

# Systematische Aufzählung von mikroporösen Festkörpern: auf dem Weg zu Designer-Katalysatoren

John Meurig Thomas\* und Jacek Klinowski\*

**Stichwörter:**

Heterogene Katalyse · Molekularsiebe ·

Systematische Enumerierung · Zeolithen

Die Aufzählung (Enumeration) aller möglichen Atomanordnungen in Feststoffen mit offener Struktur erscheint auf den ersten Blick lediglich als eine Fleißaufgabe in mathematischer Kristallographie. Wer nicht mit den Feinheiten der modernen Festkörperchemie vertraut ist, könnte es als eine trockene Übung in reiner Systematik auffassen. In Wahrheit ist das Gegenteil richtig.

Erstens würden Design-Strategien auf der Grundlage einer Bibliothek (Datenbank) von wohl charakterisierten, chemisch möglichen hypothetischen Strukturen letzten Endes zu einer Synthese dieser Strukturen führen. Zweitens wären die Datenbankstrukturen wegen des möglichen direkten Abgleichs ihrer berechneten Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsmuster mit experimentell ermittelten Mustern eine große Hilfestellung bei der Bestimmung der Atomkoordinaten neu hergestellter Materialien mit offener Struktur. Drittens könnte die Datenbank einer neuen Methode zur Lösung von Gerüststrukturen dienen, wie Foster et al. das jüngst bei der als ZSM-10 bekannten Zeolithstruktur (Ideal-

formel  $K_{24}Al_{24}Si_{84}O_{216}\cdot xH_2O$ ) demonstriert haben. Diese Autoren testeten sämtliche 18.4 Millionen im Internet verfügbaren<sup>[1]</sup> Graphen mit Vierfachkoordination und sechs unterschiedlichen tetraedrisch umgebenen (T) Atomen in der Raumgruppe  $P6/mmm$ . Aus den Beugungsmessungen war bekannt,<sup>[2]</sup> dass  $a = b = 31.575$  und  $c = 7.52 \text{ \AA}$  gilt. Praktisch konnte die ZSM-10-Struktur durch die Identifizierung derjenigen Topologie (in der Datenbank) gelöst werden, die mit den beobachteten Abmessungen der Elementarzelle und der Raumgruppensymmetrie übereinstimmt.<sup>[3]</sup>

Mikroporöse Alumosilikat- (zeolithische) und Alumophosphat(AIPO)-Molekularsiebkatalysatoren mit bislang 176 identifizierten Strukturtypen,<sup>[4]</sup> zu denen jedes Jahr etwa 10 neue hinzukommen, sind nicht nur seit langem für Trennungen und mehr und mehr auch für die Gasspeicherung von Bedeutung, sondern sie nehmen auch in der modernen heterogenen Katalyse eine herausragende Stellung ein.<sup>[5]</sup> Alumosilicate spielen eine zentrale Rolle bei katalytischen Umsetzungen der petrochemischen Industrie<sup>[6]</sup> (Cracken, Hydrocracken, Alkylieren, Isomerisieren und Dehydroisomerisieren), doch die ständig wachsende Familie gerüstsubstituierter AIPO-Katalysatoren mit offener Struktur steht dem kaum nach.<sup>[7]</sup> Ein SAPO-34-Katalysator<sup>[8]</sup> (Silicoalumophosphat Nummer 34) für die säurekatalysierte Dehydratisierung von Methanol zu Ethen und Propen wird bereits für die Polymerindustrie vermarktet. Außerdem sind gerüstsubstituierte Übergangsmetall-AIPOS katalytisch wirksam in selektiven Oxidationen<sup>[9]</sup> (wie der Oxidation von Cyclohexan mit

Luft zu Adipinsäure) sowie bei der In-situ-Herstellung gefährlicher Reagenzien (wie von Hydroxylamin aus  $NH_3$  und Luft), der Umsetzung von Cyclohexanon,  $NH_3$  und Luft zu  $\epsilon$ -Caprolactam und Nylon-6<sup>[10]</sup> und der Herstellung vieler organischer Chemikalien mit pharmazeutischer Bedeutung (z.B. des Vitamins Niacin<sup>[11]</sup> aus Picolin).

