Verbindungen erzeugten Hohlräume entweder Solvensmoleküle oder (häufiger) Anionen enthalten, im Unterschied zur Situation in den Zeolithen.

Der zweite Ansatz nutzte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen organischen Baueinheiten. Das schönste Beispiel wurde von Wuest et al.^[249] vorgestellt; sie nutzten ein tetraedrisches Tekton – Si umgeben von vier Pyridonringen –, um ein Gerüst, das sich aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen Tektonen aufbaute, zu erzeugen. Dasselbe Prinzip wurde von Moore et al.^[244] angewendet, um einen organischen Festkörper herzustellen, der große Kanäle aufweist. Diese Verbindung basiert auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Makrocyclen, die sich aus sechs Phenolgruppen, verknüpft über sechs acetylenische Bindungen, aufbauen. Solvensmoleküle besetzen die Mitte der Makrocyclen.

9. Zukünftige Entwicklungen

Welche Entdeckungen die Zukunft auch bereithalten mag, im Rückblick erkennen wir, daß eine deutliche Wende mit der Synthese von Alumophosphaten mit offenen Gerüsten durch Flanigen und ihre Kollegen im Jahre 1982 eingeleitet wurde.^[23] Auch wenn die Bedeutung dieser Entdeckung, außer im Falle der AlPO₄s und GaPO₄s, nicht sofort klar war, so führte sie doch nach und nach zu der Erkenntnis, daß alumosilicatische Zeolithe nur die Spitze des Eisbergs im Meer der nanoporösen kristallinen Materialien darstellen. Die anwachsende chemische und strukturelle Vielfalt von Materialien mit offenen Gerüsten wurde in den vorangehenden Abschnitten anhand vieler Beispiele illustriert. Im Falle von Materialien auf Phosphatbasis z.B. ist die Liste bekannter Materialien bereits sehr eindrucksvoll: Von immerhin schon mindestens

14 Elementen weiß man heute, daß sie offene Gerüststrukturen bilden. Dies wird durch die Stärke der P-O-Bindung ermöglicht, die der von Si-O- und Al-O-Bindungen ähnlich ist, so daß die relativen Stabilitäten innerhalb dieser Klasse von M-P-O-Materialien wahrscheinlich durch die M-O-Bindungsstärken bestimmt werden. Wenn Größe und Koordinationszahl von M zunehmen, nimmt die M-O-Bindungsenergie ab. So ist es nicht überraschend, daß die AlPO_4s , besonders die, die tetraedrisch koordiniertes Al enthalten, im Vergleich zu GaPO_4s und InPO_4s recht stabil sind. Es verbleiben jedoch noch einige interessante Materialien, die erst noch synthetisiert werden müssen. $\text{Cr}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{s}$ z.B. würden mit Blick auf die große Ligandenfeldstabilisierungsenergie des oktaedrisch koordinierten Cr^{III} sicherlich exzellente kinetische und thermodynamische Stabilität aufweisen, und ähnliche Vorhersagen lassen sich für schwerere Übergangsmetalle machen, z.B. Pt^{II} , Rh^{III} usw. Dasselbe Argument gilt natürlich auch für andere Verbindungen solcher stabilen Übergangsmetallionen, z.B. für ihre binären Oxide; man erkennt dies schon an den offenen Gerüsten, die auf MnO_2 beruhen (Abschnitt 7).

Die kürzliche Entdeckung neuer, auf Übergangsmetallionen beruhender Materialien inspirierte uns dazu, die Möglichkeiten zu überdenken, offene Gerüste herzustellen, die einige der bemerkenswerten elektronischen Eigenschaften dichter Übergangsmetallverbindungen aufweisen. Welche aufregenden Anwendungen wären z.B. mit nanoporösen kristallinen Materialien möglich, die Ferromagnetismus, Halbleiter-Metall-Übergänge, einen riesigen Magnetwiderstand, Ferroelektrizität, kombinierte Ionen- und elektrische Leitfähigkeit oder sogar Supraleitfähigkeit zeigen? Einige dieser Entwicklungen werden sich sicherlich in der näheren Zukunft verwirklichen lassen. Auch werden wir, obwohl die überwältigende Mehrheit der bekannten oxidhaltigen offenen Gerüste transparente Isolatoren sind, demnächst Materialien mit kleiner Bandlücke und vielleicht, bei den Chalkogeniden (Abschnitt 6.1), sogar Metalle finden. Auch die Tatsache, daß es möglich ist, offene Gerüste herzustellen, die Seltenerdmetallionen enthalten (Abschnitt 8.1), macht uns Mut. In diesem Zusammenhang könnten wir über die mögliche Existenz nanoporöser optischer und magnetischer Materialien spekulieren, z.B. über Analoga von Nd-YAG-Lasern und YIG-Permanentmagnete mit offenem Gerüst (YAG: Yttrium-Aluminium-Granat; YIG: Yttrium-Eisen-Granat). Sogar nanoporöse Actinoidenverbindungen scheinen in greifbare Nähe gerückt, nachdem kürzlich ein Uranoxyfluorid mit offenem Gerüst entdeckt worden ist.^[250]

