

Offene Gerüststrukturen von Übergangsmetallen

Srinivasan Natarajan* und Sukhendu Mandal

Stichwörter:

Magnetische Eigenschaften ·

Offene Gerüststrukturen ·

Organisch-anorganische

Hybridverbindungen ·

Übergangsmetalle ·

Wasserstoffbrücken

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

c

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass neben anorganischen Silikaten und Phosphaten auch Carboxylate, Arsenate, Sulfate, Selenate, Selenite, Germanate und Phosphite offene Gerüststrukturen bilden können. Von besonderem Interesse sind die organisch-anorganischen Hybridverbindungen, die sich aus der Kombination der reichen Koordinationschemie der zentralen Metall-Ionen vieler dieser Strukturtypen mit der Flexibilität und der Funktionalität organischer Verbindungsglieder („Linker“) ergeben. Vor allem die Übergangsmetalle scheinen besonders viele Varianten zu liefern, was in den bevorzugten Koordinationsweisen, Ligandengeometrien und Valenzzuständen begründet ist. Außerdem lässt die Kombination der magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallen mit den Kanalstrukturen offener Gerüste interessante Anwendungen erwarten. In diesem Aufsatz werden die Synthesen, Strukturen und Eigenschaften einer Reihe von Übergangsmetallverbindungen mit offenem Gerüst vorgestellt.

1. Einführung

Feststoffe mit einer offenen Gerüststruktur sind wegen ihrer vielen möglichen Anwendungen von anhaltendem Interesse.^[1–12] Beispielsweise wurden solche, die weite Kanäle und große Hohlräume aufweisen, für die Katalyse und bei verwandten Untersuchungen verwendet. Ebenso wichtig ist die Suche nach neuen Feststoffen mit interessanten Strukturen, neuen Eigenschaften und Anwendungen.

Die frühen Arbeiten auf diesem Gebiet haben sich zum größten Teil mit Aluminosilicat-Zeolithen befasst,^[1] bis Flanigan et al. in den frühen 1980er Jahren die Aluminophosphatstrukturen entdeckten.^[13] Die Synthese von Aluminophosphaten mit zeolithischen und verwandten Strukturen löste lebhafte Forschungsaktivitäten aus, bei denen viele Strukturen mit unterschiedlichen Dimensionalitäten erhalten wurden.^[14] Bei der Suche nach Verbindungen mit ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen richtete sich die Aufmerksamkeit auch auf andere Elemente, und mittlerweile sind von einem Großteil der Elemente des Periodensystems Verbindungen mit offenen Strukturen bekannt. Diese Strukturen bestehen im Allgemeinen aus Tetraedern und/oder Oktaedern, die über ihre Ecken verknüpft sind. Später wurden weitere Anionen eingeführt, z.B. Oxyfluorid,^[15,16] Phosphit^[17,18] und Sulfid,^[19] was die Forschung auf diesem Gebiet erheblich bereicherte. Die Kombination von starren polyedrischen primären Baueinheiten der zentralen Metall-Ionen mit flexiblen organischen Linkern hat auch die Aufmerksamkeit von Synthesechemikern nach sich gezogen.^[20–24] Der Variantenreichtum und die Vielfalt solcher Strukturen waren erst kürzlich Thema einer Übersicht.^[6] Außerdem wurde gezeigt, dass nicht nur die anorganischen Netzwerke von einfachen Metallcarboxylaten, sondern auch die von Phosphaten und verwandten Verbindungen über starre oder flexible organische Linker zu neuartigen Hybridgerüsten verknüpft werden können.^[25]

Aus dem Inhalt

1. Einführung	4877
2. Synthese	4878
3. Sekundäre Baueinheiten	4879
4. Silicate	4881
5. Germanate	4882
6. Phosphate	4882
7. Phosphite	4888
8. Phosphonate	4889
9. Arsenate	4890
10. Borate	4891
11. Sulfate, Selenite	4891
12. Hybridverbindungen (gemischte Oxobausteine)	4895
13. Organisch-anorganische Hybridverbindungen	4896
14. Magnetisches Verhalten von Übergangsmetall-Gerüststrukturen	4898
15. Schlussbemerkungen	4901

Im Folgenden geben wir eine knappe Darstellung der Strukturen und Eigenschaften der Verbindungsstellen, die mit Übergangsmetallen synthetisiert worden sind. Dabei sind die Abschnitte 4–13 jeweils den ein-, zwei- und dreidimensionalen Netzwerkstrukturen einer Verbindungsstufe gewidmet. Zur Beschreibung der Strukturen verwenden wir in der Regel das Konzept der sekundären Baueinheiten (SBUs; „secondary building units“) von Férey et al.^[26] und stellen dazu in Abschnitt 3 auch die Strukturen aller bekannten SBUs vor. In manchen Fällen erklären wir komplizierte Strukturen durch einfachere Modelle und skizzieren Strategien

[*] Prof. Dr. S. Natarajan, S. Mandal
Framework Solids Laboratory
Solid State and Structural Chemistry Unit
Indian Institute of Science, Bangalore–560012 (Indien)
Fax: (+91) 80-2361-1310
E-Mail: snatarajan@sscu.iisc.ernet.in

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gien zur Herstellung neuer Strukturen. Zum Schluss behandeln wir das magnetische Verhalten dieser Verbindungen sowie einige Theoriemodelle, die zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften verwendet werden. Wir bieten dem Leser zudem eine umfassende und aktuelle Literaturliste. Bei der Abfassung unseres Beitrags haben wir uns besonders an den Aufsätzen von Cheetam et al.^[2] über dreidimensionale Metallophosphate und verwandte Strukturen und von Rao et al.^[6] über Carboxylate mit offenem Gerüst orientiert.

2. Synthese

Aluminosilicat-Zeolithe werden im Allgemeinen hydrothermal in basischen Medien bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C hergestellt. Aufbauend auf den wegweisenden Arbeiten von Barrer^[27a] und Milton^[27b] über synthetische Zeolithe werden die Synthesen in Gegenwart organischer Kationen (Alkylammonium-Ionen) durchgeführt. In späteren Arbeiten wurde gezeigt, dass ein gegebenes Amin verschiedene Gerüste bilden kann und dass verschiedene Amine das gleiche Gerüst bilden können.^[28] Diese Beobachtung führte viele Arbeitsgruppen zur Untersuchung der Rolle des Amins bei der Bildung dieser Zeolithstrukturen. Zusammenfassungen der Gesichtspunkte, die bei der Synthese von Verbindungen mit offenem Gerüst eine Rolle spielen, gibt es von Davis und Lobo^[28b] sowie von Morris und Weigel.^[29] Der Mechanismus, nach dem Zeolithstrukturen gebildet werden, ist noch nicht aufgeklärt, wenn auch wesentliche Fortschritte auf dem Weg zu einem besseren Verständnis gemacht worden sind.

Die Aminmoleküle scheinen in dreifacher Hinsicht bei der Synthese eine Rolle zu spielen: 1) als Templat, 2) zur Festlegung der Struktur und 3) zur Raumfüllung. Als Templat bewirken sie die Entstehung einer Struktur, die die geometrische und elektronische Beschaffenheit des Templat-Moleküls widerspiegelt. Leider ist eine solche Spezifität zwischen organischem Gast und Wirtgerüst sehr selten.^[30] Mit Festlegung der Struktur wird die Tatsache beschrieben, dass ein bestimmtes organisches Amin bevorzugt zur Bildung einer bestimmten Zeolithstruktur führt. Dafür gibt es etliche Beispiele, einschließlich einiger Arbeiten von Zones et al. unter Verwendung heterocyclischer organischer Amine.^[31] Raumfüllung bedeutet, dass das Amin Lösungsmittelmoleküle

verdrängt, was die Wechselwirkung zwischen der organischen Komponente und dem Gerüst verbessert und so die thermodynamische Stabilität erhöht.

Die Entstehung eines Feststoffs mit offenem Gerüst kann auf der Grundlage dieser Ansätze skizziert werden (Abbildung 1): Die reaktiven Spezies (hydratisierte Metall-Ionen und Phosphat) ordnen sich um das organische Amin (in diesem Fall das Tetramethylammonium-Ion) zu einem kooperativ geordneten Komplex, der als Keimzelle für die

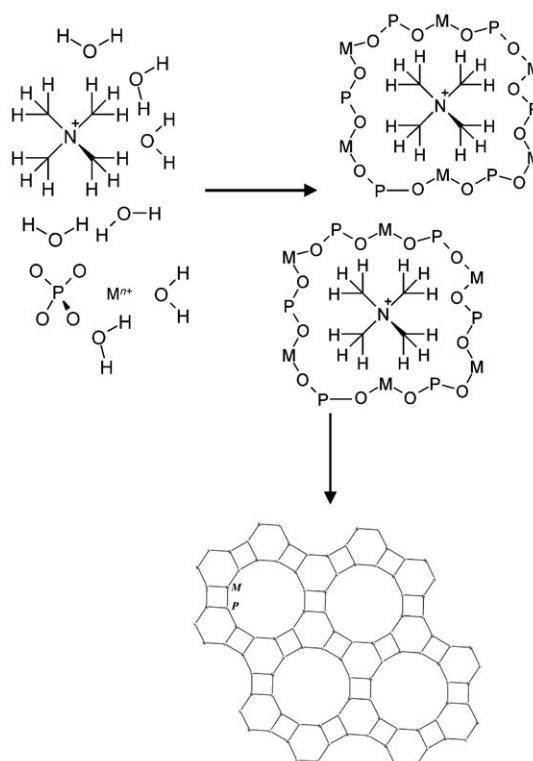


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Entstehung eines Übergangsmetallophosphats mit offenem Gerüststruktur. Die Wassermoleküle der Hydratationsphäre des Templat-Moleküls werden teilweise oder vollständig durch Metallophosphateinheiten ersetzt. Die organisch-anorganischen Wechselwirkungen bilden die Grundlage der geometrischen Beziehung zwischen dem Templat und den Poren des Metallophosphats nach der Keimbildung und dem Kristallwachstum. M und P stehen für Metall bzw. Phosphor.



S. Natarajan promovierte 1990 am Indian Institute of Technology und arbeitete als Postdoktorand an der Royal Institution of Great Britain und der University of California, Santa Barbara. Bis 2004 war er am Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research und ist nun Associate Professor an der Solid State and Structural Chemistry Unit des Indian Institute of Science. Er ist Mitautor von über 200 Veröffentlichungen und erhielt den B.-M.-Birla-Preis und das Ramanna-Stipendium für Chemie. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Festkörper- und Materialchemie, insbesondere funktionelle anorganische Festkörper mit offenen Strukturen.



Sukhendu Mandal hat seinen BSc 1999 am Narendrapur Ramakrishna Mission Residential College, Kalkutta, erhalten und seinen MSc 2001 an der Kalyani University. Er arbeitet gegenwärtig an seiner Doktorarbeit am Indian Institute of Science, Bangalore, über offene Gerüstmaterialien.

wachsende Struktur dient. Die für die Bildung erforderliche enthalpische Triebkraft resultiert aus einfachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den reaktiven Spezies und den NMe_4^+ -Ionen, während das Freisetzen der geordneten Lösungsmittelmoleküle in die Lösung die entropische Triebkraft liefert. Weitere mit der Kristallisation in Zusammenhang stehende Aspekte sind der lösungsvermittelnde Transport, d.h. das Auflösen der Reaktanten im Lösungsmittel und der Transport der gelösten Spezies durch Diffusion zum Ort der Keimbildung, und die Feststoff-Hydrogel-Umwandlung, d.h. die Umorganisation einer festen Phase von einem amorphen Vorläuferzustand in einen Zustand mit Fernordnung.

Rolle des Lösungsmittels

Die Eigenschaften des Lösungsmittels sind für den Erfolg oder Misserfolg eines Syntheseversuchs entscheidend. Aus Abbildung 1 folgt, dass die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den reagierenden Spezies wichtig sein sollte. So ist eine Wechselwirkung des strukturfestlegenden Agens (des organischen Amins) mit dem Lösungsmittel unbedingt erforderlich, darf jedoch zugleich nicht zu stark sein, damit die Aminmoleküle isoliert bleiben und das Lösungsmittel die Wechselwirkung zwischen den Gerüstkomponenten (Silicat, Phosphat usw.) und den Aminmolekülen unterstützen kann. Für die erfolgreiche Synthese einer Gerüststruktur müssen Lösungsmittel, organisches Amin und Gerüstspezies genau aufeinander abgestimmt sein.

In den letzten Jahren wurden auch viele nichtwässrige Lösungsmittel mit weitaus höheren Viskositäten als Wasser verwendet. In ihnen ist die Gelbildung deutlich geringer, sodass das organische Amin und die Gerüstspezies über Diffusionsvorgänge wechselwirken können. Dies kann die Gefahr einer sekundären Keimbildung verringern und die Kristallisation durch Präzipitation verhindern. Die nichtwässrige Herstellung von Gerüststrukturen wurde vor allem von Xu et al.,^[32] Chippindale et al.^[33] und Cheetham et al.^[34] beschrieben.