Entscheidend ist, dass man die Innenseiten von AIPOs mit offener Struktur und von Zeolithen einfach mit katalytisch aktiven Zentren ausstatten kann, die für Reaktanten leicht zugänglich sind – die nanoporösen Katalysatoren dienen zugleich als Nanoreaktoren – und die sich außerdem in situ charakterisieren lassen. Solche funktionalisierten offenen Strukturen sind exemplarische heterogene Single-Site-Katalysatoren<sup>[7,9–11]</sup> (d.h., die aktiven Zentren sind räumlich wohl voneinander getrennt). Wie bereits ausführlich beschrieben wurde,<sup>[9,11]</sup> sind hier, anders als bei den meisten anderen festen Katalysatoren, viele Strategien zum Design neuer Katalysatoren möglich. Kurzum, ein tieferes Wissen über die denkbaren Arten offener (mikroporöser) Feststoffe und ihre mögliche Zahl eröffnet den Raum für katalytische Reaktionen, die bisher entweder schwierig oder gar unmöglich waren. So gelang einem von uns mit seinem Mitarbeiter Raja<sup>[11]</sup> und einem kommerziellen Unternehmen das Design katalytischer Single-Site-Abkömmlinge der AIPO-5-Struktur (Poredurchmesser ca.  $7.3 \text{ \AA}$ ) für die effiziente Synthese von Produkten wie Vitaminen, Duft- und Geschmacksstoffen sowie von pharmazeutischen und agrochemischen Intermediaten.<sup>[12]</sup> Durch zielgerichtetes Design mono- oder difunktioneller hete-

[\*] Prof. Sir J. M. Thomas

Department of Material Science und  
Metallurgy  
University of Cambridge  
Pembroke Street  
Cambridge, CB2 3QZ (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1223-740-360  
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk

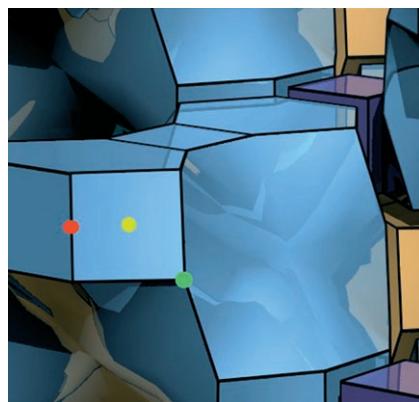
Prof. J. Klinowski  
Department of Chemistry  
University of Cambridge  
Lensfield Road  
Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1223-336-362  
E-Mail: jk18@cam.ac.uk

rogener Katalysatoren auf der Grundlage neuer offener Strukturen mit noch größerem Porendurchmesser wird die Bandbreite auf die katalytische Synthese noch sperrigerer funktionalisierter organischer Moleküle erweitert (illustriert durch die „grüne“ Synthese von Nylon 6 in Lit. [10]).

Eine neue Kristallarchitektur (einschließlich solcher mit Porendurchmessern bis 10 Å) zu finden ist alles andere als einfach, da die Zahl der Gerüste mit offener Struktur unendlich ist und bis vor kurzem keine zuverlässige Methode der Strukturableitung bekannt war. Den Ausgangspunkt der Verfahren zur Enumerierung bildete Wells' klassisches Werk zu dreidimensionalen Netzen und Polyedern.<sup>[13]</sup> Von den Autoren späterer Veröffentlichungen zu diesem Themenkreis verdienen insbesondere Sherman und Bennett,<sup>[14]</sup> Alberti,<sup>[15]</sup> Sato,<sup>[16]</sup> Akporiaye und Price,<sup>[17]</sup> Smith<sup>[18]</sup> sowie O'Keeffe et al.<sup>[19]</sup> Erwähnung, in deren Arbeiten es um den Bau von Strukturmodellen ging. Die Grundlage neuerer Ansätze von Treacy et al.,<sup>[20]</sup> Foster und Treacy<sup>[1]</sup> sowie Newsam et al.<sup>[21]</sup> bilden Computersuchalgorithmen (die sämtliche Kombinationen miteinander verbundener Atome und kristallographischer Plätze untersuchen, um die Graphen mit Vierfachkoordination zu finden). Férey et al.<sup>[22]</sup> beschrieben eine – als AASBU-Methode bekannte – De-novo-Vorhersage anorganischer Strukturen durch den automatisierten Zusammenbau von Sekundärbaueinheiten.

