

Supertetraedrische Sulfide

Supertetraeder in Sulfiden: Materie wider mathematische Reihen?

Gérard Férey*

Stichwörter:

Elektrolumineszenz · Mikroporöse Materialien · Nanomaterialien · Sulfide · Supertetraeder

Im Anfang war das Spiel: Perforieren dichter Materie

Cronstedt^[1] konnte sich wohl kaum vorstellen, welche Folgen seine Entdeckung des natürlichen Zeoliths Stilbit haben würde, des ersten von Chemikern gefundenen porösen Materials. Auf einer ersten Stufe zumindest resultieren Entdeckungen und Entwicklungen meist aus der Neugier und dem Wunsch nach stetiger Verbesserung – allein um der Herausforderung willen. Die Nachahmung natürlicher Stoffe begann Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Synthese von Levyn, des ersten synthetischen Homologen des natürlichen Zeoliths,^[2] das sich aus einer Mischung dichter Phasen (Al_2O_3 und SiO_2) in alkalischem Medium bildet. Dabei wirken Alkali-Ionen und Wasser bei der Bildung der neuen Phase wie ein „Meißel“ (Templat) auf die ursprünglich dichten Strukturen, wobei die Porosität der Struktur auf die nachfolgende Eliminierung von Wasser (durch Erhitzen) zurückgeht. Das Konzept wurde in der Folge durch Ersetzen der Alkali-Ionen durch organische Moleküle (hauptsächlich quartäre Ammoniumionen und Amingruppen) weiterentwickelt.^[3] Der modulare Charakter der Länge der Kohlenstoffkette führt zu einer explosionsartigen Entwicklung neuer poröser Festkörper mit immer größeren Porenweiten, während

das anorganische Gerüst zumeist weiterhin aus AlO_4^- - und SiO_4^- -Tetraedern bestand. Später, nach Entdeckung der porösen Aluminiumphosphate, kamen noch PO_4^- -Tetraeder hinzu.^[4]

Neben der Synthese einer Vielzahl von Varianten wurden auch einige größere Durchbrüche erzielt, hauptsächlich mithilfe von Oxiden^[5] und, in geringerem Ausmaß, mit Oxyfluoriden.^[6] Vor allem zu nennen sind der Einbau sechsfach statt vierfach koordinierter Kationen in das Gerüst,^[7] die Entdeckung magnetischer poröser Feststoffe,^[8] bei denen Aluminium vollständig durch Übergangsmetallatome ersetzt ist, und die ersten Untersuchungen zum Bildungsmechanismus dieser Festkörper.^[6c, 9] Ziel solcher Entwicklungen war meist die Erhöhung der Porengröße^[10] und Verbesserung von Anwendungsmöglichkeiten (z.B. Katalyse, Gas-Trennung, Nanoreaktoren), wobei in erster Linie mit den Templateigenschaften „gespielt“ wurde. Einer der jüngsten Durchbrüche, die Entdeckung von porösen Sulfiden mit supertetraedrischem Gerüst, soll das Thema dieses Highlights sein.

Poröse Sulfide und mathematische Reihen

Die Materialklasse der Festkörper mit offener Gerüststruktur wird von Oxid- und Oxid-Fluorid-Matrizes klar dominiert. Bedard et al.^[11] schlugen 1989 die Erweiterung dieser Klasse um Metallsulfidverbindungen vor, die durch Anwendung der gleichen Syntheseprinzipien, nämlich der Perforierung dichter Materie mit organischen Templaten, zugänglich sein sollten. Zwei neuere

Übersichtsartikel beschreiben die auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte bis 1999.^[5, 12]

Aus Sicht der Kristallchemie bieten Sulfide viele Vorteile: 1) Der gegenüber Oxid- und Fluoridionen größere Ionenradius von S^{2-} begünstigt eine tetraedrische Koordination der Kationen und ermöglicht damit einen Zugang zu Sulfidhomologen der Zeolithe. 2) Aus der höheren Polarisierbarkeit von S^{2-} folgt eine größere Flexibilität der T-S-T-Winkel zwischen den Tetraedern ($109-161^\circ$) verglichen mit den Oxiden ($140-145^\circ$), was zu einer größeren Gerüstflexibilität und einer besseren Passform zur Aufnahme der Template führt. Dies hat überraschenderweise zur Folge, dass 3) die ursprüngliche Anordnung der Tetraeder im dichten Ausgangsmaterial „gespeichert“ bleibt.