Fluoridweg

Die Entdeckung, dass Fluorid-Ionen in wässriger und nichtwässriger Lösung als Mineralisierungsmittel wirken können, hatte weitreichende Auswirkungen auf die Synthese von gerüstartigen Festkörpern. Die erste derartige Verwendung von Fluorid-Ionen stammt von Kessler et al.,^[35,36] die auf diese Art das Gallophosphat Cloverit synthetisierten. In späteren Arbeiten mehrerer Arbeitsgruppen, insbesondere der von Férey,^[26d] wurden analog Fluorophosphatgerüste hergestellt. Durch die Verwendung von HF-Pyridin- und HF-Alkylamin-Lösungsmitteln konnten besonders große Ein-Kristalle vieler wichtiger Zeolithstrukturen erhalten werden.^[34a,37] Bei einigen der Synthesen wurde eine kleine Menge Wasser zugesetzt, um die Viskosität des Lösungsmittels zu verringern und den Transport der Gerüstspezies zu erleichtern. Kürzlich wurde der Fluoridweg mit großem Erfolg bei

der Synthese von Verbindungen mit offenem Gerüst auf Arsenat- und Sulfatbasis verwendet.^[38]

Andere Ansätze

Als strukturfestlegendes Agens können auch Übergangsmetallkomplexe verwendet werden. Sie haben gegenüber einfachen Aminen den Vorteil, dass sie einen weiten Bereich an Konformationen abdecken und chiral sein können, was dem Gerüst Chiralität verleihen könnte. Damit erhielte man chirale Materialien zur Verwendung bei der enantioselektiven heterogenen Katalyse oder bei Trennverfahren. Zur Herstellung solcher Strukturen wurde eine Reihe von Tris(diamin)cobalt(III)- und -nickel(II)-Komplexen verwendet.^[39] Die Cobaltkomplexe scheinen im Allgemeinen stabil und in den Poren eingeschlossen zu sein. In manchen Fällen zersetzen sie sich jedoch unter Hydrothermalbedingungen, wobei ungewöhnliche Produkte entstehen.^[39c]

Erst kürzlich wurde die Verwendung ionischer Flüssigkeiten zur Synthese von Gerüstverbindungen beschrieben. Solche Herstellungsverfahren werden allgemein als Ionothermal synthese bezeichnet, wobei die ionische Flüssigkeit in manchen Fällen auch als Templat fungiert. Die ionischen Flüssigkeiten sind eine Klasse organischer Lösungsmittel mit hoher Polarität und vororganisierter Lösungsmittelstruktur. Es handelt sich um organische Salze, die bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ flüssig sind. Sie weisen ausgezeichnete Solvatisierungseigenschaften, einen kaum messbaren Dampfdruck und eine hohe thermische Stabilität auf.^[40-43] Wegen des vernachlässigbaren Dampfdrucks ionischer Flüssigkeiten beim Erwärmen läuft eine Ionothermal synthese nahezu bei Normaldruck ab.^[41] Dadurch werden die mit hohen Drücken verbundenen Sicherheitsrisiken vermieden und die Solvothermal synthese von mikroporösen Materialien in Glasgefäß möglich.^[41] Die Chemie des ionothermalen Lösungsmittelsystems, die sich von der herkömmlicher hydro- und solvothermal Systeme unterscheidet, ergibt Bedingungen, die neue Strukturtypen zugänglich machen könnten, weshalb dieser Syntheseansatz auf zunehmendes Interesse bei den Synthesechemikern stößt. Bisher wurden auf diesem Weg Aluminophosphate,^[41] Cobaltoaluminophosphate^[44] und organisch-anorganische Hybridverbindungen^[45] hergestellt. Viele der erhaltenen Strukturen sind neu und zeigen so das Potenzial der Ionothermal synthese bei der Entwicklung neuartiger Materialien auf.

3. Sekundäre Baueinheiten

Eine offene Gerüststruktur besteht aus einer Vielzahl an Baueinheiten. Die primäre Baueinheit ist im Allgemeinen das Polyeder des Zentralions, wobei unter einer Baueinheit der kleinste Verband von Atomen, Ionen oder Molekülen verstanden wird, der – unabhängig von der Symmetrie und/oder der Dimensionalität – bei der Kondensation mit gleichen oder anderen Einheiten die Endstruktur ergibt. Die sekundäre Baueinheit (SBU) soll nicht nur zur Beschreibung der Gerüststruktur dienen, sondern sie soll auch beim Entwurf neuer

Topologien helfen. Ein großer Vorteil der SBUs ist, dass schon wenige davon für die Beschreibung ganzer Familien verwandter Strukturen ausreichen. Das Konzept der Baueinheiten wurde ursprünglich für die Beschreibung der komplizierten Aluminosilikat-Gerüststrukturen entwickelt,^[46] darüber hinaus aber auch zur Erweiterung und Vorhersage von möglichen Zeolith-Topologien verwendet.^[47] Im Allgemeinen liefert die sorgfältige Analyse der SBUs von häufigen und bekannten Strukturen Hinweise auf die Organisation solcher Strukturen und ermöglicht die Suche nach neuen Topologien.

Das SBU-Konzept wird allmählich auch bei Oktaeder-Tetraeder-Systemen angewendet. Férey et al. konnten zahlreiche SBUs identifizieren und klassifizieren, die bei nicht-tetraedrischen offenen Gerüststrukturen häufig auftreten.^[26] Übergangsmetalle haben im Allgemeinen eine oktaedrische Koordinationsumgebung, und viele ihrer Verbindungen zeigen Oktaeder-Tetraeder-Verknüpfungen. Wir geben hier eine Beschreibung aller bekannten SBUs, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten, die in solchen Strukturen auftreten (Abbildung 2 und Tabelle S1).

Die einfachste Baueinheit entsteht durch die Verknüpfung eines Übergangsmetallpolyeders mit einem Tetraeder (SBU-2). Da Übergangsmetalle unterschiedlich viele Koordinationspartner in unterschiedlichen Koordinationsgeometrien haben können, gibt es auch bei den SBUs-2 eine entsprechende Vielfalt (Abbildung 2 a–c). Wegen ihrer einfachen Struktur kommen SBUs-2 gewöhnlich zusammen mit anderen Baueinheiten vor, wobei sie im Allgemeinen als Verbindungsglieder zwischen diesen anderen SBUs wirken. Eine SBU-3 wurde in keiner Gerüststruktur identifiziert. SBUs-4 gehören dagegen zu den häufigsten Baueinheiten. Sie bestehen im Allgemeinen aus zwei Metallpolyedern und zwei Tetraedern, wobei die Polyedereinheiten unterschiedlich verknüpft sein können (Abbildung 2 d–g). Bei der einfachsten Form einer SBU-4 (Abbildung 2 d) sind zwei Oktaeder und zwei Tetraeder eckenverknüpft. Ähnliche Baueinheiten wurden auch bei Aluminophosphaten nachgewiesen,^[46] die allerdings selbstverständlich rein tetraedrisch verknüpft sind. Bei einer anderen SBU-4 (Abbildung 2 g) sind zwei Oktaeder kantenverknüpft und durch die beiden Tetraeder an ihren Ober- und Unterseiten verbunden. Es sind Verbindungen

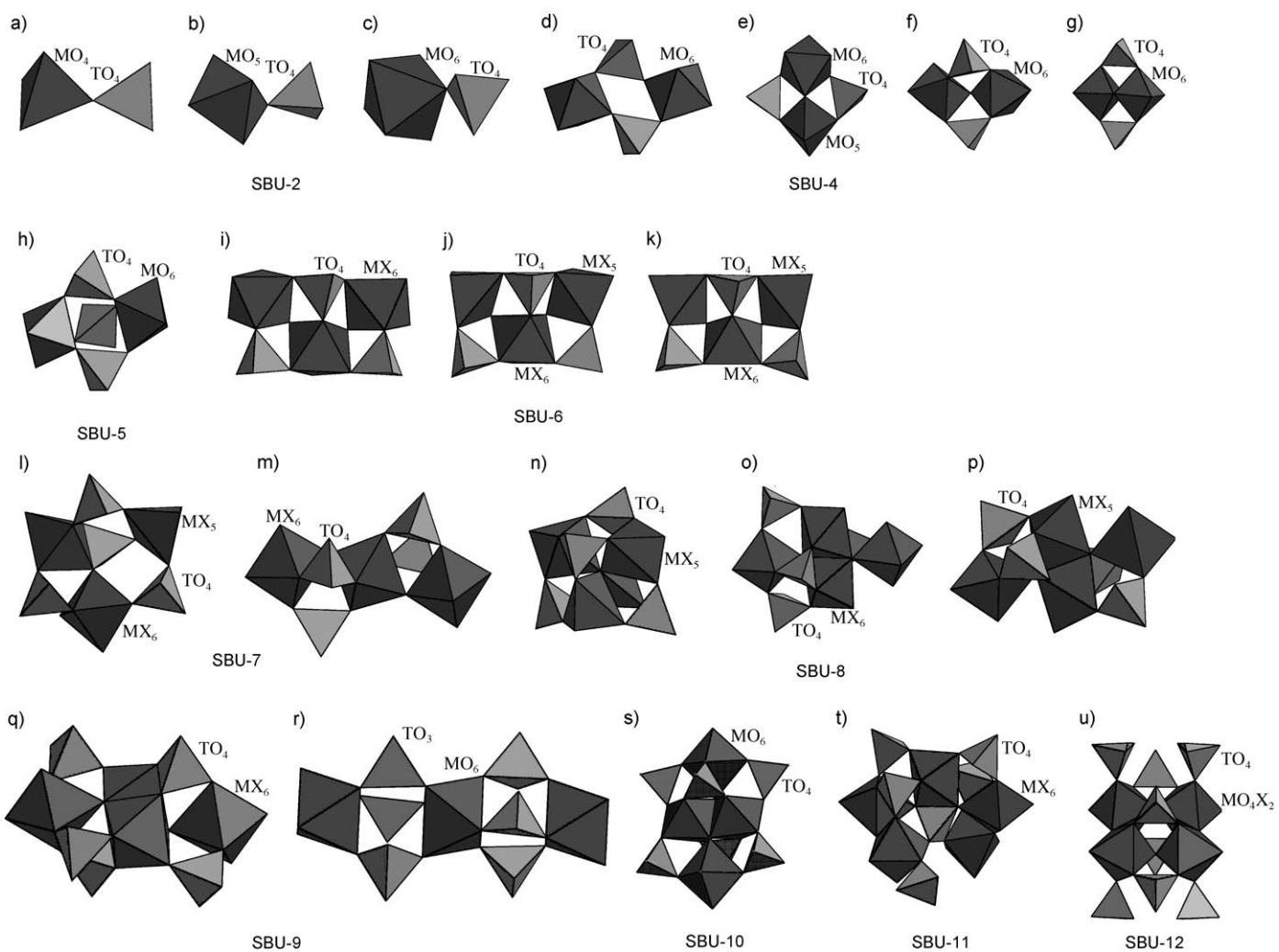


Abbildung 2. In Gerüststrukturen mit Übergangsmetallzentren identifizierte SBUs. M: Metall-Ion; O: Sauerstoff; X: Halogen oder ein anderes Anion; T: tetraedrisch umgebenes Element. Für Einzelheiten siehe Text.

beschrieben worden, deren Strukturen ausschließlich aus SBUs-4 bestehen; sie werden in Abschnitt 9 diskutiert.

Eine SBU-5 besteht aus zwei Oktaedern und drei Tetraedern, die eckenverknüpft sind (Abbildung 2h). Sie lässt sich aus der in Abbildung 2d gezeigten SBU-4 ableiten, indem deren Viererring durch einen zusätzlichen Tetraeder abdeckt wird. SBUs-5 wurden erst kürzlich entdeckt und bisher nur in wenigen Strukturen nachgewiesen (siehe Abschnitt 9). Wie SBUs-4 sind auch SBUs-6 häufig (Abbildung 2i-k). Sie bestehen jeweils aus drei Polyedern (Okta- oder Pentaeder) und drei Tetraedern, die auf unterschiedliche Weise und in unterschiedlichen Anordnungen verbunden sind. Es sind Verbindungen bekannt, deren Struktur ausschließlich aus SBUs-6 aufgebaut ist (siehe Abschnitt 6). Eine SBU-6 kann auch mit anderen SBUs, insbesondere mit SBUs-2, zu komplizierten Netzwerken kombiniert sein. Die SBUs-7 entstehen durch die Verbindung von drei Metallpolyedern mit vier Tetraedern (Abbildung 2l,m). Ähnlich wie die anderen ungeradzahligen Baueinheiten ist auch diese SBU selten und wird nur in wenigen Strukturen nachgewiesen (siehe Abschnitte 6 und 13).

Die SBU-8 dagegen ist wieder häufiger. Auch hier gibt es Variationen durch verschiedene Verknüpfungen zwischen den Metallpolyedern und den Tetraedern (jeweils vier; Abbildung 2n-p). SBUs-8 wurden sowohl in synthetischen als auch in natürlich vorkommenden Mineralphosphaten identifiziert, insbesondere in denen von Fe (siehe Abschnitt 6). Das Anfügen eines weiteren Tetraeders an eine SBU-8 ergibt eine SBU-9 (Abbildung 2q). Auch eine alternative SBU-9 wurde identifiziert. In ihr sind drei Metalloctaeder und sechs Tetraeder/Pseudotetraeder eckenverknüpft (Abbildung 2r; siehe Abschnitt 7). Die SBU-10 (Abbildung 2s) enthält vier Metalloctaeder und sechs Tetraeder (siehe Abschnitt 6), die SBU-11 (Abbildung 2t) fünf Metalloctaeder und sechs Tetraeder (siehe Abschnitt 6) und die SBU-12 (Abbildung 2u) vier Metalloctaeder und acht Tetraeder (siehe Abschnitt 6). Diese SBUs wurden bisher nur bei jeweils einer Verbindung nachgewiesen. Es ist offensichtlich, dass mit zunehmender Größe der SBUs immer weniger Strukturen mit ihnen gebildet werden. In Tabelle S1 haben wir typische Verbindungsbeispiele für alle in diesem Abschnitt beschriebenen SBUs zusammengestellt.