Diese Ansätze haben alle ihren Wert, allerdings haben sie auch den Nachteil, dass sie unsystematisch sind: Man kann niemals sicher sein, dass alle Strukturmöglichkeiten untersucht wurden sind. Eine bahnbrechende Arbeit von Delgado Friedrichs et al.,<sup>[23]</sup> die auf Fortschritten in der kombinatorischen Pflasterungstheorie von A. W. M. Dress et al.<sup>[24,25]</sup> beruht, trägt diesem Problem Rechnung. Ebenso wie ein zweidimensionaler Boden mit Fliesen unterschiedlicher Form bedeckt werden kann, lässt sich ein dreidimensionaler Raum mit Pflastersteinen (Polyedern) füllen. Eine solche Pflasterung entspricht der periodischen Aufteilung des dreidimensionalen Raumes in einzelne, miteinander verbundene und als *Pflastersteine* bezeichnete Regionen. Die gemeinsame Grenzfläche zweier Pflaster-

steine wird als *Fläche* bezeichnet. Treffen drei oder mehr Flächen entlang einer Kurve aufeinander, wird diese als *Kante* bezeichnet. Stoßen wenigstens drei Kanten in einem Punkt aneinander, wird dieser *Knoten* genannt (Abbildung 1). Die Knoten und Kanten bilden also ein Netzwerk.



**Abbildung 1.** Kanten (rot gekennzeichnet), Flächen (gelb) und Knoten (grün) in einer Pflasterung (adaptiert aus Lit. [23]).

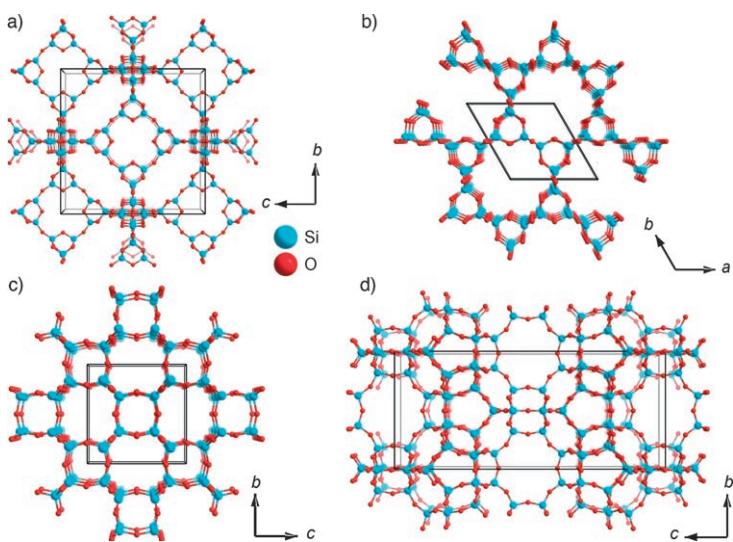
Die Konfiguration von Kanten, Flächen und Pflastersteinen um einen bestimmten Knoten kann mithilfe einer „Knotenfigur“ beschrieben werden. Diese erhält man, indem man den Mittelpunkt einer kleinen fiktiven Kugel im Knoten platziert und die Figur betrachtet, die sich aus den Schnitten der Kugel mit den verschiedenen Pflastersteinen ergibt, welche den Knoten berühren. Einer bestimmten periodischen Pflasterung wird dann ein spezielles Delaney-Symbol zugeordnet.<sup>[25]</sup> Dazu wird die Pflasterung in Tetraeder zerlegt („Simplexe“ im dreidimensionalen Raum) und deren Konnektivität kartiert. Das Delaney-Symbol lässt sich auch als eine Zeichenfolge, ein „anorganisches Gen“, schreiben. Die Klassifizierung aller periodischen Pflasterungen eines bestimmten Typs reduziert sich dann auf die Enumeration der entsprechenden Delaney-Symbole, die mithilfe von Computeralgorithmen ausgeführt werden kann. Das entspricht „Mutationen“ des anorganischen Gens, bei denen alle nur denkbaren Strukturen erzeugt werden.