Der Weitläufigkeit dieses Gebietes wird nicht von der Natur begrenzt, sondern nur von der Kreativität des Synthesechemikers. Die Zahl hypothetischer dreidimensionaler Gerüsttopologien jedenfalls ist unendlich groß.^[251] Fortlaufend werden neue präparative Strategien eingeführt, wie die Nutzung unterschiedlicher Lösungsmittelsysteme,^[49, 50] die Synthese neuer organischer Templatmoleküle^[252] und die Konstruktion offener Gerüste aus molekularen Baueinheiten (Abschnitt 8). Auch der Einsatz von Rechnermethoden beim Design organischer Template für die Synthese neuartiger Gerüstarchitekturen ist von großem Interesse.^[253] Am anderen Ende des Synthespektrums werden nunmehr auch

automatisierte kombinatorische Methoden, die schon in anderen Bereichen erfolgreich eingesetzt wurden,^[254] auf die Synthese offener Gerüste angewendet, wobei bis zu 1000 Proben in einem Experiment hergestellt werden können.^[255]

Zusammenfassend betrachtet ist es klar, daß sich ein großes Feld neuer und aufregender Materialien schnell aus der alumosilicatischen Welt der Zeolithe heraus entwickelt. Im industriellen Bereich liegt die Betonung momentan noch auf der Nutzung von Alumosilicaten beim Ionenaustausch, in Trennverfahren und in der Katalyse, aber wir können uns auf eine Zukunft freuen, bei der die Materialien und ihre Anwendungen wesentlich vielfältiger sein werden.^[256] In diesem Zusammenhang ist auch die Tatsache zu sehen, daß wir diesen Aufsatz dem Andenken an unseren Freund Jean Rouxel gewidmet haben, denn die Annahme erscheint nicht unvernünftig, daß das reichhaltige Gebiet der Übergangsmetallchalkogenide, das er entdeckt und untersucht hat, bald eine Parallele im Bereich der Materialien mit offenem Gerüst finden wird.

A.K.C. dankt der Fondation de l'Ecole Normale Supérieure und der Région de l'Île de France für den Chaire Internationale de Recherche, Blaise Pascal.

Eingegangen am 6. November 1998 [A 310]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268–3292

Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, Wedemark-Mellendorf

- [1] H. de Sainte Claire Deville, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1862**, 54, 324.
- [2] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [3] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, 381, 295.
- [4] M. A. Camblor, M.-J. Diaz-Cabanas, J. Perez-Pariente, S. J. Teat, W. Clegg, I. J. Shannon, P. Lightfoot, P. A. Wright, R. E. Morris, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2122.
- [5] T. R. Gaffney, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 69.
- [6] T. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Eniricerche), US-A 4410501, **1983**.
- [7] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, 272, 437.
- [8] a) E. Galli, G. Vezzalini, S. Quartieri, A. Alberti, M. Franzini, *Zeolites* **1997**, 19, 318; b) G. Vezzalini, S. Quartieri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvik, *Zeolites* **1997**, 19, 323.
- [9] P. Varey, *Chem. Eng.* **1991**, 491, 13; Y. J. Li, J. N. Armor, *J. Catal.* **1994**, 145, 1.
- [10] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1175.
- [11] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites* **1990**, 10, 235.
- [12] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, 365, 239.
- [13] a) A. K. Cheetham, L. M. Bull, N. J. Henson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 2267; b) L. M. Bull, A. K. Cheetham, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 471; c) L. M. Bull, A. K. Cheetham, T. Anupold, A. Reinhold, A. Samoson, J. Sauer, B. Bussemer, Y. Lee, S. Gan, J. Shore, A. Pines, R. Dupree, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3510.
- [14] N. J. Henson, J. D. Gale, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1647.
- [15] C. M. Jin, J. D. Luttmer, D. M. Smith, T. A. Ramos, *MRS Bull.* **1997**, 22, 39.
- [16] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [17] A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3596.
- [18] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159.