In den folgenden Abschnitten stellen wir die Vielfalt der Strukturen vor, die auf Oktaeder-Tetraeder-Verknüpfungen basieren. Dabei beginnen wir jeweils mit nulldimensionalen Strukturen, soweit solche bekannt sind, und fahren dann mit den ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen fort. Außerdem weisen wir auch auf besondere Eigenschaften der jeweiligen Verbindungen hin.

4. Silicate

Poröse Silicate mit Übergangsmetallen in oktaedrischen oder verzerrt oktaedrischen Gerüstlagen sind wegen ihrer Eigenschaften als Ionenaustauscher und Katalysatoren interessant. Bisher sind nur zwei- und dreidimensionale Silicatstrukturen bekannt. Die meisten davon werden in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen gebildet, nur sehr wenige in Gegenwart von organischen Aminen. Kürzlich

haben Rocha et al. die Silicatstrukturen und ihre wichtigsten Eigenschaften zusammenfassend beschrieben.^[48]

Zweidimensionale Übergangsmetallosilicate wurden in Gegenwart von Alkalimetall-Ionen hergestellt.^[49,50] Das Schichttitanosilicat AM-1,^[49b] auch als JDF-L1^[49a] bezeichnet, mit der Zusammensetzung $[\text{Na}_4][\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ enthält quadratische TiO_5 -Pyramiden, die unter Bildung zweidimensionaler $[\text{TiOO}_4(\text{SiO}_3)_4]$ -Schichten an SiO_4 -Tetraeder gebunden sind. Der Zwischenschichtenraum wird von den Na^+ -Ionen besetzt. Die Verbindung adsorbiert reversibel relativ große Mengen an Wasser, wobei diese Adsorption eine Isotherme vom Typ I aufweist. Die Na^+ -Ionen in den Zwischenschichten können durch protonierte Amine ersetzt werden. Nach der Behandlung mit einem Gemisch aus verdünnter Säure und Wasserstoffperoxid oxidiert die Na^+ -Verbindung Phenol selektiv zu Chinon.^[49a] Unter milden Hydrothermalbedingungen wurden drei Natriumzirconosilicate, $[\text{Na}]_2[\text{Zr}_5\text{Si}_2\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Na}]_2[\text{Zr}_5\text{Si}_2\text{O}_{15}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Na}]_2[\text{ZrSi}_3\text{O}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hergestellt,^[50] bei denen die Zirconiumoktaeder und die SiO_4 -Tetraeder zu einer Schichtstruktur verbunden sind. Die zwischen den Schichten angeordneten Na^+ -Ionen können gegen Li^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} usw. ausgetauscht werden.

Die Strukturen der meisten synthetischen und natürlichen Silicate sind dreidimensional.^[51-55] Übliche Silicatsynthesen sind Hochtemperatur-Festkörperreaktionen mit anorganischen Kationen und Hydrothermalsynthesen bei niedrigerer Temperatur in Gegenwart von Aminen als strukturfestlegenden Agentien. Das bekannteste synthetische dreidimensionale Übergangsmetallosilicat ist ETS-10, $[\text{Na},\text{K}]_2[\text{TiSi}_5\text{O}_{13}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.^[51a-c] Es besteht aus TiO_6 -Okta- und SiO_4 -Tetraedern, wobei die TiO_6 -Oktaeder in trans-Anordnung zu Ti-O-Ti-Endlosketten eckenverknüpft sind. Diese Ketten sind durch SiO_4 -Tetraeder zu $[\text{TiSi}_4\text{O}_{13}]$ -Säulen verbunden, die ihrerseits in Schichten gepackt sind. Die Schichten sind durch weitere SiO_4 -Tetraeder zu einer dreidimensionalen Struktur mit gewundenen Zwölferkanälen verbunden (Abbildung 3). Die Na^+ -Ionen befinden sich in den Kanälen.

ETS-10 erwies sich wegen seiner großen spezifischen Oberfläche, seines hohen Ionenaustauschvermögens und des

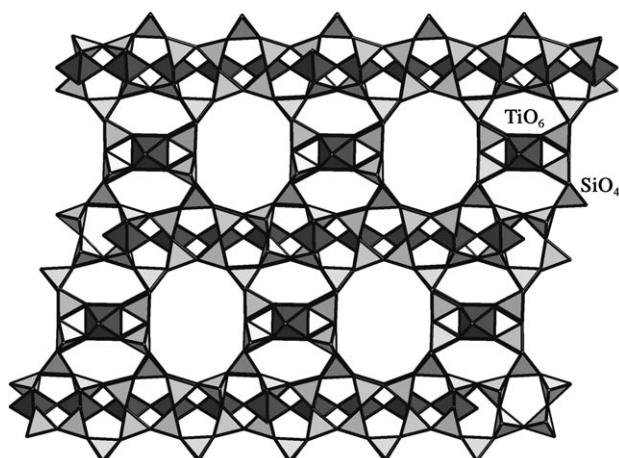


Abbildung 3. Polyederstruktur von ETS-10 entlang der [100]-Zonenachse.

Fehlens einer sauren Funktion als geeigneter Träger für Metalle, wie folgende Beispiele belegen: Ein ETS-10 mit Co^{2+} - und Ru^{2+} - statt Na^+ -Ionen wurde als Katalysator bei der Fischer-Tropsch-Reaktion eingesetzt;^[51d,e] das Reforming von Hexan zu Benzol wurde an ETS-10 auf einem Pt-Träger untersucht;^[51f,g] Rocha et al. haben an ETS-10 einen Ionenaustausch mit Eu^{3+} und Er^{3+} durchgeführt und gezeigt, dass das Eu^{3+} enthaltende ETS-10 optisch aktiv ist;^[51h,i] bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff wurde die Adsorption von H_2 , N_2 , CO und NO durch ETS-10 untersucht.^[51j] Des Weiteren wurde eine Verbindung mit der ETS-10-Struktur auch mit Vanadium statt Titan erzeugt.^[52a] Das zweite gut bekannte Titanosilikat, ETS-4 ($[\text{Na}]_9[\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})]$),^[51k,l] ist das synthetische Analogon des Minerals Zorit, $[\text{Na}]_6[(\text{Ti},\text{Nb})_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ^[51m]. Einige dreidimensionale Titanosilicate wurden als Ionenaustauscher insbesondere für Cs^+ - und Sr^{2+} -Ionen eingesetzt.^[51n]

Die meisten bekannten dreidimensionalen Zirconiosilicate kommen auch natürlich vor. Die Minerale Catapleit, $[\text{Na}]_2[\text{ZrSi}_3\text{O}_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und Elpidit, $[\text{Na}]_2[\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, konnten durch eine Hydrothermalreaktion bei hoher Temperatur (350–500 °C) hergestellt werden.^[54a] In Elpidit sind Doppelketten aus SiO_4 -Tetraedern durch ZrO_6 -Oktaeder zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden.

Ferner wurde die Synthese von Niobosilicaten in Gegenwart von organischen Aminen beschrieben. In dem so erhaltenen $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}][\text{Nb}_3\text{SiO}_{10}]$ sind Nb_2O_{10} -Dimere durch SiO_4 -Einheiten zu Ketten verbunden.^[55a] Die Verknüpfung der Nb_6 -Oktaeder mit SiO_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken ergibt weitere Ketten, die die Ketten aus den Dimeren zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzen. Bei Ionenaustausch-Untersuchungen konnten die Piperazinium-Ionen gegen Na^+ - und K^+ -Ionen ausgetauscht werden.^[55a]

5. Germanate

Während es eine Vielzahl an Arbeiten über Silicate und Phosphate gibt, sind Übergangsmetallgermanate mit offener Gerüststruktur kaum untersucht worden, und es wurden nur wenige solche Verbindungen mit Amintemplaten hergestellt und charakterisiert.^[56]

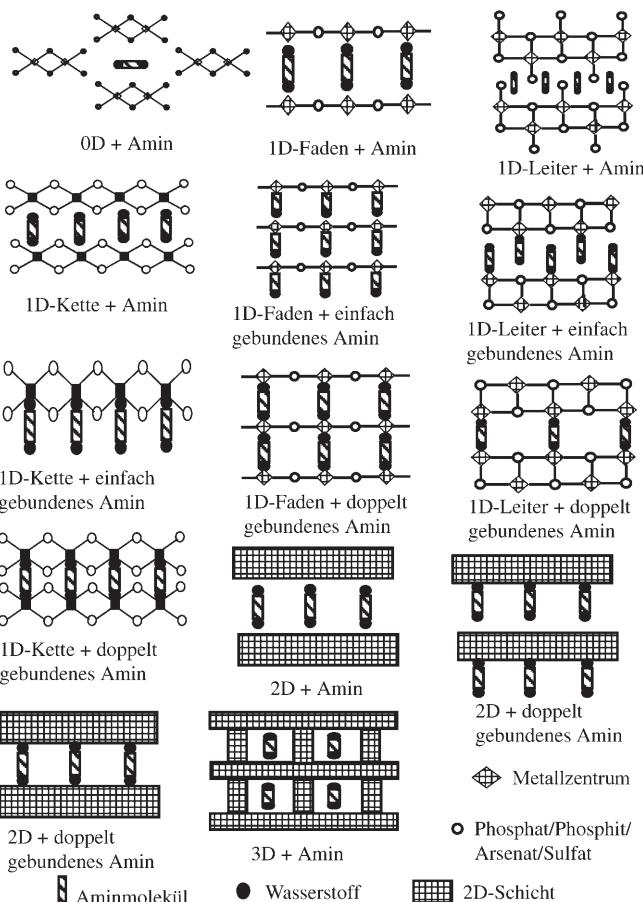
Ähnlich wie die Silicate wurden auch die Niobogermanate in Gegenwart von Aminen hergestellt. $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18}][\text{Ge}_{22}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}\text{F}_{1.2}]$ besteht aus GeO_4 -Tetraedern, die über die Ecken zu eindimensionalen Ketten verbunden sind. Diese sind ihrerseits durch NbO_5F -Oktaeder zu einer dreidimensionalen Struktur mit sich kreuzenden Kanälen aus Zehner- und Achterringen vernetzt.^[56a] Die organischen Kationen sind in der Mitte der Zehnerringe angeordnet. Das Niobogermanat $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}][\text{Nb}_3\text{GeO}_{10}]$ ^[56b] ist isotyp mit $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}][\text{Nb}_3\text{SiO}_{10}]$.^[55a] Die Struktur von $[\text{K}]_3[\text{Nb}_3\text{GeO}_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[56c] ähnelt der von $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}][\text{Nb}_3\text{GeO}_{10}]$.^[56b]

Im Zirconogermanat $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Ge}_2\text{Zr}_6\text{O}_6\text{F}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[56d] liegen Ketten aus eckenverknüpften GeO_4 -Tetraedern vor, die durch ZrO_4F_2 -Oktaeder so verbunden sind, dass offene Kanäle parallel zu den kristallographischen *a*- und *b*-Achsen entstehen. Dabei bilden jeweils zwei ZrGe_2 -Dreiecke mit einem gemeinsamen Zr eine planare ZrGe_4 -SBU, die einer

Anzugfliege ähnelt. Diese Fliegen sind über gemeinsame Ge-Ecken weiter zu einem vierfach verbundenen Netz verknüpft, in dem sich an jeder Ge-Ecke zwei Dreieringe treffen. Entfernte man die Zr-Atome aus der Mitte der Fliegen, erhielte man Ge_4 -Quadrat, und das Netzwerk würde zur Gismondinstruktur werden.^[46]

6. Phosphate

Die ersten Metallophosphate mit offenem Gerüst, denen man sich zuwandte, waren die Aluminophosphate, da sie mit SiO_4^{4-} , auf dem die meisten Aluminosilikat-Zeolithstrukturen basieren, strukturell eng verwandt und isoelektronisch sind. Die mikroporösen Aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-}n$ (n bezeichnet einen Strukturtyp) wurden Anfang der 1980er Jahre von Flanigan et al. beschrieben.^[13] Anschließend wurde die Herstellung vieler anderer Phosphate versucht, insbesondere solcher mit Übergangsmetallen, die wegen ihrer Vielzahl an Valenzzuständen und/oder Koordinationszahlen weite Spielräume bieten. Bei den Phosphaten werden niederdimensionale Strukturen durch Wasserstoffbrücken zwischen den Aminmolekülen und den Gerüstsauerstoffatomen stabilisiert. In Schema 1 ist die Strukturvielfalt von einer einfachen Monomereinheit bis zu komplizierten dreidimensionalen Struk-



Schema 1. Die möglichen ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen, die aus nulldimensionalen Oktaeder- und Tetraederbaueinheiten in Gegenwart von Aminmolekülen hergestellt werden können.

turen zusammengefasst, die alle durch sorgfältiges Einstellen der experimentellen Parameter zugänglich sein sollten. Obwohl also eine Vielzahl an Strukturen möglich zu sein scheint, sind bisher nur wenige verwirklicht worden. In der Literatur sind zahlreiche Vanadium- und Molybdän-Clusterverbindungen beschrieben worden, z.B. das Anderson-Ion, das Keggin-Ion und das Wells-Dawson-Ion. Die Diskussion dieser Art von Verbindungen würde den Rahmen dieser Übersicht aber sprengen.

