

Festkörperstrukturen

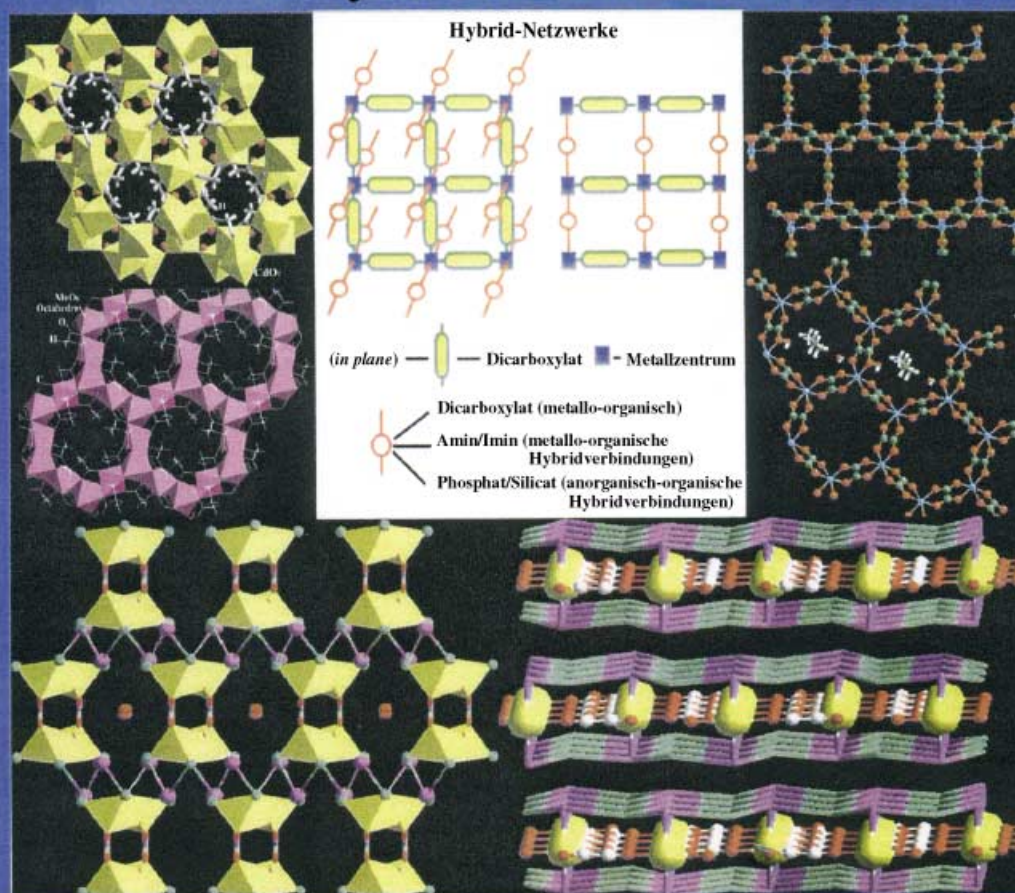
# Offene Metallcarboxylat-Architekturen

C. N. R. Rao,\* Srinivasan Natarajan und R. Vaidhyanathan

**Stichwörter:**

Carboxylatliganden ·  
Festkörperstrukturen ·  
Offene Strukturen ·  
Organisch-anorganische  
Hybridverbindungen ·  
Poröse Materialien

## Metallcarboxylate mit offenen Strukturen



**Alumosilicate und Metallphosphate** sind die wichtigsten Beispiele für anorganische Materialien mit offenen Gerüsten. In den letzten Jahren stieß zu dieser Gruppe die Familie der Metallcarboxylate, zu der nicht nur Mono- und Dicarboxylate von Übergangs-, Seltenerd- und Hauptgruppenmetallen, sondern auch eine Vielzahl von Hybridstrukturen zählen. Einige Carboxylate weisen neuartige magnetische Eigenschaften und Adsorptionseigenschaften auf. Mithilfe von Dicarboxylaten und verwandten Verbindungen kann man effektiv neue poröse Hybridstrukturen erhalten. In einigen dieser Strukturen verbrücken die Dicarboxylateinheiten zwei anorganische Einheiten. Bemerkenswert sind auch die neuen Hybridnanokomposite, in denen Gitter aus Cadmiumoxalat als Wirte für aufgeweitete Alkalimetall-halogenidstrukturen dienen. In diesem Aufsatz beschreiben wir die Synthesen, Strukturen und Eigenschaften von Metallcarboxylaten mit verschiedenartigen offenen Gerüsten.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1491
2. Monocarboxylate	1491
3. Oxalate	1493
4. Längerkettige Dicarboxylate	1502
5. Hybridverbindungen	1506
6. Cadmiumoxalate mit aufgeweiteten Alkalimetall-halogenid-Gaststrukturen	1514
7. Zusammenfassung und Ausblick	1515

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren sind anorganische Materialien mit offenem Gerüst intensiv erforscht worden.<sup>[1–6]</sup> Dabei suchte man nach porösen Materialien mit Kanälen und ähnlichen Strukturmerkmalen als Festkörper mit katalytischen Eigenschaften und besonderen Sorptionseigenschaften. Die Strukturen dieser faszinierenden Architekturen mit unterschiedlicher Dimensionalität sind gleichermaßen interessant.

Alumosilicate und Metallphosphate sind die prominentesten Prototypen von Materialien mit offenen Gerüsten.<sup>[1,2]</sup> Einige Phosphate mit offenen Gerüsten, die eine Dimensionalität zwischen null und drei haben, wurden bereits synthetisiert und charakterisiert.<sup>[2a,b]</sup> Die Möglichkeiten von Metallphosphaten sind dadurch eingeschränkt, dass diese Strukturen starre Polyeder, z. B. Tetraeder und Oktaeder, als primäre Bausteine enthalten.<sup>[2a,d,5c]</sup> Daher ist das Design von Hybridmaterialien mit anorganischen und organischen Brückeneinheiten in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Verschiedene metallo-organische Gerüste mit Zeolith-artiger Struktur sind bereits beschrieben worden.<sup>[6,7–9]</sup> Das wichtigste Ziel ist derzeit das Design neuartiger Strukturen aus organischen und anorganischen Bausteinen mithilfe von erfolgversprechenden speziellen Synthesemethoden und Konzepten der supramolekularen Chemie. Das Design von Hybridstrukturen beruht auf der Koordination der funktionellen Gruppen der organischen Liganden an die Metallzentren; die Flexibilität der organischen Brückeneinheiten macht diesen Zugang zu offenen Architekturen zusätzlich attraktiv.<sup>[5a,b,6–13]</sup>

Metallcarboxylate sind besonders interessant: Sie bilden einerseits offene Gerüststrukturen, andererseits kann die Carboxylatfunktion auch anorganische Gruppen verbrücken. Die Vielfalt möglicher Strukturen kann noch vergrößert werden, indem man Carboxylatliganden mit Phosphat- oder Arsenat-Bausteinen in Hybridstrukturen kombiniert. Neuartige Carboxylat-Architekturen ergeben sich, wenn man die Reaktanten oder die Synthesbedingungen variiert oder bei Reaktionen unter Hydro-/Solvothermalbedingungen Addi-

tive wie organische Amine zugibt. Unter Hydrothermalbedingungen kristallisieren auch einfache Metallcarboxylate wie Formiate und Acetate in ungewöhnlichen Strukturen.<sup>[6,14]</sup>

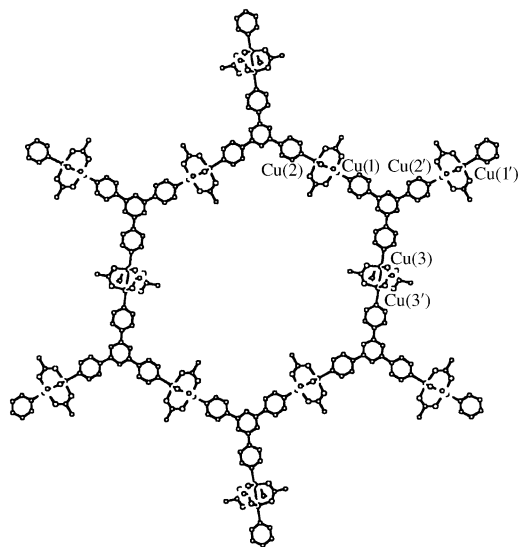
In diesem Aufsatz geben wir einen Überblick über die Strukturen und Eigenschaften von verschiedenen Metallcarboxylat-Familien. In sechs Abschnitten behandeln wir Monocarboxylate, Oxalate, aliphatische Dicarboxylate, multifunktionale Dicarboxylate, Hybridverbindungen und Cadmiumoxalate mit eingelagerten Alkalimetallhalogenid-Strukturen. Strategien zum Design von Carboxylat-Netzen sind in einigen Schemata dargestellt, und das umfassende Literaturverzeichnis gibt einen Überblick über den aktuellen Wissensstand. Unser Aufsatz orientiert sich an einem Übersichtartikel von Cheetham et al. über offene Metallphosphat-Gerüste,<sup>[2a]</sup> der 1999 in dieser Zeitschrift erschienen ist.

## 2. Monocarboxylate

Zwar gibt es nur wenige systematische Untersuchungen zu offenen Monocarboxylat-Gerüststrukturen, doch bilden einige Metallmonocarboxylate zusammen mit anderen Liganden ausgedehnte Gitter unterschiedlicher Dimensionalität.<sup>[14]</sup> So liegen in Kupferformiat-tetrahydrat zweidimensionale Kupferformiat-Schichten vor,<sup>[15]</sup> die durch Wassermoleküle getrennt sind. Bismutformiat hingegen bildet eine eindimensionale Kettenstruktur.<sup>[16]</sup> Monocarboxylate von Alkalimetallen liegen in mehreren polymorphen Modifikationen vor.<sup>[17]</sup>

[\*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, Prof. Dr. S. Natarajan, R. Vaidhyanathan  
Chemistry and Physics of Materials Unit  
Jawaharlal Nehru Centre for  
Advanced Scientific Research  
Jakkur P. O., Bangalore 560 064 (Indien)  
Fax: (+91) 80-846-2760  
E-mail: cnrrao@jncasr.ac.in

Metallacetate neigen zur Bildung von Dimeren.<sup>[14a,c,d,18]</sup> Das klassische Beispiel hierfür ist Kupfer(II)-acetat, dessen Struktur aus unendlichen Ketten von Dimeren besteht.<sup>[19]</sup> Eine interessante poröse Schichtverbindung auf der Basis von Kupfer(II)-acetat ist  $[\{Cu_2(O_2CMe)_4\}(tpt)_2] \cdot 2MeOH$  ( $tpt = 2,4,6$ -Tris(4-pyridyl-1,3,5-triazin). Hier sind die Kupferacetat-Dimere über einen *N*-Donorliganden verknüpft (Abbildung 1).<sup>[20]</sup> Der organische *tpt*-Baustein verbindet die

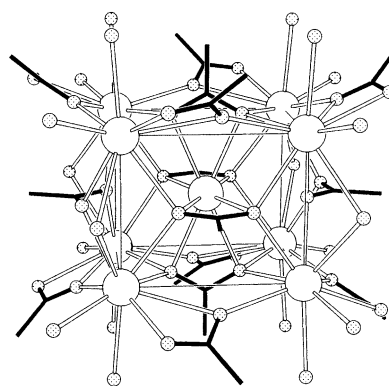


**Abbildung 1.** Ein hexagonales Fenster ( $\varnothing \approx 34\text{--}37 \text{ \AA}$ ) der (6,3)-Schichten in  $[\{Cu_2(O_2CMe)_4\}_3(tpt)_2] \cdot 2MeOH$  ( $tpt = 2,4,6$ -Tri(4-pyridyl-1,3,5-triazin)).<sup>[20]</sup>

Dimere und verhindert durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Schichten, die außerdem zur Stabilisierung der Struktur beitragen, eine Verzahnung. Cotton und Kim<sup>[21]</sup> setzten Cyanidliganden ein, um Metallacetat-Dimere so miteinander zu verbinden, dass molekulare Kästen und Schichtstrukturen entstehen; damit öffneten sie einen neuen Zugang zu neutralen Gerüsten.  $[Rh_2(O_2CCF_3)_4](TCNE) \cdot 2C_6H_6$  ( $TCNE =$  Tetracyanoethylen) besteht aus Schichten von quasi-rechteckigen 30-gliedrigen Ringen, die nicht verzahnt sind. Die Schichten sind durch beträchtliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den  $\{Rh_2(O_2CCF_3)_4\}$ - und den  $TCNE$ -Gruppen stabilisiert.<sup>[21]</sup> Die  $TCNE$ -Einheiten sind

wiederum über  $\{Rh_2(O_2CCF_3)_4\}$ -Gruppen miteinander verbunden, wodurch sich die Verbrückungsrolle der Rhodiumcarboxylat-Komplexe zeigt. Jacobson et al.<sup>[22]</sup> stellten  $K_3[Co(CN)_6] \cdot 2[Rh(O_2CMe)_4]$  her, in dem die  $\{Rh_2(O_2CMe)_4\}$ -Dimere durch oktaedrische  $\{Co(CN)_6\}$ -Einheiten miteinander verbunden sind und so eine zweidimensionale Struktur mit großen Fenstern bilden.

Mithilfe von Acetatliganden bilden sich vielkernige anorganische Cluster mit neuartigen Strukturen und interessanten Eigenschaften. Sie stellen eine Brücke dar zwischen der Molekülchemie und der Festkörperchemie und helfen beim Verständnis von größenabhängigen physikalischen Eigenschaften.<sup>[23]</sup> Die Herstellung neuer nanoskopischer Verbindungen mit diesen Clustern gelingt mit Hydroxo-, Oxo- und der Carboxylatliganden. Dabei lagern sich die hydrophilen Gruppen in den Kern und die hydrophoben Gruppen in die Peripherie ein.<sup>[24]</sup> Vielkernige Cluster bilden auch ausge dehnte Koordinationspolymere.<sup>[25]</sup> Abbildung 2 zeigt das



**Abbildung 2.** Eine  $[Ba_9]$ -Einheit mit *I*-Zentrum in der Struktur von  $[Ba_9(O_2CMe)_{14}](ClO_4)_4$ . Leere Kugeln: Ba, gepunktete Kugeln: O, verzweigte schwarze Striche:  $CH_3$ -C-Einheiten der Acetationen.<sup>[26]</sup>

dreidimensionale Gerüst der  $Ba_9$ -Cluster in  $[Ba_9(O_2CMe)_{14}](ClO_4)_4$ , das von Dong et al. beschrieben wurde.<sup>[26]</sup> Die Struktur besteht aus tetragonalen  $[Ba_9(O_2CMe)_{14}]^{4+}$ -Prismen mit *I*-Zentrum, die durch Acetat- und Perchlorat-Brücken verbunden sind. Das Gerüst weist die folgenden Verbrückungsarten auf (Schema 1):  $\mu_5\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$  (a),  $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$  (b) und  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$  (c). Der  $\mu_5$ -Modus (a) stellt die höchste mögliche

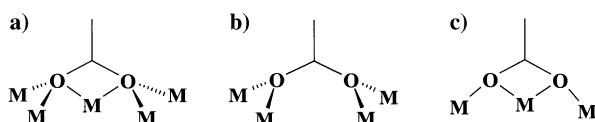


C. N. R. Rao promovierte an der Purdue University und wurde DSc an der University of Mysore. Von 1959 bis 1994 war er Fakultätsmitglied am Indian Institute of Technology in Kanpur und am Indian Institute of Science in Bangalore, wo er seit 1989 Linus Pauling Research Professor am Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research ist. Er ist RSC Fellow, Foreign Associate der US National Academy of Sciences und der Académie des Sciences sowie Mitglied der russischen und japanischen Akademie und der Pontifical Academy of Sciences.

Zu seinen Forschungsinteressen zählen Festkörperchemie, neue Materialien und Nanomaterialien.



S. Natarajan promovierte am Indian Institute of Technology in Chennai. Er war als Postdoc an der Royal Institution of Great Britain und der University of California in Santa Barbara. Seit 1997 arbeitet er am Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research, wo er derzeit Associate Professor ist. Seine Forschungsinteressen umfassen Festkörperchemie und die Chemie neuer Materialien. Dabei stehen Festkörper mit offenem Gerüst im Mittelpunkt.



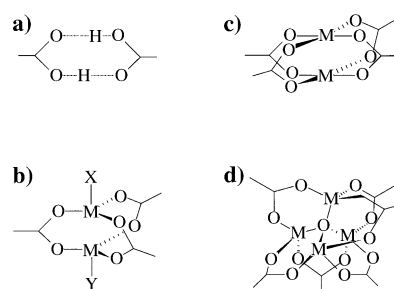
**Schema 1.** Carboxylatliganden können nicht nur ein- oder zweizählig koordiniert sein, sondern auch an drei (c), vier (b) oder fünf (a) Metallzentren binden.

Koordinationszahl für Carboxylatliganden an Metallzentren dar.<sup>[27]</sup>

Meyer et al. synthetisierten und charakterisierten gemischte Seltenerdmetall-trichloracetate mit polymeren Strukturen.<sup>[28]</sup> In den Strukturen liegen dimere Einheiten vor, in denen zwei kristallographisch verschiedene Nd-Zentren über vier zweizählige Carboxylatgruppen verbrückt sind. Die Dimere sind wiederum über quadratisch-planare Kupfer-Sauerstoff-Einheiten miteinander zu einer Kette verbunden. Austauschwechselwirkungen zwischen den f-Block- und d-Block-Zentren in diesen Festkörpern führen zu interessanten optischen und magnetischen Eigenschaften. Die Strukturen der meisten Metallmonocarboxylate werden durch ausgedehnte Wasserstoffbrückennetze stabilisiert.<sup>[14c, 16, 20, 21, 28, 29]</sup>

Mikroporöse Metall-hydroxoacetate mit Ionenaustauschereigenschaften wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[30]</sup> Die dreidimensionale Struktur des Cobalthydroxoacetats  $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{MeCO}_2)_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besteht aus kantenverknüpften Cobalt-Sauerstoff-Oktaedern.<sup>[31]</sup> Die Acetatliganden, die in situ durch eine oxidative hydrolytische Spaltung von Acetylacetonatliganden entstehen, zeigen  $\eta^1:\eta^2$ - und die ungewöhnliche  $\eta^2:\eta^2$ -Koordination (Schema 1). Kürzlich wurde das Kupfer-acetatmethoxid  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{MeO})]$  mit zweidimensionaler Struktur beschrieben, in dem die Sauerstoffatome der Acetationen dreifach koordiniert sind und die Methoxidionen verbrückende Positionen einnehmen.<sup>[32]</sup> In  $(\text{pipzH}_2) \cdot (\text{H}_3\text{O})[\text{Al}_{15}(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hpda})_4] \cdot \text{pipz} \cdot 41\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pipz}$  = Piperazin;  $\text{H}_5\text{hpda}$  = 2-Hydroxypropan-1,3-diamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure)<sup>[33]</sup> findet man  $\text{Al}_{15}$ -Aggregate aus Aluminiumoxohydroxo-Kernen (Brucit-Struktur), die durch  $\text{hpda}$ -Liganden verbunden sind.

Verschiedene Carboxylat-Struktur motive erwiesen sich als vorteilhaft für das Design neuer Festkörper mit offenen



**Schema 2.** Das zweifach linear verknüpfte  $\text{R}_2(8)$ -Dimer von Carbonsäuren (a) und sekundäre Baugruppen (SBUs) aus quadratisch-planar (b), trigonal (c) oder oktaedrisch (d) koordinierten  $\text{M}^{\text{II}}$ -Zentren und Carboxylationen. Mit diesen Knoten können Koordinationsnetzwerke und Aggregate aufgebaut werden. Durch den Austausch der  $\text{H}^+$ -Ionen gegen die höher geladenen  $\text{M}^{2+}$ -Ionen ergibt sich für die Metallcarboxylat-SBUs eine größere Vielfalt möglicher Verknüpfungen.<sup>[34a, b]</sup>

Strukturen (Schema 2).<sup>[34]</sup> Das einfachste Strukturmotiv ist das über Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimer (a).<sup>[34c]</sup> Ersetzt man die Protonen in diesem Dimer durch eine Dimetallacetat- oder Dimetallacetat-Einheit (b bzw. c) oder eine andere anorganische Verbindungseinheit (d), so erhält man Bausteine, die sich leichter zu dreidimensionalen supramolekularen Netzwerken zusammenlagern, weil sich nicht nur in einer Ebene Verknüpfungen bilden. Wir werden auf die Rolle des Acetatdimers als sekundäre Baugruppe (secondary building unit, SBU) beim Design starrer dreidimensionaler metallo-organischer Gerüste eingehen. Schaufelblattartige Metallacetat-Cluster wurden zur Bildung von Aggregaten codierter organischer Knoten eingesetzt (Abbildung 3).<sup>[35]</sup> Dabei entsteht ein „inverses“ organisch-anorganisches Gerüst mit kompartimentierten Hohlräumen und Kanälen, deren Wände weiter funktionalisiert werden können.

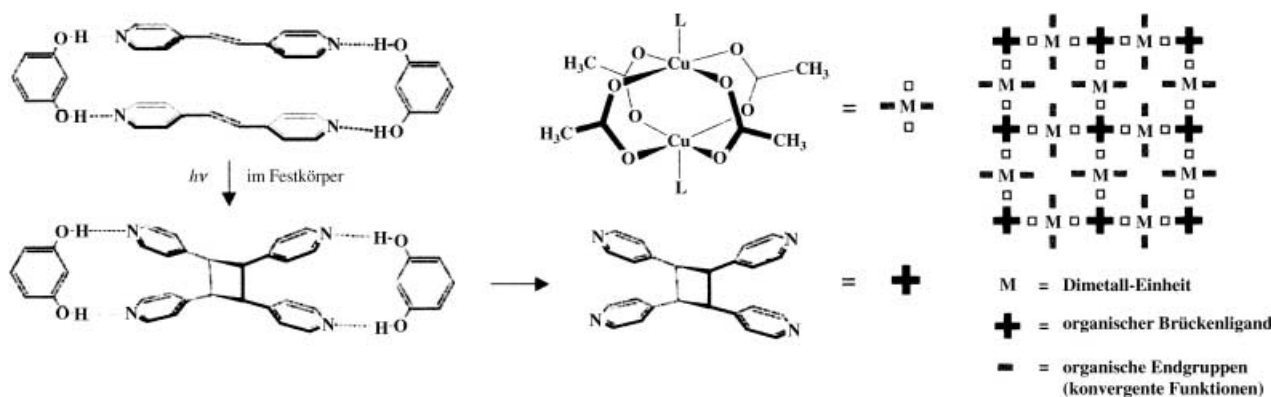
### 3. Oxalate

Das Oxalation ist ein starrer zweizähliger Brückenligand, der die Bildung aufgeweiteter Strukturen ermöglicht. Viele Metalloxalat-Strukturen sind beschrieben worden, darunter auch solche, die natürlich als Minerale vorkommen.<sup>[36]</sup> Eine interessante Eigenschaft des Oxalations ist seine Fähigkeit, die elektronische Kopplung zwischen paramagnetischen Metallionen zu vermitteln.<sup>[37]</sup> Durch Verbrückung von Metallzentren über Oxalatliganden bilden sich offene Strukturen mit Dimensionalitäten zwischen null und drei.<sup>[38]</sup>

Die zweidimensionale Wabenstruktur wird bei Oxalaten am häufigsten angetroffen.<sup>[39, 40]</sup> In diesen Strukturen kann die Porengröße beträchtlich variiert werden; außerdem ist eine Funktionalisierung der Poren möglich.<sup>[40]</sup> Der Verknüpfungsmöglichkeiten des Oxalats bedient man sich beim Kristall-Engineering; die Bildung von Bis-chelaten führt dabei – möglicherweise wegen der relativ kleinen Abstände zwischen den Metallzentren – oft zu interessanten physikalischen Eigenschaften.



R. Vaidhyathan erhielt den BSc vom St. Xavier's College in Tirunelveli und den MSc vom Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research. Dort hat er kürzlich seine Promotion mit einer Dissertation über Materialien mit offenem Gerüst abgeschlossen.



**Abbildung 3.** Aufbau eines inversen metallo-organischen offenen Gerüsts (IMOF: inverted metal-organic framework) aus Kupferacetat-Dimeren und Tetrakis(4-pyridyl)cyclobutan(4,4'-tpcb)-Brückenliganden.<sup>[35]</sup>

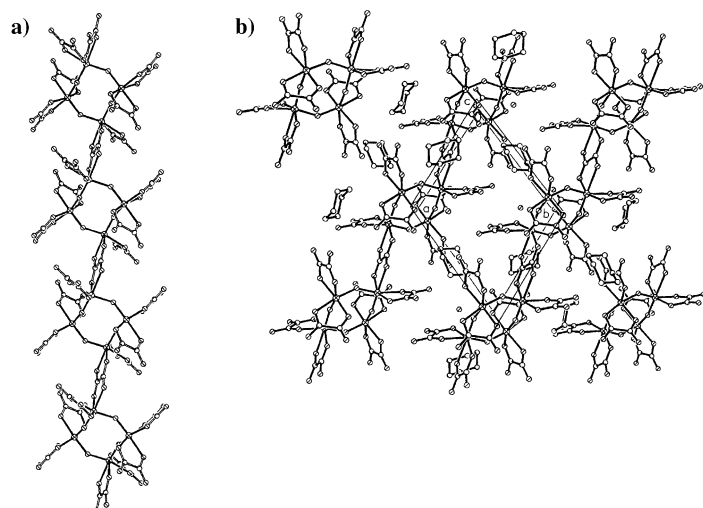
### 3.1. Übergangsmetalloxalate

#### 3.1.1. Titan- und Zirkoniumoxalate

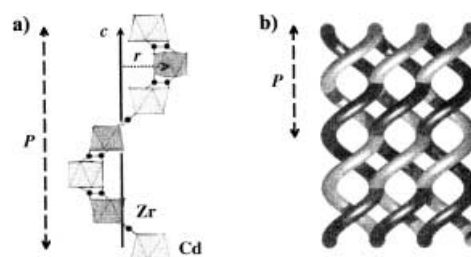
Über Oxalate des Zirkoniums und Titans ist wenig bekannt.<sup>[41]</sup> Das Titanyloxalat  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{ox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4$ ) mit cyclischen tetrameren  $[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{ox})_8]$ -Einheiten wurde 1974 beschrieben.<sup>[42]</sup> Auch das eindimensionale Koordinationspolymer  $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit quadratisch-antiprismatisch koordiniertem Titan ist bekannt.<sup>[43]</sup> Bei der Synthese von Titanoxalaten in Gegenwart organischer Amine unter Hydrothermalbedingungen erhielt man Ketten mit dem cyclischen  $[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{ox})_8]^{8-}$ -Grundbaustein, zwischen die Organoammoniumionen eingelagert sind (Abbildung 4).<sup>[44]</sup> Titanoxalate mit dreidimensionalen Strukturen sind noch nicht beschrieben worden.