Im Prinzip entstehen bei der Perforation einer dichten Phase (hier Sphalerit, Abbildung 1a-d) mithilfe eines Templaats Hohlräume, die je nach Größe und Ladung des Templaats von Gruppen von beispielsweise vier (T2), zehn (T3) oder zwanzig (T4) eckenverknüpften Tetraedern umgeben sind. Unabhängig von der Anordnung dieser Supercluster gehorchen die Supertetraeder einigen mathematischen Regeln. Nach O'Keefe et al.^[13] entspricht die Zahl der Tetraeder („T-Atome“) in einem T_p -Supertetraeder der p -ten Tetraederzahl ($t_p = p(p+1)(p+2)/6$). Die Zahl unterscheidbarer Ecken (S-Atome) in einem Supertetraeder ist t_{p+1} . In einem kontinuierlichen Gerüst ist jede der äußeren Ecken eines Supertetraeders Teil eines anderen Supertetraeders, sodass die Gesamtzusammensetzung T_xS_y mit $x = t_p$ und $y = t_{p+1} - 2$ beträgt. Folglich ist die Zusammensetzung eines T2-, T3-

[*] Prof. G. Férey
Institut Universitaire de France &
Institut Lavoisier
UMR CNRS 8637, UVSQ
45, Avenue des Etats-Unis
78035 Versailles Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 1-3925-4358
E-mail: ferey@chimie.uvsq.fr

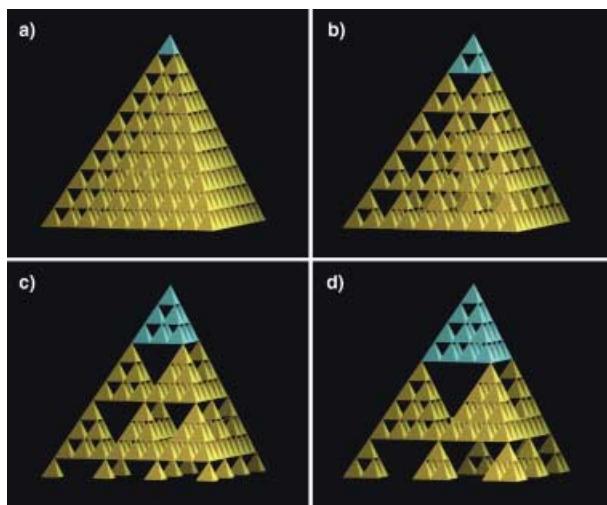


Abbildung 1. Bauprinzip von Supertetraedern ausgehend von der dichten Sphaleritphase: a) Tetraeder-Ausschnitt der Sphalerit-Struktur, entsprechend einer Kante aus zehn primitiven Tetraedern (blau); b) T2-Supertetraeder mit der gleichen Sphalerit-Topologie (das Supertetraeder (blau) enthält vier Metallzentren); c) T3-Supertetraeder nach dem gleichen Prinzip; d) T4-Supertetraeder.

oder T4-Supertetraeders T_4S_8 , $T_{10}S_{18}$ bzw. $T_{20}S_{33}$.

Die erste T2-Struktur wurde bereits 1987^[14a] beschrieben, doch setzte das eigentliche Interesse an Supertetraedern erst nach einer Arbeit von Yaghi et al. ein,^[14b] die zeigten, dass der adamantanartige Cluster $(NMe_4)_4Ge_4S_{10}$ mit Manganacetat in Wasser bei Raumtemperatur unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes $((NMe_4)_2\text{-MnGe}_4S_{10})$ reagiert; einige ähnliche Verbindungen wurden später beschrieben.^[14c-e] Im Anschluss ging es in erster Linie darum, größere Supertetraeder herzustellen. Dabei musste das Risiko in Kauf genommen werden, dass sich bei größer werdenden Hohlräumen zwei identische Subnetzwerke verzahnen, was tatsächlich auch oft beobachtet wurde. Mithilfe einer Inkrementstrategie gelang es den Arbeitsgruppen um Yaghi und O'Keeffe,^[15a,b] drei unverzahnte Indiumsulfide, ASU-31, -32 und -34, mit T3-Supertetraedern zu isolieren (ASU steht für Arizona State University); daneben wurden auch verzahnte Strukturen erhalten.^[15c] Die dritte Inkrementstufe, T4, erreichten kürzlich erneut O'Keeffe et al.^[13] sowie Feng et al.^[16] Der isolierte T4-Cluster $[M_4In_{16}S_{33}]^{10-}$ enthielt in diesem Fall ein zweiwertiges Metall M (M=Mn, Co, Zn, Cd) zusammen mit Indium. Damit sprach nichts dagegen, dass die Serie auf Grundlage des gleichen ma-