Das erste molekulare Cobalto-phosphat, $[C_6N_4H_{21}][Co(H_2PO_4)-(HPO_4)_2]$, enthält CoO_4^- - und $H_2PO_4^-$ -Tetraeder, die über Ecken zu einer einfachen Vierereinheit verbunden sind.^[57] Zwei an das Cobaltzentrum gebundene HPO_4^- -Einheiten sind an einer Vielzahl von Wasserstoffbrücken

beteiligt, was zu einer supramolekularen aufgebauten Kanalstruktur führt (Abbildung 4). Bei den Zinkophosphaten wurde festgestellt, dass sich die Molekülverbindungen unter geeigneten Bedingungen in höher dimensionale Strukturen umwandeln (Schema 1).^[58]

Die eindimensionalen Strukturen bestehen im Allgemeinen aus MO_4^- - oder MO_6 -Polyedern, die unter Bildung von Ketten- oder Leiterstrukturen an PO_4^- -Tetraeder gebunden sind. In Abbildung 5 sind häufige eindimensionale Strukturen an Beispielen gezeigt, und in Tabelle S2 sind genauere Angaben zu den meisten dieser Verbindungen sowie zu weiteren hier nicht gezeigten zu finden. Aus den Strukturen wird eine beträchtliche Vielfalt in den Verknüpfungen zwischen den primären Baueinheiten offensichtlich. Die meisten dieser Verbindungen zeigen ein antiferromagnetisches Verhalten.

Die einfachste eindimensionale Struktur enthält Ketten aus eckenverknüpften Viererringen (Abbildung 5a,b). Diese Struktur findet sich nur bei wenigen Übergangsmetallen (V,^[59a] Co,^[59b,c] Cu^[59d] und Nb^[59e]). Ein wirklich tetraedrisch koordiniertes Übergangsmetall, das eine solche 1D-Kette bildet, weist keine Bindungen außerhalb der Kette auf, bei höherer Koordination (5, 6) jedoch treten zusätzlich Bindungen zu endständigen Liganden oder Wassermolekülen auf.^[59a] Diese Art von zusätzlichen Bindungen scheint häufiger zu sein, wenn die Viererringe seiterverknüpft sind, also eine 1D-Leiterstruktur bilden (Abbildung 5c).^[60]

Die häufigste eindimensionale Struktur von Übergangsmetallophosphaten gleicht der Struktur des natürlich vorkommenden Minerals Tancoit, $[LiNa_2H][Al(PO_4)_2(OH)]$.^[61] Die allgemeine Formel der Tancoitkette ist $[M(TO_4)L]_n$ (M und T sind Kationen mit unterschiedlicher Koordinationsumgebung, üblicherweise oktaedrisch und tetraedrisch, L ist ein anionischer Ligand wie O^{2-} , OH^- oder F^- ; Abbildung 5d). Diese Struktur entsteht mit vielen Übergangsmetallen, insbesondere mit Titan,^[62a] Vanadium^[62b,c] und Eisen.^[62d-g] In $[C_4H_{12}N_2]_{1.5}[Fe_2(OH)(H_2PO_4)(HPO_4)_2-(PO_4)] \cdot 0.5H_2O$ (Abbildung 5h) sind tetramere Eisensauer-

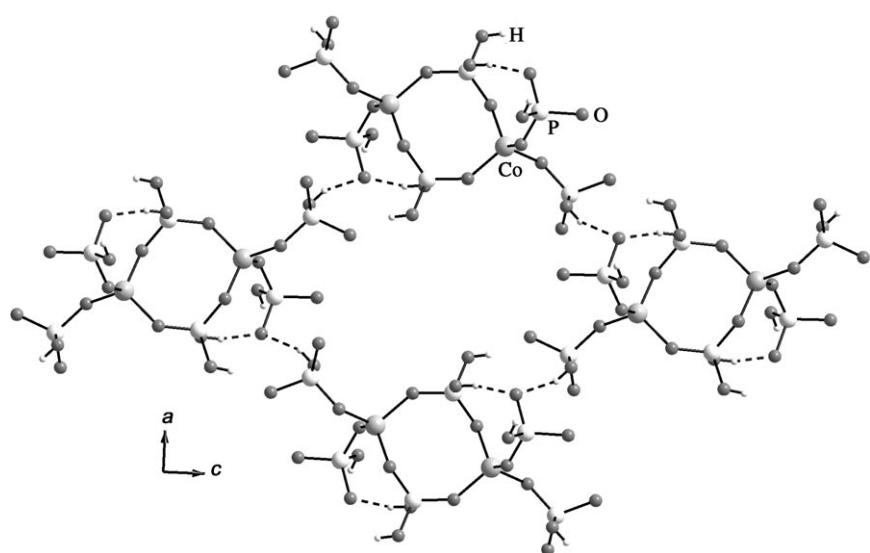


Abbildung 4. Kugel-Stab-Modell des molekularen Cobaltophosphats $[C_6N_4H_{21}][Co(H_2PO_4)-(HPO_4)_2]$ und dessen Wasserstoffbrücken.

stoffcluster über PO_4^- -Tetraeder zu einer neuen SBU-10 verknüpft (siehe Abbildung 2s).^[63a] Neben den einfachen eindimensionalen Strukturen sind auch welche mit kleinen Metall-Sauerstoff-Clustereinheiten bekannt.^[63] Die SBUs-10 bilden schließlich die 1D-Struktur mit endständigen $H_2PO_4^-$ -Einheiten.

Im Cobaltophosphat $[C_4N_2H_{12}]_{1.5}[Co_2(HPO_4)_2(PO_4)-(H_2O)]$ sind zwei durch Eckenverknüpfung gebildete Ketten durch dreifach koordinierte Sauerstoffatome verbunden (Abbildung 5e).^[64a] Die Struktur von $[H_3N(CH_2)_3NH_2^-(CH_2)_2NH_2(CH_2)_3NH_3][Fe_3F_6(HPO_4)_2(PO_4)] \cdot 3H_2O$ kann als dreibeinige Leiter bezeichnet werden (Abbildung 5f).^[64b] Diese beiden Strukturen könnten als Intermediate zwischen einer ein- und einer zweidimensionalen Struktur angesehen werden.

Bei zweidimensionalen Strukturen scheinen Variabilität und Vielfalt beträchtlich größer zu sein als bei den eindimensionalen Strukturen.^[65-72] Die Verwendung von Fluorid-Ionen bei der Synthese führt zu vielen interessanten Schichtstrukturen, insbesondere mit Scandium,^[65] Eisen,^[69] Zirconium^[71] und Niob.^[72] Bei den meisten dieser Verbindungen sind eindimensionale Strukturen durch MO_6 -Okta- oder PO_4^- -Tetraeder zu zweidimensionalen Strukturen verknüpft. Es wäre schwierig, die Strukturen aller bekannten zweidimensionalen Festkörper zu beschreiben, sodass hier nur die interessantesten Verbindungen mit ihren Eigenschaften angeführt werden.

Im Schichtscandophosphat $[(H_3NC_4H_8NH_3)_2(H_3O)][Sc_5F_4(HPO_4)_8]$ bilden jeweils vier $ScO_4F_2^-$ -Einheiten ein Tetramer (Abbildung 6a), und diese Tetramere werden durch PO_4^- -Tetraeder und isolierte ScO_6^- -Oktaeder zu einer Schichtstruktur verbunden, deren Zwischenschichträume von doppelt protonierten 1,4-Diaminobutanmolekülen besetzt sind (Abbildung 6b).^[65] Alternativ lässt sich die Struktur aufgebaut aus von ScO_6^- -Oktaedern zu Schichten verbundenen SBUs-12 (siehe Abbildung 2u) beschreiben. In $[C_6H_{11}NH_3][ScF(HPO_4)(H_2PO_4)]$ sind $ScO_4F_2^-$ -Oktaeder

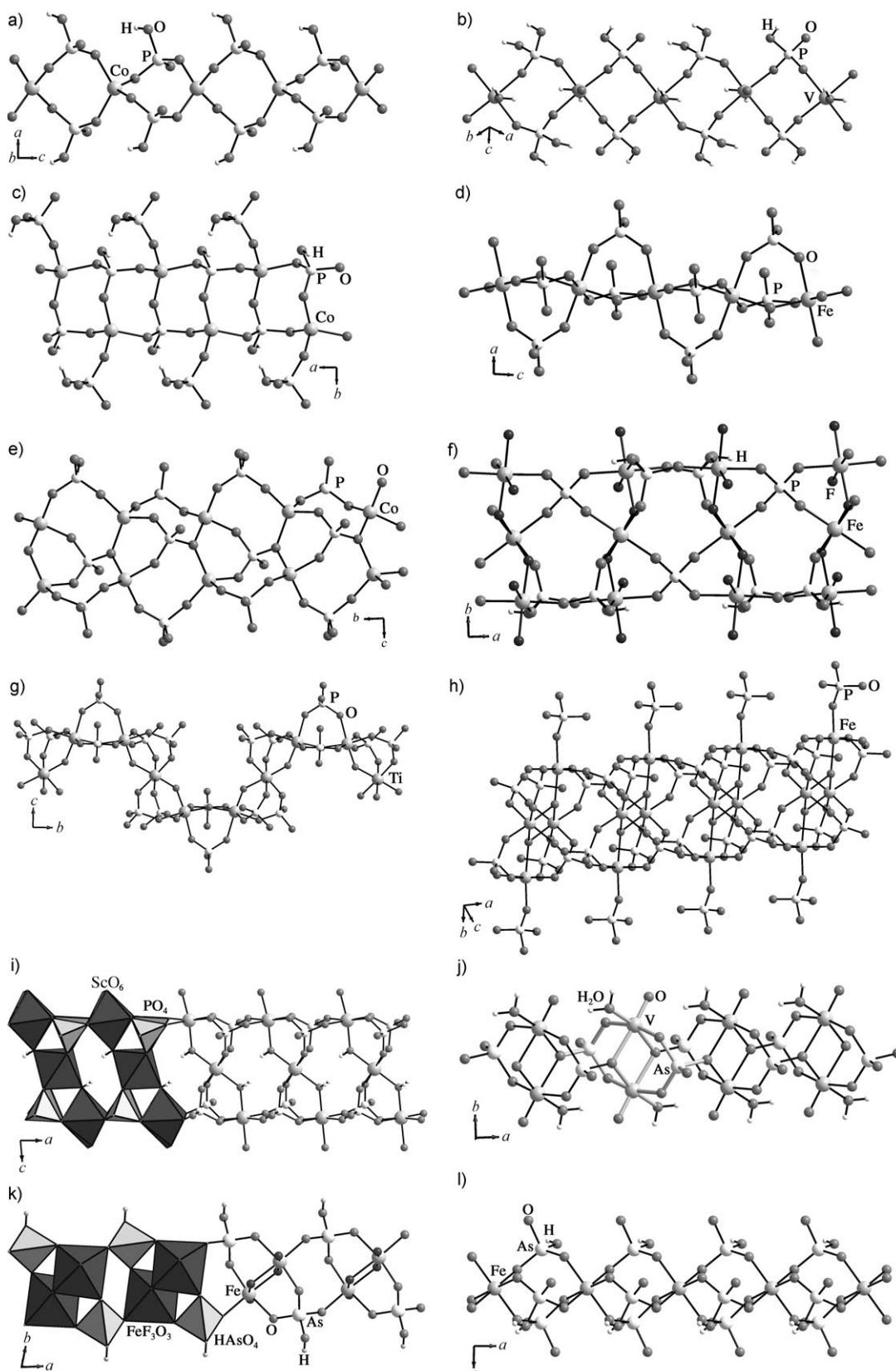


Abbildung 5. Eindimensionale Strukturen, die in Übergangsmetallverbindungen auftreten: a) $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}][\text{Co}(\text{HPO}_4)_2]$, b) $[\text{CN}_3\text{H}_6][\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, c) $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HPO}_4)_2]$, d) $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{FeF}(\text{HPO}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ($x \approx 0.20$), e) $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_{1.5}[\text{Co}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, f) $[\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{26}][\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, g) $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_5[\text{Ti}_3\text{P}_6\text{O}_{27}] \cdot 2 \text{ H}_3\text{O}$, h) $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_{1.5}[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, i) $[\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3]_3[\text{Sc}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{HPO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)]$, j) $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{V}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, k) $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{Fe}_2\text{F}_4(\text{HAsO}_4)_2]$, l) $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

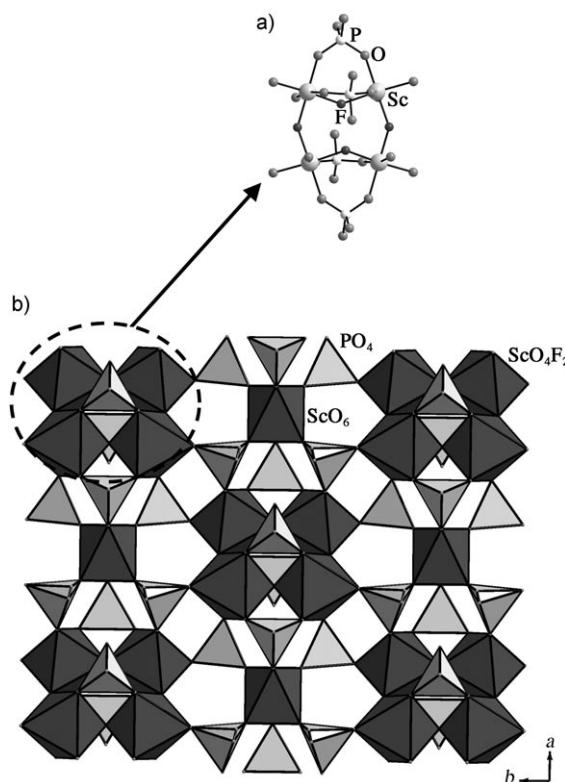


Abbildung 6. a) Grundbaustein und b) Schichtstruktur von $[(\text{H}_3\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_3)_2(\text{H}_3\text{O})][\text{Sc}_5\text{F}_4(\text{HPO}_4)_8]$ entlang der c -Achse.