Auch aus wässrigen Lösungen isolierte Zirkoniumoxalate sind untersucht worden.<sup>[45]</sup> Die größeren Zr-Zentren, die

mehr Oxalatliganden koordinieren können als Ti,<sup>[46]</sup> bilden Dimere und Ketten. Es wurde auch eine Reihe von gemischten Zirkonium-Cadmium/Blei-Oxalaten mit offenen Strukturen beschrieben, die Alkalimetall- oder Ammoniumionen als Gegenionen enthalten.<sup>[47]</sup> In diesen Verbindungen liegen dodekaedrische oder verzerrt quadratisch-antiprismatische  $\{\text{MO}_8\}$ -Polyeder ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Cd}$ ) vor, die über Oxalat-Sauerstoffatome miteinander verbunden sind und so offene dreidimensionale Gerüste bilden. In  $[\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{ox})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bilden die  $\{\text{PbO}_8\}$ - und  $\{\text{PbO}_9\}$ -Einheiten zwei unabhängige Ketten, die durch Oxalatliganden und isolierte  $\{\text{ZrO}_8\}$ -Polyeder miteinander zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft sind.<sup>[47c]</sup> Die Zeolith-analoge Einlagerung von Wassermolekülen in die Kanäle einiger dieser Verbindungen wurde ebenso untersucht wie der Einfluss des Wassergehalts auf die Gitterkonstanten. In  $(\text{NH}_4)_2[\text{CdZr}(\text{ox})_4] \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$  und in  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{CdZr}(\text{ox})_4] \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$  entstehen rechtsgängige Metalloxalat-Helices durch Verknüpfung von Oxalatliganden und  $\{\text{MO}_8\}$ -Polyedern ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zr}$ ) (Abbildung 5).<sup>[47a]</sup> Die Oxalateinheit verbrückt die Ketten unter



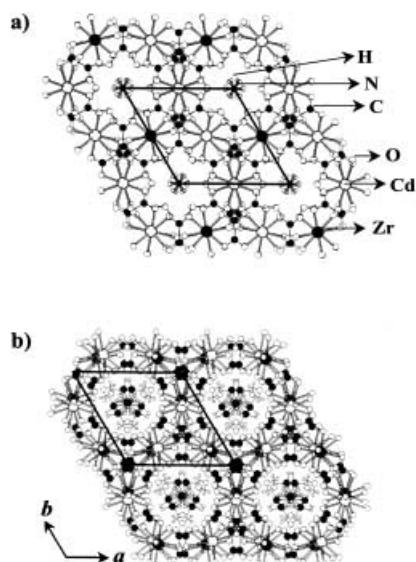
**Abbildung 4.** a) Ausschnitt aus der  $[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{ox})_8]^{6-}$ -Kette in  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_3[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{ox})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Hier liegen sowohl verbrückende als auch terminale Oxalatgruppen vor. b) Struktur von  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_3[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{ox})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Öffnungen sind von Piperazinium-Ionen besetzt.<sup>[44]</sup>



**Abbildung 5.** Das helicale anionische  $\{[\text{CdZr}(\text{ox})_4]_n^{2-}\}$ -Gerüst. a) Struktur der helicalen Kette, b) Verbindung der einzelnen Helices untereinander. Kenngrößen der Helix für  $(\text{NH}_4)_2[\text{CdZr}(\text{ox})_4] \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$ :  $P = 23.394(5) \text{ \AA}$ ,  $r = 4.5315(5) \text{ \AA}$  und für  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{CdZr}(\text{ox})_4] \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ :  $P = 23.656(5) \text{ \AA}$ ,  $r = 4.553(5) \text{ \AA}$ .<sup>[47a]</sup>

Bildung einer dreidimensionalen Struktur mit Kanälen (Abbildung 6). Wahrscheinlich wirkt das Organoammoniumion dirigierend bei der Bildung der helicalen Strukturen.





**Abbildung 6.** Projektion der Strukturen von a)  $(\text{NH}_4)_2[\text{CdZr}(\text{ox})_4] \cdot 3.9 \text{H}_2\text{O}$  und b)  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{CdZr}(\text{ox})_4] \cdot 4.4 \text{H}_2\text{O}$  entlang der  $c$ -Achse.<sup>[47a]</sup>

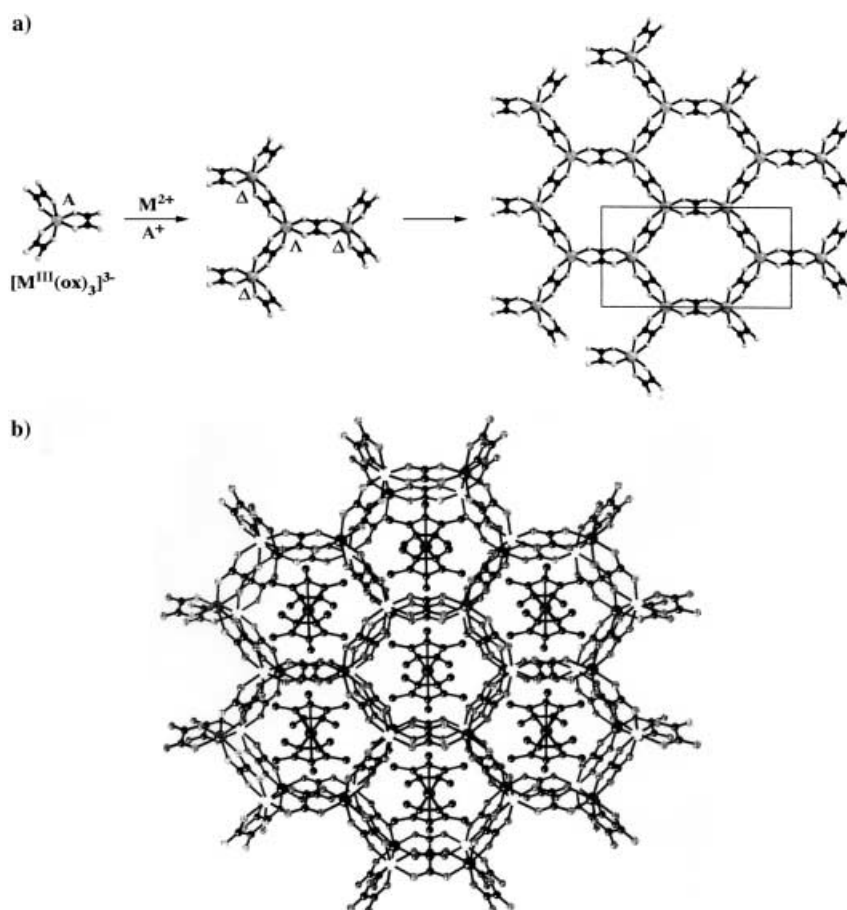
### 3.1.2. Übergangsmetalloxalate (Cr–Cu)

Übergangsmetalloxalate sind von besonderem Interesse, da sich in Strukturen mit verschiedenartig koordinierten Oxalatliganden gezielt Zentren mit bestimmten magnetischen Momenten einbauen lassen. Die Strukturen einiger Übergangsmetalloxalate sind beschrieben worden.<sup>[36–39,48–51]</sup> Tamaki et al. haben zweidimensionale, gemischte Metalloxalate mit  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Zentren hergestellt. Dabei bedienen sie sich eines  $\eta^3$ -Komplexes mit  $D_3$ -Symmetrie<sup>[52]</sup>. Der  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ -Grundbaustein bildet über die Oxalatgruppen Bindungen zu drei  $\text{M}^{\text{II}}$ -Zentren ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), sodass ein ausgedehntes Netzwerk entsteht. In den Verbindungen beobachtet man dreidimensionale ferromagnetische Ordnung, die  $\text{NBU}_4^+$ - oder Alkalimetall-Gegenionen befinden sich in den Kanälen. In diesem Beispiel wurden durch Design und Feinabstimmung der Komponenten ausgedehnte Strukturen mit gewünschten Eigenschaften erhalten.

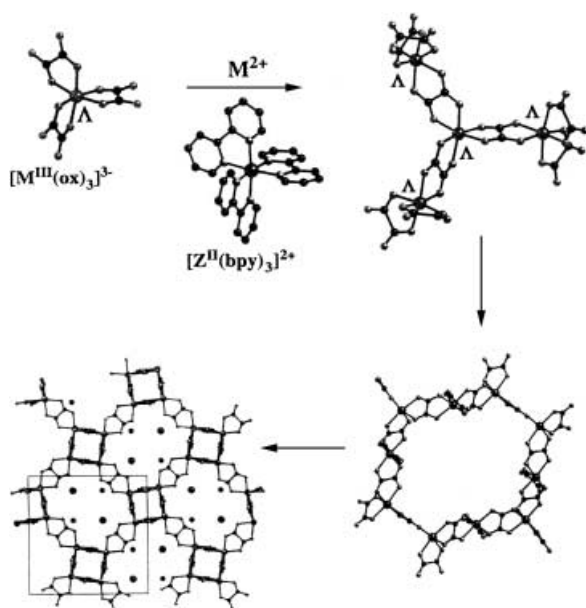
Die gemischtvalenten Oxalate  $\text{A}[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{A} = \text{Monokation}$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  oder  $\text{Zn}$  und  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$  oder  $\text{Co}$ ) zeigen charakteristische magnetische Eigenschaften, die von Paramagnetismus über Ferromagnetismus bis zum Antiferromagnetismus reichen.<sup>[39c,48c,49b,49d,51a,51b]</sup> Chirale Metallkomplexe wurden ebenfalls zur Bildung von Oxalat-Schichtstrukturen mit magnetischen Momenten eingesetzt, z. B. in  $[\text{Cp}_2^*\text{Z}^{\text{III}}][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{Z}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Fe}$  oder

$\text{Mn}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  oder  $\text{Zn}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$  oder  $\text{Fe}$ ; Abbildung 7), und in dreidimensionalen anionischen Netzwerken  $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  oder  $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin;  $\text{Z}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}$  oder  $\text{Zn}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  oder  $\text{Cu}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$  oder  $\text{Fe}$ ;  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Alkalimetall}$  oder  $\text{NH}_4$ ; Abbildung 8).<sup>[49c]</sup> Alternativ können diese Verbindungen als Schichtstrukturen von Metalloxalaten aufgefasst werden, in deren eindimensionale Kanäle große Metallkomplex-Kationen eingelagert sind (Abbildung 7b). Der Abstand der Schichten in zweidimensionalen, gemischten Metalloxalaten  $\{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{PPh}_3\}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  hängt von der Länge der Alkylketten der Kationen ab, die sich zwischen den Schichten befinden. Die Schichtabstände verhalten sich entsprechend dem bekannten Alternierungseffekt.<sup>[53]</sup> Die magnetischen Eigenschaften dieser Materialien werden gut verstanden.

Auch das Design von chiralen porösen Metalloxalat-Strukturen aus chiralen Ausgangsverbindungen wurde erforscht.<sup>[39a]</sup> So erhielt man chirale magnetische 3D-Gitter aus Oxalato-Komplexen  $[\text{M}^{z+}(\text{ox})_3]^{(6-z)-}$  und kationischen Übergangsmetall-Komplexen.<sup>[50a,54]</sup> Decurtins et al.<sup>[55]</sup> entwickelten ein Konzept zur Feinabstimmung der Hohlraumgröße im dreidimensionalen Metalloxalat-Gerüst durch



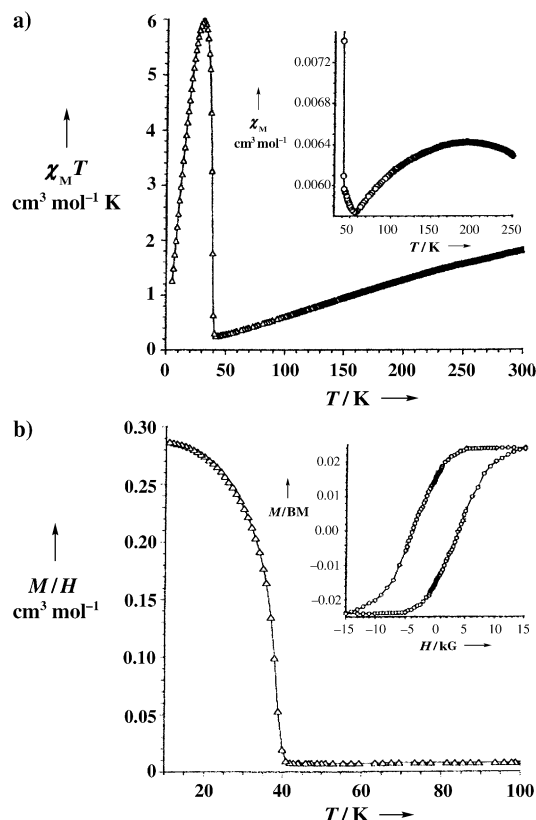
**Abbildung 7.** a) Aus alternierenden  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Tris(oxalato)metallat-Monomeren bauen sich in Gegenwart von raumerfüllenden Monokationen Schichtstrukturen auf. b) Perspektivische Darstellung ekliptischer Schichten mit kationischen Gästen in den Kanälen. Die Hybridverbindungen  $[\text{Cp}_2^*\text{Z}^{\text{III}}][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{Z}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Fe}$  oder  $\text{Mn}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  oder  $\text{Cu}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$  oder  $\text{Cr}$ ) haben magnetische Momente.<sup>[49c]</sup>



**Abbildung 8.** Synthese der anionischen  $\{[M^II M^III(ox)_3]_n\}$ -3D-Netze durch Kombination von  $\Delta$ - und  $\Delta$ -Tris(oxalato)metallat-Komplexmonomeren in Gegenwart von chiralen Templat-Komplexen  $\Delta$ - $[Z(bpy)_3]^{2+}$  ( $Z = Co^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}, Ni^{II}$  oder  $Ru^{II}$ ).<sup>[49c]</sup>

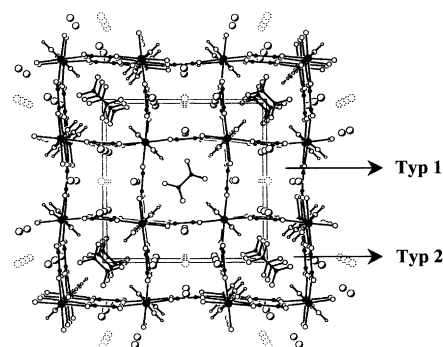
Variation der Metallionen und untersuchten die magnetischen Eigenschaften solcher Materialien mit verschiedenen  $[M(bpy)_3]^{2+}$ -Einheiten in den Zeolith-artigen Hohlräumen. Die Struktur des dreidimensionalen supramolekularen Verbindung  $K[Cu(trans[14]dien)][Cr(ox)_3]$ <sup>[56]</sup> weist große helicale Tunnel auf ( $\approx 21.2 \times 9.3$  Å), die durch Verbrückung der oktaedrisch koordinierten Cr- und K-Zentren durch Oxalatliganden entstehen. Der Cu-Komplex, der über die Oxalateinheiten an das Gerüst gebunden ist, ragt in den Kanal hinein und kann für mögliche Anwendungen chemisch modifiziert werden.

Viele weitere Übergangsmetall-oxalat-Gerüste wurden mit unterschiedlichen Templaten wie  $NH_4^+$ , Organoammoniumionen und Metallkomplex-Kationen erhalten.<sup>[38c,f,57]</sup> So ist das Eisenoxalat  $(NH_4)_2[Fe_2O(ox)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$  aus einem helicalen Motiv aufgebaut, das auf der Verbindung chiraler  $Fe^{III}$ -Oxalat-Komplexeinheiten über  $\mu$ -Oxo-Gruppen beruht. So entsteht eine dreidimensionale Struktur mit helicalen Tunneln, in denen sich die Kationen und Gastmoleküle befinden.<sup>[58]</sup> Die Fe-Fe-Abstände von 3.384(2) Å zwischen oxoverbrückten Metallzentren und 5.496(2) Å zwischen durch eine bis-zweizählige Oxalatbrücke verknüpften Metallzentren deuten darauf hin, dass die Oxalatliganden die Entstehung der offenen Struktur bewirken. Das mit  $NH_4^+$  als Templat erzeugte Eisenoxalat-Gerüst zeigt auch ein interessantes ferromagnetisches Verhalten mit einer hohen Curie-Temperatur  $T_C = 40$  K (Abbildung 9).  $Na_2[Co_2(ox)_3(H_2O)_2]$  mit eindimensionaler Struktur wurde durch Hydrothermalsynthese hergestellt. In der zweifüßigen Leiterstruktur dieses Festkörpers sind die  $Co^{II}$ -Zentren innerhalb der Ketten antiferromagnetisch gekoppelt.<sup>[59]</sup> In  $Ba_4[Fe(ox)(OH)_4(ox)Cl_2]$  findet man zwei unterschiedliche Kanäle



**Abbildung 9.** a) Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $(NH_4)_2[Fe_2O(ox)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$  bei  $H = 100$  G. Einschub:  $\chi_M$ - $T$ -Diagramm. b) Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von  $(NH_4)_2[Fe_2O(ox)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$  bei  $H = 100$  G (Kühlung bei konstantem Feld). Einschub: Hystereseschleife bei 5 K.<sup>[58]</sup>

(konkav und konvex), die dadurch entstehen, dass eckenverknüpfte  $\{FeO_6\}$ -Oktaeder durch  $\mu^2$ -OH-Brücken und einzählige Oxalatliganden verknüpft werden (Abbildung 10).<sup>[60]</sup> In den konkaven Kanälen vom Typ 1 befinden sich  $Ba^{2+}$ - und  $Cl^-$ -Ionen, in den konvexen Kanälen vom Typ 2 hingegen Oxalationen.



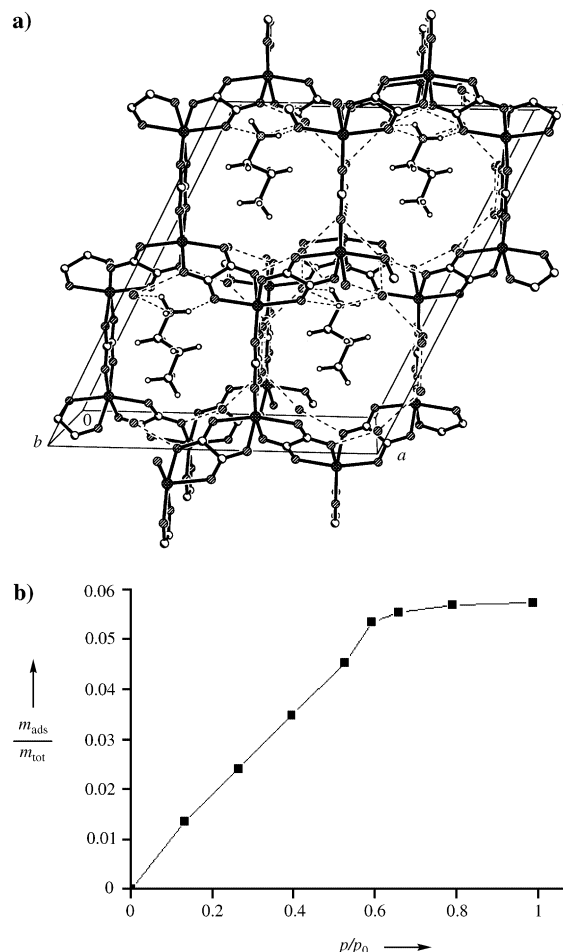
**Abbildung 10.** Perspektivische Ansicht von  $Ba_4[Fe(ox)(OH)_4(ox)Cl_2]$ . Die  $\{Fe(OH)\}$ -Ketten werden durch verbrückende Oxalatliganden in einem quadratischen Gitter zusammengehalten. In den Kanälen des Typs 1 befinden sich  $Ba^{2+}$ - und  $Cl^-$ -Ionen, in den Kanälen des Typs 2 Oxalationen.<sup>[60]</sup>

### 3.2. Zink- und Cadmiumoxalate

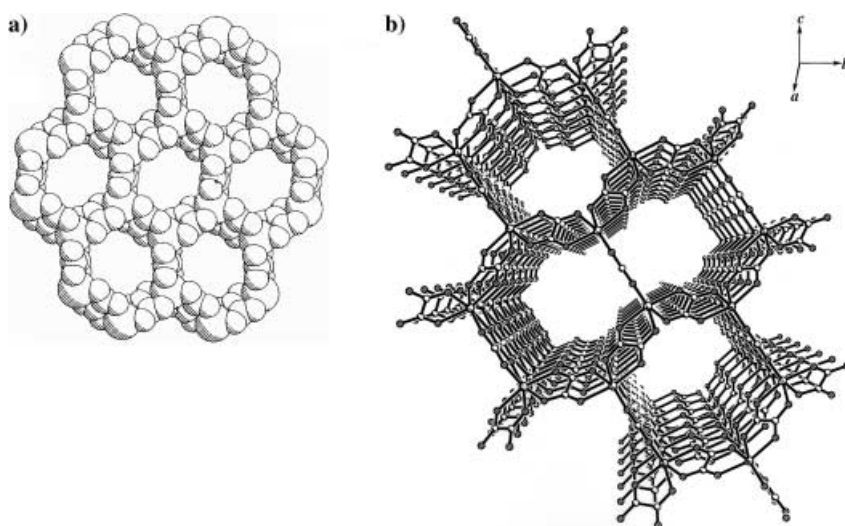
Zink- und Cadmiumoxalate verschiedener Dimensionalität mit offenen Strukturen wurden in Gegenwart von Alkalimetallionen und organischen Aminen synthetisiert.<sup>[61–64]</sup> Metalloxalate mit der Dimensionalität null sind einfache Monomere oder Oxalat-verbrückte Dimere.<sup>[61b]</sup> Durch Verknüpfung polyedrischer Metallkomplexe über Oxalateinheiten bilden sich eindimensionale Strukturen.<sup>[61b,62]</sup> Diese Ketten stabilisieren sich durch kooperative nichtkovalente Wechselwirkungen. Zweidimensionale Oxalate haben eine Wabenstruktur mit 12-gliedrigen Öffnungen.<sup>[61,62]</sup> Bei der Stapelung solcher Wabenschichten können Strukturen mit pseudo-eindimensionalen Kanälen entstehen (Abbildung 11 a und 11 b).<sup>[61c,62]</sup> Dreidimensionale Oxalate bestehen im Allgemeinen aus gestapelten oder durch Oxalateinheiten vernetzten Wabenschichten (Abbildung 12 a).<sup>[61a,64]</sup> Beispielsweise hat ein dreidimensionales Zinkoxalat eine interessante unterbrochene Wabenstruktur. In den Kanälen werden Wassermoleküle reversibel adsorbiert (Abbildung 12 b). Ähnliche Verknüpfungen wurden auch in Zinn(II)-oxalaten beobachtet (Abbildung 13).<sup>[65,66]</sup> Schema 3 gibt einen Überblick über die vielfältigen verschiedenen Verknüpfungsmuster in Oxalatstrukturen, der beim Design geeigneter Vorstufen für komplexe offene dreidimensionale Gerüste helfen soll. (Auch das Frontispiece zeigt dreidimensionale metallo-organische Strukturen und Hybridstrukturen).

Aus  $\text{Zn}^{2+}$ -Salzen und Organoammoniumoxalaten entstehen Zinkoxalate unterschiedlicher Dimensionalität (Abbildung 14).<sup>[61b]</sup> Die Strukturen sind eng verwandt, und so lassen sich Strukturen höherer Dimensionalität anschaulich aus Strukturen geringerer Dimensionalität aufbauen (Schema 4). Aus reaktiven Monomeren und Dimeren (Dimensionalität null) können ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen entstehen.