thematischen Musters hin zu $T_{35}S_{54}$, $T_{56}S_{82}$ usw. fortgesetzt werden könnte. Die Kantenlänge dieser Supertetraeder ist dabei gleich dem n -fachen des S-S-Abstandes im einfachen Tetraeder, und die Größe des Hohlraums erhöht sich entsprechend.

Die hier diskutierten vergrößerten Gerüste – kürzlich kamen auch Netzwerke mit M^{4+}/M^{3+} -Ionen hinzu^[17] – können auf neuen Strukturtypen (T4) beruhen,^[16] sind aber oft einfache höhere Homologe bekannter Basisstrukturen („Aristotypen“) wie Diamant (T3),^[15c] Sodalith (T2, T3),^[15a] Cristobalit (T2, T3, T4)^[13, 14a, 15b] und CrB_4 (T2, T3).^[15a] Es sind gute Beispiele für das Konzept einer „scale chemistry“^[18] („je größer die Bausteine, desto größer die Poren“). Zu erwähnen ist, dass die höhere Flexibilität der T-S-T-gegenüber den T-O-T-Winkeln zu kontrahierten Varianten der Supergerüst-Aristotypen führt.^[13, 15a]

Ein Bruch in der Reihe

Nach T5, dem nächsten Glied der Reihe, wurde lange gesucht. Zwei kürzlich erschienene Veröffentlichungen^[19, 20] beschreiben diesen Typ, doch die Ergebnisse markieren einen Bruch in der bisherigen Entwicklung. Die auffallende Eigenschaft, die beiden Strukturen gemeinsam ist, betrifft den T5-Cluster selbst. Während die niedrigeren Homologe dieser Clusterreihe vollständig sind, fehlt in beiden T5-Strukturen ein Kernatom (Abbildung 2a), entsprechend der Summenformel $\square_1T_{34}S_{54}$ (\square = Leerstelle). Mit T5 als dem einzigen Clustertyp in der Struktur bildete sich darüber hinaus ein zweidimensionaler Festkörper.^[20] Überraschenderweise bleibt im zweiten Beispiel^[19] der 3D-Charakter erhalten, da hier – erstmals beobachtet – zwei Arten von Superclustern, T3 und T5, vorliegen, die eckenverknüpft sind (Abbildung 2b). Dies zeigt deutlich, dass T5 eine Grenze der begonnenen Entwicklung darstellt, was grundlegende Fragen bezüglich der Bildung der einfachen Glieder und der Gründe für den Abbruch der Reihe aufwirft.