- [19] D. Zhao, P. Yang, Q. Huo, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 111.
- [20] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- [21] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1805.
- [22] E. Philippot, A. Goiffon, A. Ibanez, M. Pintard, *J. Solid State Chem.* **1994**, 110, 356.
- [23] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- [24] S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 137.
- [25] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6092.
- [26] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1351.
- [27] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37, 13.
- [28] J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, J. V. Smith, *ACS Symp. Ser.* **1993**, 218, 109.
- [29] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, 331, 698.
- [30] R. M. Dessau, J. L. Schlenker, J. B. Higgins, *Zeolites* **1990**, 10, 522.
- [31] R. Kniép, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 525.
- [32] J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 866.
- [33] J. M. Bennett, J. M. Cohen, G. Artioli, J. J. Pluth, J. W. Richardson, Jr., J. V. Smith, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 188.
- [34] J. B. Parise, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4312.
- [35] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 606.
- [36] J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 144.
- [37] G. Yang, S. Feng, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1254.
- [38] S. Feng, R. Xu, G. Yang, H. Sun, *Chem. J. Chin. Univ.* **1988**, 4, 1.
- [39] T. Wang, G. Yang, S. Feng, C. Shang, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 948.
- [40] R. Xu, J. Chen, S. Feng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 60, 63.
- [41] R. C. L. Mooney-Slater, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 526.
- [42] J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1641.
- [43] P. B. Moore, *Am. Min.* **1972**, 57, 397.
- [44] S. T. Wilson, N. A. Woodward, E. M. Flanigen, H. G. Eggert (Union Carbide Corporation), EU-B 226219, **1987**.
- [45] G. Yang, L. Li, J. Chen, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 810.
- [46] L. Li, L. Wu, J. Chen, R. Xu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 246.
- [47] J. Chen, L. Li, G. Yang, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1217.
- [48] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge-Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 843.
- [49] R. E. Morris, S. J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 309.
- [50] Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 783.
- [51] M. A. Leech, A. R. Cowley, C. K. Prout, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 451, zit. Lit.
- [52] S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 46.
- [53] R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 204.
- [54] Q. Gao, S. Li, R. Xu, Y. Yue, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1207.
- [55] J. Yu, K. Sugiyama, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Hirga, M. Light, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1208.
- [56] Q. Kan, F. P. Glasser, R. Xu, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 983.
- [57] F. P. Glasser, R. A. Howie, Q. Kan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 848.
- [58] A. M. Chippindale, R. I. Walton, C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1261.
- [59] H. Kessler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 52, 17.
- [60] H. Kessler, *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.* **1991**, 233, 47.
- [61] M. Goepfer, J. L. Guth, *Zeolites* **1991**, 11, 477.
- [62] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J. L. Guth, *Zeolites* **1989**, 9, 440.
- [63] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 807.
- [64] J.-L. Paillaud, B. Marler, H. Kessler, *Chem. Commun.* **1997**, 1293.