In den Kanälen eines dreidimensionalen Cadmiumoxalats sind  $\text{K}^+$ -Ionen und Imidazol-Gruppen eingelagert.<sup>[64]</sup> Wie in



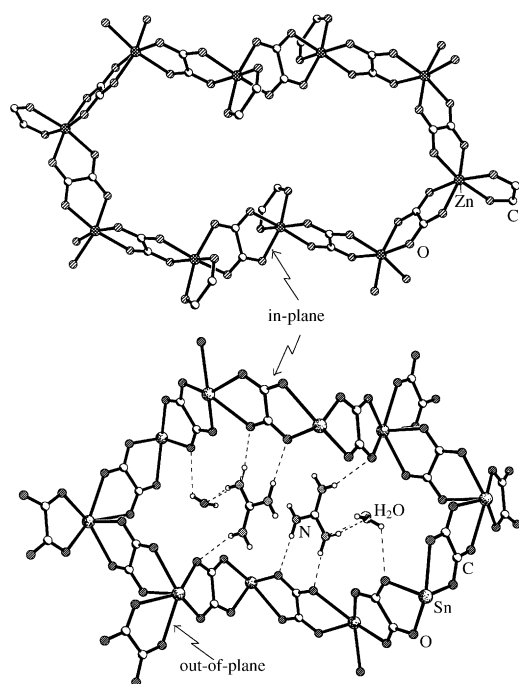
**Abbildung 12.** a) Struktur von  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit 12-gliedrigen quadratischen Kanälen. Propylammoniumionen wechselwirken über Wasserstoffbrücken mit dem anionischen Gerüst (gestrichelte Linien). b) Adsorptionsisotherme für die Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  in entwässertem  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur.<sup>[61a]</sup>



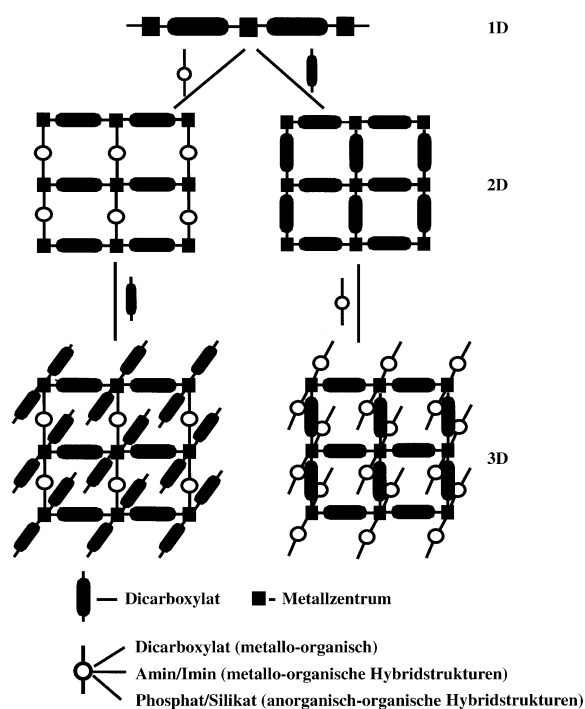
**Abbildung 11.** Eindimensionale Kanäle in Zinkoxalaten mit Schichtstruktur: a) Das Kalottenmodell zeigt die Kanäle in der Struktur von  $[\text{Zn}(\text{ox})(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2]$ .<sup>[62]</sup> b) Kanäle in der Struktur von  $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2)[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit gestapelten Schichten.<sup>[61c]</sup>

den dreidimensionalen Zinkoxalat-Strukturen entsteht diese Struktur dadurch, dass Oxalateinheiten in der Ebene (in-plane) und aus der Ebene heraus (out-of-plane) Verknüpfungen eingehen. Unter Solvothermalbedingungen wurden metallo-organische Verbindungen mit offenem Gerüst hergestellt, in denen die Cadmiumchlorid-Ketten über organische Brückeneinheiten (Oxalat oder Piperazin) zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden.<sup>[67a]</sup> Die Cadmiumchlorid-Ketten in diesen Verbindungen ähneln denjenigen in  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ . In manchen Oxalaten koordinieren auch Wasser, Amine oder ähnliche Liganden an die Metallzentren.<sup>[62,67b]</sup> Auch Koordinationspolymere aus Cadmiumoxalaten mit Amin- oder Imin-Hilfsliganden und unendlichen  $\text{Cd-O-Cd}$ -Ketten sind

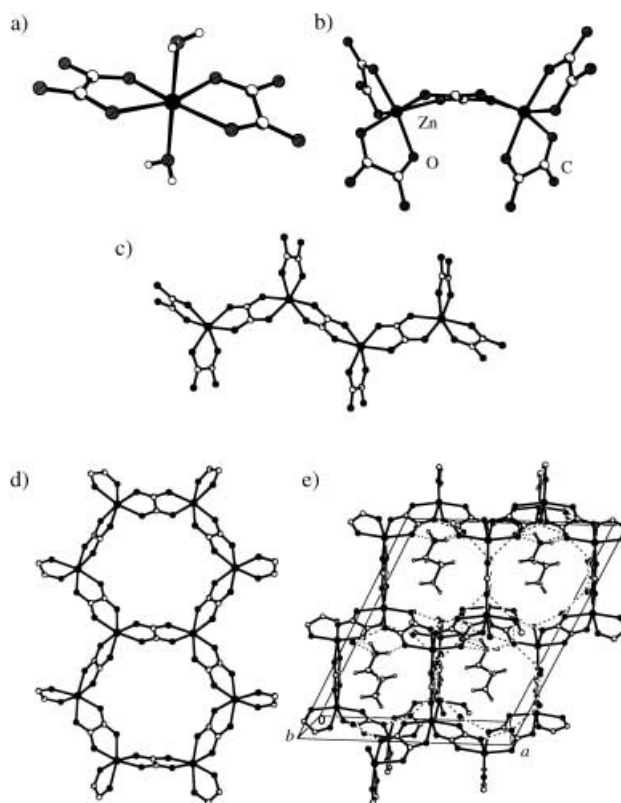




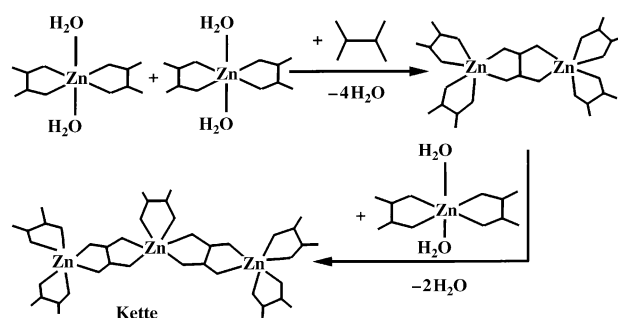
**Abbildung 13.** Struktur von  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit der 20-gliedrigen Öffnung und eine ähnliche Öffnung in einer Schicht des Zinn(II)-oxalats  $\{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_2[\text{Sn}_4(\text{ox})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ersetzt man vierfach koordinierte  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Zentren durch sechsfach koordinierte  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Zentren, die zwei Verknüpfungen in der Ebene (in-plane) und zwei Verknüpfungen, die aus der Ebene herausstehen (out-of-plane), eingehen, so erhält man ein dreidimensionales Zinkoxalat.<sup>[61a]</sup>



**Schema 3.** Der Aufbau von dreidimensionalen metallo-organischen Systemen und Hybridstrukturen aus Dicarboxylaten und anorganischen Verknüpfungseinheiten. Als Reaktant dient im Beispiel eine Kette mit reaktiven Positionen, es können jedoch auch andere geeignete Vorstufen niedriger Dimensionalität eingesetzt werden.

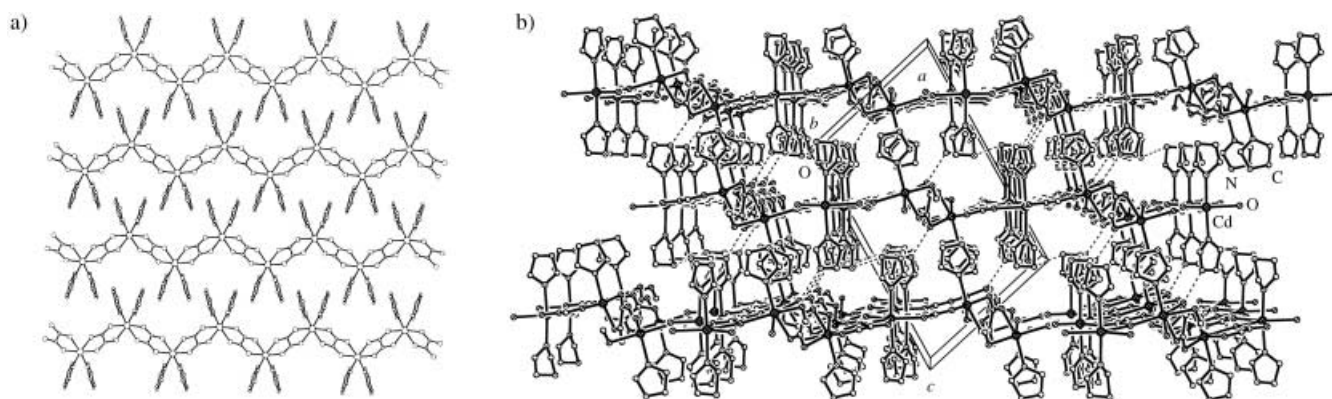


**Abbildung 14.** Zinkoxalat-Strukturen, die man bei der Reaktion von Organoammoniumoxalaten mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Salzen erhält: a) Monomer, b) Dimer, c) eindimensionale Kette, d) zweidimensionale Schicht und e) dreidimensionale Struktur. Man beachte, wie eng diese Strukturen verwandt sind.<sup>[61b]</sup>



**Schema 4.** Bildung eines Zinkoxalat-Dimers aus dem Monomer (Dimensionalität null). Weitere Kondensation liefert eine eindimensionale Zinkoxalat-Kette.<sup>[61b]</sup>

bekannt.<sup>[68]</sup> Aminliganden verflechten benachbarte Ketten oder Schichten und sorgen so für stärkere bindende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken oder für eine bessere Packung (Abbildung 15). In Gegenwart von  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen wandeln sich unter bestimmten Bedingungen auch andere Dicarboxylate in Oxalat um. Bei diesen Reaktionen entstehen ebenfalls ausgedehnte Metalloxalat-Architekturen.<sup>[69]</sup>



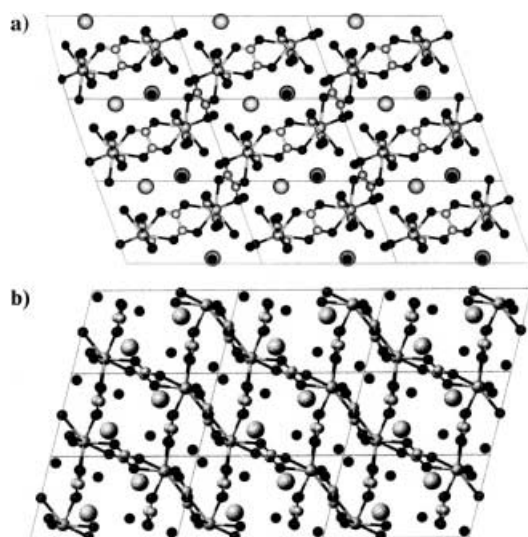
**Abbildung 15.** a) In  $[\text{Zn}(\text{ox})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  greifen benachbarte Ketten durch Pyridinliganden ineinander.<sup>[62]</sup> b) Schichtstruktur von  $[\text{Cd}_2(\text{ox})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ . Die Imidazoliganden zeigen in die Bereiche zwischen den Schichten, die Imidazolringe sind gestapelt.<sup>[67b]</sup>

### 3.3. Seltenerdmetalloxalate

Hydratisierte Lanthanoidoxalate sind hergestellt und charakterisiert worden.<sup>[70]</sup> Die Strukturen dieser Verbindungen brechen beim Verlust der Wassermoleküle zusammen.<sup>[71]</sup> Verschiedene Seltenerdmetalloxalate wurden auch in Gegenwart von Alkalimetallionen synthetisiert.<sup>[72]</sup> Die Strukturen einiger Seltenerdmetalloxalate weisen Hohlräume und Kanäle auf.<sup>[73]</sup> Die Oxalatocarbonate  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{ox})(\text{CO}_3)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Ho}$ ) haben zwei- und dreidimensionale Strukturen.<sup>[74]</sup> Auch Seltenerdmetalloxalat-Gerüste, die Ammoniumionen enthalten, sind bekannt.<sup>[75, 76a]</sup> Einige gemischte Seltenerdmetalloxalate mit zwei- und dreidimensionalen Strukturen haben Zeolith-artige Eigenschaften (Abbildung 16).<sup>[76a-e]</sup> Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von

$\text{M}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$ ) belegen die Existenz von kristallinem wasserfreiem  $\text{K}[\text{La}(\text{ox})_2]$  und  $(\text{NH}_4)[\text{La}(\text{ox})_2]$ ; in manchen Fällen wurden Ionenaustauschereigenschaften beobachtet.<sup>[76d, 77]</sup>

Eine Reihe von Uranyloxalaten, die Organoammonium-Ionen oder neutrale Amine enthalten, zeigt unterschiedliche Koordination an  $\text{UO}_2^{2+}$ .<sup>[78]</sup> Organoammonium-Ionen setzte man bei der Synthese von Seltenerdmetalloxalaten mit offenen Gerüststrukturen ein.<sup>[79, 80]</sup> So haben die Y-Zentren in den dreidimensionalen Strukturen von  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_{0.5}[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Y}(\text{ox})_2]$  unterschiedliche Koordinationsumgebungen.<sup>[79]</sup> In diesen Verbindungen sind Schichten mit wabenförmigen Öffnungen durch weitere Oxalateinheiten vernetzt, sodass 3D-Strukturen mit Kanälen in allen drei kristallographischen Richtungen entstehen (Abbildung 17a). Die Yttriumoxalate zeigen ebenfalls ein reversibles Adsorptionsverhalten (Abbildung 17b). Kürzlich wurden Neodymoxalate synthetisiert, in denen freie funktionelle Gruppen in die zugänglichen Kanäle hineinragen (Abbildung 18).<sup>[80]</sup> Weitere Verbindungen mit Carboxylatbrücken, die ein offenes Gerüst mit funktionalisierten Kanälen aufweisen, werden später behandelt.

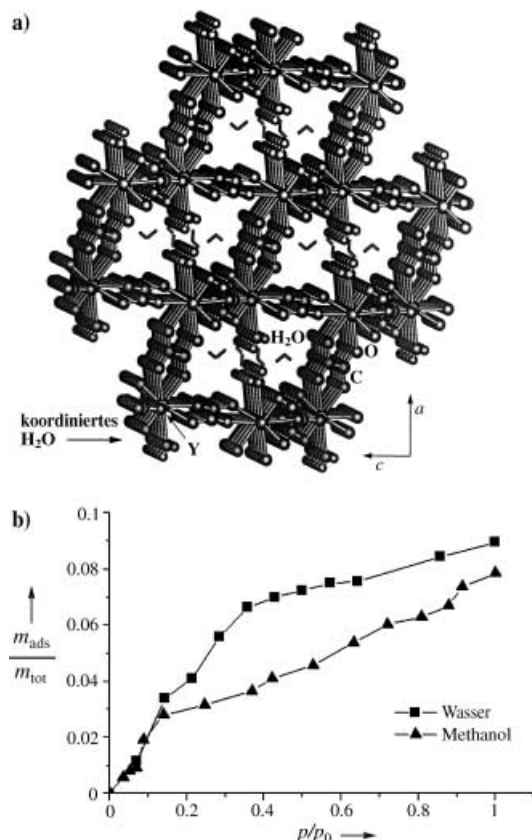


**Abbildung 16.** a) Eine Projektion der Struktur von  $\text{K}[\text{La}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in der die  $\text{K}^+$ -Ionen und die Wassermoleküle zwischen den Schichten zu erkennen sind. b) Eine Projektion der Struktur von  $\text{K}[\text{La}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die die  $[\{\text{La}(\text{ox})_4\}]$ -Viererringe veranschaulicht.<sup>[76a]</sup>

### 3.4. Oxalate von Hauptgruppenelementen

#### 3.4.1. Oxalate von Al, Ga, In, Pb und Bi

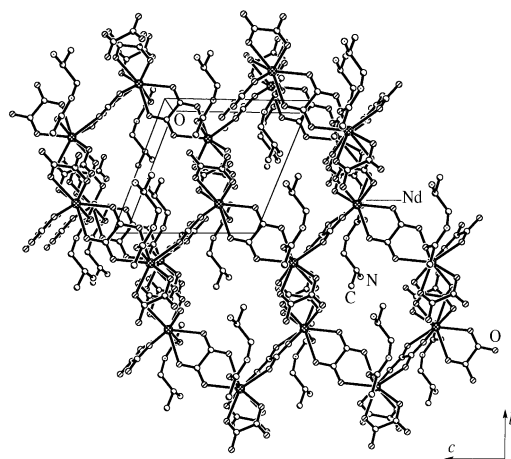
Nur wenige Oxalate der Hauptgruppenelemente sind bekannt (Tabelle 1). In  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{NaAl}(\text{ox})_3]$  sind  $D_3$ -symmetrische oktaedrisch koordinierte Al- und Na-Zentren über Oxalateinheiten zu einem helicalen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die ebenfalls  $D_3$ -symmetrischen  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Ionen besetzen die großen Hohlräume im anionischen Gerüst.<sup>[81]</sup> Bemerkenswert ist, wie sich die Symmetrie der templatisierenden Kationen im Gerüst widerspiegelt. Die Strukturen anderer hydratisierter Oxalate sind nicht porös.<sup>[63, 82-88]</sup>



**Abbildung 17.** a) Struktur von dreidimensionalem  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_{0.5}[\text{Y}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit Zeolith-artigen, rechteckigen Kanälen. Man beachte, wie nahe sich die gebundenen, in die Kanäle hineinragenden Wassermoleküle kommen. b) Adsorptionsisothermen für die Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  in dehydratisiertem  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_{0.5}[\text{Y}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur.<sup>[79]</sup>

### 3.4.2. Zinnoxalate

Kürzlich wurden einige Zinn(II)-oxalate mit null-, ein- oder zweidimensionalen Strukturen hergestellt und charak-

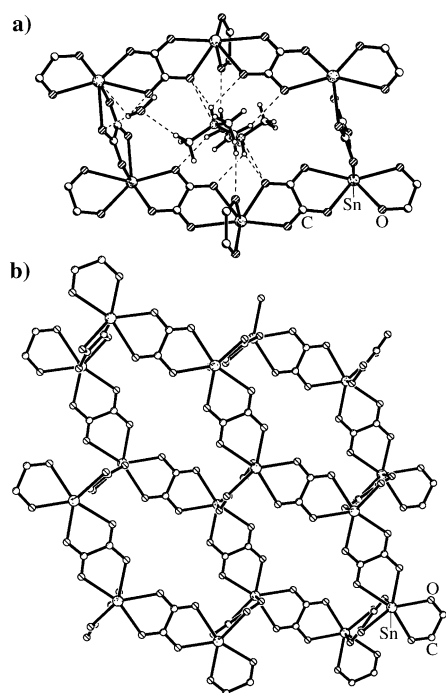


**Abbildung 18.** Struktur von  $\{\text{OC}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3\}[\text{Nd}(\text{ox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit 12-gliedrigen Kanälen; hier ragt die N-(2-Aminopropylacetimid)-Gruppe in die Kanäle hinein.<sup>[80]</sup>

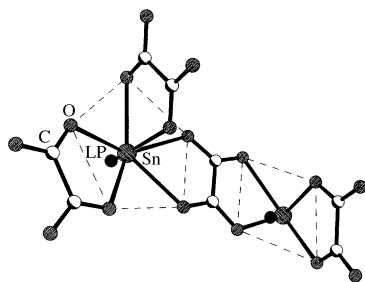
terisiert.<sup>[65,89–93]</sup> Die typische Monomerstruktur (Dimensionalität null) wird durch Wasserstoffbrücken stabilisiert. In einem eindimensionalen Zinnoxalat greifen die Ketten ineinander, ähnlich wie im entsprechenden Zinkoxalat  $[\text{Zn}(\text{ox})(\text{py})_2]$ .<sup>[62]</sup> Schichtförmige Zinnoxalate mit acht-, zwölf- und zwanzigliedrigen Öffnungen in den Schichten entstehen durch Verbrückung der Sn-Zentren mit Oxalatliganden (Abbildung 19). Im dreidimensionalen  $\text{Na}_4[\text{Sn}_4(\text{ox})_3\text{F}_6]$  liegen Bindungen zwischen den an die Sn-Zentren koordinierten Fluoridionen und den Natriumionen vor, die zwischen den Schichten eingelagert sind.<sup>[91]</sup> Die Sn-Zentren sind zumeist sechsfach koordiniert, die Koordinationsumgebung ist wegen des freien Elektronenpaars pseudo-pentagonal-bipyramidal (Abbildung 20). Das freie Elektronenpaar beeinflusst nicht nur die Koordinationsgeometrie am Metall, sondern zu einem gewissen Ausmaß auch die Struktur der Verbindung.

**Tabelle 1:** Hydratisierte Hauptgruppenmetalloxalate und verwandte Verbindungen.

Verbindung	Koordinationsgeometrie	Kristalldaten	Lit.
$(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{AlO}_6\}$ -Oktaeder	$P\bar{1}$ ; $a = 7.888(4)$ , $b = 10.667(4)$ , $c = 10.643(2)$ Å $\alpha = 83.33(2)$ , $\beta = 70.44(2)$ , $\gamma = 69.10(4)^\circ$ , $V = 788.3$ Å <sup>3</sup>	[82]
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{NaAl}(\text{ox})_3]$	$\{\text{AlO}_6\}$ - und $\{\text{NaO}_6\}$ -Oktaeder	$P2_13$ ; $a = 15.407(4)$ Å, $V = 3657.2(16)$ Å <sup>3</sup>	[83]
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{NaAl}(\text{ox})_3]$	$\{\text{AlO}_6\}$ - und $\{\text{NaO}_6\}$ -Oktaeder	$P2_13$ ; $a = 15.518(2)$ Å, $V = 3736.9(8)$ Å <sup>3</sup>	[81]
$(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{GaO}_6\}$ -Oktaeder	$P\bar{1}$ ; $a = 7.901(1)$ , $b = 10.674(2)$ , $c = 10.710(2)$ Å $\alpha = 83.14(1)^\circ$ , $\beta = 70.18(1)^\circ$ , $\gamma = 69.88(1)^\circ$ , $V = 798.0$ Å <sup>3</sup>	[82]
$[\text{In}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	pentagonale $\{\text{InO}_7\}$ -Bipyramide	$P2_1/c$ ; $a = 10.189(1)$ , $b = 6.651(1)$ , $c = 11.162(1)$ Å $\beta = 95.64(1)$ , $V = 752.7(1)$ Å <sup>3</sup>	[84]
$\text{NH}_4[\text{In}(\text{ox})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	archimedisches $\{\text{InO}_8\}$ -Antiprisma	$P6_222$ ; $a = 9.025(1)$ , $c = 11.343(1)$ Å, $V = 800.0$ Å <sup>3</sup>	[85]
$\text{Na}[\text{In}(\text{ox})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	archimedisches $\{\text{InO}_8\}$ -Antiprisma	$P6_222$ ; $a = 8.739(1)$ , $c = 11.598(3)$ Å, $V = 767.0$ Å <sup>3</sup>	[85]
$[\text{Pb}(\text{ox})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	quadratisches $\{\text{PbO}_8\}$ -Antiprisma	$Pnam$ ; $a = 9.053(1)$ , $b = 8.036(1)$ , $c = 7.834(1)$ Å $V = 569.9(2)$ Å <sup>3</sup>	[86]
$[\text{Pb}(\text{ox})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	pentagonale $\{\text{PbO}_7\}$ -Bipyramide	$P1$ ; $a = 6.008(1)$ , $b = 6.671(1)$ , $c = 8.493(1)$ Å $\alpha = 74.70(1)$ , $\beta = 74.33(1)$ , $\gamma = 80.98(1)^\circ$	[63]
$[\text{Pb}_2(\text{ox})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	pentagonale $\{\text{PbO}_7\}$ -Bipyramide	$P2_1/c$ ; $a = 10.623(2)$ , $b = 7.9559(9)$ , $c = 6.1932(5)$ Å $\beta = 104.49(1)^\circ$ , $V = 506.8(1)$ Å <sup>3</sup>	[87]
$\text{K}[\text{Bi}(\text{ox})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	quadratisches $\{\text{BiO}_8\}$ -Antiprisma	$Fd2d$ ; $a = 8.7967(3)$ , $b = 16.1057(6)$ , $c = 17.1877(7)$ Å $V = 2435.1(2)$ Å <sup>3</sup>	[88]



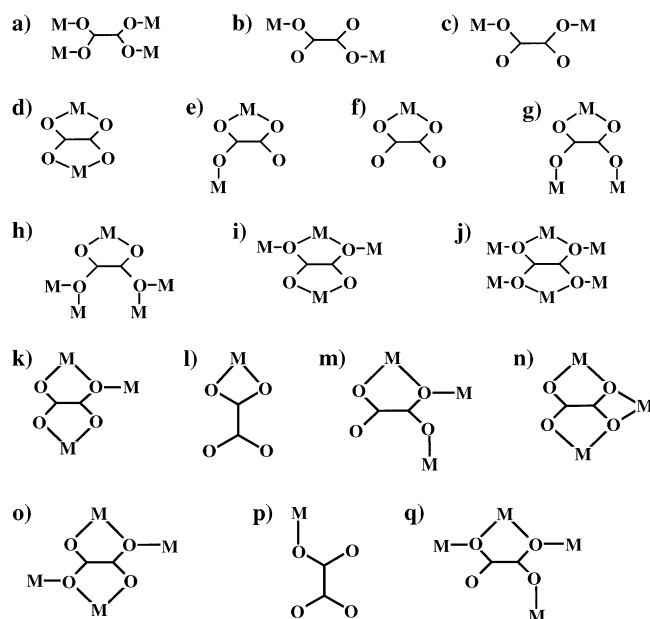
**Abbildung 19.** 12-gliedrige Fenster in  $\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\} \cdot [\text{Sn}_2(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . a) Wasserstoffbrücken zwischen Ammoniumionen und Wassermolekülen im Kanal und im Gerüst; b) Ausschnitt aus einer Schicht des anionischen Gerüsts.<sup>[65]</sup>



**Abbildung 20.** Die pentagonal-bipyramidale Umgebung und die quadratisch-pyramidale Umgebung der Sn-Zentren in  $\{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_2[\text{Sn}_4(\text{ox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (LP = freies Elektronenpaar am Sn)<sup>[65]</sup>

### 3.5. Oxalatstrukturen: Perspektiven

Die Fähigkeit von Oxalaten, mit und ohne Template eine Vielfalt offener Gerüstarchitekturen hervorzubringen, ist aus den obigen Ausführungen offensichtlich. Gleichwohl ist das gezielte Design solcher Architekturen mit bestimmten Strukturmerkmalen und bestimmter Funktion noch lange nicht möglich. Dafür muss das Koordinationsverhalten der Oxalatliganden in diesen Strukturen verstanden werden. Oxalatliganden können einzähnig,<sup>[68i]</sup> zweizähnig<sup>[62–65]</sup> oder gleichzeitig ein- und zweizähnig<sup>[38f]</sup> koordinieren, die Sauerstoffdonoren können an bis zu drei Metallzentren binden.<sup>[69a]</sup> Die verschiedenen denkbaren Koordinationsmodi des Oxalatliganden sind in Schema 5 zusammengefasst.



**Schema 5.** Denkbare Koordinationsarten von Oxalatliganden. Neben verschiedenen einzähnigen (z. B. a–c), zweizähnigen (z. B. d und f) und gleichzeitig ein- und zweizähnigen Bindungsarten (z. B. e und g) beobachtet man auch Motive mit dreifach koordinierten Sauerstoffatomen (z. B. h–k). a) Lit. [60]; b) Lit. [206]; c) Lit. [68i]; d) Lit. [61a, 73a]; e) Lit. [38f]; f) Lit. [61b, 89]; g) Lit. [61e]; h) Lit. [67b]; k) Lit. [68f]; l) Lit. [78a]; n) Lit. [67b]; o) Lit. [67b]; p) Lit. [47c, 38f]; q) Lit. [90].

Charakteristisch für Oxalatstrukturen mit niedriger Dimensionalität ist, dass Wasserstoffbrücken und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und/oder andere schwache Wechselwirkungen zum inneren Zusammenhalt der Netze beitragen. In Metalloxalaten mit Schichtstrukturen mit Templaten sind die gestapelten Schichten im Allgemeinen in Richtung einer oder mehrerer kristallographischer Achsen gegeneinander verschoben, um eine effizientere Packung zu erzielen oder die Bildung von Wasserstoffbrücken zu begünstigen.