Das Verfahren von Delgado Friedrichs et al.<sup>[23]</sup> zählt im Prinzip jede denkbare Struktur auf, aber in der Pra-

xis interessiert man sich nur für Elementarzellen mit sinnvollen Abmessungen. Bei mikroporösen Festkörpern sollten Abmessungen bis etwa  $30 \times 30 \times 30 \text{ Å}^3$  alle experimentell zugänglichen neuen Strukturen abdecken können. Die bekannten Zeolithstrukturen enthalten gewöhnlich nicht mehr als 12 Knotenarten (oder T-Plätze – siehe oben). Man bezeichnet diese Strukturen als *n*-nodal, wobei *n* eine ganze Zahl zwischen 1 und 12 ist. So ist Faujasit (ein bekannter Zeolith der Idealformel  $\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ ) 1-nodal (uninodal), wohingegen ein anderer Zeolithkatalysator, ZSM-5 (Idealformel  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $n < 27$ ), 12-nodal ist.

Selbst wenn man sich auf „einfache“ Pflasterungen beschränkt, geht die Zahl der beteiligten Strukturen in die Milliarden. Mit diesem Verfahren sind bisher alle möglichen euklidischen uni-, bi- und trinodalen Pflasterungen, die auf „einfachen“ Knotenfiguren beruhen (d.h. Pflasterungen mit Knotenfiguren, die Tetraeder sind), sowie alle „einfachen“ und „quasi-einfachen“ uninodalen Pflasterungen mit Knotenfiguren, die bis zu sechs zusätzliche Kanten enthalten, beschrieben worden (die Knotenfiguren „quasi-einfacher“ Pflasterungen leiten sich zwar von Tetraedern ab, enthalten aber Doppelkanten).<sup>[23,26]</sup> Es stellte sich heraus, dass es auf der Basis einfacher Pflasterungen für uninodale und binodale Netze mit Vierfachkoordination genau 9 bzw. 117 topologische Typen gibt. Darüber hinaus existieren wenigstens 157 uninodale Netze, die aus quasi-einfachen Pflasterungen abgeleitet sind.

1999, im Jahr des Erscheinens der entscheidenden Veröffentlichung von Delgado Friedrichs et al.,<sup>[23]</sup> verzeichnete die Datenbank der International Zeolite Association 121 anerkannte Strukturtypen. Alle 55 seitdem neu entdeckten Strukturen könnten im Prinzip mit den oben umrissenen und diskutierten Methoden abgeleitet werden. Von den seit 1999 synthetisierten und charakterisierten Strukturen wurden die folgenden genau beschrieben (Abbildung 2): RWY<sup>[27]</sup> (Struktur 1\_1 in Lit. [28]), NPO<sup>[29]</sup> (Struktur 1\_88), BCT<sup>[30]</sup> (1\_211) und UFI<sup>[31]</sup> (3\_835). NPO ist ein besonders interessantes Oxonitridophosphat mit einem zeolith-



**Abbildung 2.** Die Zeolith-Strukturtypen a) RWY (Struktur 1\_1;  $a=b=c=18.47 \text{ \AA}$ ), b) NPO (Struktur 1\_88;  $a=b=9.068 \text{ \AA}$ ,  $c=5.19 \text{ \AA}$ ), c) BCT (Struktur 1\_211;  $a=10.23 \text{ \AA}$ ,  $b=8.83 \text{ \AA}$ ,  $c=5.18 \text{ \AA}$ ) und d) UFI (Struktur 3\_835;  $a=b=12.16 \text{ \AA}$ ,  $c=28.04 \text{ \AA}$ ).

artigen, aus Dreiringen aufgebauten Gerüst.