- [65] A. Simmen, J. Patarin, C. Baerlocher, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf. Montreal* (Hrsg.: R. von Ballmoos), Butterworth-Heinemann, **1993**, S. 433.
- [66] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320.
- [67] C. Schott-Daric, J. Patarin, P. Y. Le Goff, H. Kessler, E. Benazzi, *Microporous Mater.* **1994**, 3, 123.
- [68] K. Kallus, J. Patarin, B. Marler, *Microporous Mater.* **1996**, 7, 89.
- [69] P. Reinert, J. Patarin, T. Loiseau, G. Férey, H. Kessler, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 43.
- [70] L. Yu, W. Pang, L. Li, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 241.
- [71] G. Férey, T. Loiseau, P. Lacorre, F. Taulelle, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 179.
- [72] T. Loiseau, G. Férey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1197.
- [73] G. Férey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 187; G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1998**, 1, 1.
- [74] F. C. Hawthorne, *Z. Kristallogr.* **1990**, 192, 1.
- [75] T. Loiseau, G. Férey, *Mater. Res. Soc. Proc.* **1996**, 431, 27.
- [76] S. J. Weigel, S. C. Weston, A. K. Cheetham, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1293.
- [77] S. J. Weigel, R. E. Morris, A. K. Cheetham, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1607.
- [78] J. Renaudin, T. Loiseau, F. Taulelle, G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIb* **1996**, 323, 545.
- [79] T. Loiseau, G. Férey, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31, 575.
- [80] E. N. Halvorsen, A. Karlsson, T. Haug, D. E. Akporiaye, K. P. Lillerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 365.
- [81] D. E. Akporiaye, H. Fjelljag, E. N. Halvorsen, T. Haug, A. Karlsson, K. P. Lillerud, *Chem. Commun.* **1996**, 1553.
- [82] D. E. Akporiaye, H. Fjelljag, E. N. Halvorsen, J. Hustveit, A. Karlsson, K. P. Lillerud, *Chem. Commun.* **1996**, 601.
- [83] K. Morgan, G. Gainsford, N. Milestone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 425.
- [84] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2059.
- [85] S. M. Stadler, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2168.
- [86] K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, N. Sandler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 368, 369.
- [87] S. Natarajan, J.-C. P. Gabriel, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **1996**, 1415.
- [88] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2335.
- [89] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1199.
- [90] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1033.
- [91] L.-J. Sawers, V. J. Carter, R. Armstrong, P. G. Bruce, P. A. Wright, B. E. Gore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3159.
- [92] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1665.
- [93] A. M. Chippindale, S. J. Brech, A. R. Cowley, W. M. Simpson, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2259.
- [94] A. M. Chippindale, S. J. Brech, *Chem. Commun.* **1996**, 2781.
- [95] H. Du, J. Chen, W. Pang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 397.
- [96] Y. Xu, L. L. Koh, L. An, R. Xu, S. Qiu, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 373.
- [97] L. L. Koh, Y. Xu, H. B. Du, W. Q. Pang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 373.
- [98] H. Du, J. Chen, W. Pang, J. Yu, I. D. Williams, *Chem. Commun.* **1997**, 781.
- [99] I. D. Williams, J. Yu, H. Du, J. Chen, W. Pang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 773.
- [100] E. C. Shafer, M. W. Shafer, R. Roy, *Z. Kristallogr.* **1956**, 107, 263.
- [101] S. Qiu, W. Tian, W. Pang, T. Sun, D. Jiang, *Zeolites* **1991**, 11, 371.
- [102] S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2630.
- [103] M. H. Zahedi-Niaki, P. N. Joshi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.* **1996**, 47.