durch Fluoratome zu eindimensionalen Ketten verbunden, die durch PO₄-Tetraeder zu Schichten verknüpft sind.^[65]

Bei einigen Schichttitanophosphaten sind die Aminmoleküle an die Titanzentren gebunden und ragen in den Zwischenschichtbereich hinein.^[66a] Das Titanophosphat [C₆N₂H₁₆]_{0.5}[Ti₂(H₂PO₄)(HPO₄)₂]^[66d] ist mit γ -TiP strukturell eng verwandt, wobei kleine Unterschiede in der Ausrichtung der endständigen P-O-Gruppen auftreten, die abwechselnd oberhalb und unterhalb der Schichtebene angeordnet sind. In $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind eindimensionale Ketten vom Tancoid-Typ durch TiO₄(OH)₂-Oktaeder verbunden.^[66c]

Vanadophosphate mit zweidimensionalen Strukturen zeigen eine breite Variabilität und Vielfalt.^[67] Das Vanadophosphat [CN₃H₆]₂[(VO₂)₃(PO₄)(HPO₄)] weist ein unendliches V-O-V-Netzwerk auf, das dem Kagomé-Gitter gleicht.^[67a] In [V₄O₇(HPO₄)₂(2,2'-bipy)₂] liegt Vanadium teilweise oktaedrisch und teilweise tetraedrisch koordiniert vor.^[67d] In [C₂H₁₀N₂][Mn₂(HPO₄)₃]2O wurden Mn-O-Mn-Endlosketten, die durch Phosphateinheiten verbunden sind, und als magnetische Parameter $C_m = 4.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -28.1 \text{ K}$ ermittelt.^[68a] Die meisten bekannten zweidimensionalen Manganophosphate sind antiferromagnetisch mit den Mn-Ionen im Oxidationszustand +2.^[68]

Von den vielen Schichtferrophosphaten^[69] ist die gemischvalente Verbindung [C₆N₄H₂₁][Fe^{III}_{3-x}Fe^{II}_xF₂(PO₄)₂]₂ ($x \approx 1.5$) besonders interessant.^[69f] In ihr bilden Fe^{II}-Ionen SBUs-4, die zu Fe-O/F-Fe-Endlosketten verbunden sind. Diese Ketten werden von Fe^{III}-Oktaedern zu

Schichten verknüpft. Die Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität ergab antiferromagnetische Wechselwirkungen mit $\theta = -128 \text{ K}$. Die Verbindung zeigt eine niedrige Curie-Temperatur ($T_c = 25 \text{ K}$) und eine Hystereseschleife bei 4.5 K ($H_c = 2300 \text{ Oe}$ und $M_r = 2.3 \mu_B \text{ mol}^{-1}$). In $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2]$ sind SBUs-8 zu Schichten verknüpft.^[69b] Das erste Beispiel eines Schichtcobaltophosphats stammt von Haushalter et al.^[70a] In $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{PO}_4)]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3][\text{Co}(\text{PO}_4)]$ sind CoO₄-Tetraeder zu eindimensionalen Co-O-Co-Ketten verbunden, die durch PO₄-Einheiten zu Schichten verknüpft sind.^[70a] Die Verbindung zeigt ein vorwiegend antiferromagnetisches Verhalten. In $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_{1.5}[\text{Co}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}]$ sind eindimensionale zickzackförmige Leitern zu Schichten verknüpft.^[64a]

Die klassischen Schichtzirconophosphate haben die α -ZrP-Struktur. $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_{0.5}[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]$ ^[71] ist mit γ -ZrP ($[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) topologisch verwandt. In $[\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_7][\text{NbOF}(\text{PO}_4)]$ sind NbO₅F-Oktaeder durch PO₄-Tetraeder zu NbOPO₄-Schichten verbunden, wobei die endständigen F-Atome aus beiden Seiten der Schicht hinausragen.^[72]

Die dreidimensionalen Phosphatstrukturen bilden die dominierende Klasse,^[73, 74, 76, 77, 80–86] und ihr Variantenreichtum und ihre Vielfalt wurden von Cheetham et al. vor fast zehn Jahren zusammenfassend beschrieben.^[2] Wir beschränken uns hier auf einige wichtige Strukturen, die erst nach dem Erscheinen dieser Übersicht entdeckt wurden. Dabei werden wir die dreidimensionalen Strukturen durch SUBs beschreiben und bei der Darstellung dem Periodensystem folgen.

Die Synthese von Scandophosphaten mit organischen Aminen als Templayen ist erst vor wenigen Jahren gelungen.^[73] In $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_{0.5}[\text{Sc}(\text{HPO}_4)]$ sind streng abwechselnde ScO₆- und HPO₄-Polyedereinheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.^[73a] Das gemischvalente $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9][\text{Ti}^{III}\text{Ti}^{IV}(\text{HPO}_4)_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält eindimensionale Ketten, die durch die Verknüpfung von $(\text{Ti}^{III}/\text{Ti}^{IV})\text{O}_6$ -Oktaedern mit HPO₄-Tetraedern gebildet werden.^[74b] Diese Ketten sind durch weitere HPO₄-Tetraeder zu Schichten verbunden, die wiederum zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft sind. Die Verbindung zeigt ein einfaches Curie-Verhalten mit einem effektiven magnetischen Moment von $1.23 \mu_B$, das mit einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit vereinbar ist. Es wurde auch eine verwandte Struktur mit gemischvalentem Titan gefunden, $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{Ti}^{III}\text{Ti}^{IV}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$,^[74a] die jedoch ein paramagnetisches Verhalten zeigt.

Die Tatsache, dass Vanadylpyrophosphat, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, Butan selektiv zu Maleinsäureanhydrid oxidiert,^[75] hat zu einem großen Interesse an Vanadiumverbindungen geführt, und es wurden zahlreiche Vanadophosphate mit dreidimensionalen Strukturen synthetisiert.^[76] Da Vanadiumcluster sehr leicht entstehen, liegen in vielen Vanadophosphaten V-O-V-Verknüpfungen vor. In $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{(VO})(\text{VO}_2)(\text{V}(\text{OH})_2)(\text{PO}_{3.5})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ bilden $[\text{V}_3\text{O}_{16}]$ -Trimere mit vier Phosphatresten eine SBU-7 ($\text{V}_3\text{P}_4\text{O}_{18}$; siehe Abbildung 2m).^[76a] Diese Einheiten sind weiter zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{(VO)}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2]$ sind Tancoitketten durch $\text{VO}_3(\text{OH})_2$ -Einheiten zu

Schichten verknüpft, die durch $\text{VO}_5(\text{OH})$ -Einheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden werden.^[76b] Die Verbindung erwies sich als antiferromagnetisch ($C_m = 1.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -19 \text{ K}$). In $[\text{H}_2\text{N}-\text{(C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]_{0.5}[(\text{VO})_4\text{V}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind V_2FO_8 -Dimere durch PO_4 -Tetraeder zu Schichten verbunden und diese durch VO_6 -Oktaeder vernetzt.^[76c] In $[\text{NH}_4][\text{V}(\text{PO}_4)\text{F}]$ wurden ferromagnetische Wechselwirkungen mit $C_m = 0.865 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = +2.7 \text{ K}$ beobachtet.^[76e]

Im Manganophosphat $[\text{NH}_4][\text{Mn}_4(\text{PO}_4)_3]$ sind MnO_n -Polyeder ($n = 5$ oder 6) und PO_4 -Tetraeder zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft,^[77a] die ein antiferromagnetisches Verhalten zeigt ($T_N \approx 17 \text{ K}$, $C_m = 4.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\theta = -33.5 \text{ K}$). Die Schwierigkeit der Herstellung von dreidimensionalen Manganophosphaten hat viele Forscher zur Untersuchung von gemischten Metallophosphaten mit Mn motiviert. Diese Arbeiten haben zu einer Vielfalt an Verbindungen mit dreidimensionalen Strukturen geführt.^[77b-e]

Zu den wichtigsten Verbindungsfamilien auf dem Gebiet der Minerale gehören die Ferrophosphate, die von Moore und Shen zusammenfassend beschrieben wurden.^[78a] Das berühmteste ist Cacoxenit, $[\text{AlFe}_{24}(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\cdot 51\text{H}_2\text{O}$,^[78b] das eine 14.2-Å-Kanalstruktur mit Vier- und zwanzigerringen enthält. Einige der dichten Ferrophosphate sind für die selektive oxidative Dehydrierung von Iso-buttersäure zu Methacrylsäure verwendet worden. Die Kombination von Hydrothermalverfahren mit dem Fluoridweg führte zur Entdeckung vieler dreidimensionaler Ferrophosphate. Auf diesem Gebiet stammen wesentliche Beiträge von Férey in Frankreich (ULM-Phasen)^[26d] und Lii in Taiwan.^[79]

Das Ferrophosphat $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{Fe}_4\text{O}(\text{PO}_4)_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ besteht aus cubanartigen Baueinheiten, die von vier trigonal-bipyramidal umgebenen Eisenzentren gebildet werden, die über vierfach koordinierte Sauerstoffatome (μ^4) im Würfelzentrum verbunden sind.^[80a] Die anderen vier Ecken des Würfels werden von Phosphatgruppen besetzt, was zu einer SBU-8 (siehe Abbildung 2n) führt. Die acht Ecken des „ Fe_4P_4 “-Oxoclusters werden durch Fe-O-P-Bindungen zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt (Abbildung 7). Bei

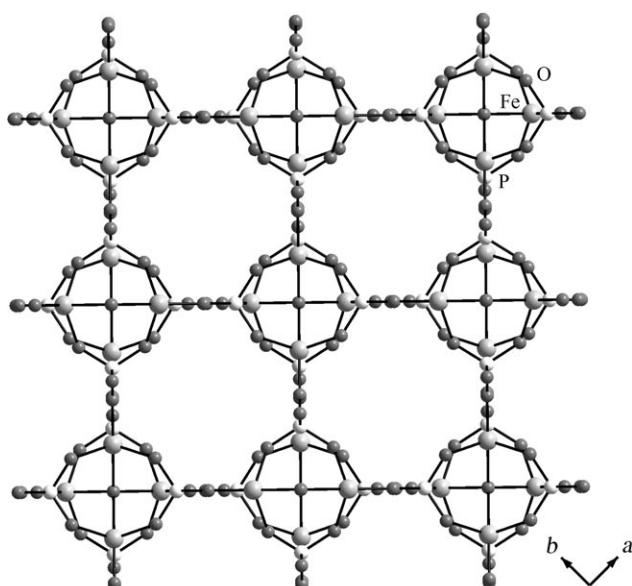


Abbildung 7. Struktur von $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{Fe}_4\text{O}(\text{PO}_4)_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ in der ab -Ebene.

Mößbauer-Messungen und Messungen der magnetischen Suszeptibilität unter Wechselstrom wurden Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Spezies sowie eine magnetische Fernordnung bei etwa 12 K ermittelt. Das Ferrophosphat $[(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16})(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15})][\text{Fe}_5\text{F}_4\cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält eindimensionale Fe-O/F-Fe-Ketten, die durch PO_4 -Tetraeder zu einer Schichtstruktur verbunden sind.^[80b] Die Schichten sind durch weitere PO_4 -Tetraeder zu einer 3D-Struktur mit äußerst weiten Vierundzwanzigerring-Kanälen gestapelt, in denen sich die Amin- und H_2O -Moleküle befinden (Abbildung 8a). Die 3D-Struktur kann auch so aufgefasst werden, dass sie aus SBUs-11 aufgebaut ist (fünf $\text{FeO}_{6-x}\text{F}_x^-$ ($x = 0-2$) und sechs PO_4 -Tetraeder; siehe Abbildung 2t). Die Verbindung zeigt ein Spin-Crossover-Verhalten (Abbildung 8b).