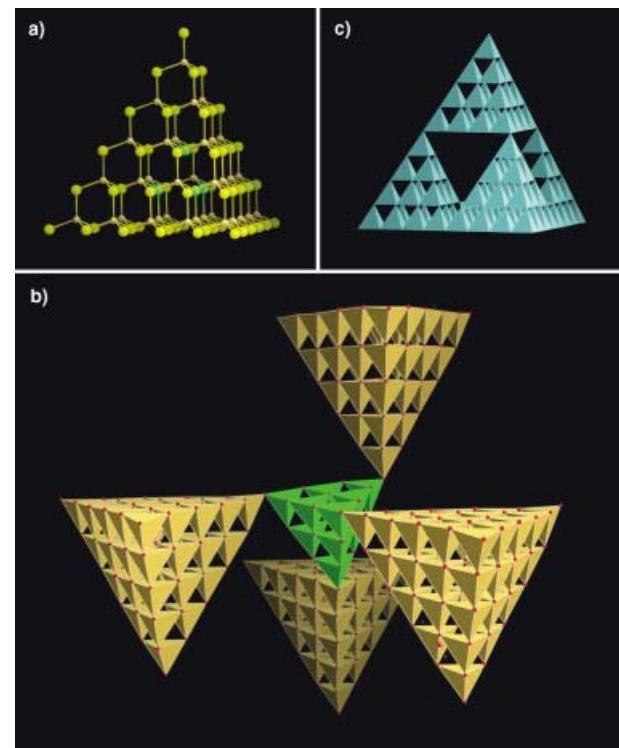


Abbildung 2. a) Kugel-Stab-Modell des T5-Clusters mit Defekten; die vier Schwefelatome um die Leerstelle sind grün. b) Geordnete T3- und T5-Supertetraeder in der in Lit. [19] beschriebenen Struktur. c) T4,2-Cluster.

Und nach dem Spiel: Fragen

Die allererste Frage betrifft natürlich den defizitären Charakter der T5-Topologie, da beide oben aufgeführten Beispiele die gleichen Charakteristika zeigen. Eine naheliegende Erklärung für dieses Verhalten gibt es offensichtlich nicht, einige Vorschläge können aber angeboten werden.

Zunächst einmal lassen sich einige chemische Argumente heranziehen. Betrachten wir den Trend hinsichtlich der Art der Kationen, die an der T_n -Reihe beteiligt sind: An T2 ist eine Mischung aus vier- und zweiwertigen Metallionen beteiligt (Ge^{4+} und Mn^{2+} , $(NMe_4)_2Mn-Ge_4S_{10}$),^[14b] T3 enthält ausschließlich dreiwertige Metallionen (In^{3+} , ASU-32: $In_{10}S_{18}(C_{11}H_{24}N_2)_3(H_2O)_7$),^[15] T4 zweiwertige (hauptsächlich Cd^{2+}) und In^{3+} ($CdInS-44$: $Cd_4In_{16}S_{33}(C_{10}H_{28}N_4)_{2.5}(H_2O)_{20}$),^[13] ebenso wie die reine T5-Struktur ($Cd_6In_{28}S_{54}\{ (CH_3)_4N\}_{12}-(HSCH_2COOH)_2$).^[20] Die formale Ladung der Cluster folgt der Reihe: $[T2]^{2-}$, $[T3]^{6-}$, $[T4]^{10-}$, $[T5]^{12-}$. Die abnehmende Wertigkeit der eingesetzten Metalle, die zu einem Grenzwert der negativen Ladung des Clusters führt (bei einer zu hohen negativen Ladung würde ein Festkörper instabil werden), ist letztlich im Einklang mit dem Auftreten von neutralem CdS mit Sphalerit-Struktur. Ohne den unbesetzten Hohlraum in T5 wäre die negative Ladung zu klein ($[T5]^{10-}$ oder $[T5]^{9-}$ für Besetzung durch Cd bzw. In). Die Kondensation wird wohl wiederum durch Anpassung der Baugruppen an die Ladungsdichte des Templaits ermöglicht (hier durch die Erzeugung eines Defekts). Das Kristallisieren des Festkörpers wird entweder mit dem Ausgleich der Elektronegativitäten der Gruppen erklärt^[6c,d] oder mit dem Prinzip der passenden Ladungsdichte von Wirt- und Gastmolekül.^[21] Allerdings bietet das zuletzt erwähnte Prinzip keine Erklärungshilfe für den Trend innerhalb der kompletten Reihe.

Einen interessanten Gang, der bereits von Feng et al.^[19] erwähnt wurde, nimmt die negative Ladung pro Metallzentrum innerhalb des Gesamtgerüsts des Clusters: sie nimmt stufenweise von T2 (−1) über T3 (−0.6) und T4 (−0.5) zu T5 (−0.35) ab. Dies könnte ein wichtiger Hinweis für künftige Synthesen sein.