Die bisher beschriebenen Metalloxalat-Strukturen legen nahe, dass die Entstehung komplexer supramolekularer Strukturen mit mannigfaltigen Eigenschaften und Funktionen dadurch möglich wird, dass Oxalatliganden die Metallzentren zu zwei- und dreidimensionalen Aggregaten verbrücken. Eine alternative Erklärung für die Oxalatstrukturen bedient sich der Netztopologie. Robson schrieb kürzlich in seinem Übersichtsartikel:<sup>[4c]</sup> „in the coordination polymer networks in which octahedral metal centres are chelated by three oxalates and each oxalate bridges two metal centres, both 2-D hexagonal grid (6,3) nets<sup>[39a]</sup> and 3-D (10,3)-a nets<sup>[4b]</sup> have been observed. Particularly interesting from the net point of view is  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{ox})_3]$  in which the anionic oxalate-bridged network adopts the (10,3)-a topology; within the cavities of the chiral anionic network are found chiral  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  cations all with  $\Delta$  configuration.<sup>[54a]</sup> In the 2-D (6,3) nets, the absolute configurations of the metal centres are required to alternate, each  $\Delta$  centre being surrounded by three  $\Delta$  centres and vice versa, whereas in the (10,3)-a nets the absolute configurations of all the metal centres in the network

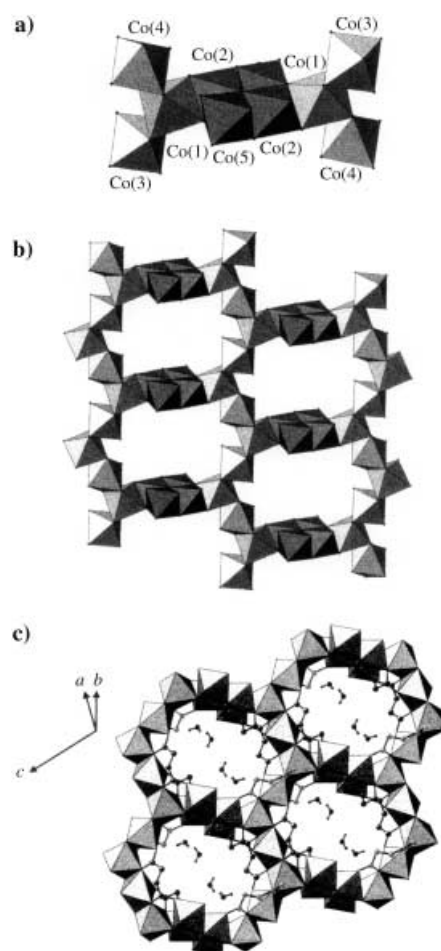
must be the same“. Es wäre darum interessant, große offene Gerüststrukturen in kleinere Fragmente zu zerlegen und diese Fragmente als Teile eines Netzes zu beschreiben. Eine weitere Strategie bestände darin, dass man einfachere Bausteine wie Metalloxalat-Leitern, -Ketten oder -Schichten durch Oxalateinheiten gezielt zu dreidimensionalen Strukturen mit den gewünschten Kanälen und bestimmten magnetischen Eigenschaften verbindet. Auch der Einsatz molekularer Grundbausteine, die bereits chemische Information tragen, ist wünschenswert für die Synthese größerer Gerüststrukturen.

## 4. Längerkettige Dicarboxylate

### 4.1. Aliphatische Dicarboxylate

Die größere konformationelle Flexibilität aliphatischer Dicarboxylate zeigt sich in den verschiedenen Verknüpfungsarten, die zur Entstehung von neuartigen Gerüsten führen. Aliphatische Carboxylate sind durch folgende Merkmale gekennzeichnet: 1) ein- oder zweizählige Koordination, 2) *cis-cis*-, *trans-trans*- oder *cis-trans*-Orientierung, 3) Verknüpfung über dreifach koordinierte Sauerstoffatome, 4) Stapelung von Metall-Sauerstoff-Schichten oder -Netzen und 5) Erzeugung von sekundären Baugruppen (SBUs) durch überdachende Bindung der Carboxylatgruppen. Viele Verbindungen mit  $\{\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}\}^{2-}$ -Ionen sind hergestellt und charakterisiert worden.<sup>[94–99]</sup> In einigen dieser Dicarboxylate sind Metall-Sauerstoff-Dimere (0D), -Ketten (1D) oder -Schichten (2D) durch Dicarboxylationen miteinander verbunden oder gestapelt, sodass sich Gerüste höherer Dimensionalität bilden (Abbildung 21 und Abbildung 22).<sup>[99d,e]</sup> In den Metall-Sauerstoff-Schichten sind die  $\{\text{MO}_x\}$ -Polyeder ( $x = 4, 5, 6, 7$ ) über gemeinsame Ecken oder Kanten miteinander verknüpft. Kürzlich wurde die Herstellung von Cadmiumsuccinaten mit verschiedener Dimensionalität beschrieben.<sup>[100]</sup> Dabei bildet der tetraedrische  $\{\text{Cd}(\text{suc})_4\}$ -Baustein ( $\text{suc} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) ein- und dreidimensionale Strukturen, die dreidimensionale Struktur weist eine verzahnte diamantartige Topologie auf (Abbildung 23).<sup>[100a]</sup> Im Cadmiumsuccinat  $[\text{Cd}_3(\text{suc})_2(\text{OH})_2]$  findet man eine SBU, die vergleichbar ist mit den SBU-4-Gruppen in den Strukturen vieler oktaedrisch-tetraedrischer Metallphosphate.<sup>[2d,5c]</sup> Uns gelang die Synthese des Manganadipats  $[\text{Mn}\{\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)]$ , in dem die Piperazinmoleküle in den Kanälen gebunden sind.

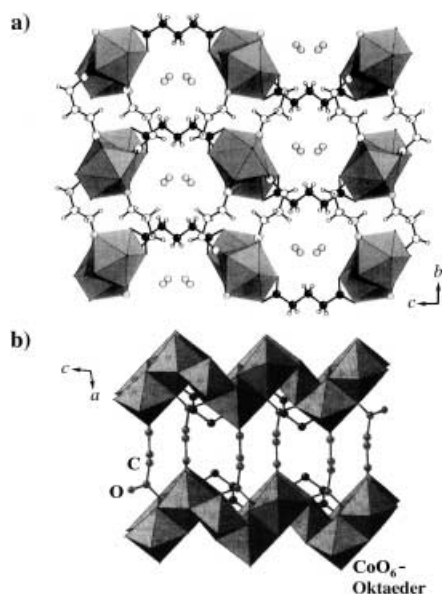
Gerüste mit endlosen M-O-M-Verknüpfungen sind ebenfalls bekannt.<sup>[31,101]</sup> Das Nickelsuccinat  $[\text{Ni}_7(\text{suc})_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das an der Grenzfläche einer Mischung aus Wasser und Cyclohexanol kristallisiert wurde und ein unendliches Ni-O-Ni-Gerüst enthält, wurde von Forster und Cheetham beschrieben (Abbildung 24).<sup>[101a]</sup> Die Struktur dieser Verbindung ist von eindimensionalen hydrophoben Kanälen durchzogen. Auch das Cadmiummalonat  $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit endlosem Cd-O-Cd-Verknüpfungsmuster enthält ähnliche hydrophobe Kanäle, deren Wände mit Methylengruppen ausgekleidet sind (Abbildung 25).<sup>[101b]</sup> Man kennt auch verschiedene offene Übergangsmetalldicarb-



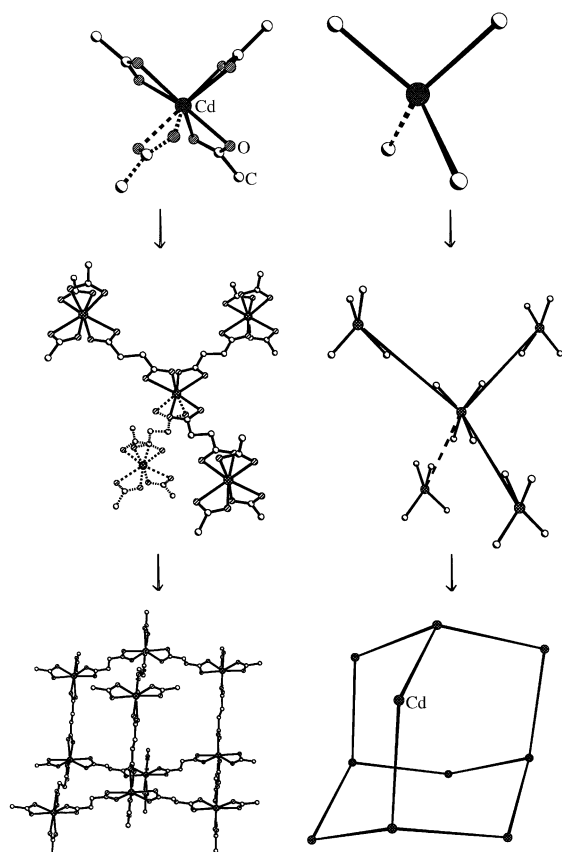
**Abbildung 21.** Sekundäre Baugruppen im  $[\text{Co}_4(\text{suc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : a) Der tetramere Baustein (dunkel) besteht aus 2 Co(2) und 2 Co(5). Co(1), Co(3) und Co(4) bilden helicale Ketten (b), die über tetramere Bausteine miteinander verbunden sind. c) Ausschnitt aus einer Schicht der Struktur.<sup>[99c]</sup>

oxylat-Gerüste, in denen  $\{\text{MO}_6\}$ -Oktaeder ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) mit gemeinsamen Kanten oder Ecken vorliegen.<sup>[102]</sup> Der Schichtabstand in diesen Carboxylaten hängt direkt von der Länge des Kohlenstoffrückgrats der  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäure ab. Die tetraedrischen  $\{\text{XCd}_4\text{O}_{24}\}$ -Cluster ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in  $\text{Na}_3[\text{Cd}_3(\text{suc})_6\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (Abbildung 26)<sup>[100b]</sup> sind analog zu den von Yaghi et al.<sup>[6c]</sup> beschriebenen  $\{\text{OZn}_4\}$ -Clustern im  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-bdc})_3] \cdot 8\text{DMF} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (1,4-H<sub>2</sub>bdc = 1,4-Benzoldicarbonsäure). In Schema 6 zeigen wir eine Vorgehensweise, bei der komplexe Strukturen gedanklich in einfachere Bausteine zerlegt werden. Diese Methode soll beim Design neuer anorganisch-organischer Feststoffe mit offenen Gerüststrukturen als Hilfe dienen.

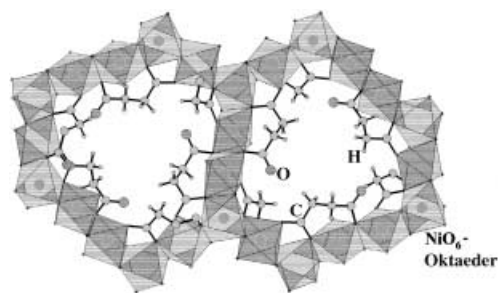
Die endlosen M-O-M-Verknüpfungen in den Metalldicarboxylat-Strukturen führen zu elektronischen und magnetischen Austauschwechselwirkungen in einer, zwei oder drei Dimensionen. In einem Nickelfumarat,<sup>[99a]</sup> einigen Cobaltsuccinaten<sup>[99c,e]</sup> und einem Cobaltadipat,<sup>[98a]</sup> die kürzlich beschrieben wurden, konnten ausgedehnte metallo-organische Strukturen durch periodische M-O-M-Strukturen



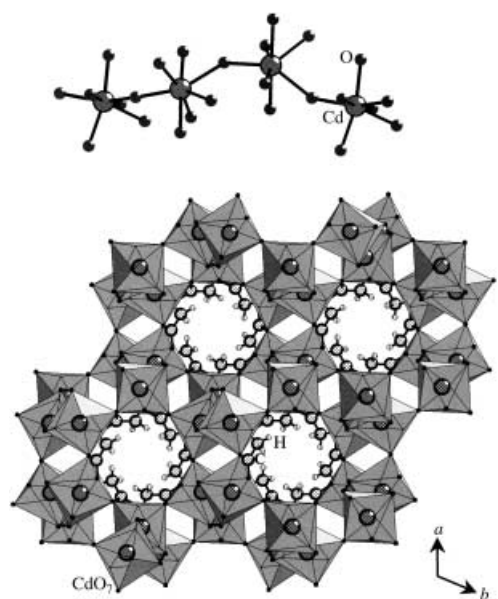
**Abbildung 22.** a) Projektion der Struktur des Glutarats  $[\{Pr(H_2O)\}_2\{O_2C(CH_2)_3CO_2\}_3] \cdot 4 H_2O$  mit den Wassermolekülen in den Kanälen.<sup>[99g]</sup> b) Die dreidimensionale Struktur von  $[Co_5(suc)_4(OH)_2]$  (MIL-9) veranschaulicht die Rolle der Succinationen bei der Stapelung.<sup>[99e]</sup>



**Abbildung 23.** Struktur von  $(CH_3N_3)_2[Cd(suc)_2]$ : Aus dem Cadmiumsuccinat-Tetraeder als Grundbaustein werden Supertetraeder und Adamantan-artige Bausteine gebildet, die wiederum Teile größerer Strukturen sind. Dieses Beispiel zeigt den sukzessiven Aufbau von Strukturen.<sup>[100a]</sup>



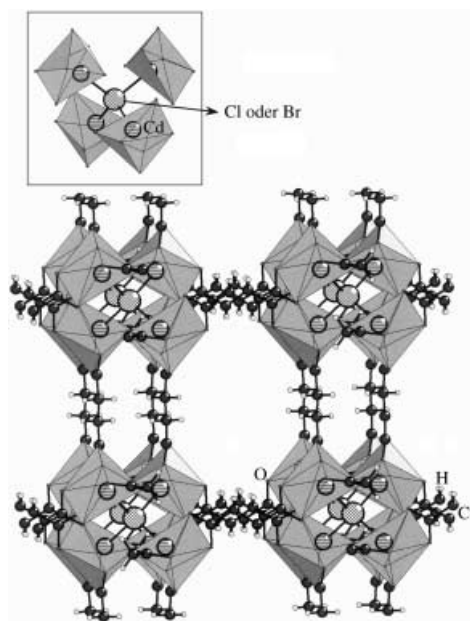
**Abbildung 24.** Die Projektion der Struktur des Nickelsuccinats  $[Ni_7(suc)_6(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$  zeigt die mit Methylengruppen ausgekleideten hydrophoben Kanäle.<sup>[101a]</sup>



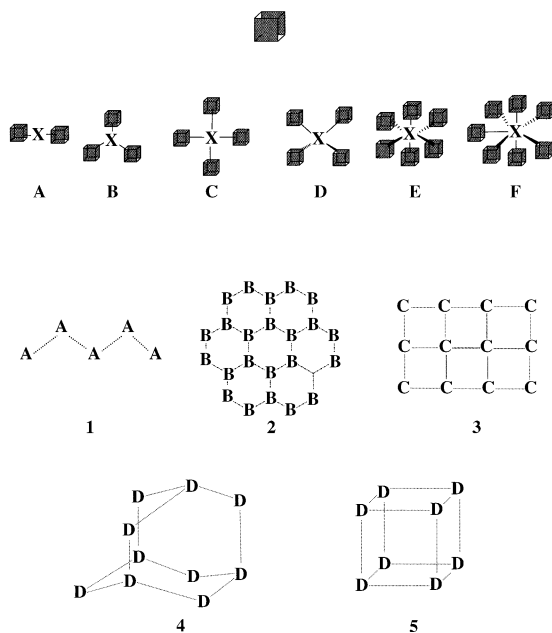
**Abbildung 25.** Struktur von  $[Cd(O_2CCH_2CO_2)(H_2O)] \cdot H_2O$  mit 12-gliedrigen, mit Methylengruppen ausgekleideten Kanälen. Oben: die Cd-O-Cd-Zickzackketten, aus denen die Verbindung aufgebaut ist.<sup>[101b]</sup>

umwoben werden, die über gewünschte elektronische, optische oder andere interessante Eigenschaften verfügen. Dadurch wurde die Dimensionalität von Carboxylat-vermittelten Wechselwirkungen erhöht. In einem Cobaltadipat werden beispielsweise die Brucit-artigen  $\{Co(OH)_3\}$ -Einheiten mit interessanten magnetischen Eigenschaften durch die Adipationen ausgerichtet.<sup>[98a]</sup> Diese Festkörper sind von den Organodiammonium-Molybdänoxiden der MOXI-*n*-Familie zu unterscheiden, die ein bimetallisches Molybdänoxid-Grundgerüst aufweisen und von Zubieta et al. beschrieben wurden.<sup>[4a]</sup> Auch Seltenerdmetall-Dicarboxylat-Gerüste zeigen interessante Eigenschaften.<sup>[94d, 98e, 99d, 99f, 103]</sup> Ein wesentliches Merkmal dieser Strukturen besteht darin, dass die Dicarboxylationen meist zusammen mit der anorganischen Komponente das Gerüst aufbauen und sowohl als Teil der ausgedehnten Oxidketten oder -schichten als auch als Säulen zwischen den Oxidschichten dienen. Dies unterscheidet sie von Yaghis Verbindungen mit einem metallo-organischen





**Abbildung 26.** Würfelarchitektur von  $\text{Na}_3[\text{Cd}_5(\text{suc})_6\text{Cl}]$ : Die  $\{\text{Cd}_4\text{O}_{24}\}$ -Cluster sind über die  $\text{C}_4$ -Ketten der Succinatliganden verbunden. Der Abstand zwischen den Zentren benachbarter Cluster beträgt 11.831 Å. Oben: ein  $\{\text{Cd}_4\text{O}_{24}\}$ -Cluster mit zentralem Chloridion. In  $\text{Na}_3[\text{Cd}_5(\text{suc})_6\text{Br}]$  ist das Cl durch Br ersetzt.<sup>[100b]</sup>



**Schema 6.** Komplexe dreidimensionale Architekturen lassen sich aus einfachen primären und sekundären Baugruppen aufbauen. Die primäre Baugruppe (der Würfel) kann z. B. tetraedrische, oktaedrische, pentagonal-bipyramidale Struktur haben. Die sekundären Baugruppen A–F entstehen durch das Zusammenfügen der primären Baugruppen (SBUs mit X = Cl, Br, O, S, Se, usw.). Aus A–D erhält man wiederum die tertiären Baugruppen 1–5 (TBUs).<sup>[100b]</sup>

Gerüst (metal organic framework, MOF), in denen Metallcluster durch organische Linker verknüpft sind.<sup>[6]</sup> Die breite Vielfalt der dreidimensionalen metallo-organischen Struktu-

ren mit Dicarboxylatliganden veranlasste uns, deren unterschiedliche Aufgaben in verschiedenartigen Festkörperstrukturen zu untersuchen (Schema 7). Beispiele für einige dieser Funktionen sind bereits bekannt.

Mit langkettigen Dicarbonsäuren erhält man oft verzahnte offene Gerüststrukturen. Obwohl die Gitter in metallo-organischen Strukturen, die anorganischen Netzwerken ähneln, teilweise verzahnt sind, ist die Porosität dieser Strukturen typischerweise gering (< 20 %). Yaghi et al. haben sich mit diesem Problem auseinandergesetzt.<sup>[104]</sup> Robson und Batten<sup>[4b–d]</sup> beschreiben in ihrem Übersichtsartikel über verzahnte Gitter und verwandte Themen den Einschluss von Gastmolekülen in ein Gerüst als die Besetzung von Positionen, an denen sich in der Stammstruktur das zweite unabhängige Netzwerk befindet. Das Verflechten erwies sich als effizient beim Kristall-Engineering von porösen Architekturen: Dabei werden unabhängige verzahnte Gerüste nur minimal gegeneinander verschoben.<sup>[104]</sup>

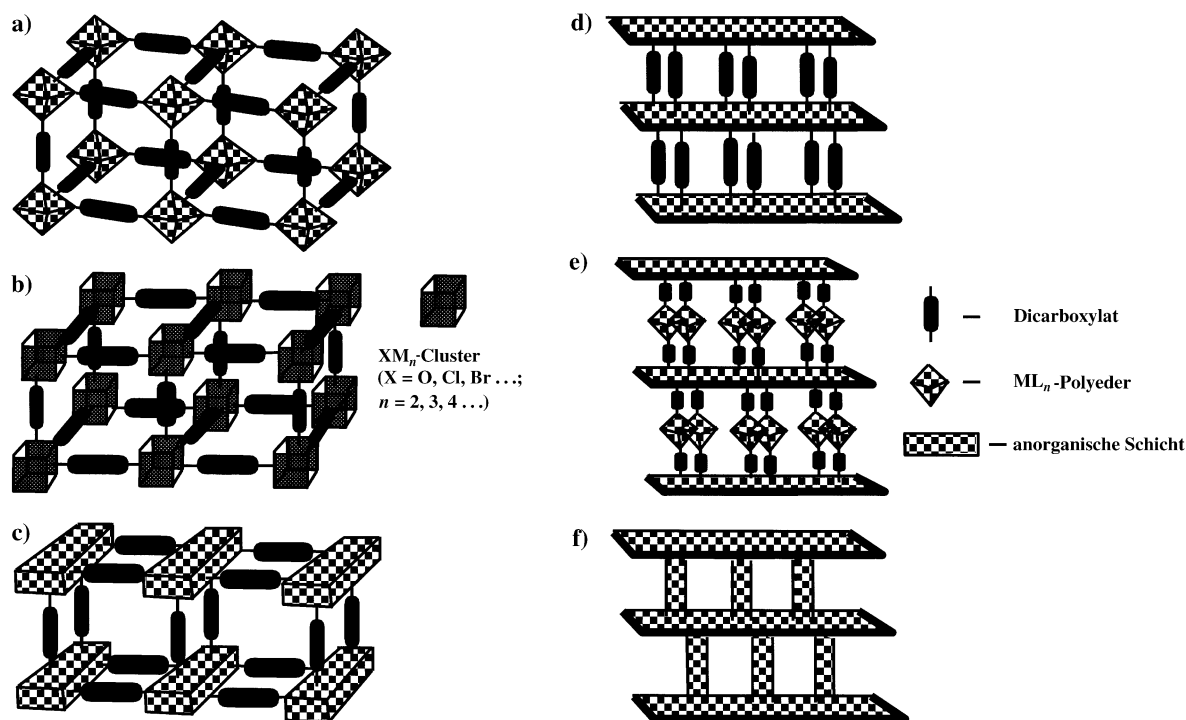
## 4.2. Multicarboxylate

Man kennt eine Vielfalt von Festkörpern mit offenem Gerüst, die Anionen von Carbonsäuren mit zwei oder mehreren Carboxyfunktionen und einem starren cyclischen Rückgrat enthalten. Im Folgenden beschreiben wir die Merkmale repräsentativer Beispiele.

Verschiedene Metallquadratate und -krokonate sind bekannt.<sup>[105–107]</sup> In allen Übergangsmetallquadrataten sind die Metallzentren oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Man hat molekulare Komplexe mit Quadratatligenanden hergestellt und ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.<sup>[105]</sup> Die Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse rührt von den unterschiedlichen Bindungsarten und bevorzugten Orientierungen des Quadrations her. Auch Quadratate mit eindimensionaler Kettenstruktur sind bekannt;<sup>[106]</sup> in einigen dieser Verbindungen koordinieren Wasser, DMF oder Hydroxygruppen als Hilfsliganden.<sup>[106]</sup> Vanadium-, Cobalt- und Cadmiumquadratate mit zweidimensionaler Schichtstruktur wurden ebenfalls charakterisiert.<sup>[108a, 109a]</sup> Darüber hinaus ist ein Eisen-hydroxoquadrat mit Schichtstruktur und  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\text{O}_3\}$ -Doppelketten bekannt.<sup>[109b]</sup>

Zahlreiche Metallquadratate mit dreidimensionaler Struktur wurden beschrieben.<sup>[108, 110]</sup> Meist koordiniert das Quadrataion jeweils einzähnig an vier Metallzentren. Ein neutrales dreidimensionales Vanadiumquadrat<sup>[108a]</sup> mit Dimeren aus kantenverknüpften  $\{\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6\}$ -Oktaedern und  $\mu^2$ - und  $\mu^4$ -Quadratatligenanden wurde ebenso beschrieben wie das kompakte antiferromagnetische Manganquadrat<sup>[110a]</sup>  $[\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ . Das Cobaltquadrat<sup>[110a]</sup>  $[\text{Co}_3(\mu^3\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hat eine dreidimensionale Struktur aus Brucit-artigen  $\{\text{Co}(\text{OH})_3\}$ -Doppelketten und Quadrataionen.<sup>[110b]</sup> Ähnliche Brucit-artige Doppelketten beobachtet man in einem Cadmium-chlorooxalat,<sup>[67a]</sup> einem Cobaltadi-<sup>[98a]</sup> und einem schichtförmigen Eisen-hydroxoquadrat.<sup>[109b]</sup>

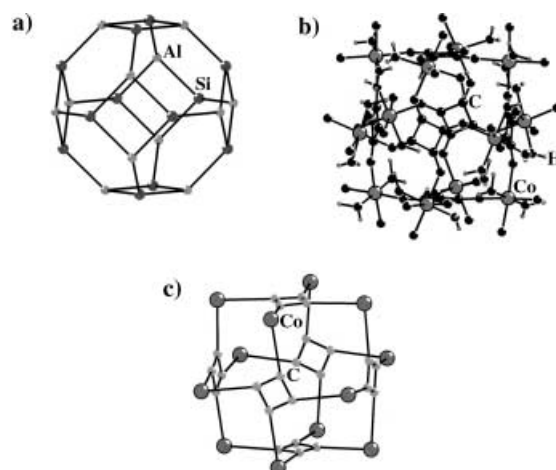
Einige Quadratate bestehen aus dreidimensionalen Käfignetzwerken, in deren Hohlräumen Lösungsmittelmole-



**Schema 7.** Dreidimensionale offene Gerüste durch Verknüpfung anorganischer Einheiten über Dicarboxylatbrücken: a) Isolierte Polyeder (auch Dimere oder Trimere) sind durch Dicarboxylatbrücken in allen Richtungen verknüpft; b) über Dicarboxylate verknüpfte Metallcluster; c) eindimensionale anorganische Metall-Sauerstoff-Ketten sind über Dicarboxylatbrücken verbunden; d) klassische Stapelung anorganischer Metall-Sauerstoff-Schichten durch Dicarboxylateinheiten; e) anorganische Schichten sind durch Säulen aus isolierten Polyedern und Dicarboxylatbrücken gestapelt; f) eine dreidimensionale Struktur kann auch durch Verknüpfung von einzelnen Polyedern entstehen, wenn die Dicarboxylatgruppen Teil dieser anorganischen Einheiten sind.<sup>[101b]</sup>

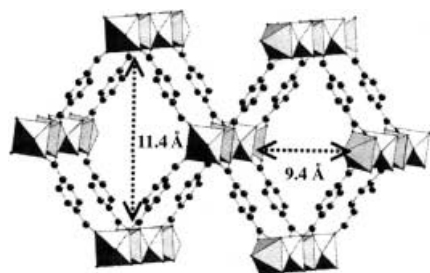
küle eingelagert sind.<sup>[108b–d]</sup> Kürzlich wurden Metallquadrate  $[M(H_2O)_2(C_4O_4)]$  ( $M = Co, Mn, Zn$ ) isoliert, in denen sich quadratische Einheiten zu Sodalith-artigen Käfigen zusammenfügen.<sup>[111]</sup> Die Strukturen der Quadrate können vom Sodalith abgeleitet werden, indem man die  $Al_2Si_2$ -Ringe durch die  $C_4$ -Ringe des Quadrats ersetzt und diese über oktaedrische  $[M(H_2O)_2O_4]^{2-}$ -Ionen miteinander verknüpft (Abbildung 27). Das Cobaltquadrat  $[(C_{12}H_8N_2)_4Co_2(\mu-C_4O_4)(H_2O)_2(C_4O_4)] \cdot 8H_2O$  mit dreidimensionaler Struktur adsorbiert  $N_2$  reversibel.<sup>[108e]</sup> Eindimensionale Mangan- und Zinkquadrate konnten auch in die dreidimensionalen Käfignetzwerke  $[M(C_4O_4)(H_2O)_2]$  ( $M = Mn, Zn$ ) überführt werden.<sup>[112]</sup>