Cobalt(II) liegt tetraedrisch koordiniert vor, und cobalt-haltige Verbindungen interessieren vor allem wegen dieser Koordinationsweise. Die ersten Arbeiten waren Untersu-

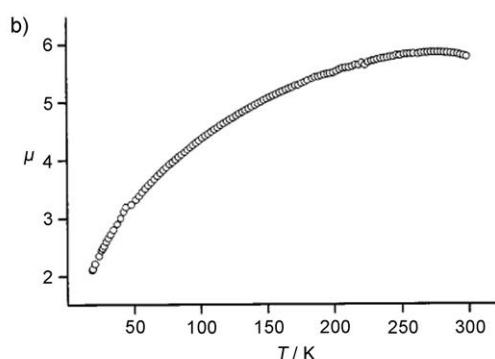
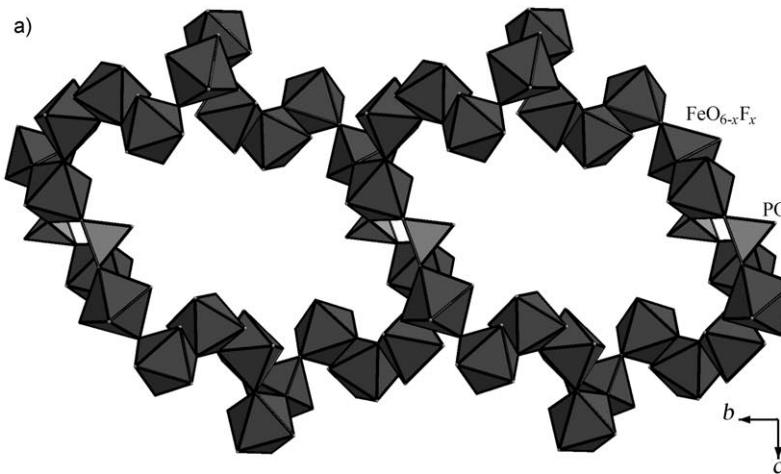


Abbildung 8. a) Gerüststruktur von $[(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16})(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15})][\text{Fe}_5\text{F}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ mit den eindimensionalen Fe-O/F-Fe-Ketten und deren Verknüpfung durch PO_4 -Einheiten. b) Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments μ pro Eisenatom in Einheiten von μ_B .

chungen zur Substitution in Aluminophosphaten AlPO_n .^[81] Stucky et al. nutzten die elektronische Ähnlichkeit der zweiwertigen Phosphate und der Aluminosilicate zur Herstellung von zahlreichen Cobaltophosphaten.^[82] Nachdem die ersten Cobaltophosphate mit Amintemplaten synthetisiert worden waren,^[83a] gelang auch die Synthese weiterer ähnlicher Verbindungen.^[83] Unter diesen ist $[\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3]_2[\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6]$ besonders interessant, da in ihm Cobalt in drei verschiedenen Koordinationsumgebungen vorliegt (CoO_4 , CoO_5 und CoO_6 ; Abbildung 9a).^[83d,e] Bei magnetischen und differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurde ein möglicher Strukturübergang bei $T \approx 200$ K gefunden, der durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Eine leichte Veränderung der Co-O-Abstände führte zu unendlichen zweidimensionalen Co-O-Co-Schichten. Magnetische Untersuchungen ergaben ein mögliches ferrimagnetisches Verhalten (Abbildung 9b), und die Abhängigkeit von M von H bei 2 K deutet auf einen Übergang von einem magnetischen Zustand in einen anderen hin (Einschub in Abbildung 9b). Es sind auch Zeolithanaloga von Cobaltophosphaten bekannt. So wurden $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_2[\text{Co}_4(\text{PO}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[83b] mit einer Merlinoitstruktur^[46] und $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{CoPO}_4]$ ^[83c] mit einer Gismondinstruktur^[46] isoliert und charakterisiert.

Unter den nanoporösen Aluminophosphaten und Titanosilicaten gibt es Molekularsiebe mit interessanten katalytischen Eigenschaften. Nanoporöse Übergangsmetallophosphate (V, Fe, Co usw.) dagegen sind wegen ihrer relativ geringen Wärmestabilität für Anwendungen ungeeignet, die eine poröse Beschaffenheit des Festkörpers erfordern. Kürzlich haben Cheetham, Férey et al. jedoch nanoporöse Nickelophosphate (VSB-1, VBS-5) mit großen Porendurchmessern und einer annehmbaren Wärmestabilität beschrieben.^[84] $[\text{NH}_4/\text{H}_3\text{O}][\text{Ni}_{18}(\text{HPO}_4)_{14}(\text{OH})_3\text{F}_9] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, VSB-1, weist ein Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften NiO_6 -

Oktaedern auf, und die PO_4 -Gruppen sind an der Oberfläche des Netzwerks angeordnet, was insgesamt zu eindimensionalen Vierundzwanzigerring-Kanälen mit einer effektiven Weite von 8.8 Å führt (Abbildung 10a).^[84a] Die Verbindung zeigt eine „gekantete“ antiferromagnetische Ordnung ($T_N = 10.5$ K) mit $\theta = -71$ K. Beim Calcinieren an Luft bei 350°C liefert VSB-1 eine BET-Oberfläche von $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und scheint an Luft bis 500°C stabil zu sein. Die spezifische Oberfläche von VSB-1 ist geringer als die von Aluminosilicaten, seine Dichte dafür doppelt so hoch wie die der Zeolithe, und seine Kanalwände sind dick. Die katalytischen Eigenschaften von VSB-1 scheinen erfolgversprechend: Es katalysiert die Dehydrocyclodimerisierung von 1,3-Butadien zu Ethylbenzol mit hoher Selektivität (> 80%; Abbildung 10b).^[84b] Die fehlende Acidität von VSB-1 ist in diesem Fall offenbar von Vorteil, da dadurch die Bildung oligomerer Produkte unterdrückt wird.

Das andere Nickelophosphat, $[\text{Ni}_{20}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_8] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, VSB-5, unterscheidet sich von VSB-1 und weist eine viel größere spezifische Oberfläche auf ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[84c] Wie VSB-1 ist es an Luft bis 500°C stabil, und es katalysiert die selektive Teilhydrierung von Butadien zu Butenen.^[84c] Seine Wasserstoffadsorptionskapazität ist fünfmal so hoch wie die von VSB-1, doppelt so hoch wie die von ZSM-5 und ähnlich hoch wie die von Aktivkohle (Abbildung 10c).^[84d]

Einige wenige dreidimensionale Zirconophosphate sind auf dem Fluoridweg erhalten worden,^[85] z.B. das Zirconophosphat $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_{0.5}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Achterring-Kanälen, die durch streng abwechselnde ZrO_5F -Oktaeder und PO_4 -Tetraeder gebildet werden.^[85] Die Molybdo-phosphate mit einem Mo:P-Verhältnis von < 1 scheinen eine sehr große Familie zu bilden und wurden meist durch Festkörperreaktionen bei Temperaturen über 750°C hergestellt.

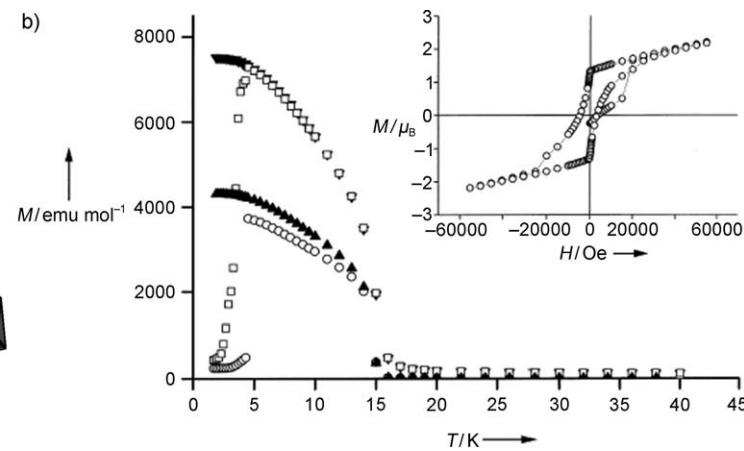
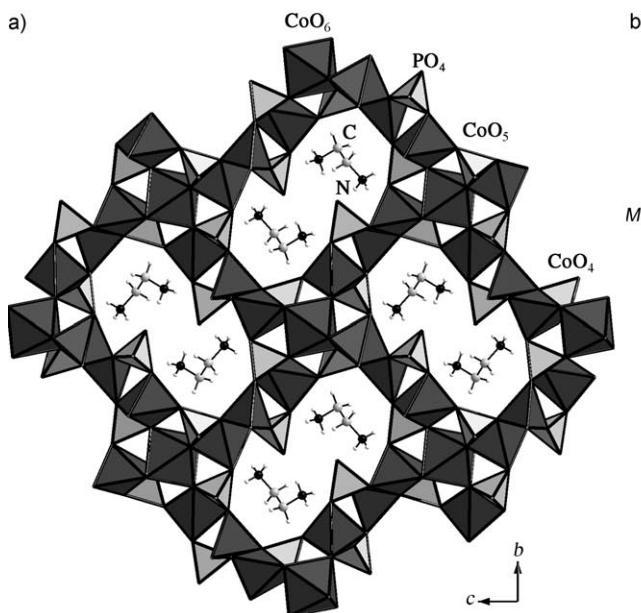


Abbildung 9. $[\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3]_2[\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6]$: a) Polyederverknüpfung mit den Kanälen entlang der a -Achse. b) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Die mit Feldkühlung (FC) erhaltenen Daten belegen ein Sättigungsverhalten. ○: ZFC, ▲: FC, 50 Oe; □: ZFC, ▼: FC, 1000 Oe. Im Einschub ist die Abhängigkeit von M von H bei 2 K aufgetragen.

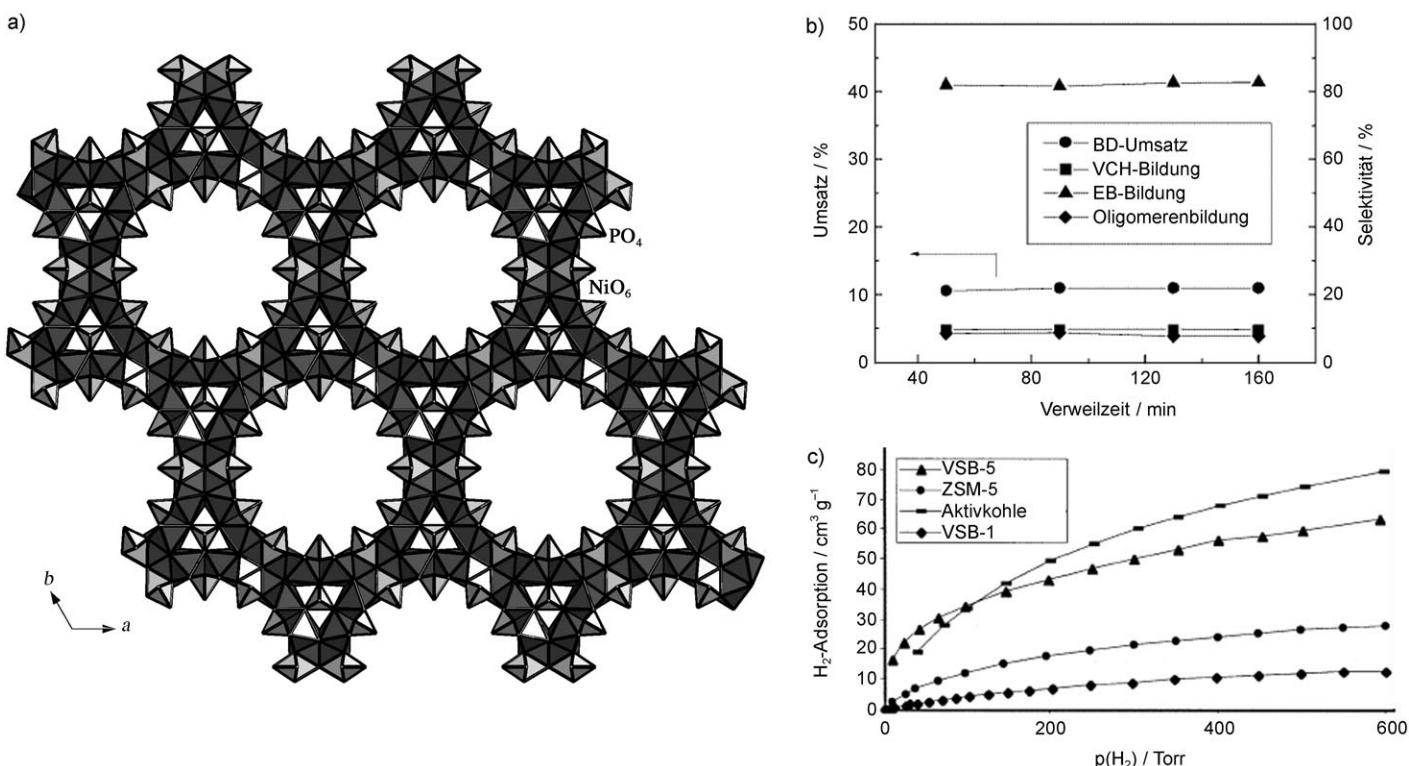


Abbildung 10. a) Struktur von VSB-1 entlang der *c*-Achse. Die Wassermoleküle und Nichtgerüst-Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. b) Diels-Alder-Cyclodimerisierung von 1,3-Butadien über VSB-1. Reaktionsbedingungen: $T = 400^\circ\text{C}$, GHSV = $7800 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (GHSV: Raumgeschwindigkeit), Gaszufuhr: 1,3-Butadien/Heum (3:10); Abkürzungen: BD: 1,3-Butadien, VCH: 4-Vinylcyclohexan, EB: Ethylbenzol. c) Wasserstoffaufnahme von VBS-1, VSB-5 und anderen porösen Verbindungen.

Haushalter et al. haben die Synthese von Molybdophosphaten mit offenen Gerüststrukturen mit der Hydrothermalmethode beschrieben.^[86] Die Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}]_{1.3}[\text{H}_3\text{O}]_{0.7}[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist aus tetrameren Mo_4O_8 -Einheiten und PO_4 -Tetraedern aufgebaut, die zu einer dreidimensionalen Struktur mit großen Hohlräumen verbunden sind, in denen sich die Moleküle des organischen Amins und des Gitterwassers befinden.^[86a] In $[\text{NH}_4][\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bilden die Mo_4 -Oxo-Einheiten mit den PO_4 -Gruppen Tunnel.^[86b]

7. Phosphate

Nach den Aluminosilikat-Zeolithen wurden Aluminophosphate und verwandte Verbindungen auf Phosphorbasis eingehend untersucht. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass die herkömmliche PO_4^{3-} -Gruppe in offenen Gerüststrukturen durch die pseudotetraedrische Phosphitgruppe HPO_3^{2-} ersetzt werden kann. Aus diesem Grund entwickeln sich die Phosphitstrukturen nun ebenfalls zu einer wichtigen Familie. Da die Phosphitgruppe nicht wie die Phosphatgruppe über vier, sondern nur über drei P-O-Bindungen verfügt, entstehen mit ihr Strukturen, die mit dem PO_4 -Tetraeder nicht erhalten werden. Die Forschung auf diesem Gebiet findet vor allem in den Arbeitsgruppen von Feng in China,^[87] Harrison in Großbritannien^[88] und Rojo in Spanien^[89] statt. Wir stellen im Folgenden einige wichtige Strukturen aus dieser Familie vor.