Neben elektronischen spielen auch chemische Faktoren eine entscheidende Rolle für die beobachteten Trends und den Bruch in der Reihe. Ein Blick auf den neuen T3-T5-Feststoff^[19] soll diesen Punkt veranschaulichen: Die Synthesebedingungen für diese Clusterverbindung sind nahezu identisch mit denen von ASU-32, das ausschließlich T3-Cluster enthält (gleiche Konzentrationen, Konzentrationsverhältnisse und Templat). Nur die Temperatur und die Synthesezeit sind anders (135 °C und 5 Tage für ASU-32, 190 °C und 16 Tage für die T3-T5-Spezies). Dies scheint darauf hinzudeuten, dass zunehmende Reaktionszeiten und steigende Reaktionstemperaturen die Bildung größerer Cluster begünstigen. Dieses interessante Merkmal wirft die Frage nach dem Bildungsmechanismus dieser Supertetraeder auf. Eine sorgfältige Erklärung erfordert eine gründliche In-situ-Untersuchung der Abfolge, in der die Phasen gebildet werden, wie sie beispielsweise Parise et al.^[22] bei Festkörpern mit Ge_4S_{10} als Grundbaustein ausführten.

Ein weiterer Aspekt betrifft die Rolle der Template. Sollte es sich herausstellen, dass ihre Gestalt zusammen mit der Flexibilität der T-S-T-Winkel die Form und die Größe der Hohlräume direkt beeinflusst, dann wäre die Situation komplizierter als bei den Aluminium- und Galliumphosphaten.^[6c,d] Gibt es eine direkte Beziehung zwischen der Ladung der Template und der Größe der Cluster? Spielen sie eine strukturbestimmende Rolle, oder sind sie einfach nur „Raumausfüller“? Oder Beides? Die Tatsache, dass alle Festkörper ihre Template mit zunehmender Temperatur kontinuierlich abgeben, ohne dass je ein dem „leeren“ Festkörper entsprechendes Plateau beobachtet worden wäre, lässt diese Frage offen. Es ist bemerkenswert, dass bis zu der jüngsten Veröffentlichung von Feng et al.,^[24] in der über den porösen Festkörper UCR20 berichtet wurde, die Porosität dieser Verbindungen trotz der großen Abmessungen der Käfige keine Erwähnung fand.

Offene Fragen

Die Existenz eines defizitären T5-Clusters mit einer einzelnen vakanten

Metallstelle kann dazu verleiten, solche Verbindungen als erstes Glied einer neuen Reihe jenseits der Unterbrechung zu betrachten, bei der die Zahl der vakanten Metallstellen stetig zunimmt. Wie bereits von Feng et al. bemerkt,^[19] war es bis vor kurzem vorstellbar, dass dieses Spiel fortgesetzt werden könnte, und so eine ganze Familie von „kernlosen“ Nanoclustern zugänglich wäre, die größer sind als T5. Die Reihe ginge dann weiter mit einem T6-Cluster mit fehlendem T2-Kern ($\square_4M_{52}X_{84}$), einem T7-Cluster mit fehlendem T3-Kern ($\square_{10}M_{74}X_{120}$), einem T8-Cluster mit fehlendem T4-Kern ($\square_{20}M_{100}\square_1X_{164}$) usw. Das Ziel wäre die Erzeugung von Clustern mit Poren innerhalb der Cluster und Poren zwischen den Clustern. Dies ist zwar eine glänzende Idee, doch entstehen selbst bei vier, zehn oder zwanzig vakanten Metallplätzen keine „echten“ Hohlräume, sondern nur Platz zur Aufnahme eines Kations. Bei T8 erst tritt auch eine anionische Leerstelle auf, deren Poredurchmesser der Größe eines Schwefelatoms entspricht. Konzeptuell war dieser Ansatz freilich sehr interessant, auch wenn er nicht zu den Dimensionen der kürzlich von Müller et al.^[23] beschriebenen Hohlkugeln auf der Basis von Mo-Oxid führt.