Einige Cerquadrate mit interessanten Adsorptionseigenschaften wurde beschrieben.<sup>[113a]</sup> Den Schicht-, Tunnel- und 3D-Strukturen ist gemeinsam, dass sie unendliche Ce-O-Ce-Ketten enthalten, die über bis-chelatisierende Quadratligenanden verknüpft sind. Die Cer-Zentren in diesen Strukturen sind von neun Sauerstoffatomen umgeben. Auch Lanthanoid-oxalatoquadrate sind bekannt, in denen  $\{LnO_9\}$ -Polyederpaare ( $Ln = La, Ce, Eu$ ) über Oxalatligenanden verbrückt und über Quadratligenanden zu dreidimensionalen Gerüsten verknüpft sind. In den Kanälen dieser Materialien befinden sich Wassermoleküle.<sup>[88,113b]</sup> Kürzlich wurde ein schichtförmiges Oxalatoquadrat entdeckt, in dem beide Anionen am Aufbau des Gerüsts beteiligt sind.<sup>[113c]</sup>



**Abbildung 27.** a) T-Atom-Gerüst des Alumosilicats Sodalith. b) Das Kugel-Stab-Modell des Sodalith-artigen Käfigs in  $[Co(C_4O_4)(H_2O)_2]$ . c) Die Darstellung des Sodalith-artigen Käfigs in  $[Co(C_4O_4)(H_2O)_2]$  ohne Sauerstoffatome zeigt die Sodalith-analoge Anordnung der Metallatome und der Kohlenstoffatome des Quadrats.<sup>[111]</sup>

Strontiumquadrat- und Bariumquadrat-trihydrat konnten hergestellt und charakterisiert werden.<sup>[114]</sup> Mit dem achtfach koordinierten Sr-Zentrum bildet sich eine Schichtstruktur, mit dem neunfach koordinierten Ba-Zentrum hin-



**Abbildung 28.** Perspektivische Darstellung von  $[\text{Cr}(1,4\text{-bdc})(\text{OH})]$  (MIL-53ht) mit Kanälen, die durch vier 1,4-Benzoldicarboxylat-verbrückte Ketten aus eckenverknüpften oktaedrischen Chromkomplexen begrenzt sind.<sup>[121]</sup>

gegen eine dreidimensionale Struktur. Bei der Dehydratisierung von  $[\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu  $[\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bleibt die Kristallinität der Schichtstruktur erhalten. Beide Strukturen werden durch zahlreiche Wasserstoffbrücken stabilisiert. Die strukturellen Beziehungen, die zwischen den Metallquadrat-Netzen bestehen, wurden detailliert beschrieben.<sup>[115]</sup>

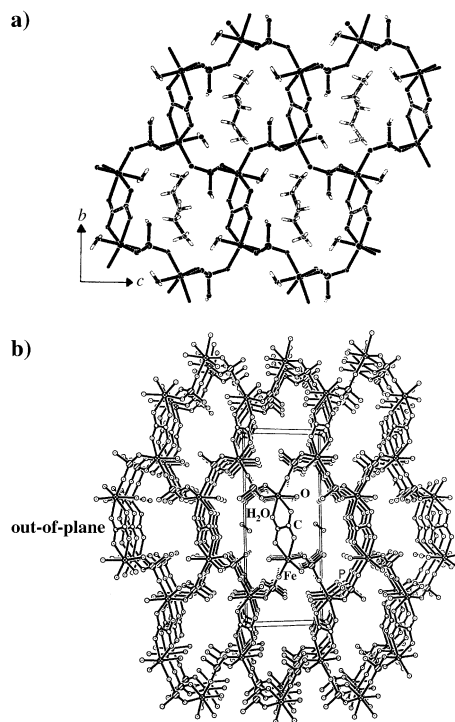
Anders als bei den Quadraten kennt man bisher keine offenen Gerüststrukturen auf der Basis von Krokonsäure oder Rhodizonaten. Zwar wurden Krokonsäure und Kaliumkrokonat-dihydrat schon 1824 entdeckt,<sup>[116]</sup> doch ist man erst kürzlich auf die Eigenschaften von Metallkrokonaten aufmerksam geworden. So wurden verschiedene Alkalimetallkrokonate untersucht, die durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Krokonat-Monoanionen oder -Dianionen stabilisiert werden.<sup>[117]</sup> In den Strukturen liegen starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrücken vor. Die Übergangsmetallkrokonate  $[\text{M}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) haben eindimensionale Kettenstrukturen.<sup>[118]</sup>

Einige metallo-organische Gerüste, die aus cyclischen aliphatischen und aromatischen Multicarboxylaten aufgebaut sind, wurden beschrieben.<sup>[10b,119–151]</sup> Bei diesen Verbindungen zeigt sich deutlich, wie aus starren cyclischen Carboxylaten und Metall-Sauerstoff-Polyedern als einfachen anorganischen sekundären Baugruppen komplexe Architekturen entstehen können. Die Strukturbeschreibungen dieser Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Abbildung 28 zeigt die Struktur eines Chrom-1,4-benzoldicarboxylats als repräsentatives Beispiel.<sup>[121]</sup> Zusätzlich zu den Adsorptionseigenschaften und optischen Eigenschaften verfügen einige Benzolmulticarboxylat-Gerüstverbindungen über interessante magnetische Eigenschaften; der Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus von Vanadium-<sup>[10b]</sup> bzw. Cobaltverbindungen<sup>[127]</sup> ist hierfür bezeichnend.

## 5. Hybridverbindungen

### 5.1. Phosphato- und Arsenatooxalate

Eine Familie von Hybridstrukturen entsteht durch Einbau von zwei anionischen Bausteinen, z.B. in den Phosphatooxalaten oder Arsenatooxalaten, die in großer Zahl synthetisiert werden konnten (Tabelle 3).<sup>[152–176]</sup> In Phosphatooxalaten



**Abbildung 29.** a) Eine Projektion der Struktur von  $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\}\text{-}[\text{Mn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ : Die Schichten aus Oxalat- und Hydrogenphosphat-verbrückten Mangan-Zentren weisen 12-gliedrige Öffnungen auf.<sup>[156]</sup> b) Die Struktur von  $[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit den Kanälen, die durch Out-of-Plane-Verknüpfung von anorganischen Eisenhydrogenphosphat-Schichten über Oxalateinheiten entstehen. Eingelagerte Wassermoleküle sind in den Kanälen über Wasserstoffbrücken gebunden.<sup>[162]</sup>

erfüllt das Oxalat zwei verschiedene Aufgaben. In einigen Verbindungen bindet es säulenartig verbrückend zwischen den anorganischen Metallphosphat-Schichten, in anderen Verbindungen ist die Oxalateinheit hingegen Bestandteil der Hybridschichten und verknüpft die Metallphosphat-Leitern. Das Mangan-phosphatooxalat  $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\}\text{-}[\text{Mn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ist ein Beispiel für eine Verbindung mit Hybridschichten (Abbildung 29a),<sup>[156]</sup> im Eisen-phosphatooxalat  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1.5}[\text{Fe}_3\text{PO}_4(\text{HPO}_4)_3(\text{ox})_{1.5}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1.5\text{--}2.0$ )<sup>[162]</sup> fungieren die Oxalationen als Säulen zwischen den Schichten (Abbildung 29b).<sup>[156]</sup> Dieses Eisen-phosphatooxalat ist antiferromagnetisch ( $T_N = 46\text{ K}$ ) und zeigt ein reversibles Adsorptionsverhalten. Eine systematische Untersuchung der Phasen bei den Reaktionen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  im System  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$  unter Hydrothermalbedingungen zeigte, dass Oxalsäure als Reduktionsmittel wirkt. Unter  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -reichen Bedingungen konnten Einkristalle der gewünschten Verbindungen isoliert werden, unter  $\text{NH}_4\text{OH}$ - und  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -reichen Bedingungen erhielt man hingegen wenig kristalline Phasen, die keine Oxalationen enthielten.<sup>[154]</sup> Die Umwandlung eines eindimensionalen Eisenarsenatooxalats in zwei- und dreidimensionale Eisenarsenate wurde ebenfalls beschrieben.<sup>[175]</sup> Es scheint, dass die Phosphato- und Arsenatooxalate eine Stellung zwischen den Oxalaten und den Phosphaten/Arsenaten einnehmen.

**Tabelle 2:** Metallo-organische Hybridmaterialien mit offenem Gerüst aus Metallkationen und multifunktionalen Carboxylatliganden.

Verbindung	Dim.	Koordinationsgeometrie	Strukturbeschreibung	Lit.
$[M(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) <sup>[c]</sup>	2D	$\{\text{MO}_6\}$ -Polyeder	Die Struktur besteht aus Stapeln sich abwechselnder Schichten von $(1,3,5\text{-Hbtc})^{2-}$ -Ionen und $\text{Sr}^{2+}$ - oder $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen. In den Kanälen der Struktur können reversibel Wassermoleküle einlagert werden.	[119]
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})] \cdot x(1,4\text{-H}_2\text{bdc})$ ( $x \approx 0.75$ ; MIL-47as) <sup>[a,b]</sup>	3D	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	Vier Ketten aus eckenverknüpften oktaedrischen Vanadium-einheiten sind über $(1,4\text{-bdc})^{2-}$ -Brücken so verknüpft, dass sich eindimensionale Kanäle ( $7.9 \times 12.0 \text{ \AA}$ ) entlang der [100]-Richtung bilden, in denen $1,4\text{-H}_2\text{bdc}$ und Wasser eingeschlossen sind. MIL-47 ist antiferromagnetisch.	[10b]
$[\text{V}^{\text{V}}(\text{O})(1,4\text{-bdc})]$ (MIL-47) <sup>[a,b]</sup>	3D	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	Vergleichbar mit MIL-47as, doch ohne Gastmoleküle. Die flexible Struktur zeigt interessante Adsorptionseigenschaften (Kanäle in MIL-47: $10.5 \times 11.0 \text{ \AA}$ ).	[10b]
$[\{\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}_3\text{O}(1,3\text{-bdc})_3] \cdot (\text{Cl}, 9 \text{H}_2\text{O})$ (MIL-59) <sup>[a,b]</sup>	3D	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	Dreidimensionale Gerüste aus oktaedrischen Vanadiumtrimeren, die durch $(1,3\text{-bdc})^{2-}$ -Ionen verknüpft sind. Die Wassermoleküle und die Chloridionen sind in den Hohlräumen der Struktur eingeschlossen. Das Material zeigt magnetische Frustration.	[120]
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})] \cdot 0.75(1,4\text{-H}_2\text{bdc})$ (MIL-53as) <sup>[a,b]</sup>	3D	$\{\text{CrO}_6\}$ -Oktaeder	Die dreidimensionale Struktur entsteht durch Verknüpfung von Ketten eckenverknüpfter $\{\text{CrO}_6\}$ -Oktaeder über $(1,4\text{-bdc})^{2-}$ -Liganden. So bilden sich große Poren, die von $1,4\text{-H}_2\text{bdc}$ -Molekülen besetzt sind. Das Material ist antiferromagnetisch ( $T_N = 65 \text{ K}$ ).	[121, 122]
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})]$ (MIL-53ht) <sup>[a,b]</sup>	3D	$\{\text{CrO}_6\}$ -Oktaeder	Gleiche Topologie wie MIL-53as, in den Kanälen befinden sich jedoch keine Gastmoleküle. Beim Entfernen der Gastmoleküle erweitern sich die Kanäle um $5 \text{ \AA}$ . Die Kanäle sind hydrophil, da die OH-Gruppen in sie hineinragen. Durch Adsorption von Wasser in den Kanälen entsteht $[\text{Cr}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MIL-53lt), das gekanteten Antiferromagnetismus zeigt und eine Langmuir-Oberfläche von $> 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hat.	[121, 122]
$[\text{Fe}_2(1,2,4,5\text{-btec})]$ (MIL-62) <sup>[a,d]</sup>	3D	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	Ketten von kantenverknüpften $\text{FeO}_6$ -Oktaedern sind durch $(1,2,4,5\text{-btec})^{4-}$ -Einheiten dreidimensional verknüpft. Magnetische Messungen zeigen antiferromagnetisches Verhalten, Mössbauer-spektroskopische Messungen deuten auf konkurrierende Quadrupol- und Dipolwechselwirkungen hin.	[123]
$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_5(1,3,5\text{-btc})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (MIL-65) <sup>[a,c]</sup>	3D	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	Die Struktur besteht aus $\{\text{Fe}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Dimeren und $\{\text{FeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Oktaedern, die durch $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ -Ionen verknüpft sind. In den Kanälen der dreidimensionalen Architektur befinden sich Wassermoleküle. Die Verbindung ist paramagnetisch.	[124]
$\text{K}[\text{M}_3(1,3,5\text{-btc})_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ; MIL-45) <sup>[a,c]</sup>	3D	$\{\text{MO}_6\}$ -Oktaeder	Die Cobalt-Verbindung (MIL-45a) und die Eisen/Cobalt-Verbindung (MIL-45b) haben die gleiche Struktur aus gewellten Ketten von $\{\text{MO}_6\}$ -Oktaedern, die durch zwei $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ - und $(1,3,5\text{-Hbtc})^{2-}$ -Ionen verbunden sind. So entsteht ein offenes Gerüst mit Kanälen, die von $\text{K}^+$ -Ionen und Wassermolekülen besetzt sind. Beide Verbindungen sind ferromagnetisch.	[125]
$(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (1,2,4,5\text{-btec})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3D	quadratische $\{\text{CoO}_5\}$ -Pyramide und $\{\text{CoO}_5\text{N}\}$ -Oktaeder	Die Struktur besteht aus vierkernigen $\{\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Clustern, die durch Wasserstoffbrücken eindimensionale Ketten bilden. Pyromellitatliganden verknüpfen diese Ketten zu einer 3D-Struktur mit Kanälen. Die Piperazin-Einheiten ragen in die Kanäle hinein, die von Wassermolekülen besetzt sind. Die Verbindung ist antiferromagnetisch.	[126]
$[\text{Co}_2(\text{OH})(1,2,3\text{-btc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[c]}$	3D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder, $\{\text{CoO}_4\}$ -Tetraeder und verzerrte trigonale $\{\text{CoO}_5\}$ -Bipyramide	Grundbaustein der Struktur ist eine $\Delta$ -Kette aus $\{\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})\}$ -Trimeren. Durch die Verknüpfung solcher Ketten über $(1,2,3\text{-btc})^{3-}$ -Ionen entsteht ein 3D-Gitter mit Pyrochlor-ähnlicher Struktur. Die Verbindung ist paramagnetisch.	[127]
$[\text{Co}_2(\text{OH})(1,2,3\text{-btc})]^{[c]}$	2D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder und $\{\text{CoO}_4\}$ -Tetraeder	An der Oberfläche der Schichten aus $\{\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})\}$ -Einheiten und zwei unabhängigen $\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaedern sind $\{\text{CoO}_4\}$ -Tetraeder gebunden. Die Verbindung ist ferrimagnetisch.	[127]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Verbindung	Dim.	Koordinationsgeometrie	Strukturbeschreibung	Lit.
$[\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_6(1,3,5\text{-btc})(1,3,5\text{-Hbtc})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{\text{[c]}}$	2D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	$(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ , $(1,3,5\text{-Hbtc})^{2-}$ und $(1,3,5\text{-H}_2\text{btc})^-$ fungieren als dreieckige Verknüpfungselemente für die Co-Zentren. Das Ergebnis ist ein nahezu ebenes Netz mit dreieckigen Hohlräumen, die teilweise Wassermoleküle enthalten.	[128]
$\text{K}[\text{Co}_3(1,3,5\text{-btc})(1,3,5\text{-Hbtc})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{\text{[c]}}$	3D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	Die 3D-Struktur mit offenem Gerüst besteht aus sinusförmigen Ketten von über $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ und $(1,3,5\text{-Hbtc})^{2-}$ verbundenen $\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaedern, wobei die Periode streng mit der Geometrie des $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ -Ions korreliert ist. Durch Verknüpfung von vier Ketten über $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ -Ionen entstehen rechteckige Kanäle, in denen Wasser und $\text{K}^+$ -Ionen eingelagert sind. Das Material kann reversibel dehydratisiert werden.	[128]
$[\text{Co}_2(\text{OH})_2(1,4\text{-bdc})]^{\text{[b]}}$	3D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	Cobalhydroxid-Schichten werden durch $(1,4\text{-bdc})^{2-}$ -Ionen zu einer dreidimensionalen Struktur gestapelt. Zwischen den Schichten bestehen ferromagnetische Wechselwirkungen, die Substanz selbst ist jedoch antiferromagnetisch.	[129]
$[\text{Co}_2(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{[d]}}$	2D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	Jeder $(1,2,4,5\text{-btcc})^{4-}$ -Ligand koordiniert an vier Co-Atome. In der gewellten 2D-Struktur liegt das Zentrum des Liganden in der Ebene, die Co-Atome befinden sich oberhalb und unterhalb dieser Ebene. Der Raum zwischen den gewellten Schichten wird durch die <i>N</i> -Methylimidazoliganden ausgefüllt.	[130]
$[\text{Co}_4(1,2,4,5\text{-btcc})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{[d]}}$	2D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	Die 2D-Struktur besteht aus einem chiralen, gewellten $(6,4)$ -Netz aus Co-Zentren, $(1,2,4,5\text{-btcc})^{4-}$ - und $2,2'$ -bpy-Liganden. Obwohl die Schichten selbst chiral sind, ist die Verbindung racemisch. Zwischen den Co-Zentren bestehen antiferromagnetische Wechselwirkungen.	[131]
$(\text{H}_4\text{hpz})[\text{Co}_3(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{H}_2\text{O})_{12}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}^{\text{[d]}}$ ( $\text{H}_2\text{hpz}$ = Homopiperazin)	1D, 2D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	Die Struktur ist aus neutralen $[\{\text{Co}_2(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{H}_2\text{O})_8\}]$ -Schichten aufgebaut. Dazwischen befinden sich anionische $[\{\text{Co}(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{H}_2\text{O})_4\}]^{2-}$ -Ketten und Homopiperazinium-Ionen. Somit liegen ein- und zweidimensionale Strukturen nebeneinander vor.	[132]
$(\text{H}_4\text{hpz})[\text{Co}(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{[d]}}$	2D	$\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	Zwischen den $[\text{Co}(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ -Schichten befinden sich die Homopiperazinium-Ionen und die Wassermoleküle.	[132]
$[\text{M}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) <sup>[c]</sup>	3D	$\{\text{MO}_6\}$ -Oktaeder	Die $1,2,4,5\text{-btcc}$ -Einheiten fungieren als $\mu_4$ - und $\mu_2$ -Brücken. $\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder verknüpfen $\{\text{Co}_2\text{O}_{10}\}$ -Dimere und bilden so eindimensionale Ketten. Die Ketten sind durch $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ -Ionen verbunden, und so entsteht eine 3D-Struktur. Beide Verbindungen sind antiferromagnetisch.	[133]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{M}(1,2,4,5\text{-btcc})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{\text{[d]}}$ ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ )	1D	$\{\text{MO}_6\}$ -Oktaeder	Die $\{\text{MO}_6\}$ -Oktaeder sind durch $(1,2,4,5\text{-btcc})^{4-}$ zu Ketten verknüpft. Die Ketten werden von den Piperazinium-Ionen durch $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zusammengehalten.	[134]
$[\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_6]\cdot x\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $x \approx 3$ , $y \approx 4$ )	3D	$\{\text{NiO}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder	Die Struktur besteht aus vier verzahnten $(10,3)$ -Netzen. So bilden sich chirale Kanäle, in denen Wasser- und Ethylenglycolmoleküle eingeschlossen sind. Die Art der Verzahnung wird durch die Hilfsliganden bestimmt.	[135]
$[\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\{\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3\}_3]\cdot 11\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3D	$\{\text{NiO}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder	Die Struktur besteht aus einem verzerrten chiralen Gerüst mit verzahnter $(10,3)$ -Netztopologie. Ein 1,2-Propandiolmolekül ist als Ligand an das Metallzentrum gebunden.	[136]
$[(\text{NiL})_3(1,3,5\text{-btc})_2]\cdot 14\text{H}_2\text{O}^{\text{[d]}}$ ( $\text{L} = 3,10\text{-Bis}(2\text{-ethyl})\text{-}1,3,5,8,10,12\text{-hexaazacyclotetradecan}$ )	3D	$\{\text{NiO}_2\text{N}_4\}$ -Oktaeder	Je drei $\{\text{NiL}\}$ -Fragmente sind durch ein $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ -Ion verknüpft. Die Schichten dieses molekularen Mauerwerks sind so angeordnet, dass in der Struktur ein Kanal entsteht, der eingelagerte Wassermoleküle selektiv gegen Ethanolmoleküle austauscht.	[137]
$[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}^{\text{[c]}}$	2D	trigonale $\{\text{CuO}_3\text{N}_2\}$ -Bipyramide, quadratische $\{\text{CuO}_3\text{N}_2\}$ -Pyramiden	Die Struktur besteht aus dimeren und monomeren Einheiten, die sich durch Koordination von $(1,3,5\text{-btc})^{3-}$ und Imidazol an die $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren bilden. Dimere sind mit Monomeren über verbrückende Carboxylatliganden zu Schichten verknüpft. Als Folge von schwachen $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bilden sich Kanäle, in die sich Wassermoleküle einlagern.	[138]
$[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot 16\text{H}_2\text{O}^{\text{[c]}}$	2D	trigonale $\{\text{CuO}_3\text{N}_2\}$ -Bipyramide, quadratische $\{\text{CuO}_3\text{N}_2\}$ -Pyramide	Schichtstruktur wie in $[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , nur mit <i>N</i> -Methylimidazol als Hilfsligand.	[138]

**Tabelle 2:** (Fortsetzung)

Verbindung	Dim.	Koordinationsgeometrie	Strukturbeschreibung	Lit.
$[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_6)_3(1,2,3\text{-bte})_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}^{[c]}$ ( $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_6 = 1,8\text{-Dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecan}$ )	2D	$\{\text{CuO}_6\}$ -Oktaeder	$\text{Cu}^{\text{II}}$ -Hexaazamakrocyclus-Fragmente und $(1,2,3\text{-bte})^{3-}$ -Ionen bilden durch Selbstorganisation eine 2D-Architektur mit wabenartigen Öffnungen. Stapelung der Schichten führt zu pseudo-eindimensionalen Kanälen, in denen Wassermoleküle eingelagert sind, die teilweise gegen Phenol ausgetauscht werden können.	[139]
$[\text{Cu}_2(1,2,4,5\text{-btec})(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4]^{[d]}$	2D	quadratisch-planare $\{\text{CuO}_4\}$ -Einheiten	Schichten aus btec-Liganden und $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren. Zwei <i>trans</i> -ständige btec-Liganden koordinieren $\mu_4$ -verbrückend an die Cu-Zentren. Die Methylimidazoliganden der Cu-Zentren benachbarter Schichten greifen ineinander.	[130]
$[\text{Cd}_3(1,3,5\text{-bte})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}^{[c]}$	2D	trigonale $\{\text{CdO}_5\}$ -Bipyramide, pentagonale $\{\text{CdO}_7\}$ -Bipyramide	Die Grundbausteine der Struktur, fünffach und siebenfach koordinierte Cd-Zentren, sind durch $(1,3,5\text{-bte})^{3-}$ -Ionen verknüpft. Diese Baugruppen bilden mit weiteren $(1,3,5\text{-bte})^{3-}$ -Ionen ein T-förmiges molekulares Doppelschichtmotiv; durch Ineinandergreifen dieser Doppelschichten entsteht ein 2D-Gitter.	[140]
$[\text{Cd}_3(1,3,5\text{-bte})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{[c]}$	3D	$\{\text{CdO}_6\}$ - und $\{\text{CdO}_5\text{N}\}$ -Oktaeder	Die Struktur ist aus dreikernigen $\{\text{Cd}_3\text{O}\}$ -Einheiten aufgebaut, die über $(1,3,5\text{-bte})^{3-}$ -Ionen verbunden sind und „Maschendraht-ähnliche“ Schichten bilden. Gestaffelte Stapel solcher Schichten werden durch $(1,3,5\text{-bte})^{3-}$ -Ionen zu einer 3D-Architektur verbrückt.	[140]
$(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[\text{Cd}(1,4\text{-bdc})\text{Cl}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{[b]}$	3D	$\{\text{CdO}_4\text{Cl}_2\}$ -Oktaeder	Über $\mu_2$ -Cl-Liganden verbrückte $\{\text{Cd}_2\text{Cl}_2\}$ -Dimere werden in unterschiedlicher Weise von zwei $(1,4\text{-bdc})^{2-}$ -Ionen verknüpft, die sich außerhalb der Ebene befinden (out-of-plane); so entsteht eine offene Architektur mit rautenförmigen Kanälen, in denen die voluminösen $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}^+$ -Ionen eingelagert sind.	[141]
$[\text{La}(\text{chdc})(\text{Hchdc})]$ ( $\text{H}_2\text{chdc} = 1,4\text{-Cyclohexandicarbonsäure}$ )	2D	$\{\text{LaO}_9\}$ -Polyeder	Die Struktur besteht aus ausgedehnten Ketten kantenverknüpfter $\{\text{LaO}_9\}$ -Polyeder, die durch $(\text{chdc})^{2-}$ -Ionen zu Schichten verknüpft und durch partiell deprotonierte $(\text{Hchdc})^-$ -Gruppen verbunden sind.	[142]
$[\text{La}_2(\text{chdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3D	$\{\text{LaO}_9\}$ -Polyeder	Die Struktur ähnelt $[\text{La}(\text{chdc})(\text{Hchdc})]$ , mit dem Unterschied, dass alle Anionen doppelt deprotoniert sind. Die $(\text{chdc})^{2-}$ -Ionen verknüpfen die Ln-O-Ketten, sodass eine verzahnte 3D-Struktur entsteht, in der freie und koordinierte Wassermoleküle vorliegen. Die Adsorption der Wassermoleküle ist reversibel.	[142]
$[\text{Ln}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_6]^{[e]}$ (Ln = La–Er)	3D	$\{\text{LnO}_9\}$ -Polyeder	In der gewellten Schichtstruktur ist jedes $(\text{bhc})^{6-}$ -Ion mit acht Ln-Zentren verbunden. Die Schichten sind über $(\text{bhc})^{6-}$ -Ionen außerhalb der Ebene zu einer 3D-Struktur gestapelt. Dabei entstehen Kanäle, die von Wassermolekülen besetzt sind.	[143]
$[\text{Ln}_2(1,2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})]^{[b]}$ (Ln = La, Eu, Tb)	2D	$\{\text{LnO}_8\}$ - und $\{\text{LnO}_9\}$ -Polyeder	$[\text{La}_2(1,2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})]$ besteht aus Schichten mit coplanaren La-Zentren, die durch $(1,2\text{-bdc})^{2-}$ -Einheiten auf zweierlei Arten miteinander verknüpft sind. $[\text{Eu}_2(1,2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Tb}_2(1,2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})]$ sind isomorph; die Ln-Zentren sind nicht coplanar, und die $(1,2\text{-bdc})^{2-}$ -Ionen zeigen drei verschiedene Verknüpfungsarten.	[144]
$[\text{Nd}(1,2,4,5\text{-H}_2\text{btec})_{0,5}(1,2,4,5\text{-btec})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]^{[d]}$	3D	$\{\text{NdO}_9\}$ -Polyeder	Jeder $(1,2,4,5\text{-btec})^{4-}$ -Ligand verknüpft zwei $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Dimere zu einer Kettenstruktur. Die Ketten sind auf beiden Seiten durch die Carbonylsauerstoffatome von $(1,2,4,5\text{-H}_2\text{btec})^{2-}$ zu Schichten verknüpft, die Schichten werden durch verbrückende $(\text{H}_2\text{btec})^{2-}$ - und $(\text{btec})^{4-}$ -Einheiten zu einer 3D-Struktur vernetzt.	[145]
$[\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{OH})_4(1,4\text{-bdc})]$ (MIL-51 <sub>HT</sub> ) <sup>[a,b]</sup>	3D	einfach überdachtes Antiprisma, $\{\text{EuO}_9\}$	Anorganische Schichten aus flächenverknüpften Europium-Sauerstoff-Polyedern stapeln sich mithilfe zweizähliger verbrückender $(1,4\text{-bdc})^{2-}$ -Einheiten zu einer 3D-Struktur.	[146]
$[\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(1,4\text{-bdc})]$ (MIL-51 <sub>LT</sub> ) <sup>[a,b]</sup>	3D	einfach überdachtes Antiprisma, $\{\text{EuO}_9\}$	Ähnliche Topologie wie MIL-51 <sub>HT</sub> , die $(1,4\text{-bdc})^{2-}$ -Ionen binden hier jedoch als einzählige Liganden. $\mu_2$ -Aqualiganden vervollständigen die Koordinationssphäre der Eu-Zentren.	[146]