Eine der Herausforderungen bei Übergangsmetall-Gerüststrukturen^[89–91] ist die Herstellung von Cr^{III} -Verbündungen. Wegen seiner hohen Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie sollte das oktaedrisch koordinierte Cr^{III} -Ion eigentlich sehr stabil sein. In Lösung ist Cr^{III} jedoch nicht sonderlich stabil, sodass sich die Herstellung von Cr^{III} -Verbündungen mit einer Gerüststruktur stets als schwierig erwiesen hat. Die erste eindimensionale chromhaltige Verbindung, $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)\text{F}_3]$, wurde erst vor wenigen Jahren isoliert.^[89,90] In ihr sind CrF_3O_3 -Oktaeder und HPO_3 -Einheiten zu einer einfachen Leiterstruktur mit endständigen Cr-F-Bindungen verknüpft. Ähnliche Strukturen wurden auch mit Vanadium, $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{V}(\text{HPO}_3)\text{F}_3]$,^[89] und Eisen, $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Fe}(\text{HPO}_3)\text{F}_3]$,^[91b] gebildet. Alle diese Verbindungen weisen antiferromagnetische Wechselwirkungen auf. Das gemischtsvalente Ferrophosphit $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_2\text{F}_3]$ enthält $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4\text{F}_2^-$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{F}_3^-$ und HPO_3 -Einheiten, die über gemeinsame Ecken eine Kettenstruktur mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen bilden.^[91c]

Anders als bei den Schichtphosphaten sind bei den Schichtphosphiten Zahl und Variantenreichtum eher gering. Offenbar steht die Untersuchung der Phosphitstrukturen erst am Anfang.^[92–95] Besonders interessant sind die Verbindungen $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{20}][\text{M}_3(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$).^[92b, 93b, 94a] In ihnen liegen M_3O_{12} -Trimere vor, die von MO_6 -Oktaedern mit gemeinsamen Flächen gebildet werden und durch Phosphiteinheiten verbunden sind. Alle drei Verbindungen zeigen antiferromagnetische Wechselwirkungen ($J = -17 \text{ K}$ für Mn,

$\theta = -18.3$ für Fe und -44.8 K für Co). In $[C_6N_2H_{10}][M(HPO_3)F]$ -Verbindungen ($M = \text{Fe, Co}$) wurden eindimensionale M-F-M-Ketten und eine antiferromagnetische Ordnung gefunden ($\theta = -4.6$ für Fe und -13.59 K für Co).^[93a] Das gemischtkomponente Vanadophosphit $[C_6N_2H_{10}][V^{IV}(\text{OH})_2(V^{IV}O)_2(HPO_3)_4] \cdot H_3O$ besteht aus $[\text{VO}^{IV}(\text{HPO}_3)_2]^{2-}$ -Ketten, die durch $\text{VO}^{IV}(\text{OH})_2$ -Oktaeder verbunden sind,^[95c] und zeigt ein antiferromagnetisches Verhalten mit $\theta = -4.05$ K.

Unter den zahlreichen dreidimensionalen Phosphitstrukturen bilden jene mit Zn die dominierende Klasse,^[18,88] und es gibt nur wenige mit Übergangsmetallbausteinen.^[96,97] Da Phosphit nur drei P-O-M-Verknüpfungen bilden kann, ist die Bildung einer dreidimensionalen Struktur mit Zink, das die Vierfachkoordination bevorzugt, einfacher als mit einem Übergangsmetall, das üblicherweise sechsfach koordiniert ist.

Die Verbindungen $[C_2N_2H_{10}]_{0.5}[M(HPO_3)_2]$ ($M = \text{V}^{III}, \text{Fe}^{III}$) bestehen aus MO_6 -Oktaedern und HPO_3 -Einheiten.^[96a] Die Achterring-Kanäle der Strukturen werden von den Ethyldiaminmolekülen besetzt. Beide Verbindungen sind antiferromagnetisch ($\theta = -34.7$ für V^{III} und -88.4 K für Fe^{III}). In $[C_5N_2H_{18}][\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden SBUs-9 (siehe Abbildung 2r) aus drei FeO_6 -Oktaedern und sechs HPO_3 -Einheiten identifiziert.^[97b] Die Verknüpfung dieser SBUs-9 ergibt die dreidimensionale Struktur (Abbildung 11 a). Messungen der spezifischen Wärme und magnetische Messungen zeigen einen Übergang vom λ -Typ bei 32 K (Abbildung 11 b), ein antiferromagnetisches Verhalten und die Reorientierung der Spins unterhalb von 15 K als Folge einer unvollständigen Spinpaarung. Im ebenfalls antiferromagnetischen ($\theta = -2.24$ K) $[C_5N_2H_{14}][\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPO}_3)_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen zweidimensionale Schichten vor, die durch eindimensionale Leitern verbunden sind.^[96b] Feng et al. haben organische Liganden zur Konstruktion von dreidimensionalen Strukturen verwendet^[96c] und erhielten so $[(\text{V}^{IV}O)_4(4,4'\text{-bpy})_2(\text{HPO}_3)_4]$, in dem die 4,4'-bpy-Liganden die Vanadophosphitschichten

verknüpfen. Diese Verbindung zeigt eine antiferromagnetische Ordnung mit $T_N = 12$ K.

8. Phosphonate

Zunächst sollten Organophosphonate als Ersatz für die Phosphatgruppen in Gerüststrukturen dienen. Ähnlich wie die oben beschriebene Phosphitgruppe kann die Phosphonatgruppe RPO_3^{2-} mit ihrer kleineren Ladung und geringeren Konnektivität interessante Netzwerke bilden. Alberti et al.^[98] verwendeten Monophosphonate, um den Zwischenschichtabstand zu vergrößern, da die an die Phosphonatgruppe gebundenen hydrophoben Alkylketten nur wenig wechselwirken. Daher wurden mit Monophosphonaten immer niedriger dimensionale Strukturen, insbesondere Schichtstrukturen erhalten. Einer der Vorteile der Organophosphonate ist die Flexibilität, die durch den organischen Rest eingebracht wird (siehe Tabelle S3).^[99] In der Literatur wurde vereinzelt über nulldimensionale^[100] und eindimensionale Monophosphonate^[101] berichtet.

Mit Methylphosphonsäure wurde eine Reihe zweidimensionaler Strukturen erhalten.^[102] In $[\text{ScF}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_3\text{CH}_3]$ ^[102a] liegen eindimensionale Sc-F-Sc-Ketten vor und in $[\text{Fe}(\text{PO}_3\text{CH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[102d] Schichten aus streng abwechselnden FeO_6 -Oktaedern und CH_3PO_3 -Einheiten. Magnetische Untersuchungen der Ferrophosphonate ergaben antiferromagnetische Wechselwirkungen mit $C_m = 3.99 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -59$ K. Das einzige bekannte dreidimensionale Monophosphonat, $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)]$, eine ebenfalls antiferromagnetische Verbindung ($T_N = 15$ K), besteht aus eindimensionalen zickzackförmigen Cu-O-Cu-Ketten aus CuO_5 -Einheiten, die von den Phosphonateinheiten zu Vierundzwanzigerring-Kanälen verbunden werden.^[103] Dabei ragen die Methylgruppen in die Kanäle hinein.

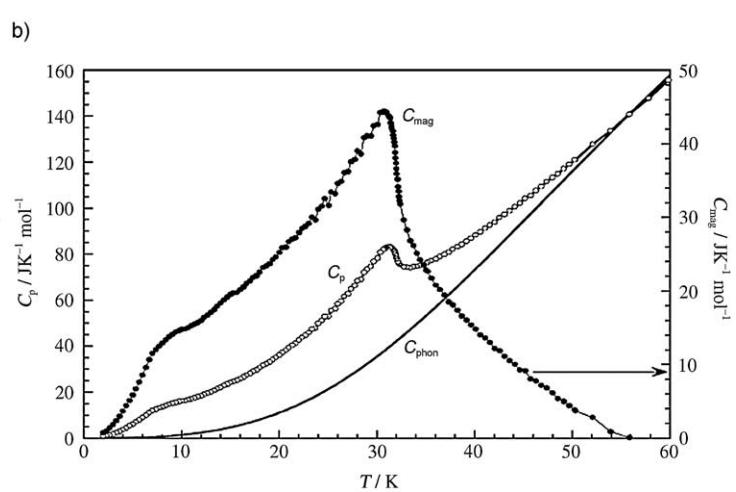
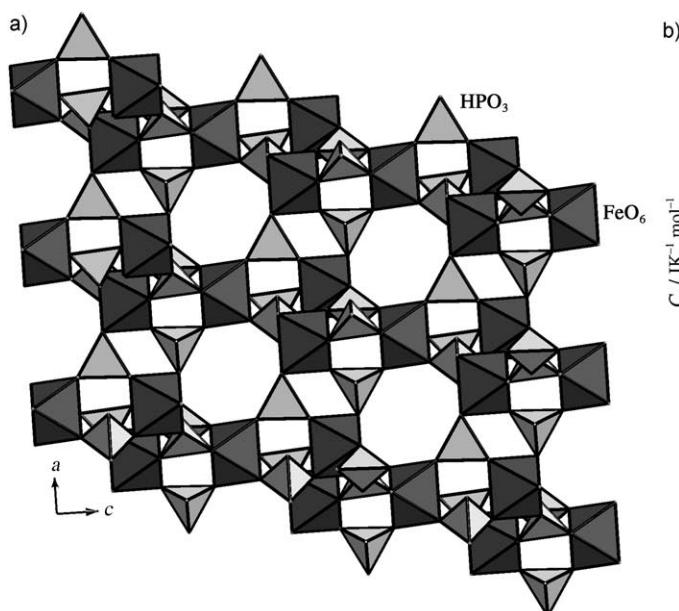


Abbildung 11. a) Polyederdarstellung der Struktur von $[C_5N_2H_{18}][\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entlang der b -Achse mit der Verknüpfung der SBUs-9. b) Temperaturabhängigkeit von C_p (spezifische Wärme), C_{phon} (Gitterbeitrag) und C_{mag} (magnetischer Beitrag).

Diphosphonatgruppen eignen sich besser für die Synthese von höher dimensionalen Strukturen, weil sie das Stapeln von Schichten und den Aufbau ähnlicher Strukturen erleichtern. Frühe Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Jacobson et al.,^[104] Zubietta et al.^[105] und Férey et al.^[106] Die Verwendung von Methylendiphosphonat-Ionen hat nulldimensionale,^[105b] eindimensionale^[105b] und zweidimensionale Vanadiumstrukturen^[105b] ergeben. Nach magnetischen Untersuchungen treten in den Verbindungen mit zunehmender Dimensionalität schwache ferromagnetische Wechselwirkungen auf. Im funktionalisierten Diphosphonat $[\text{Ni}(\text{NH}_3\text{CH}(\text{PO}_3\text{H})_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]^{[107]}$ bilden NiO_6 -Oktaeder und Phosphonatgruppen eine gitterförmige Schichtstruktur. Die Verbindung ist antiferromagnetisch mit $T_N = 19.6$ K.

Die meisten bekannten Diphosphonatstrukturen sind dreidimensional.^[106a,d-f,108] In $[\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ sind $\text{Ti}_3\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})$ -Trimere durch Phosphonateinheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden.^[106d] In $[\text{Cu}_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2\}_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ verbinden die Hydroxyethylendiphosphonat-Ionen [hedp]⁴⁻ quadratisch planare CuO_4 -Einheiten zu $[\text{Cu}_3(\text{hedp})_2]$ -Trimeren, die über weitere CuO_4 -Einheiten zu Schichten verbunden sind, die ihrerseits durch Pyrazin gestapelt werden.^[108a] Diese Verbindung zeigt ein metamagnetisches Verhalten.

Seit gut zehn Jahren ist neben den Phosphonaten eine neue Variante des anionischen Bauteils zu entdecken: die Carboxylate. Das geschickte Kombinieren der Übergangsmetallkoordination, der Bindungsvorlieben und der Flexibilität eines organischen Gerüsts ergab eine eindrucksvolle Vielfalt an Strukturen. Die erhaltenen Verbindungen, insbesondere jene mit einem starreren aromatischen Gerüst, zeigen außerordentliche Eigenschaften wie Adsorption und Katalysefähigkeit. Die Beschreibung dieser Verbindungen sprengt vor allem wegen ihrer erstaunlichen Zahl und Vielfalt den Rahmen dieser Übersicht. Zudem ist dieses Gebiet erst kürzlich von Rao et al.^[6] und Vaciana et al.^[10] zusammenfassend behandelt worden.