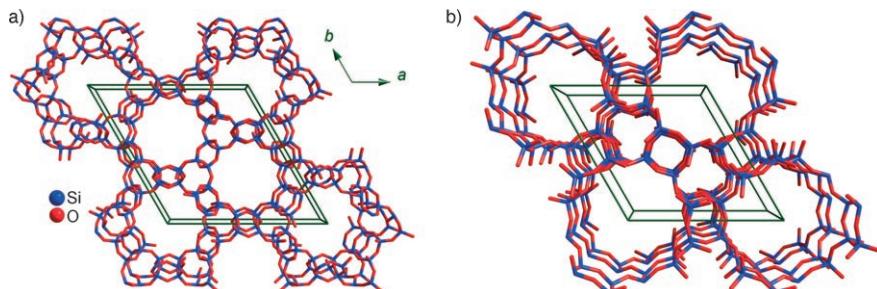
Die Gemeinschaftsarbeit des Teams aus Cambridge, Tübingen und London (CTL-Team)<sup>[26]</sup> endet nicht mit dem einfachen Enumerieren von Strukturen, sondern macht auch quantitative Aussagen dazu, ob die hypothetischen offenen Strukturen chemisch realisierbar sind. Es ist vollkommen logisch anzunehmen, dass nur ein Bruchteil der mathematisch generierten Netzwerke (oder Graphen) chemisch realisierbar ist und dass man wirksame Filtermethoden braucht, um die plausibelsten Gerüste zu identifizieren – es gibt sehr viele „gespannte“ Gerüste mit unrealistischen Bindungslängen und Bindungswinkeln (die Gesetze der Quantenmechanik dürfen nicht verletzt werden!). In den Gesamtprozess muss deshalb das Erkennen von bekannten Bindungslängen und -winkeln mikroporöser Feststoffe mit offener Struktur einbezogen werden. Anders ausgedrückt, müssen mathematische Punkte durch Atome und gerade Linien durch chemische Bindungen ersetzt und die Energie des erhaltenen Gerüsts, mit der Möglichkeit leichter Abstands- und Winkelanpassungen, für eine vordefinierte chemische Zusammensetzung berechnet werden. Je niedriger die Energie ist, desto stabiler ist die Struktur und desto wahrscheinlicher ist ihr Auftreten.

Jansen und Schön haben jüngst eloquent dargelegt, dass bei der Diskussion hypothetischer Strukturen und thermodynamischer Stabilität Sorgfalt geboten ist.<sup>[32]</sup> Sie betonten ganz zu Recht, dass die einzige notwendige Bedingung für die prinzipielle Synthesierbarkeit einer vorhergesagten Struktur darin besteht, dass diese einem lokalen Minimum auf einer weit ausgedehnten Potentialenergielandschaft entspricht.<sup>[33]</sup> Das heißt, sie muss kinetisch stabil sein.