Dies alles war solange gültig, bis kürzlich Yaghi und O’Keeffe et al. mit der Entdeckung eines super-supertetraedrischen Clusters aus 214 Atomen und 80 Tetraedern erneut einen Bruch in der Reihe beschrieben.^[24] Die Topologie dieses Clusters gleicht der des T2-Clusters (der vier einzelne Tetraeder enthält), wobei darüber hinaus jeder einzelne Tetraeder durch einen T4-Supertetraeder ersetzt ist. Dadurch entsteht ein oktaedrischer leerer Hohlräum im Zentrum des Clusters mit einem Volumen von 1855 Å³! Dies erforderte eine geänderte Formel zur Beschreibung der Supertetraeder durch Verwendung von zwei Parametern, nämlich p und q . Tp,q beschreibt somit einen Tq -Supertetraeder aus Tp -Supertetraedern. Das erste Glied dieser neuen Reihe (Abbildung 2c) ist T4,2.

Zusätzlich zu den zahlreichen von Ozin^[12] vorgeschlagenen Ideen zu biologischen Anwendungen liegen weitere Einsatzmöglichkeiten für poröse Feststoffe auf der Hand. Zuallererst sind es

brauchbare Ionenaustauscher (außer in zwei Fällen^[13,24]), die ein- und zweiwertige Kationen mit gutem Wirkungsgrad binden können. Die attraktivste Anwendung jedoch, die diese Festkörper in die Nähe von Nanomaterialien rückt, betrifft ihre Halbleitereigenschaften (Bandlücke 3 eV), die erstmals von Li et al.^[20] zur Sprache gebracht wurden. Tatsächlich sind diese Materialien den kolloidalen Nanopartikeln (klassischen Quantenpunkten) in vielfacher Hinsicht überlegen. Die regelmäßige Anordnung der Cluster („Dots“) und der Fehlstellen („Antidots“) im Kristall bringt zahlreiche Vorteile gegenüber der Zufallsverteilung der Kolloide mit sich, besonders was die Untersuchung kollektiver physikalischer Phänomene betrifft, die den Wechselwirkungen zwischen einzelnen „Dots“ zugeschrieben werden (Energie-transfer, Excitonenaufspaltung usw.), da der gleichmäßige Abstand zwischen den „Dots“ zu einer starken Kopplung führt. Nach ersten Messungen von Li et al. ist die Zustandsdichte im oberen Teil des Valenzbandes größer als bei normalen III-V-Halbleitern und wird durch die Orbitale der einsamen Elektronenpaare der Schwefelatome dominiert. Dies führt zu einer kleinen Banddispersion mit scharfen Übergängen an der Bandkante – eine nützliche Eigenschaft zum Einsatz in Lasern und Solarzellen. Ungeachtet der noch ungelösten Fragen steht dieser ungewöhnlichen Familie

von Festkörpern somit eine glänzende Zukunft bevor.

-
- [1] A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, 17, 120.
- [2] H. de Sainte Claire Deville, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1862**, 54, 324.
- [3] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- [4] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- [5] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268.
- [6] E. M. Flanigen, R. L. Patton, US Patent 4073865, **1978**; J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28, 121; G. Férey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 187; G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **1998**, 1, 1.
- [7] J. B. Parise, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4312.
- [8] M. Cavellec, D. Riou, J. M. Grenèche, G. Férey, *Zeolites* **1996**, 17, 250; M. Cavellec, D. Riou, J. M. Grenèche, G. Férey, *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, 163, 173.
- [9] S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 46; S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3480.
- [10] G. Férey, A. K. Cheetham, *Science* **1999**, 283, 1125.
- [11] R. L. Bedard, S. T. Wilson, D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 375.
- [12] R. W. J. Scott, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 113.
- [13] H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4867.
- [14] a) I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4057; b) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807; c) K. Tan, A. Darovsky, J. B. Parise, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7039; d) K. Tan, K. Younghhee, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 448; e) C. L. Cahill, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 4807.
- [15] a) H. Li, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145; b) H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6096; c) C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 19.
- [16] C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11506.
- [17] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, 298, 2366.
- [18] G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 37.
- [19] C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10268.
- [20] W. Su, X. Juang, J. Li, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12944.
- [21] a) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080; b) P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, 388, 735.
- [22] C. L. Cahill, Y. Ko, J. C. Hanson, K. Tan, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1453.
- [23] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böggie, M. Schmidtmann, S. Roy, A. Berkle, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3604.
- [24] H. Li, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1819.