**Tabelle 2:** (Fortsetzung)

Verbindung	Dim.	Koordinationsgeometrie	Strukturbeschreibung	Lit.
[Eu <sup>III</sup> (1,4-bdc)] (MIL-52) <sup>[a,b]</sup>	3D	quadratisches {EuO <sub>8</sub> }- Antiprisma	Schichten entstehen dadurch, dass Ketten aus kantenverknüpften Eu-Polyedern durch (1,4-bdc) <sup>2-</sup> -Ionen (in-plane) verknüpft werden. Diese Schichten werden durch weitere (1,4-bdc) <sup>2-</sup> -Ionen (out-of-plane) zu einer 3D-Struktur gestapelt.	[146]
[Gd(1,2,4,5-Hbtec)] <sup>[d]</sup>	3D	{GdO <sub>9</sub> }-Polyeder	Jedes Gd-Zentrum ist mit vier (Hbtec) <sup>3-</sup> -Ionen zu einer Kettenstruktur verbunden. Benachbarte Schichten sind über verbrückende Carbonylgruppen miteinander verbunden.	[145]
[Gd(1,3,5-btc)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·1.5 H <sub>2</sub> O] <sup>[c]</sup>	2D	dreifach überdachtes trigonales Prisma, {GdO <sub>9</sub> }	Paralleles Netz von Doppelschichten aus Waben, in denen eine Ecke mit einem Gd <sup>III</sup> -Zentrum und die andere mit einem (1,3,5-btc) <sup>-</sup> -Ion besetzt ist. Benachbarte Schichten sind gegeneinander verschoben und über Wassermoleküle verbrückt, die zwischen den Schichten ein Wasserstoffbrückennetz aufbauen.	[147]
[Tb(1,2,4,5-H <sub>2</sub> btec) <sub>0.5</sub> (1,2,4,5-btec) <sub>0.5</sub> · (H <sub>2</sub> O)]·2 H <sub>2</sub> O <sup>[d]</sup>	3D	{TbO <sub>9</sub> }-Polyeder	Das (btec) <sup>4-</sup> -Ion verbindet als $\mu_6$ -Brücke sechs Tb-Zentren, die an drei dieser Liganden gebunden sind. So entstehen Schichten, die über (H <sub>2</sub> btec) <sup>2-</sup> -Ionen zu einer 3D-Struktur verknüpft werden.	[148]
[Er <sub>4</sub> (1,4-bdc) <sub>6</sub> ]·6 H <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	3D	{ErO <sub>8</sub> }-Dodecaeder, überdachtes trigonales Prisma, {ErO <sub>7</sub> }, pentagonale {ErO <sub>7</sub> }-Bipyramide	Kristallographisch unabhängige Er-Zentren sind durch (1,4-bdc) <sup>2-</sup> -Einheiten verknüpft, die zweifach $\mu_4$ - und zweifach $\mu_3$ -verbrückend binden. Auf diese Weise entsteht ein 3D-Netzwerk.	[149]
[Er <sub>2</sub> (1,2,4,5-btec) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·4 H <sub>2</sub> O <sup>[d]</sup>	3D	{ErO <sub>9</sub> }- und {ErO <sub>8</sub> }- Polyeder	Im Er <sub>2</sub> -Grundbaustein binden sechs (btec) <sup>4-</sup> -Ionen auf drei verschiedene Arten. Dieser Baustein wird durch verschiedenartig koordinierte (btec) <sup>4-</sup> -Einheiten weiter verknüpft, sodass eine 3D-Struktur mit Kanälen entsteht, die von Wassermolekülen besetzt sind.	[148]
[Er(ctc)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2.5 H <sub>2</sub> O (H <sub>3</sub> ctc = <i>cis,cis</i> -1,3,5-Cyclohexan- tricarbonsäure)	3D	{ErO <sub>9</sub> }-Polyeder	Jedes Er <sup>III</sup> -Zentrum ist mit vier verschiedenen (ctc) <sup>3-</sup> -Liganden verknüpft, jedes (ctc) <sup>3-</sup> -Ion mit fünf verschiedenen Er <sup>III</sup> -Zentren. Die 3D-Struktur enthält Kanäle entlang aller kristallographischer Achsen; in den Kanälen befinden sich Wassermoleküle. Das Material zeigt ein interessantes Hydratisierungsverhalten.	[150]
[Yb <sub>4</sub> (1,2-bdc) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>[b]</sup>	2D	{YbO <sub>6</sub> }-, {YbO <sub>7</sub> }-, {YbO <sub>8</sub> }- und {YbO <sub>9</sub> }-Polyeder	Die zweidimensionale Struktur besteht aus Yb-Zentren in vier unterschiedlichen Koordinationsumgebungen und (1,2-bdc) <sup>2-</sup> -Dicarboxylateinheiten. Die wellenförmige Anordnung der Yb-Zentren passt sich den sterischen Vorgaben des Liganden an.	[144]
[{Yb(1,2,4,5-btec) <sub>0.75</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }] <sub>4</sub> ·6 H <sub>2</sub> O <sup>[d]</sup>	3D	{YbO <sub>8</sub> }-Polyeder	Grundlegende Baugruppe der Struktur ist die makrocyclische {Yb <sub>4</sub> (btec) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> }-Einheit. Jeweils drei Yb <sub>4</sub> -Baugruppen sind über Yb-O-Bindungen zu einem größeren Ring verknüpft; so entsteht eine Schichtstruktur mit zwei Arten von Poren. Die Schichten sind durch Yb <sup>III</sup> -Zentren und verbrückende (btec) <sup>4-</sup> -Einheiten überdacht, sodass eine dreidimensionale Struktur mit Kanälen resultiert.	[148]
[Ln <sub>2</sub> (bhc)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O <sup>[e]</sup> (Ln = Tm–Lu)	3D	{LnO <sub>7</sub> }-Polyeder	Wie im oben beschriebenen Lanthanmellitat koordiniert auch hier jede (bhc) <sup>6-</sup> -Einheit an acht La-Zentren, allerdings liegt eine völlig andere Anordnung vor. Zwei La-Zentren sind in siebengliedrigen Chelatringen an benachbarte Carboxylatgruppen gebunden. Dadurch entsteht eine offenere 3D-Struktur mit größeren Kanälen.	[143]
[In <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (1,4-bdc) <sub>1.5</sub> ] <sup>[b]</sup>	3D	{InO <sub>6</sub> }-Oktaeder	In-Zentren sind über OH-Gruppen eckenverknüpft und bilden aus Sechseringen bestehende {[In <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> <sup>3+</sup> }-Schichten, die durch die (1,4-bdc) <sup>2-</sup> -Ionen zu einer 3D-Struktur gestapelt werden.	[151]

[a] MIL: Material Institut Lavoisier. [b] H<sub>2</sub>bdc = Benzoldicarbonsäure. [c] H<sub>3</sub>btc = Benzoltricarbonsäure. 1,3,5-H<sub>3</sub>btc wird häufig auch als H<sub>3</sub>TMA, ihre dreifach deprotonierte Form als TMA<sup>3-</sup>- oder Trimesat-Ion bezeichnet. [d] H<sub>4</sub>btec = Benzoltetracarbonsäure. [e] H<sub>6</sub>bhc = Benzolhexacarbonsäure.

**Tabelle 3:** Strukturdaten von Metalloxalatophosphaten und -oxalatoarsenaten mit offenem Gerüst.

Verbindung	Metallkoordination	Dim.	Kristalldaten	Lit.
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\{\text{VO}(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})\}]$	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	2D	$P\bar{1}$ ; $a = 6.3595(7)$ , $b = 6.6236(7)$ , $c = 9.224(1)$ Å $\alpha = 98.216(2)$ , $\beta = 108.128(2)$ , $\gamma = 100.672(2)^\circ$ , $V = 354.42(7)$ Å <sup>3</sup>	[152]
$(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\{\text{VO}(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})\}]$	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	2D	$P\bar{1}$ ; $a = 6.3825(8)$ , $b = 7.8877(9)$ , $c = 9.202(1)$ Å $\alpha = 66.602(2)$ , $\beta = 71.757(2)$ , $\gamma = 79.821(2)^\circ$ , $V = 403.07(8)$ Å <sup>3</sup>	[152]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{VO}(\text{HPO}_4)(\text{ox})]$	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	1D	$P2_12_12_1$ ; $a = 6.4022(4)$ , $b = 12.4735(8)$ , $c = 14.653(1)$ Å $V = 1170.2(1)$ Å <sup>3</sup>	[153]
$(\text{NH}_4)_2[\{\text{VO}(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})\}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	2D	$C2/m$ ; $a = 17.735(2)$ , $b = 6.4180(6)$ , $c = 22.839(2)$ Å $\beta = 102.017(2)^\circ$ , $V = 2542.7(4)$ Å <sup>3</sup>	[154]
$(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)[\text{Mn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\{\text{MnO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 5.9778(3)$ , $b = 16.6747(8)$ , $c = 8.4660(4)$ Å $\beta = 90.384(1)^\circ$ , $V = 843.85(6)$ Å <sup>3</sup>	[155]
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Mn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\{\text{MnO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 5.4573(4)$ , $b = 8.9650(7)$ , $c = 15.253(1)$ Å $\beta = 98.924(1)^\circ$ , $V = 737.22(8)$ Å <sup>3</sup>	[155]
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Mn}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{MnO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P\bar{1}$ ; $a = 7.830(4)$ , $b = 8.041(4)$ , $c = 9.652(7)$ Å $\alpha = 76.29(5)$ , $\beta = 78.47(6)$ , $\gamma = 86.36(6)^\circ$ , $V = 578.4(6)$ Å <sup>3</sup>	[155]
$[\text{Mn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$	quadratische $\{\text{MnO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{MnO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 10.263(3)$ , $b = 6.526(2)$ , $c = 10.082(3)$ Å $\beta = 116.84(2)^\circ$ , $V = 602.8(4)$ Å <sup>3</sup>	[156]
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Mn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\{\text{MnO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 5.474(2)$ , $b = 15.737(2)$ , $c = 9.056(2)$ Å $\beta = 93.47(3)^\circ$ , $V = 778.7(3)$ Å <sup>3</sup>	[156]
$(s\text{-C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4)[\text{Fe}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P1$ ; $a = 7.6999(4)$ , $b = 7.9542(4)$ , $c = 9.8262(5)$ Å $\alpha = 74.8444(7)$ , $\beta = 81.7716(8)$ , $\gamma = 85.4075(8)^\circ$ , $V = 574.34(8)$ Å <sup>3</sup>	[157]
$(s\text{-C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4)[\text{Fe}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})_3]$	quadratische $\{\text{FeO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1$ ; $a = 7.5943(8)$ , $b = 7.8172(8)$ , $c = 18.318(2)$ Å $\beta = 99.111(2)^\circ$ , $V = 1073.8(3)$ Å <sup>3</sup>	[157]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Fe}_4^{\text{II}}(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})_3]$	quadratische $\{\text{FeO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 7.5573(4)$ , $b = 7.8188(4)$ , $c = 18.0421(9)$ Å $\beta = 98.710(1)^\circ$ , $V = 1053.8(1)$ Å <sup>3</sup>	[158]
$(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_3(\text{ox})]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P\bar{1}$ ; $a = 6.3948(3)$ , $b = 9.1419(4)$ , $c = 16.1585(7)$ Å $\alpha = 98.758(1)$ , $\beta = 93.443(1)$ , $\gamma = 108.488(1)^\circ$ , $V = 879.50(7)$ Å <sup>3</sup>	[158]
$[\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$	quadratische $\{\text{FeO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 7.974(3)$ , $b = 4.817(3)$ , $c = 14.168(3)$ Å $\beta = 94.70(3)^\circ$ , $V = 542.4(4)$ Å <sup>3</sup>	[159]
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1.5}[\text{Fe}_3\text{PO}_4(\text{HPO}_4)_3(\text{ox})_{1.5}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ( $x = 1.5\text{--}2.0$ )	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P3c1$ ; $a = 13.630(3)$ , $c = 14.739(4)$ Å $V = 2371.3(1)$ Å <sup>3</sup>	[160]
$(\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4)[\{\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{ox})\}_2]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 10.829(1)$ , $b = 12.747(1)$ , $c = 12.397(1)$ Å $\beta = 95.1(1)^\circ$ , $V = 1704.4(3)$ Å <sup>3</sup>	[161]
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 4.840(2)$ , $b = 17.571(6)$ , $c = 7.342(4)$ Å $\beta = 106.6(1)^\circ$ , $V = 598.5(4)$ Å <sup>3</sup>	[162]
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 7.211(1)$ , $b = 9.294(1)$ , $c = 9.567(1)$ Å $\beta = 103.4(1)^\circ$ , $V = 623.8(1)$ Å <sup>3</sup>	[162]
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)[\{\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})_{1.5}\}_2]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 9.214(1)$ , $b = 15.201(2)$ , $c = 12.046(1)$ Å $\beta = 101.9(1)^\circ$ , $V = 1650.9(3)$ Å <sup>3</sup>	[162]
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})[\{\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{ox})_{1.5}\}_2]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/n$ ; $a = 9.266(1)$ , $b = 15.204(1)$ , $c = 11.984(1)$ Å $\beta = 102.2(1)^\circ$ , $V = 1650.5(2)$ Å <sup>3</sup>	[162]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.5}[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)(\text{ox})_{1.5}]$	trigonale $\{\text{FeO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 7.569(2)$ , $b = 7.821(2)$ , $c = 18.033(4)$ Å $\beta = 98.8(1)^\circ$ , $V = 1055.0(4)$ Å <sup>3</sup>	[163]
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)(\text{ox})_{0.5}]$	trigonale $\{\text{FeO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 10.240(1)$ , $b = 6.375(3)$ , $c = 9.955(1)$ Å $\beta = 117.3(1)^\circ$ , $V = 577.4(1)$ Å <sup>3</sup>	[163]
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)_{1.5}[\text{Fe}_3\text{P}_4\text{O}_{13}(\text{OH})_3(\text{ox})_{1.5}]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P3c1$ ; $a = 13.656(1)$ , $c = 14.658(1)$ Å $V = 2368.3(1)$ Å <sup>3</sup>	[164]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.5}[\text{Co}_2(\text{HPO}_4)(\text{ox})_{1.5}]$	quadratische $\{\text{CoO}_5\}$ - Pyramide, $\{\text{CoO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 7.494(1)$ , $b = 7.726(1)$ , $c = 17.852(3)$ Å $\beta = 97.7(1)^\circ$ , $V = 1024.2(2)$ Å <sup>3</sup>	[165]
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_4(\text{ox})]$	quadratische $\{\text{ZnO}_5\}$ - Pyramide, trigonale $\{\text{ZnO}_6\}$ -Bipyramide, $\{\text{ZnO}_4\}$ -Tetraeder	3D	$P\bar{1}$ ; $a = 5.0030(1)$ , $b = 8.5434(3)$ , $c = 12.4336(5)$ Å $\alpha = 92.99$ , $\beta = 97.132(2)$ , $\gamma = 91.465(2)^\circ$ , $V = 526.33(3)$ Å <sup>3</sup>	[166]
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{2.5}[\text{Al}_4\text{H}(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{ox})_4]$	$\{\text{AlO}_6\}$ -Oktaeder	2D	$C2/m$ ; $a = 19.683(4)$ , $b = 12.360(3)$ , $c = 16.734(3)$ Å $\beta = 110.51(3)^\circ$ , $V = 3813(1)$ Å <sup>3</sup>	[167]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{AlO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$Pccm$ ; $a = 9.992(1)$ , $b = 11.644(1)$ , $c = 12.231(1)$ Å $V = 1423.0(2)$ Å <sup>3</sup>	[168]
$\text{K}_2[\text{Ga}_4(\text{PO}_4)_4(\text{ox})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{GaO}_6\}$ -Oktaeder, $\{\text{GaO}_4\}$ -Tetraeder	3D	$P\bar{1}$ ; $a = 7.9863(4)$ , $b = 8.2458(5)$ , $c = 8.7631(5)$ Å $\alpha = 116.075(1)$ , $\beta = 100.825(1)$ , $\gamma = 104.033(1)^\circ$ , $V = 473.3(1)$ Å <sup>3</sup>	[169]

**Tabelle 3:** (Fortsetzung)

Verbindung	Metallkoordination	Dim.	Kristalldaten	Lit.
$(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Ga}_5(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4(\text{ox})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\{\text{GaO}_4\}$ -Tetraeder, $\{\text{GaO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$C2/c$ ; $a = 18.3430(2)$ , $b = 15.9372(4)$ , $c = 9.1019(2)$ Å $\beta = 90.867(1)^\circ$ , $V = 2660.5(1)$ Å <sup>3</sup>	[170]
$(\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4)[\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H-PO}_4)_4(\text{ox})_3]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$\{\text{GaO}_6\}$ -Oktaeder, $\{\text{GaO}_4\}$ -Tetraeder	3D	$P\bar{1}$ ; $a = 9.0220(7)$ , $b = 9.1864(9)$ , $c = 13.4912(9)$ Å $\alpha = 73.988(9)$ , $\beta = 79.199(7)$ , $\gamma = 78.775(7)^\circ$ , $V = 1043.6(2)$ Å <sup>3</sup>	[171]
$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{In}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{ox})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{InO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1$ ; $a = 6.5052(2)$ , $b = 17.5005(2)$ , $c = 8.1811(2)$ Å $\beta = 107.656(1)^\circ$ , $V = 887.50(5)$ Å <sup>3</sup>	[172]
$[\text{Sn}_2(\text{PO}_4)(\text{ox})_{0.5}]$	$\{\text{SnO}_3\}$ -Pyramide, quadratische $\{\text{SnO}_4\}$ - Pyramide	2D	Raumgr. $P2_1/n$ ; $a = 4.712(1)$ , $b = 5.862(1)$ , $c = 22.242(2)$ Å, $\beta = 95.77(1)^\circ$ , $V = 611.3(1)$ Å <sup>3</sup>	[173]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{VOHAsO}_4(\text{ox})]$	$\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder	1D	$P2_12_12_1$ ; $a = 6.5595(1)$ , $b = 12.4689(1)$ , $c = 14.6363(1)$ Å $V = 1197.10(3)$ Å <sup>3</sup>	[153]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2[\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_6(\text{ox})_2]$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P\bar{1}$ ; $a = 11.1066(2)$ , $b = 12.9842(1)$ , $c = 13.4294(1)$ Å $\alpha = 117.345(1)$ , $\beta = 93.668(1)$ , $\gamma = 93.879(1)^\circ$ , $V = 1706.33(4)$ Å <sup>3</sup>	[174]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HAsO}_4)(\text{ox})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{\text{FeO}_6\}$ -Oktaeder	1D	$P\bar{1}$ ; $a = 6.5668(3)$ , $b = 9.1040(3)$ , $c = 10.4715(4)$ Å $\alpha = 86.35(1)$ , $\beta = 85.34(1)$ , $\gamma = 83.32(4)^\circ$ , $V = 618.18(1)$ Å <sup>3</sup>	[175]
$(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_3)[\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)_2(\text{ox})]$	$\{\text{ZnO}_4\}$ -Tetraeder, $\{\text{ZnO}_6\}$ -Oktaeder	3D	$P2_1/c$ ; $a = 16.0857(2)$ , $b = 9.1973(2)$ , $c = 15.4216(3)$ Å $\beta = 112.033(1)^\circ$ , $V = 2114.92(7)$ Å <sup>3</sup>	[176]

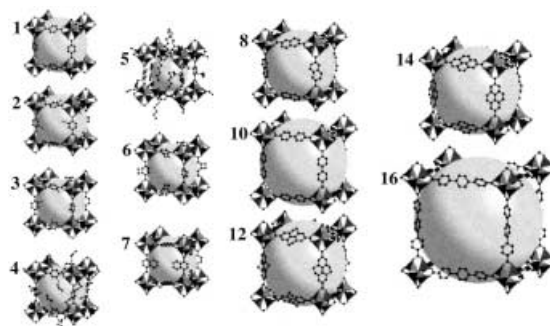
Auch weitere Verbindungen mit Anionengemischen bilden Strukturen mit offenem Gerüst, etwa ein Phosphatoacetat,<sup>[177]</sup> ein Phosphonooxalat,<sup>[178,179]</sup> Quadratooxalate,<sup>[113]</sup> ein Carbonatooxalat,<sup>[74]</sup> ein Isonicotinatooxalat,<sup>[69b]</sup> ebenso wie ein 4,4'-Bipyridin-glutarat<sup>[95d]</sup> und ein Bipyridin-Quadrat<sup>[180]</sup>. Die Verbindungen haben unterschiedliche Dimensionalitäten; einige dieser Festkörper können reversibel dehydratisiert werden oder weisen interessante optische Eigenschaften auf.

## 5.2. Poröse Hybridarchitekturen

Dem Engineering neuer mikroporöser Strukturen mit metallo-organischen Gerüsten gilt gegenwärtig ein großes Interesse.<sup>[11e]</sup> Mithilfe verschiedener Strategien konnten beträchtliche Erfolge erzielt werden. Einige der so erhaltenen Materialien haben nicht nur offene Gerüste, sondern auch interessante physikalische und chemische Eigenschaften, die sie von ihren rein anorganischen Gegenstücken abheben.<sup>[6–13]</sup> Themenhefte von Zeitschriften, die sich mit dem Design von nanoporösen Hybridfestkörpern auseinandersetzen, zeugen von dem schnellen Fortschritt auf diesem Gebiet.<sup>[5b,6b]</sup> Eine Strategie zur Synthese von Hybridfestkörpern geht von geeigneten anorganischen Bausteinen und starren organischen Verbrückungseinheiten aus. Carboxylat-Linker können nicht nur auf verschiedene Arten verbrücken und die sekundären Baugruppen generieren, sondern sie reagieren auch empfindlich auf die chemische Umgebung und ermöglichen es so, Einfluss auf die Wertigkeit des vorliegenden Anions zu nehmen.

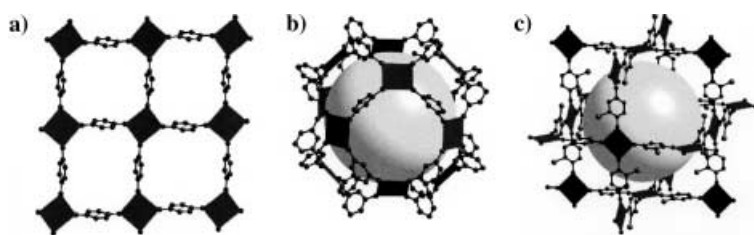
Dieses „Top-Down“-Design hat sich kürzlich beim Aufbau periodischer Gerüste aus wohldefinierten molekularen Baugruppen durch Copolymerisation mit organischen Linkern in polaren Lösungsmitteln unter milden Bedingun-

gen bewährt.<sup>[6b,181–184]</sup> So erhält man keine supramolekularen Aggregate, sondern stabile poröse Strukturen. Abbildung 30 veranschaulicht diese Strategie für die Herstellung von metallo-organischen Gerüststrukturen (metal organic frameworks, MOF).<sup>[181f]</sup>



**Abbildung 30.** Metallo-organische Strukturen mit gleichartigen Netzen (isorecticular metal organic frameworks, IRMOF): IRMOF- $n$  ( $n = 1–7$ , 8, 10, 12, 14 oder 16). Die Kugeln deuten die maximalen Van-der-Waals-Radien für Gäste in diesen Netzen an.<sup>[181f]</sup>

Eine weitere Strategie besteht im Aufbau der anorganisch-organischen Architekturen unter den Synthesebedingungen für die entsprechenden anorganischen Gerüste (Abbildung 31).<sup>[6a,b]</sup> Setzt man hierbei lange Brückeneinheiten ein, so erhält man Strukturen mit großen Hohlräumen. Bei Gerüsten mit langkettigen Verbrückungseinheiten kommt es häufig zu Verzahnung (maximale Verschiebung der Gerüste) oder Verflechtung (minimale Verschiebung vernetzter Gerüste). In einigen Synthesen von offenen Strukturen konnte man mithilfe abgestimmter sterischer Faktoren und durch Lösungsmiteileinschluss gezielt eine



**Abbildung 31.** a) Der lineare Brückenligand 1,4-Benzoldicarboxylat ordnet die Schaufelblatteinheiten so an, dass sie jeweils 180° gegeneinander verdreht sind. Dabei entsteht MOF-2 mit quadratischer 4<sup>4</sup>-Netzstruktur. b) Der gewinkelte Brückenligand 1,3-Benzoldicarboxylat ordnet die Schaufelblatteinheiten so an, dass sie jeweils 120° gegeneinander verdreht sind. So wird die diskrete kuboktaedrische Struktur von MOP-1 aufgebaut (MOP, Metallo-organisches Polyeder). c) 2-Brom-1,4-benzoldicarboxylat ordnet die Schaufelblatteinheiten 90° gegeneinander verdreht an; das Produkt MOF-101 hat NbO-Struktur. Schaufelblatteinheiten sind die SBUs in den meisten MOF-*n*-Strukturen.<sup>[181f]</sup>

Verzahnung verhindern.<sup>[104]</sup> Diese Festkörper mit offenem Gerüst sind thermisch bemerkenswert stabil und zeigen ein interessantes Adsorptionsverhalten (Abbildung 32).<sup>[181-a,f,183a,184a,184b]</sup> Die Hybridverbindungen wurden in einigen Übersichtsartikeln detailliert beschrieben.<sup>[6a,b,181f,183a,183c]</sup>

Das Kupfer-(1,3,5-benzotricarboxylat) [Cu<sub>3</sub>(1,3,5-btc)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], das aus dimeren Kupfer(II)-tetracarboxylat-Einheiten aufgebaut ist, weist eine interessante Struktur und interessante Eigenschaften auf.<sup>[185]</sup> Das Gerüst dieser Verbindung ist neutral, in den Kanälen mit quadratischem Querschnitt befinden sich Aqualiganden, die durch organische Liganden ersetzt werden können (Abbildung 33).