- [104] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [105] G. W. Noble, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, Å. Kvik, H. Graafma, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 81.
- [106] P. A. Wright, C. Sayag, F. Rey, D. W. Lewis, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 3537.
- [107] A. M. Chippindale, R. I. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2453.
- [108] A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Chem. Commun.* **1996**, 673.
- [109] A. D. Bond, A. M. Chippindale, A. R. Cowley, A. V. Powell, *Zeolites* **1997**, 19, 326.
- [110] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, *Zeolites* **1997**, 18, 176.
- [111] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, 388, 735.
- [112] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080.
- [113] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, R. I. Walton, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 611.
- [114] N. Zabukovec, L. Goliè, P. Fajdiga, V. Kauèiè, *Zeolites* **1995**, 15, 104.
- [115] A. M. Chippindale, A. D. Bond, A. R. Cowley, A. V. Powell, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2830.
- [116] G. Harvey, W. M. Meier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49A, 411.
- [117] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature* **1991**, 349, 508.
- [118] T. E. Gier, W. T. A. Harrison, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1169.
- [119] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 378.
- [120] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 27.
- [121] J. B. Parise, D. R. Corbin, L. Abrams, P. Northrup, J. Rakovan, T. M. Nenoff, G. D. Stucky, *Zeolites* **1994**, 14, 25.
- [122] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. M. Nicol, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 249.
- [123] G. Harvey, *Z. Kristallogr.* **1988**, 182, 123.
- [124] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 145.
- [125] W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 691.
- [126] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 153.
- [127] W. T. A. Harrison, T. E. Martin, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 175.
- [128] W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, M. M. Eddy, T. E. Martin, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1127.
- [129] R. H. Jones, J. Chen, G. Sankar, J. M. Thomas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2229.
- [130] T. Song, J. Xu, Y. Zhao, Y. Yue, Y. Xu, R. Xu, N. Hu, G. Wei, H. Jia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1171.
- [131] K. Ahmadi, A. Hardy, J. Patarin, L. Huve, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 209.
- [132] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, 125, 243.
- [133] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 2771.
- [134] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1837.
- [135] W. T. A. Harrison, L. Hannonooman, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 640.
- [136] B. Marler, J. Patarin, L. Sierra, *Microporous Mater.* **1995**, 5, 151.
- [137] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 724.
- [138] T. E. Gier, X. Bu, S.-L. Wang, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3039.
- [139] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, 337, 146.
- [140] a) M. J. Annen, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 1, 57; b) C. Röhrig, H. Gies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 107, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 63.
- [141] P. Smith-Verdier, S. Garcia-Blanco, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 175.
- [142] A. Wittmann, *Fortschr. Miner.* **1966**, 43, 230.
- [143] a) M. A. Roberts, A. N. Fitch, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 1209; b) M. A. Roberts, A. N. Fitch, A. V. Chadwick, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1353.
- [144] G. I. Sturua, E. L. Belokoneva, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1978**, 242, 1078.
- [145] R. Bialek, V. Gramlich, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 67.
- [146] S. Feng, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 462.
- [147] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 129.
- [148] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11204.
- [149] S. Natarajan, M. P. Attfield, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 978.
- [150] S. Natarajan, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **1997**, 1089.
- [151] S. Natarajan, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 207.
- [152] S. Natarajan, S. Ayyappan, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1627.
- [153] S. Ayyappan, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 207.
- [154] S. Ayyappan, X. Bu, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1998**, 2181.
- [155] S. Natarajan, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1998**, 140, 435.
- [156] S. Ayyappan, X. Bu, A. K. Cheetham, C. N. R., Rao, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3308.
- [157] P. Kierkegaard, M. Westerlund, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 18, 2217.
- [158] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.* **1993**, 13, 77.
- [159] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31.
- [160] K. H. Lii, D. P. Gosborn, D. J. Johnston, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 131.
- [161] M. Buerger, W. A. Dollase, I. Garaycochea-Wittke, *Z. Kristallogr.* **1967**, 125, 92.
- [162] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, 246, 1289.
- [163] D. Riou, M. Cavellec, G. Férey, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1379.
- [164] L. A. Mundi, L. Yacullo, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1991**, 95, 283.
- [165] H. Seeboth, B. Kubias, H. Wolf, B. Luche, *Chem. Tech.* **1976**, 28, 730.
- [166] E. Bordes, P. Courtine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 294.
- [167] G. Bonavia, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1996**, 126, 292.
- [168] V. Soghomanian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietta, J. O'Connor, *Science* **1993**, 259, 1596.
- [169] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 416.
- [170] M. I. Kahn, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43.
- [171] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192.
- [172] V. Soghomanian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 610.
- [173] M. Roca, M. D. Marcos, P. Amoros, A. Beltran-Porter, A. J. Edwards, D. Beltran-Porter, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5613.
- [174] D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 422.
- [175] C. Gleitzer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 77, zit. Lit.
- [176] H. W. Lii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 819, zit. Lit.
- [177] P. B. Moore, J. Shen, *Nature* **1983**, 306, 356.
- [178] D. R. Corbin, J. F. Whitney, W. C. Fultz, G. D. Stucky, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2280.
- [179] M. Cavellec, D. Riou, C. Ninclaus, J. M. Grenèche, G. Férey, *Zeolites* **1996**, 17, 260.
- [180] K.-H. Lii, Y.-F. Huang, V. Zima, C.-Y. Huang, H.-M. Lin, Y.-C. Jiang, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2599, zit. Lit.
- [181] M. Cavellec, J. M. Grenèche, D. Riou, G. Férey, *Microporous Mater.* **1997**, 8, 103.
- [182] N. Rajic, N. Logar, V. Kaucic, *Zeolites* **1995**, 15, 672, zit. Lit.
- [183] S. S. Lin, H. S. Weng, *Appl. Catal. A* **1993**, 105, 289.
- [184] J. Dakka, R. A. Sheldon, NL-B 9,200,968, **1992**.
- [185] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 639.
- [186] J. R. D. DeBord, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1996**, 125, 270.
- [187] P. Feng, X. Bu, S. H. Tolbert, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2497, zit. Lit.
- [188] N. Rajic, A. Ristic, V. Kaucic, *Zeolites* **1996**, 17, 304.
- [189] T. Rziha, H. Gies, J. Rius, *Eur. J. Mineral.* **1996**, 8, 675.
- [190] N. Guillo, Q. Gao, M. Nagues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham, *C.R. Acad. Sci. Ser. IIC* **1999**, 2, 387.