Die CTL-Forscher behandelten die offenen Strukturen als  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, d. h., alle Knoten der ermittelten Netzwerke wurden mit Siliciumatomen besetzt, und ein verbrückendes Sauerstoffatom wurde zwischen benachbarte Si-Atome platziert. Deren Positionen wiederum wurden so definiert, dass sich typische Si-Si-Abstände (abgeleitet

aus bekannten Silicatstrukturen) ergeben.<sup>[26]</sup> Mit der GULP-Methode von Gale<sup>[34]</sup> – einem Computerprogramm für die symmetrieadaptierte Simulation von Festkörpern – und interatomaren Potentialen für  $\text{SiO}_2$  (abgeleitet durch Sanders et al.<sup>[35]</sup>) kann man die Gerüstenergie relativ zu der von  $\alpha$ -Quarz, der stabilsten Modifikation von Siliciumdioxid, direkt berechnen. Die Gerüstdichte (die Zahl tetraedrisch umgebener Atome pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ) einer jeden Struktur ist ebenfalls leicht zu berechnen. Diese Parameter wurden dann mit den entsprechenden Werten der bekannten Zeolithgerüste verglichen, die ebenfalls als  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe behandelt wurden. Außerdem berechneten die Autoren weitere Struktureigenschaften der optimierten Gerüste wie Dichte, Volumen, Gerüstdichte (ausgedrückt als Zahl der Si-Atome pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ), Koordinationssequenzen (d.h. die Zahl vierfach koordinierter Nachbarn in aufeinanderfolgenden Koordinationssphären) und inneres Volumen. Außerdem wurden, wie eingangs erwähnt, die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Strukturen berechnet. Dies machte es beispielsweise sehr leicht, die Struktur NPO von Correll et al.<sup>[29]</sup> der vom CTL-Team als 1\_88 bezeichneten Struktur zuzuordnen.

Die Enumeration chemisch realisierbarer Gerüste mit offener Struktur (Abbildung 3) und großen zugänglichen inneren Bereichen (die mit Katalysatoreigenschaften versehen werden können) wird weiterhin von herausragender Bedeutung sein. Die schon erzielten eindrucksvollen Erfolge in Katalysen sind hierfür nicht der einzige Grund. Zou et al.<sup>[36]</sup> haben inzwischen gezeigt, dass nicht nur  $\text{SiO}_2$ , sondern auch Germaniumoxide als mesoporöse Struktu-



**Abbildung 3.** Zwei der sehr offenen, chemisch realisierbaren (aber bisher noch nicht synthetisierten) hypothetischen Zeolithstrukturen, die vom CTL-Team ermittelt wurden. a) Struktur 1\_71 ( $a=b=21.981$ ,  $c=4.974 \text{ \AA}$ , Gerüstdichte 17298 Si-Atome pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ); b) Struktur 1\_73 ( $a=b=13.550$ ,  $c=8.878 \text{ \AA}$ , Gerüstdichte 17000 Si Atome pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ).

ren mit kristallinen Porenwänden hergestellt werden können. Man kann vorhersehen, dass germanatbasierte feste Single-Site-Katalysatoren, zusätzlich zu den bekannten und bereits heute (als Katalysatoren) eingesetzten Alumosilicaten und -phosphaten, die bemerkenswerte Bandbreite selektiver Umsetzungen der modernen heterogenen Katalyse erweitern werden. Dadurch eröffnen sich neue Strategien für das Katalysator-Design.

Online veröffentlicht am 12. Juli 2007  
Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich,  
Southampton