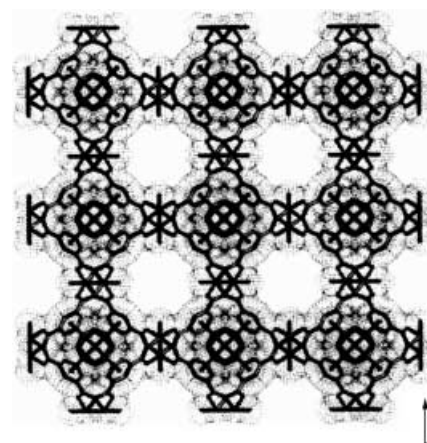
Die homochirale metallo-organische Verbindung (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[Zn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(1-H)<sub>6</sub>]·12H<sub>2</sub>O (D-POST-1) enthält eine enantiomerenreine dreikernige Metallcarboxylat-Einheit mit Oxobridge als Baustein (Schema 8).<sup>[186]</sup> Drei Zn-Zentren und sechs Carboxylatliganden sind durch einen μ<sub>3</sub>-Oxo-Liganden zu einer sekundären Baugruppe verbunden. Die Struktur besteht aus Stapeln von Schichten, die von chiralen Kanälen (≈ 13,4 Å) durchzogen sind. Da die drei Pyridyl-Substituenten der SBUs ins Innere der Kanäle ragen, zeigt die Verbindung Ionenaustauschverhalten. D-POST-1 katalysiert darüber hinaus Umesterungsreaktionen und aufgrund der chiralen Umgebung der Kanäle eignet sich die Verbin-

dung bemerkenswert gut zur Trennung von Enantiomeren (Abbildung 34).

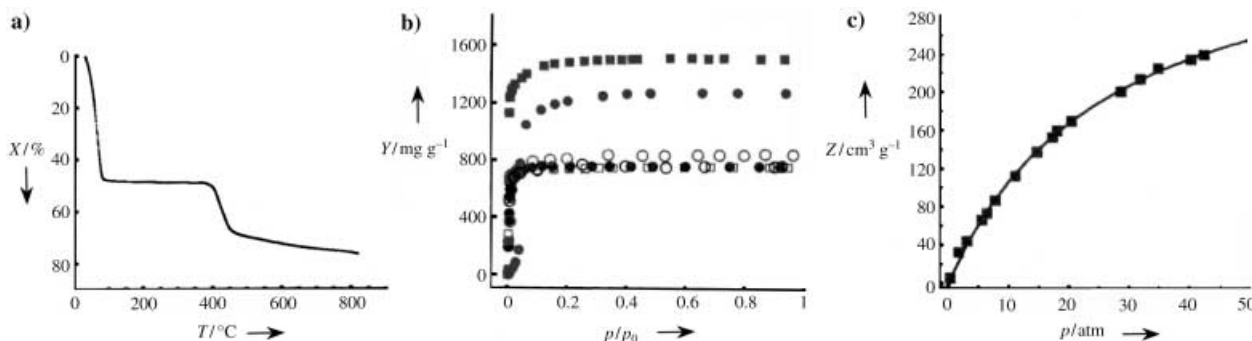
Kürzlich wurde das thermisch stabile [Zn<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)(1,4-btc)<sub>6</sub>] mit einem {Zn<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)}-Kern hergestellt. Ein zentrales {SiO<sub>4</sub>}-Tetraeder verbrückt acht Zn-Zentren, die mit 1,4-Benzoldicarboxylat-Gruppen überdacht sind.<sup>[187a]</sup> Es wurden auch poröse Hybridverbindungen mit hoher Adsorptionsfähigkeit beschrieben, in denen Metaldicarboxylat-Schichten durch andere organische Liganden gestapelt werden.<sup>[187b-d]</sup>

### 5.3. Carboxylate mit zusätzlichen Bindungsstellen

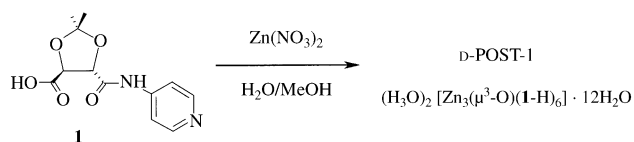
Kürzlich wurde eine Familie von Phosphonocarboxylaten (O<sub>3</sub>PRCOO)<sup>3-</sup> isoliert, deren Endgruppen auf vielerlei Weise binden können. Phosphonocarboxylate von Übergangsmetallen,<sup>[188]</sup> Zink,<sup>[189a]</sup> Praseodym<sup>[189b]</sup> und Hauptgruppenelementen<sup>[190]</sup> sind bekannt. Salze längerer Phosphonocarbonsäuren bilden Strukturen mit offenem Gerüst, die aufgrund der großen Flexibilität des Kohlenstoffrückgrats Kanäle mit unregelmäßiger Gestalt



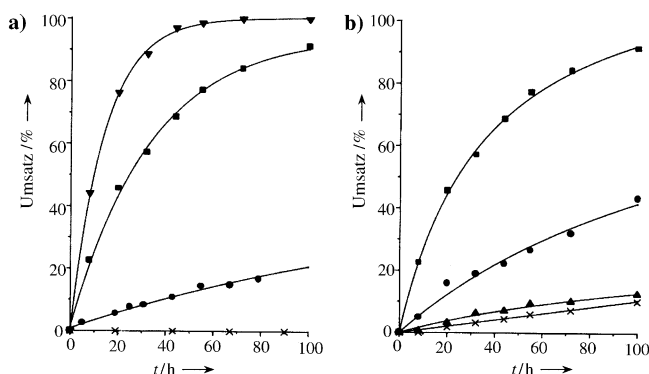
**Abbildung 33.** Die Struktur von [Cu<sub>3</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (HKUST-1) enthält Nanokanäle mit vierzähliger Symmetrie.<sup>[185]</sup>



**Abbildung 32.** IRMOF-6: a) Thermogravimetrische Untersuchung. b) Sorptionsisothermen für Stickstoff und organische Dämpfe (● N<sub>2</sub>-Adsorption, ○ N<sub>2</sub>-Desorption, □ C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, ■ CCl<sub>4</sub>, ● CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ○ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). c) Aufnahme von CH<sub>4</sub> bei 298 K. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung der Langmuir-Gleichung.<sup>[181a]</sup>



**Schema 8.** Synthese des Zinkcarboxylats D-POST-1, in dessen Festkörperstruktur chirale Kanäle vorliegen.



**Abbildung 34.** Katalytische Aktivität von POST-1 bei Umesterungen: a) Umesterung von 1-Acetoxy-2,4-dinitrobenzol mit Ethanol in Gegenwart von POST-1: ▼ Methylester von 1, ■ POST-1, ● Methyl-POST-1, × ohne Katalysator. b) Umesterung von Alkoholen in Gegenwart von POST-1 (CCl<sub>4</sub>, 27°C): ■ Ethanol, ● Isobutylalkohol, ▲ Neopentylalkohol, × 3,3,3-Triphenyl-1-propanol.<sup>[186]</sup>

und Größe aufweisen. In Strukturen von Phosphonocarboxylaten, die eine Aminogruppe tragen, sind die Metallzentren durch Koordination der PO<sub>3</sub>- und Carboxylatgruppen verknüpft. Die Aminogruppen, die in die Kanäle hineinragen, können chemisch modifiziert werden.<sup>[191]</sup> Die Schichten in der dreidimensionalen Hybridverbindung [K<sub>2</sub>[CoO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O, die ausgehend von (Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure (PMIDA) hergestellt wurde, ähneln strukturell denjenigen in grauem Arsen.<sup>[192]</sup> Es wurden auch Zink- und Zirkoniumverbindungen von PMIDA hergestellt.<sup>[193a,b]</sup> Lanthanoid-Kupfer-Koordinationspolymere [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>{HN(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O (Ln = La, Nd, Eu) wurden kürzlich beschrieben.<sup>[194]</sup>

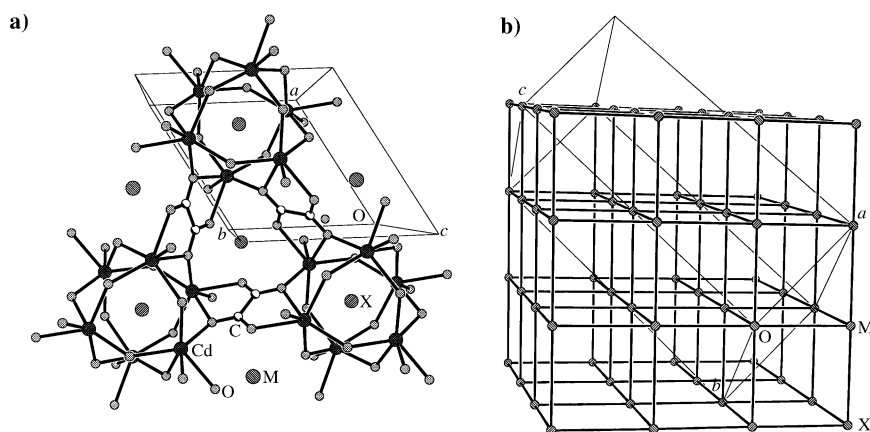
Bei einer Familie von Nicotinaten und Isonicotinaten mit offenen Architekturen bestimmt die geringe Symmetrie der Liganden die Eigenschaften.<sup>[195]</sup> Die Liganden wurden so maßgeschneidert, dass azentrische, diamantartige Koordinationsnetzwerke entstehen, indem tetraedrische Metallcluster miteinander verknüpft werden. Durch Feinabstimmung von Push-Pull-Effekten im Liganden erhält man in einigen Fällen Verbindungen mit nichtlinear-optischen Eigenschaften zweiter Ordnung.<sup>[196]</sup> Das thermisch stabile poröse Cobalt(II)-nicotinat [Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]-G (G = 0.5 EtOH/0.5 H<sub>2</sub>O oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH) konnte isoliert werden: In den Kanälen dieses Festkörpers werden Ethanol, Wasser oder Benzylalkohol reversibel eingelagert.<sup>[197]</sup> Durch das offene dreidimensionale Gerüst von [Cu(isonicotinat)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O verlaufen spiralförmige Kanäle. Die Lösungsmittelselektivität der Struktur ist derjenigen von Zeolithen vergleichbar.<sup>[198]</sup> [Zn(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-MeOH·2H<sub>2</sub>O hat eine 4<sup>2</sup>-8<sup>4</sup>-Netztopologie; es ist ausschließlich aus quadratisch planaren Knoten aufge-

baut und lagert Naphthalin- und Nitrobenzol-Gastmoleküle ein.<sup>[199]</sup> Aus Pyrazincarboxylat und Cu<sup>2+</sup>-Salzen entstehen eindimensionale Ketten und zweidimensionale Schichten, mit Cd<sup>2+</sup>-Salzen eine einzigartige dreidimensionale Architektur.<sup>[200a]</sup> In diesen Verbindungen liegt ein eindimensionales Serpentin-Motiv vor (ähnlich wie bei Inosilicaten), das im Zusammenspiel mit dem zweidimensionalen quadratischen Gitter die dreidimensionale Architektur bildet.<sup>[200b]</sup> Das rationale Design dreidimensionaler Strukturen gelang durch Kombination von Pyrazin-2,3-dicarboxylat mit als Säulen fungierenden Liganden; die Produkte zeigen interessante Adsorptionseigenschaften.<sup>[201a,b]</sup> Bei der Verbindung [ZnCu(2,4-pyridyldicarboxylat)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(dmf)]-DMF mit offenem Gerüst fungieren die Zn<sup>II</sup>-Zentren in den Knoten im Netzwerk als Verbindungseinheiten. Die Cu<sup>II</sup>-Zentren an den Wänden der Kanäle können Gastmoleküle koordinieren.<sup>[201c]</sup> Auch andere Pyridyldicarboxylat-Gerüststrukturen mit verschiedenen Dimensionalitäten sind beschrieben worden.<sup>[202]</sup> 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure bildet mit Übergangsmetallionen Schichtverbindungen<sup>[203a]</sup> und mit Cd<sup>2+</sup>-Ionen mikroporöse dreidimensionale Gerüste.<sup>[203b]</sup>

## 6. Cadmiumoxalate mit aufgeweiteten Alkalimetallhalogenid-Gaststrukturen

Kürzlich wurde eine neue Klasse von Cadmiumoxalaten beschrieben, in denen aufgeweitete Alkalimetallhalogenid-Strukturen eingelagert sind.<sup>[61e,204–206]</sup> Interessant ist, dass einfache Metathesereaktionen von Cadmiumhalogeniden und Alkalimetalloxalaten unter Hydrothermalbedingungen zu diesen neuartigen Nanokompositen führen. Ein wichtiges Merkmal dieser Festkörper ist die enge Beziehung zwischen dem Wirtgerüst und der Gaststruktur. In [[Cd(ox)]<sub>6</sub>·MCl·2H<sub>2</sub>O (M = K, Rb) lagert der dreidimensionale Cadmiumoxalat-Wirt mit einer Gerüsttopologie, die den Chevrel-Phasen ähnelt,<sup>[207]</sup> aufgeweitete MCl-Gaststrukturen ein (Abbildung 35 a). Die Elementarzelle der MCl-Gaststruktur ist doppelt so groß wie diejenige von freiem MCl (Abbildung 35 b). Das aufgeweitete Gitter wird durch die Koordination an das Wirtgerüst und die Sauerstoffatome von eingelagerten Wassermolekülen stabilisiert. In den zweidimensionalen Cadmiumoxalaten [Cd(ox)]<sub>2</sub>·2MX·H<sub>2</sub>O (M = Rb, Cs; X = Cl, Br) bilden die Alkalimetallhalogenide MX-Schichten mit sechs- und achteckigen Öffnungen, deren Gestalt an Cyclohexan bzw. Cyclooctan erinnert (auf dem Frontispiz unten rechts gut erkennbar). Auch Strukturen, in denen isolierte Cadmiumoxalat-Einheiten durch die CsBr-Schichten miteinander verbunden sind, wurden beschrieben.<sup>[205]</sup>

Nanokomposite wie die Alkalimetallhalogenid-Cadmiumoxalat-Hybridverbindungen sind Beispiele für den sukzessiven Aufbau immer größerer Strukturen, in denen Wirt und/oder Gast die Struktur einer Wirt-Gast-Spezies kontrollieren. Im [Rb<sub>2</sub>Cd(NO<sub>3</sub>)(Cl)(ox)(H<sub>2</sub>O)] wird in das Gerüst eine Schicht mit Rubidiumionenüberschuss (Rb<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) zwischen die Cadmiumchlorooxalat-Schichten eingelagert.<sup>[61e]</sup> Auch Alkalimetallhalogenid-Ketten mit Zickzack-Strukturen oder helicalen Strukturen können als Gäste in Cadmium- und Manganoxalat-Gerüsten auftreten.<sup>[205,206]</sup>

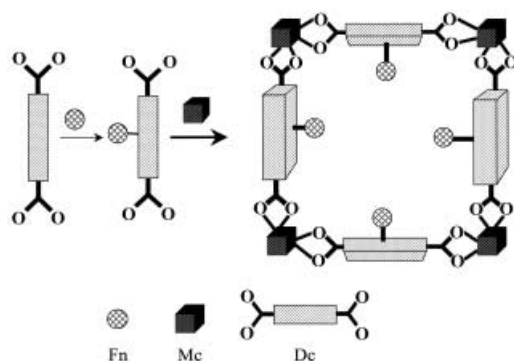


**Abbildung 35.** a) Struktur von  $[\text{Cd}(\text{ox})]_6 \cdot \text{MX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Die Projektion auf die  $a,b$ -Ebene zeigt, wie die  $\{\text{Cd}_6(\text{ox})_6\}$ -Cluster durch Oxalatbrücken miteinander verknüpft sind. Die  $\text{M}^+$ -Ionen befinden sich außerhalb der Cluster. b) Das aufgeweitete MX-Gitter in  $[\text{Cd}(\text{ox})]_6 \cdot \text{MX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ).<sup>[205]</sup>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

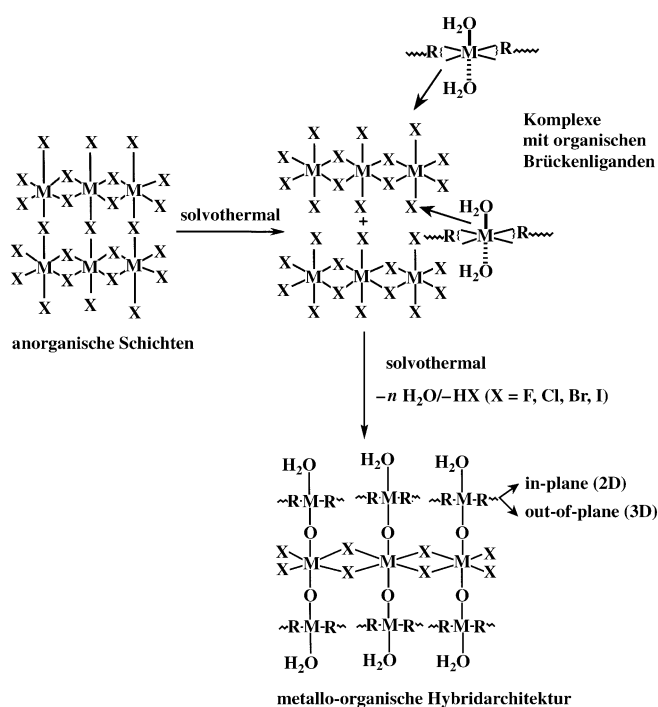
Die beschriebenen Metallcarboxylate mit offenen Architekturen zeigen nicht nur eine Vielfalt von Strukturen, sondern sie belegen auch, dass sich Carboxylateinheiten ausgezeichnet zum Design neuartiger Materialien eignen. Dank der Funktionalisierbarkeit und der Flexibilität der verbrückenden Carboxylatliganden verfügen diese Festkörper über einzigartige Strukturmerkmale. Dass sich die Dimensionalitäten der Metallcarboxylate unterscheiden, spricht für eine strukturelle Hierarchie in diesen Systemen. Es bleibt noch zu zeigen, dass Strukturen geringerer Dimensionalität in Strukturen höherer Dimensionalität umgewandelt werden können. Daraus ergibt sich eine weitere Aufgabe für das Design von Carboxylat-Gerüsten: die gezielte Modifizierung der organischen und anorganischen Komponenten unter milden Reaktionsbedingungen.

Es sollte möglich sein, in den Kanälen solcher dreidimensionaler Strukturen unterschiedliche Umgebungen zu erzeugen – wenn man bedenkt, dass sogar einfache Dicarboxylate unter geeigneten Kristallisationsbedingungen Strukturen mit hydrophoben Kanälen bilden. Schema 9 beschreibt



**Schema 9.** Design eines funktionalisierten Kanals: Dicarboxylat-Brückeneinheiten (Dc) mit einer funktionellen Gruppe (Fn) verknüpfen Metallzentren oder Metallcluster (Mc) zu einem offenen Gerüst. Die funktionellen Gruppen ragen in die Kanäle des Netzwerks.

eine Synthesestrategie für Gerüste mit Kanälen, in die funktionelle Gruppen hineinragen. In Schema 10 zeigen wir eine Strategie zum Aufbau von Hybridstrukturen mit offenem Gerüst aus Metall-Dicarboxylaten, die auf der



**Schema 10.** Synthese komplexer metallo-organischer Hybridarchitekturen: Metallhalogenide oder -hydroxide mit Strukturen niedriger Dimensionalität werden verknüpft, indem man die  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen durch Metallkomplexe ersetzt, die diese anorganischen Strukturen über organische Liganden verbrücken können. Je nach Ligand und Verknüpfungsart entstehen zwei- oder dreidimensionale metallo-organische Hybridstrukturen. Umgekehrt führt die partielle Spaltung einer Verbindung höherer Dimensionalität unter geeigneten Bedingungen zu Strukturen niedrigerer Dimensionalität.  $\text{M} = \text{Metall}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{R} = \text{Dicarboxylat}, 4,4'\text{-Bipyridin}, \text{Nicotinat}$  o. ä. Man beachte, dass anorganische Ketten direkt in das Reaktionsmedium eingebracht werden können.<sup>[67a]</sup>



Einführung einer geeigneten Metallcarboxylat-Einheit durch Substitution beruht. Nach der kürzlich entwickelten Synthese von aufgeweiteten Alkalimetallhalogenid-Gaststrukturen unterschiedlicher Dimensionalität in Cadmiumoxalat-Wirtstrukturen durch einfache Metathesereaktionen zwischen Cadmiumhalogeniden und Alkalimetalloxalaten unter Hydrothermalbedingungen werden wahrscheinlich weitere neuartige Hybridmaterialien mit interessanten Eigenschaften durch Hydrothermal- oder Solvothermalreaktionen zugänglich werden.

Eingegangen am 18. Februar 2003 [A588]

Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] a) R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**; b) M. L. Occelli, H. C. Robson, *Zeolite Synthesis*, American Chemical Society, Washington, DC, **1989**; c) *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (Hrsg.: H. Robson, K. P. Lillerud, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2001**; d) M. T. Weller, S. E. Dann, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 137.
- [2] a) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268; b) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588; c) J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557; d) G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC* **1998**, *1*; e) F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 629; f) *Supramolecular Organization and Materials Design* (Hrsg.: W. Jones, C. N. R. Rao), Cambridge University Press, Cambridge, **2002**; g) C. N. R. Rao, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **2002**, *113*, 363; h) S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 46.
- [3] a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311; b) P. Y. Zaviliij, M. S. Whittingham, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 627.
- [4] a) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638; b) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460, zit. Lit.; c) R. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3735; d) S. R. Batten, *CrystEngComm* **2001**, *18*, 1.
- [5] a) G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084; b) G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37, und weitere Beiträge in derselben Ausgabe; c) G. Férey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72*, 187; d) A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 268, zit. Lit.; e) J. G. Mao, Z. Wang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2334.
- [6] a) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319, zit. Lit.; b) M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4900, und weitere Beiträge in derselben Ausgabe; c) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276; d) O. M. Yaghi in *Metal Containing Polymeric Materials*, (Hrsg.: C. U. Pittman, C. E. Carraher, B. M. Culbertson, M. Zeldin, J. E. Sheets), Plenum, New York, **1996**, S. 219; e) O. M. Yaghi in *Modular Chemistry* (Hrsg.: J. Michl), Kluwer, Boston, **1997**, S. 663.
- [7] a) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) M. J. Zaworotko, *Nature* **1999**, *402*, 242; c) M. J. Zaworotko, *Nature* **1997**, *386*, 220; d) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Advances in Supramolecular Chemistry, Vol. 7*, JAI, Greenwich, CT, **2000**, S. 235, zit. Lit.; e) P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279; f) P. H. Dinolfo, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3113.
- [8] a) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629; b) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3052; c) S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2081; d) K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3843; e) K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395; f) K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392; g) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, O. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [9] a) C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 375; b) E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574, zit. Lit.; c) Y. H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204; d) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383; e) X. Xu, M. Nieuwenhuysen, S. L. James, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 764.
- [10] a) J. Zhu, X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11563; b) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281, zit. Lit.; c) P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779.
- [11] a) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283; b) C. M. Draznieks, S. Girard, G. Férey, J. C. Schon, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4103, zit. Lit.; c) A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3269, zit. Lit.; d) B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2821; e) *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [12] a) D. Hagrman, P. J. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3165; b) L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2676; c) N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H. C. zur Loye, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 583, zit. Lit.
- [13] a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
- [14] a) *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 5*, (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Toronto, Canada, **1987**; b) R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, **1983**; c) Y. Liao, W. W. Schum, S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9336; d) V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2167; e) G. Davey, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 103; f) I. Goldberg, F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 246.
- [15] a) R. Kiriya, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 482; b) R. Kiriya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1199.
- [16] C. I. Stalhandske, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 1525.
- [17] J. Hatibaru, G. S. Parry, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 3099, zit. Lit.
- [18] a) B. Kozlevkar, N. Lah, S. Makuc, P. Segedin, F. Pohleven, *Acta Chim. Slov.* **2000**, *47*, 421; b) B. Morosin, R. C. Hughes, Z. G. Soos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 762; c) V. J. Pickardt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1753.
- [19] a) B. K. Koo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 113; b) J. E. Fiscus, S. Shotwell, R. C. Layland, M. D. Smith, H. C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2001**, 2674.