- [191] a) A. Clearfield, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 89; b) A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 268.
- [192] E. Kemnitz, M. Wloka, S. I. Trojanov, A. Stiewe, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2677.
- [193] M. Wloka, S. I. Trojanov, E. Kemnitz, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 293.
- [194] C. Serre, G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC* **1999**, 2, 85.
- [195] a) A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, D. M. Poojary, J. Rodriguez, J. R. Garcia, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1805; b) M. A. Salvado, P. Pertier, S. Garcia-Granda, J. R. Garcia, M. T. Fernandez-Diaz, E. Dooryhee, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 1237.
- [196] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal. A* **1989**, 49, 375.
- [197] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1553.
- [198] C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 19.
- [199] D. M. Nellis, Y. Ko, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 541.
- [200] C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 283.
- [201] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807.
- [202] K. Tan, A. Darovsky, J. B. Parise, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7039.
- [203] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 448.
- [204] C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R. L. Bedard, R. Broach, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2147.
- [205] C. L. Cahill, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 807.
- [206] J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 527.
- [207] T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, R. Broach, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 721.
- [208] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 245.
- [209] Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 506. Zu beachten: Das in dieser Arbeit beschriebene Material wird als R-SnS-4 bezeichnet, entspricht aber exakt R-SnS-3, über das in Bedards Patent berichtet wird: R. L. Bedard, L. D. Vail, S. T. Wilson, E. M. Flanigen (UOP), US-A 4,933,068, **1990**.
- [210] J. B. Parise, Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 219.
- [211] T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 733.
- [212] Y. Ko, C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 69.
- [213] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 718.
- [214] J. B. Parise, *Science* **1991**, 251, 293.
- [215] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385.
- [216] X. Wang, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 303.
- [217] a) J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1146; b) K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1439; c) Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 493.
- [218] a) T. Jiang, G. A. Ozin, A. Verma, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1649; b) T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1641.
- [219] H. Li, A. Laine, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145.
- [220] J. D. Martin, K. B. Greenwood, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2072.
- [221] a) W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 213; b) N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1822.
- [222] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1992.
- [223] Y.-F. Shen, R. N. DeGuzman, R. P. Zenger, S. L. Suib, C. L. O'Young, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 83, 19, zit. Lit.
- [224] S. L. Suib, L. E. Iton, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 429.
- [225] Y.-G. Yin, W.-Q. Xu, R. DeGuzman, S. L. Suib, C. L. O'Young, *Inorg. Chem.* **1994**, 4384.
- [226] J. Luo, S. L. Suib, *Chem. Commun.* **1997**, 1031.
- [227] P. J. Hagerman, D. Hagerman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2798–2848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638–2684.
- [228] G. Alberti, U. Constantino, S. Allulli, N. Tomassini, *Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1113.
- [229] a) J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 381; b) G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 91; c) G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.* **1990**, 89, 220; d) G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 661.
- [230] R. LaDuca, D. Rose, J. R. D. DeBord, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 408, zit. Lit.
- [231] S. Drumel, P. Janvier, P. Barboux, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 148, zit. Lit.
- [232] D. Riou, O. Roubeau, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 23, 23.
- [233] F. Serpaggi, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2749.
- [234] D. L. Lohse, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1619.
- [235] J. LeBideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4885.
- [236] S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, B. Bujoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1051.
- [237] a) F. Serpaggi, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2737; b) C. Livage, C. Egger, C. Nogues, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2743; c) F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 580.
- [238] S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [239] S. Romero, A. Mosset, J. C. Trombe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 209.
- [240] S. Ayyappan, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3746.
- [241] A. Distler, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **1998**, 959.
- [242] P. Graveriau, M. Garnier, A. Hardy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 2843.
- [243] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727.
- [244] a) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, 371, 591; b) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11600.
- [245] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792.
- [246] O. M. Yaghi, D. A. Richardson, G. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 371, 15.
- [247] a) O. M. Yaghi, H. Li, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 207; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401; c) O. M. Yaghi, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703.
- [248] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127.
- [249] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119.
- [250] P. S. Halasyamani, S. M. Walker, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7415.
- [251] J. Klinowski, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 79.
- [252] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7558.
- [253] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604.
- [254] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 104.
- [255] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 609.
- [256] G. Férey, A. K. Cheetham, *Science* **1999**, 283, 1125.