- [1] M. D. Foster, M. M. J. Treacy, *Hypothetical Zeolites: Enumeration Research*, **2004** (Aktualisierungen unter <http://www.hypotheticalzeolites.net/>).
- [2] M. D. Foster, M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, I. Rivin, E. Balkovsky, K. H. Randall, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 1028–1030.
- [3] Eine Röntgen- und Elektronenbeugungsstudie bestätigte die Richtigkeit der in Lit. [2] beschriebenen Struktur; siehe: D. L. Dorset, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 260.
- [4] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5. Aufl., Elsevier, London, **2001** (Aktualisierungen unter <http://www.iza-structure.org/>).
- [5] R. A. van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [6] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845.
- [7] J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6614–6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456–6482.
- [8] S. T. Wilson, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2006**, *231*; L. Smith, A. K. Cheetham, L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. Chen, E. Gianotti, *Catal. Lett.* **1996**, *41*, 13–16.
- [9] J. M. Thomas, R. Raja, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 3–17.
- [10] J. M. Thomas, R. Raja, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 13732–13736.
- [11] J. M. Thomas, R. Raja, *Proc. 15th Int. Conf. Zeolites* **2007**, im Druck.
- [12] M. Greenhill-Hooper, M. Raja, J. M. Thomas, British Pat. Appl. 0423586.7, **2004**; WO Pat. Appl. 2006043075A1, **2006**.
- [13] A. F. Wells, *Further Studies of Three-Dimensional Nets*, American Crystallographic Association Monograph No. 8, Vol. 9, Polycrystal Book Service, Pittsburgh, **1979**; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [14] J. D. Sherman, J. M. Bennett, *Framework Structures Related to the Zeolite Mordenite in Molecular Sieves*, Vol. 121 (Eds.: W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven), American Chemical Society, Washington, DC, **1973**, S. 52–65.
- [15] A. Alberti, *Am. Mineral.* **1979**, *64*, 1188–1198.
- [16] „Framework Topology and Systematic Derivation of Zeolite Structures“: M. Sato in *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference, Reno, USA, July 10–15, 1983* (Eds.: D. H. Olson, A. Bisio), Butterworths, Guildford, UK, **1984**; M. Sato, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4675–4681.
- [17] D. E. Akporiaye, G. D. Price, *Zeolites* **1989**, *9*, 23–32.
- [18] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182; J. V. Smith, *ACS Abstracts* **1993**, *205*, 157-IEC.
- [19] M. O’Keeffe, S. T. Hyde, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 73–78; M. B. Boisen, G. V. Gibbs, M. O’Keeffe, K. L. Bartelmehs, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 219–266.
- [20] M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 768–791; M. M. J. Treacy, I. Rivin, E. Balkovsky, K. H. Randall, M. D. Foster, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 121–132; M. M. J. Treacy, M. D. Foster, K. H. Randall, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *87*, 255–260.
- [21] J. M. Newsam, C. M. Freeman, F. J. J. Leusen, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 515–528.
- [22] C. Mellot Draznieks, J. M. Newsam, A. M. Gorman, C. M. Freeman, G. Férey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2358–2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2270–2275.
- [23] O. Delgado Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, J. Klinowski, A. L. Mackay, *Nature* **1999**, *400*, 644–647.
- [24] O. Delgado Friedrichs, *Discret. Comput. Geom.* **2001**, *26*, 549–571; A. W. M. Dress, D. H. Huson, E. Molnár, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, *49*, 806–817.
- [25] A. W. M. Dress, *Springer Lecture Notes In Mathematics* **1985**, *1172*, 56–72; A. W. M. Dress, *Adv. Math.* **1987**, *63*, 196–212.
- [26] M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4026–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3896–3899; M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9769–9775; M. D. Foster, A. Simperler, R. G. Bell, O. Delgado Friedrichs, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 234–238; A. Simperler, M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, *61*, 263–279.
- [27] N. F. Zheng, X. G. Bu, B. Wang, P. Y. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366–2369.
- [28] A. Simperler, M. D. Foster, R. G. Bell, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 869–879.
- [29] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3674–3677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3549–3552.
- [30] W. A. Dollase, C. R. Ross, *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 627–632.
- [31] C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D. Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson, S. T. Wilson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1779–1782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1737–1740.
- [32] M. Jansen, J. C. Schön, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3484–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406–3412.
- [33] D. J. Wales, H. A. Scheraga, *Science* **1999**, *285*, 1368–1372; D. Cvijović, J. Klinowski, *Science* **1995**, *267*, 664–666; M. J. Ji, J. Klinowski, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2006**, *462*, 2077–2084; M. J. Ji, J. Klinowski, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2006**, *462*, 3613–3627.
- [34] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 629–637.
- [35] M. J. Sanders, M. Leslie, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1271–1273.
- [36] X. D. Zou, T. Conradsson, M. Klingstedt, M. S. Dadachov, M. O’Keeffe, *Nature* **2005**, *437*, 716–719.