- [20] S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **2000**, 1095.
- [21] F. A. Cotton, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8511, zit. Lit.
- [22] J. Lu, W. T. A. Harrison, A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* **1996**, 399.
- [23] a) C. Cadiou, R. A. Coxell, A. Graham, A. Harrison, M. Helliwell, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2002**, 1106, zit. Lit.; b) D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2002**, 762; c) M. Eshel, A. Bino, I. Felner, D. C. Johnston, M. Luban, L. L. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1376, zit. Lit.; d) J. G. Mao, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2319.
- [24] a) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawsons, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363; b) S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbatti, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774.
- [25] a) H. L. Li, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 653; b) Y. H. Liu, Y. L. Lu, H. C. Wu, J. C. Wang, K. L. Lu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2592.
- [26] G. Dong, Z. Bing-guang, D. C. Ying, P. Ke-liang, M. Qing-jin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3783.
- [27] G. C. Guo, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1999**, 813.
- [28] a) J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, G. Meyer, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 53; b) I. Kutlu, G. Meyer, G. Oczko, J. Legendziewicz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 231, zit. Lit.; c) J. Legendziewicz, G. Oczko, G. Meyer, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1921.
- [29] R. G. Bryant, V. P. Chacko, M. C. Etter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3580, zit. Lit.
- [30] a) Y. Laget, C. Hornick, M. Drillon, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 169; b) S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki, M. Hattori, *Solid State Ionics* **1992**, *53*, 527; c) S. Yamanaka, T. Sako, M. Hattori, *Chem. Lett.* **1989**, 1869.
- [31] R. Kuhlman, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 194.
- [32] I. A. Koval, P. Gamez, O. Roubeau, W. L. Driessen, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 868.
- [33] W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3577.
- [34] a) L. Brammer, M. D. Burgard, M. D. Eddleston, C. S. Rodger, N. P. Rath, H. Adams, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 239; b) L. Brammer, M. D. Burgard, C. S. Rodger, J. K. Swearingen, N. P. Rath, *Chem. Commun.* **2001**, 2468; c) C. M. Rivas, L. Brammer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 43; d) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**.
- [35] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2070.
- [36] a) C. Sterling, *Nature* **1965**, *205*, 588, zit. Lit.; b) C. Sterling, *Science* **1964**, *146*, 518; c) N. Gererd, G. W. Marion, A. T. Sorel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, *11*, 4367; d) O. C. Pluchery, J. C. Mutin, J. Bouillot, J. C. Niepce, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1699; e) I. L. Jenkins, F. H. Moore, M. J. Waterman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 77.
- [37] a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, Germany, **1993**, zit. Lit.; b) P. Day, *Science*, **1993**, *261*, 431; c) O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834; d) M. Pilkington, S. Decurtins in *Magnetoscience from Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, Kap. 10; e) S. Decurtins, H. W. Schmalke, R. Pellaux, P. Fischer, A. Hauser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *305*, 227; f) S. Decurtins, H. W. Schmalke, P. Schneuwly, R. Pellaux, J. Ensling, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *273*, 167; g) S. Decurtins, H. W. Schmalke, P. Schneuwly, L. M. Zheng, J. Ensling, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5501.
- [38] a) T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1077; b) H. K. Fun, S. S. Raj, X. Fang, L. M. Zheng, X. Q. Xin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 903; c) B. Modéc, J. V. Brencic, D. Dolenc, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4582; d) A. Escuer, R. Vicente, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6007; e) M. R. Sundberg, R. Kivekas, J. K. Koskimies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 526; f) S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4790, zit. Lit.; g) G. D. Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 408; h) S. Decurtins, H. W. Schmalke, R. Pellaux, A. Hauser, M. E. von Arx, P. Fischer, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1689.
- [39] a) R. P. Farrell, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 757; b) L. Soto, J. Garcia, E. Escrivá, J. P. Legros, J. P. Tuchagues, F. Dahan, A. Fuertes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3378; c) R. Pellaux, H. W. Schmalke, S. Decurtins, P. Fischer, F. Fauth, B. Ouladdiaf, T. Hauss, *Physica B* **1997**, *234*, 783; d) R. Pellaux, H. W. Schmalke, S. Decurtins, R. Huber, P. Fischer, B. Ouladdiaf, T. Hauss, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2301.
- [40] a) Y. H. Kiang, S. Lee, Z. Xu, W. Choe, G. B. Gardner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 767; b) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792; c) D. D. MacNicol in *Inclusion Compounds, Vol. 2* (Eds: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, Kap. 1; d) R. Bishop, I. G. Dance in *Inclusion Compounds, Vol. 4* (Eds: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1991**, Kap. 1.
- [41] a) X. Li, Y. Lin, K. Zhou, *Chin. J. Struct. Chem.* **1984**, *3*, 45; b) M. G. B. Drew, D. J. Eve, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L111; c) G. L. Glen, J. V. Siverton, J. L. Hoard, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 250; d) B. K. Prodic, Z. R. Toros, M. Sljukic, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2001.
- [42] G. M. H. van de Velde, S. Harkema, P. J. Gellings, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *11*, 243.
- [43] R. B. English, D. J. Eve, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *203*, 219.
- [44] Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, B. Li, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 427.
- [45] R. C. Fay in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 3* (Eds: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, England, **1987**, S. 411.
- [46] a) R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 737; b) R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3198; c) S. Morris, M. J. Almond, C. J. Cardin, M. G. B. Drew, D. A. Rice, Y. Zubavichus, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2301, zit. Lit.
- [47] a) E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louër, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1187; b) E. Jeanneau, N. Audebrand, J. P. Auffrédic, D. Louër, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2545; c) C. Boudaren, J. P. Auffrédic, M. Louër, D. Louër, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2324; d) E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louër, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2383.
- [48] a) Z.-J. Zhong, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.* **1990**, 87; b) L. O. Atovmyan, G. C. Shilov, R. N. Lyubovskaya, E. I. Zhilyaeva, N. S. Ovanesyan, S. I. Pirumova, I. G. Guskovskaya, *JETP Lett.* **1993**, *58*, 766; c) M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Commun.* **1997**, 1727; d) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552; e) C. Mathoniere, S. G. Carling, D. Yusheng, P. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1551.
- [49] a) G. D. Munno, M. Julve, F. Nicolo, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 613; b) S. G. Carling, C. Mathoniere, P. Day, K. M. A. Malik, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc.*

- Dalton Trans.* **1996**, 1839; c) E. Coronado, M. Clemente-Leon, J. R. Galan-Mascaros, C. Gomenz-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3955, zit. Lit.; d) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, J. M. Martinez-Agudo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 558.
- [50] a) S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, R. Huber, P. Fischer, B. Ouladdiaf, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 647, zit. Lit.; b) S. Decurtins, H. W. Schmalte, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütlisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9521.
- [51] a) S. Decurtins, H. W. Schmalte, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütlisch, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *216*, 65; b) C. J. Nuttall, P. Day, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3050; c) H. W. Schmalte, R. Pellaux, S. Decurtins, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 533.
- [52] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974.
- [53] I. D. Watts, S. G. Carling, P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1429.
- [54] a) S. Decurtins, H. W. Schmalte, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1888; b) S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1451.
- [55] R. Sieber, S. Decurtins, H. S. Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 361.
- [56] H. Y. Shen, W. M. Bu, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, G. L. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2239.
- [57] a) M. H. Molina, F. Lloret, C. R. Perez, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4131; b) M. Julve, M. Verdager, A. Gleizes, P. Levisalles, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808, zit. Lit.; c) R. E. Oughtred, E. S. Raper, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 82.
- [58] D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, A. V. Palii, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2007.
- [59] D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3566.
- [60] D. J. Price, S. Tripp, A. K. Powell, P. T. Wood, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 200.
- [61] a) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3636; b) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 699; c) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 633; d) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 150; e) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 274; f) S. Natarajan, *Solid State Sci.* **2002**, *10*, 1331.
- [62] O. R. Evans, W. Lin, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 9.
- [63] S. Huang, R. Wang, T. C. W. Mak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, *20*, 99.
- [64] P. A. Prasad, S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2000**, 1251.
- [65] S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, C. N. R. Rao, S. Ayyappan, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1633.
- [66] C. N. R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, R. Vaidhyanathan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2001**, *57*, 1, zit. Lit.
- [67] a) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1675; b) P. A. Prasad, S. Neeraj, R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 128.
- [68] a) J. C. Jansen, H. van Koningsveld, J. A. C. van Ooijen, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 499; b) N. F. Curtis, I. R. N. McCormick, T. N. Waters, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1963**, 1537; c) J. Y. Lu, M. A. Lawandy, J. Li, T. Yeun, C. L. Lin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2695; d) M. A. Lawandy, L. Pan, X. Huang, J. Li, T. Yeun, C. L. Lin, *M. R. S. Symp. Proc.* **2001**, 658, GG6.12.1; e) L. M. Zheng, X. Fang, K. H. Lii, H. H. Song, X. Q. Xin, H. K. Fun, K. Chinnakali, I. A. Razak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2311, zit. Lit.; f) M. C. Munoz, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Andruh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3125; g) G. Marinescu, M. Andruh, R. Lescouze, M. C. Munoz, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 527; h) O. Castillo, A. Luque, P. Romàn, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5526; i) O. Castillo, A. Luque, J. Sertucha, P. Romàn, F. Lloret, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6142.
- [69] a) P. Orioli, B. Bruni, M. D. Vaira, L. Messori, F. Piccioli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4312; b) J. Y. Lu, J. Macias, J. Lu, J. E. Cmaidalka, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 485.
- [70] a) W. W. Wendlandt, T. D. George, G. R. Horton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *273*, 273, zit. Lit.; b) A. W. Wylie, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1687; c) I. L. Jenkins, F. H. Moore, M. J. Waterman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 77; d) R. M. Barrer, L. Ibbitson, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 195; e) R. M. Barrer, *Annu. Rep.* **1944**, *41*, 31.
- [71] V. Gilpin, W. C. McCrone, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 225.
- [72] a) I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, 167; b) I. A. Kahwa, J. Selbin, *J. Therm. Anal.* **1983**, *28*, 359.
- [73] a) E. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2969; b) F. F. Cavillou, J. C. Trombe, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1199; c) T. Bataille, D. Louër, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, 998; d) P. Klaus, J. P. Sutter, S. Golhen, L. Quahab, O. Khan, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1626, zit. Lit.
- [74] a) S. Romero, A. Mosset, J. C. Trombe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 209, zit. Lit.; b) S. Romero, A. Mosset, J. C. Trombe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *127*, 256.
- [75] T. R. R. McDonald, J. M. Spink, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 944.
- [76] a) T. Bataille, M. Louër, J. P. Auffrédic, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 81; b) T. Bataille, J. P. Auffrédic, D. Louër, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1559; c) T. Bataille, J. P. Auffrédic, D. Louër, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1707; d) T. Bataille, D. Louër, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 1760; e) O. Genecova, J. Siftar, *J. Therm. Anal.* **1997**, *48*, 321.
- [77] a) M. T. V. Ganzereli, L. Maggi, V. C. Caramella, *Appl. Radiat. Isot.* **1999**, *51*, 21; b) V. C. Caramella, L. Maggi, M. T. V. Ganzereli, *Appl. Radiat. Isot.* **1999**, *51*, 353.
- [78] a) N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1610; b) A. E. Bradley, J. E. Hatter, M. Nieuwenhuyzen, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. C. Thied, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1692.
- [79] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 185.
- [80] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4496.
- [81] P. Romàn, C. G. Miralles, A. Luque, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3985.
- [82] N. Bulc, L. Golic, J. Siftar, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1829.
- [83] R. Pellaux, S. Decurtins, H. W. Schmalte, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 1075.
- [84] N. Bulc, L. Golic, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 174.
- [85] N. Bulc, L. Golic, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 176.
- [86] A. V. Virovets, D. Y. Naumov, E. V. Boldyreva, N. V. Podbereskaya, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1882.
- [87] C. Boudaren, J. P. Auffrédic, P. B. Rocherullé, D. Louër, P. Romàn, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 847.
- [88] U. Heintz, P. Hinse, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2173.
- [89] S. Ayyappan, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3746.
- [90] T. O. Salami, K. Marouchkin, P. Y. Zavilij, S. R. J. Oliver, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4851.
- [91] T. O. Salami, P. Y. Zavilij, S. R. J. Oliver, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, m111.
- [92] T. O. Salami, P. Y. Zavilij, S. R. J. Oliver, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, i49.
- [93] N. Audebrand, M. L. Vaillant, J. P. Auffrédic, D. Louër, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 483.

- [94] a) Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 279; b) F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4536; c) J. Sanchiz, Y. R. Martin, C. R. Perez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1624; d) A. Michaelides, V. Kiritsis, S. Skoulaka, A. Aubry, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1495; e) B. Benmerad, A. G. Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 789.
- [95] a) B. Benmerad, A. G. Laidoudi, G. Bernardinelli, F. Balegroune, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 321; b) E. V. Brusau, J. C. Pedregosa, G. E. Narda, G. Echeverria, G. Punte, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 1; c) E. V. Brusau, G. E. Narda, J. C. Pedregosa, G. Echeverria, G. Punte, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 174; d) B. Rather, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2003**, 830; e) J. Perles, M. Iglesias, C. R. Valero, N. Snecko, *Chem. Commun.* **2003**, 346.
- [96] a) M. Fleck, L. Bohaty, E. Tillmanns, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 633; b) P. S. Mukherjee, S. Dalai, G. Mostafa, E. Zangrando, T. H. Lu, G. Rogez, T. Mallah, N. R. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **2001**, 1346; c) M. R. St J. Foreman, M. J. Plater, J. M. S. Skakle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1897; d) Y. Q. Zheng, J. L. Lin, Z. P. Kong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 357; e) Y. Q. Zheng, J. L. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 578; f) J. Sun, Y. Q. Zheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1001; g) T. A. Bowden, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 936.
- [97] a) P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 17; b) D. Chattopadhyay, S. K. Chattopadhyay, P. R. Lowe, C. H. Schwalbe, S. K. Mazumder, A. Rana, S. Ghosh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 913; c) I. G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3360; d) I. G. de Muro, F. A. Mautner, M. Insausti, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3243; e) M. Insausti, I. G. de Muro, L. Lorente, T. Rojo, E. H. Bocanegra, M. I. Arriortua, *Thermochim. Acta* **1996**, *287*, 81; f) J. Cernak, J. Chomic, C. Kappenstein, F. Robert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2981; g) A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, C. E. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3845; h) E. Suresh, M. M. Bhadbhade, K. Venkatasubramanian, *Polyhedron* **1999**, *18*, 657.
- [98] a) M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2595; b) E. Whelan, M. Devereux, M. McCann, V. McKee, *Chem. Commun.* **1997**, 427; c) E. A. H. Griffith, N. G. Charles, E. L. Amma, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 262; d) K. H. Chung, E. Hong, Y. Do, C. H. Moon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2333; e) A. Michaelides, S. Skoulaka, V. Kiritsis, A. Aubry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1415; f) S. M. Saadeh, K. L. Trojen, J. W. Kampf, W. E. Hatfield, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3034; g) T. Glowiak, J. Legendziewicz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1494; h) M. Post, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1922.
- [99] a) N. Guillou, S. Pastre, C. Livage, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 2358; b) C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410; c) C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1546; d) F. Serpaggi, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2737; e) C. Livage, C. Egger, M. Noguès, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2743; f) F. Serpaggi, G. Férey, E. A. Fidancev, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 347; g) F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 580; h) F. Serpaggi, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32*, 311.
- [100] a) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5226; b) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 47.
- [101] a) P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 457; b) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1459; c) N. Guillou, C. Livage, W. van Beek, M. Noguès, G. Férey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 644, zit. Lit.
- [102] a) Y. Kim, E. W. Lee, D. Y. Jung, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2684; b) Y. Kim, D. Y. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 656; c) Y. Kim, D. Y. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 827; d) E. W. Lee, Y. Kim, D. Y. Jung, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 501; e) Y. Kim, D. Y. Jung, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1470.
- [103] a) A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelides, S. Skoulaka, S. Golhen, L. Ouahab, C. Didierjean, A. Aubry, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2616; b) B. Q. Ma, D. S. Zhang, S. Gao, T. Z. Jin, C. H. Yan, G. X. Xu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3644; c) R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, D. Vega, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2396; d) A. C. Rizzi, R. Calvo, R. Baggio, M. T. Garland, O. Pena, M. Perec, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5609.
- [104] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284, zit. Lit.
- [105] a) M. I. Khan, Y. D. Chang, Q. Chen, J. Salta, Y. S. Lee, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6340; b) C. Castro, M. L. Calatyud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 811, zit. Lit.; c) G. J. Long, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2702; d) J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1184.
- [106] a) A. Weiss, E. Riegler, I. A. H. Bohme, C. Robl, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 18; b) C. Robl, W. F. Kuhs, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 15; c) G. M. Frankenbach, M. A. Beno, A. M. Kini, J. M. Williams, U. Welp, J. E. Thompson, M. H. Whangbo, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 195; d) M. Habenschuss, B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 852; e) B. D. Alleyne, L. A. Hall, H. A. Hosein, H. Jaggernauth, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3845.
- [107] a) Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 241; b) N. C. Baenziger, D. G. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 689; c) I. Castro, J. Sletten, L. K. Glaerum, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2777; d) C. C. Wang, C. H. Yang, G. H. Lee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1015.
- [108] a) K. J. Lin, K. H. Lii, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2076; b) A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1329; c) A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1333; d) T. K. Maji, G. Mostafa, S. Sain, J. S. Prasad, N. R. Chaudhari, *CrystEngComm* **2001**, *37*, 1; e) S. F. Lai, C. Y. Cheng, K. J. Lin, *Chem. Commun.* **2001**, 1082.
- [109] a) M. Dan, K. Shivshankar, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 60; b) J. C. Trombe, L. Sabadie, P. Millet, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1209.
- [110] a) C. S. Yufit, D. J. Price, J. A. K. Howard, S. O. H. Gutschke, A. K. Powell, P. T. Wood, *Chem. Commun.* **1999**, 1561; b) S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 991.
- [111] S. Neeraj, M. L. Noy, C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.* **2002**, *10*, 1.
- [112] O. M. Yaghi, G. Li, T. L. Groy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 727.
- [113] a) J. C. Trombe, J.-F. Petit, A. Gleizes, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 69; b) J. C. Trombe, J. F. Petit, A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 669; c) M. Dan, C. N. R. Rao, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 615.
- [114] a) C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1490; b) C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1485.
- [115] C. R. Lee, C. C. Wang, Y. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 966.
- [116] L. Gmelin, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1825**, *4*, 31.

- [117] a) J. D. Dunitz, P. Seiler, W. Czechtizky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1779; b) D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1804.
- [118] a) M. D. Glick, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 289; b) M. D. Glick, G. L. Downs, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1712.
- [119] M. J. Plater, A. J. Roberts, J. Marr, E. E. Lachowski, R. A. Howie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 797.
- [120] K. Barthelet, D. Riou, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 1492.
- [121] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822.
- [122] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [123] M. Sanselme, J. M. Grenèche, M. R. Cavellec, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 2172.
- [124] M. R. Cavellec, G. Férey, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1221.
- [125] M. R. Cavellec, C. Albinet, C. Livage, N. Guillou, M. Noguès, J. M. Grenèche, G. Férey, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 267.
- [126] R. K. Chiang, N. T. Chuang, C. S. Wur, M. F. Chong, C. R. Lin, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 158.
- [127] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1920.
- [128] C. Livage, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4387.
- [129] Z. L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J. T. Zhao, P. Rabu, P. Panissod, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2805.
- [130] D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4555.
- [131] Y. Li, H. Zhang, E. Wang, N. Hao, C. Hu, Y. Yan, D. Hall, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1619.
- [132] D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 415.
- [133] H. Kumagai, M. A. Tanaka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2146.
- [134] R. Murugavel, D. Krishnamurthy, M. Sathiyendiran, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 34.
- [135] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158.
- [136] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31.
- [137] T. B. Lu, H. Xiang, R. L. Luck, L. Jiang, Z. W. Mao, L. N. Ji, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 969.
- [138] D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6858.
- [139] J. W. Ko, K. S. Min, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2151.
- [140] J. C. Dai, X. T. Wu, Z. Y. Fu, C. P. Cui, S. M. Hu, W. X. Du, L. M. Wu, H. H. Zhang, R. Q. Sun, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1391.
- [141] J. C. Dai, X. T. Wu, Z. Y. Fu, S. H. Hu, W. X. Du, C. P. Cui, L. M. Wu, H. H. Zhang, R. Q. Sun, *Chem. Commun.* **2002**, 12.
- [142] Y. Kim, D. Y. Jung, *Chem. Commun.* **2002**, 908.
- [143] S. S. Y. Chui, A. Siu, X. Feng, Z. Y. Zhang, T. C. W. Mak, I. D. Williams, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 467.
- [144] Y. Wan, L. Jin, K. Wang, L. Zhang, X. Zheng, S. Lu, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1590.
- [145] D. Sun, R. Cao, Y. Liang, Q. Shi, M. Hong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1847.
- [146] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2409.
- [147] C. Daiguebonne, Y. Gerault, O. Guillou, A. Lecerf, K. Boubekeur, P. Batail, M. Kahn, O. Kahn, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275*, 50.
- [148] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- [149] L. Pan, N. Zheng, Y. Wu, S. Han, R. Yang, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 828.
- [150] L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4174.
- [151] B. G. Lor, E. G. Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. R. Valero, N. Snejkó, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2429.
- [152] J. Do, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2601.
- [153] Y. M. Tsai, S. L. Wang, C. H. Huang, K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4183.
- [154] J. Do, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3230.
- [155] Z. A. D. Lethbridge, S. K. Tiwary, A. Harrison, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1904.
- [156] Z. A. D. Lethbridge, A. D. Hillier, R. Cywinski, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1595.
- [157] W. J. Chang, H. M. Lin, K. H. Lii, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 233.
- [158] H. M. Lin, K. H. Lii, Y. C. Jiang, S. L. Wang, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 519.
- [159] Z. A. D. Lethbridge, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 58.
- [160] A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2316.
- [161] A. Choudhury, S. Natarajan, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3113.
- [162] A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1168.
- [163] A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 538.
- [164] N. Rajic, D. Stojakovic, D. Hanzel, N. Z. Logar, V. Kaucic, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 313.
- [165] A. Choudhury, S. Natarajan, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 365.
- [166] S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 289.
- [167] P. Lightfoot, Z. A. D. Lethbridge, R. E. Morris, D. S. Wragg, P. A. Wright, A. Kvik, G. B. M. Vaughan, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 74.
- [168] K. Kedarnath, A. Choudhury, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 324.
- [169] L. C. Hung, H. M. Kao, K. H. Lii, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2411.
- [170] C. Y. Chen, P. P. Chu, K. H. Lii, *Chem. Commun.* **1999**, 1473.
- [171] C. T. S. Choi, E. V. Anokhina, C. S. Day, Y. Zhao, F. Taulelle, C. Huguenard, Z. Gan, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4096.
- [172] Y. F. Huang, K. H. Lii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4085.
- [173] S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 200.
- [174] S. Chakrabarti, M. A. Green, S. Natarajan, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 405.
- [175] S. Chakrabarti, S. Natarajan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1224.
- [176] S. Chakrabarti, S. Natarajan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4156.
- [177] A. A. Ayi, A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 213.
- [178] B. Adair, S. Natarajan, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1477.
- [179] N. Stock, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2000**, 2277.
- [180] C. Nather, J. Greve, I. Jeß, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4536.
- [181] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. B. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469; b) M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376; c) M. Eddaoudi, J. Kim, J. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368; d) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559; e) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391; f) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401.
- [182] a) B. L. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021; b) O. M. Yaghi, *Chem. Innovation* **2000**, *30*(10) ; c) T. Reineke, M. Eddoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391; d) T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Manson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633; e) T. M.

- Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590; f) T. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [183] a) M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, M. Fehr, D. Kelley, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 105; b) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571; c) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [184] a) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861; b) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- [185] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148.
- [186] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982.
- [187] a) S. Y. Yang, L. S. Long, Y. B. Jiang, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3229; b) K. Seki, *Chem. Commun.* **2001**, 1496; c) K. Seki, *Langmuir* **2002**, *18*, 2441; d) T. J. Prior, D. Bradshaw, S. J. Teat, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2003**, 500.
- [188] a) E. M. Sabbar, M. E. de Roy, J. P. Besse, *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1023; b) E. M. Sabbar, M. E. de Roy, A. Ennaquadi, C. Gueho, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3856; c) B. Bujoli, A. Corilleau, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 171; d) A. Distler, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **1998**, 959; e) S. Drumel, P. J. Janvier, M. B. Doeuff, B. Bujoli, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 239; f) M. R. Cavellec, M. Sanselme, M. Noguès, J. M. Grenèche, G. Férey, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 619; g) D. A. Burwell, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 14; h) D. A. Burwell, K. G. Valentine, J. H. Timmermans, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4144.
- [189] a) S. Drumel, P. Janvier, P. Barboux, M. B. Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148; b) F. Serpaggi, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4741.
- [190] a) G. B. Hix, D. S. Wragg, P. A. Wright, R. E. Morris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3359; b) F. Fredoueil, D. Massiot, D. M. Poojary, M. B. Doueff, A. Clearfield, B. Bujoli, *Chem. Commun.* **1998**, 175; c) S. Ayyappan, G. D. de Delgado, A. K. Cheetham, G. Férey, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2905; d) N. Stock, S. A. Frey, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4292; e) N. Stock, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1089; f) P. Janvier, S. Drumel, P. Piffard, B. Bujoli, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1995**, 320, 29.
- [191] S. J. Hartman, E. Todorov, C. Cruz, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **2000**, 1213.
- [192] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1088.
- [193] a) J. G. Mao, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2319; b) B. Zhang, D. M. Poojary, A. Clearfield, G.-Z. Peng, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1333.
- [194] Y. P. Ren, L. S. Long, B. W. Mao, Y. Z. Yuan, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 532.
- [195] a) R. G. Xiong, S. R. Wilson, W. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4089; b) W. Lin, O. R. Evans, R. G. Xiong, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13272; c) W. Lin, Z. Wang, L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11249; d) O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2189; e) O. R. Evans, R. G. Xiong, Z. Wang, G. K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 536; f) W. Chen, Q. Yue, C. Chen, H. M. Yuan, W. Xu, J. S. Chen, S. N. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 28.
- [196] a) O. R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3009; b) O. R. Evans, W. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3949; c) P. Ayyappan, O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3328.
- [197] Y. H. Liu, H. L. Tsai, Y. L. Lu, Y. S. Wen, J. C. Wang, K. L. Lu, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6426.
- [198] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2002**, 1340.
- [199] B. Rather, B. Moulton, R. D. B. Walsh, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2002**, 694.
- [200] a) D. M. Ciurtin, M. D. Smith, H. C. zur Loye, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 46, zit. Lit.; b) D. M. Ciurtin, M. D. Smith, H. C. zur Loye, *Chem. Commun.* **2002**, 74.
- [201] a) R. Kitaura, K. Fujimoto, S.-i. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133; b) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 140; c) S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Yamashita, T. Wada, *Chem. Commun.* **2002**, 222.
- [202] a) S. Takamizawa, W. Mori, M. Furihata, S. Takeda, K. Yamaguchi, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *283*, 268; b) Y. Liang, R. Cao, W. Su, M. Hong, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3304; c) Y. Liang, M. Hong, W. Su, R. Cao, W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4574; d) T. Whitfield, L. M. Zheng, X. Wang, A. J. Jacobson, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 829; e) X. Haitao, Z. Nengwu, X. Hanhui, W. Yonggang, Y. Ruyi, Y. Enyi, J. Xianglin, *J. Mol. Struct.* **2001**, *597*, 1, zit. Lit.; f) L. A. Gerrard, P. T. Wood, *Chem. Commun.* **2000**, 2107.
- [203] a) R. C. Finn, J. Zubieta, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 83, zit. Lit.; b) Y. H. Liu, Y. L. Lu, H. C. Wu, J. C. Wang, K. L. Lu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2592.
- [204] R. Vaidhyanathan, S. Neeraj, P. A. Prasad, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3612; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3470.
- [205] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3524.
- [206] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 477.
- [207] a) G. V. Subba Rao, G. Balakrishnan, *Bull. Mater. Sci.* **1984**, *6*, 283; zit. Lit.; b) G. V. Subba Rao, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Part A* **1986**, *52*, 292.