9. Arsenate

Arsen gehört zur gleichen Gruppe des Periodensystems wie Phosphor, weshalb auch Verbindungen mit offenem Gerüst auf Arsenbasis untersucht worden sind. Dabei durfte man wegen der größeren Abmessung von As^{5+} (0.335 Å gegenüber 0.17 Å für P^{5+}) neue Strukturen erwarten.^[109] Die pK_a -Werte der Säuren H_3PO_4 und H_3AsO_4 (pK_{a1} , pK_{a2} und pK_{a3} für H_3PO_4 : 2.12, 7.21 bzw. 12.32, für H_3AsO_4 2.3, 6.9 bzw. 11.5) zeigen, dass H_3AsO_4 die schwächere Säure ist. Ein wichtiger Gesichtspunkt beim Arbeiten mit arsenhaltigen Verbindungen ist die Toxizität von Arsen, die äußerste Vorsicht bei der Handhabung solcher Verbindungen erfordert. In den letzten gut zehn Jahren wurden viele neue Gerüste mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Dimensionalität isoliert. Die frühen Beiträge auf diesem Gebiet stammen von der Arbeitsgruppe von Xu in China, die viele Alumino- und Galloarsenate hergestellt haben.^[110]

Ähnlich wie bei den Phosphaten wurden auch bei den Arsenaten Molekülverbindungen hergestellt;^[111] ihre Reak-

tivität allerdings wurde nicht erforscht. Es kann jedoch angenommen werden, dass das Isolieren solcher Verbindungen für das Verständnis der Entstehung von komplizierten dreidimensionalen Architekturen wichtig ist. Das Vanadoarsenat $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}]_2[\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}\text{H}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ enthält molekulare $[\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}\text{H}_6]^{4-}$ -Cluster aus zwei VO_6 -Oktaedern und drei HAsO_4 -Tetraedern.^[111a] Für die Stabilität der Struktur sind offenbar die zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen entscheidend. Unter Verwendung von 2,2'-bpy-Liganden ist ein ähnliches Vanadoarsenat mit einem Viererring hergestellt worden: $[(\text{VO}_2)_2(\text{AsO}_4)(2,2'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[111b]

Die Verwendung des Liganden 1,10-phen anstelle von 2,2'-bpy ergab ein eindimensionales Vanadoarsenat, $[(\text{VO})_2(\text{phen})_2(\text{HAsO}_4)_2]$.^[112c] In $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_2[(\text{VO})_2(\text{HAsO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{AsO}_4)_2]$ ^[112a] liegt eine eindimensionale Tancoitstruktur und in $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{V}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[112b] eine Leiterstruktur vor. Im Vanadoarsenat $[\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3]_{0.5}[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{AsO}_4)]$ ^[112b] und im Ferroarsenat $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{Fe}_2\text{F}_4(\text{HAsO}_4)_2]$ ^[113a] sind SBUs-4 zu eindimensionalen Strukturen verknüpft. Bei den eindimensionalen Phosphatstrukturen gibt es bisher keine, die ausschließlich aus einer einfachen SBU aufgebaut ist, während die Arsenate, vermutlich wegen ihrer größeren Abmessung, sehr wohl solche Strukturen bilden. Beispielsweise bilden in $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ SBUs-5 (siehe Abbildung 2 h) aus drei AsO_4 -Tetraedern und zwei FeO_6 -Oktaedern eine weitere eindimensionale Struktur (siehe Abbildung 5 l).^[113b,c] Ähnlich wie die Phosphate zeigen auch die eindimensionalen Arsenate ein einfaches antiferromagnetisches Verhalten.

In $[\text{Ba}][\text{VO}_2(\text{AsO}_4)]$, $[\text{Sr}][(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2]$ ^[114a] und $[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{28}][\text{FeF}(\text{OH})(\text{HAsO}_4)]_4$ ^[115c] bilden SBUs-4 ausgedehnte zweidimensionale Strukturen. Die Verwendung von Liganden wie 4,4'-bpy, 2,2'-bpy und 1,10-phen führt zu interessanten Schichtstrukturen.^[114b-d] Dabei ragen die Liganden 2,2'-bpy und 1,10-phen nach oben und unten aus den Schichten heraus und beteiligen sich an π - π -Wechselwirkungen, während der Ligand 4,4'-bpy in $[(\text{VO}_2)_2(4,4'\text{-bpy})_0.5(4,4'\text{-bpy})(\text{AsO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ die eindimensionalen Vanadylarsenatketten zu den Schichten verbindet.^[114b] In $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_{1.5}[\text{Fe}_3\text{F}_5 \cdot (\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)]$ sind Fe-X-Fe-Endlosketten aus eckenverknüpften FeX_6 -Oktaedern ($X = \text{O}, \text{F}$) durch die SBUs-4 zu einer Schichtstruktur verbunden.^[115b]

Dreidimensionale Arsenatstrukturen wurden in Hochtemperatur-Festkörperreaktionen unter Verwendung von Alkalimetallen erhalten.^[116] Diese Verbindungen bilden üblicherweise Tunnelstrukturen. Die Zahl an dreidimensionalen Arsenatstrukturen, die in Gegenwart organischer Amine hergestellt wurden, ist dagegen kleiner.^[117,118] Die Verwendung von Fluorid-Ionen hat die Herstellung von dreidimensionalen Ferroarsenatstrukturen ermöglicht, unter denen das ausschließlich aus SBUs-4 aufgebaute gemischtkalte Arsenat $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}] [\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AsO}_4)_2(\text{HAsO}_4)_2]$ die wichtigste ist.^[118b] Jeweils vier SBUs-4 sind zu ungewöhnlichen Clustern, $[\text{Fe}_6\text{As}_8\text{O}_{36}(\text{OH})_4]$ (Abbildung 12 a), und diese wiederum miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur mit eindimensionalen Kanälen verbunden (Abbildung 12 b). In $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{Fe}_2\text{F}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ treten zwei gefaltete Schichten auf.^[113c] Die erste wird von SBUs-4 gebildet (Abbil-

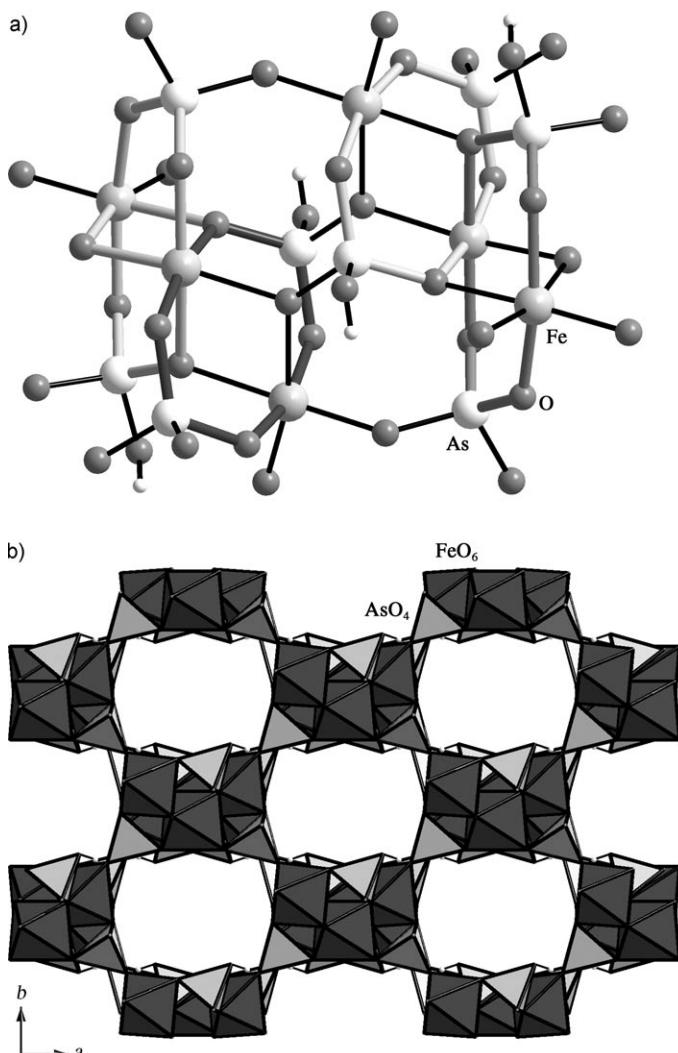


Abbildung 12. a) Struktur des $[Fe_6As_8O_{36}(OH)_4]$ -Clusters in $[C_4N_2H_{12}] \cdot [Fe^{III}_2Fe^{II}(AsO_4)_2(HAsO_4)_2]$. b) Polyederdarstellung der 3D-Struktur, die durch die Verknüpfung der $[Fe_6As_8O_{36}(OH)_4]$ -Einheiten entsteht. Die Aminmoleküle sind nicht gezeigt.

dung 13a),^[115c] und die zweite enthält eckenverknüpfte $[FeO_4F(OH_2)]$ -Oktaeder und AsO_4 -Tetraeder (Abbildung 13b). Die beiden Schichten sind zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft (Abbildung 13c). In $[C_6N_2H_{14}] \cdot [Fe_3(HAsO_4)_2(AsO_4)F_4] \cdot 0.5H_2O$ liegen Fe-F-Fe-Endlosketten vor.^[118a] Im gemischvalenten Vanadoarsenat $[NH_4]_3 \cdot [(V^V O)(V^{IV} O_3)(AsO_4)_2(HAsO_4)]$ werden eindimensionale tancoitartige Strukturen durch $[V_2O_{10}]$ -Dimere und AsO_4 -Tetraeder zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden.^[117a] Bei den Arsenaten sind bisher nur antiferromagnetische Wechselwirkungen beobachtet worden.

10. Borate

Borosilicate und Borophosphate mit offener Gerüststruktur haben zwar die Aufmerksamkeit von Syntheseschermikern erregt, es gibt aber nicht viele Veröffentlichungen, die ausschließlich Borate behandeln. Allerdings sind zahlreiche

Boratminerale bekannt, und hier gab es große Fortschritte bei der Klassifizierung und dem Verständnis der Strukturen. Auch synthetische Borate sind zahlreich, darunter einige wenige Vanadoborate mit großen Molekülclustern und Amintemplaten.^[119] Trotz beträchtlicher Anstrengungen zur Herstellung von Boraten mit organischen Templatoren steckt die Forschung auf diesem Gebiet noch in den Kinderschuhen. In den meisten bisher beschriebenen Verbindungen liegen unterschiedlich große und geformte Boratcluster vor.

Unter den Boraten sind die mit Ethyldiamin hergestellten Vanadoboratcluster besonders interessant.^[119a] Die Verbindung $[C_2N_2H_9][C_2N_2H_{10}]_4[(VO)_{12}B_{17}O_{38}(OH)_8] \cdot H_2O$ enthält $V_{12}B_{17}$ -Cluster, und eine weitere Verbindung, $[C_2N_2H_{10}]_5[(VO)_{12}O_6\{B_3O_6(OH)\}_6] \cdot H_2O$, enthält $V_{12}B_{18}$ -Cluster. Im erstgenannten Cluster finden sich aus kantenverknüpften quadratischen VO_5 -Pyramiden bestehende V-O-Ringe, die sich teilweise durchdringen und so die V_{12} -Ringe ergeben. Die Lücken in den Ringen werden von B_8 - und B_9 -Polyboratketten besetzt, was die Vanadoboratcluster ergibt. Im Clusterinneren befinden sich Wassermoleküle, und der Raum zwischen den Clustern wird von $C_2N_2H_{10}^{2+}$ und Wassermolekülen eingenommen. Der zweitgenannte Cluster besteht aus einem gefalteten $B_{18}O_{36}(OH)_6$ -Ring zwischen zwei Dreiecken aus sechs abwechselnd *cis*- und *trans*-kantenverknüpften quadratischen VO_5 -Pyramiden. Die Vanadiumatome haben die Oxidationsstufen +4 und +5. In $[Rb]_4[(VO)_6 \cdot \{B_{10}O_{16}(OH)_6\}_2] \cdot 0.5H_2O$ ^[119c] und $[H_3O]_{12}[(VO)_{12} \cdot \{B_{16}O_{32}(OH)_4\}_2] \cdot 28H_2O$ ^[119d] wurden $[V_6B_{20}(OH)_{12}]^{4-}$ bzw. $[(VO)_{12}\{B_{16}O_{32}(OH)_4\}_2]^{12-}$ -Clustereinheiten identifiziert.

In der Verbindung $[C_2N_2H_{10}]_4[C_2N_2H_9]_2[V_6B_{22}O_{53}H_8] \cdot 5H_2O$ sind $[V_6B_{20}O_5H_6]$ -Clustereinheiten durch Diboratbrücken verbunden. Der Cluster enthält sechs VO_5 -Einheiten, die an ihrer Ober- und Unterseite mit $[B_{10}O_{16}H_3]$ -Polyborat-Einheiten abgedeckt sind.^[120]

Bisher wurden keine dreidimensionalen Boratstrukturen beschrieben, die mit Amintemplaten erhalten worden wären. Die dreidimensionale Struktur von $[Na]_3[B_6O_9(VO_4)]$ besteht aus Schichten aus Hexaborateinheiten, die durch VO_4 -Tetraeder verbunden sind.^[121a] Die Hexaboratschichten selbst können als Verknüpfung von dreieckigen BO_3^- und tetraedrischen BO_4 -Spezies beschrieben werden. Die Natriumiatome sind in den Kanälen angeordnet. Kürzlich wurden mehrere Übergangsmetallborate mit offener Gerüststruktur beschrieben.^[121b,c] Dabei enthält $M[CuB_7O_{12}] \cdot nH_2O$ ($M = Na, K$) CuO₆-Oktaeder, die durch BO₃- und BO₄-Gruppen zu einer dreidimensionalen Struktur mit Vierzehnring-Kanälen verbunden sind.^[121c] In $[Na]_2[Co_2B_{12}O_{21}]$ bilden CoO₆-Oktaeder mit BO₃- und BO₄-Einheiten eine dreidimensionale Struktur mit Zwölferring-Kanälen, die von Na⁺-Ionen und Wassermolekülen besetzt sind.^[121b] Die Na⁺-Ionen können gegen andere Ionen ausgetauscht werden.

11. Sulfate, Selenite

11.1. Sulfate

Das Sulfat-Ion liegt in einer stabilen Tetraederform vor und kann damit im Prinzip zum Herstellen von ausgedehnten

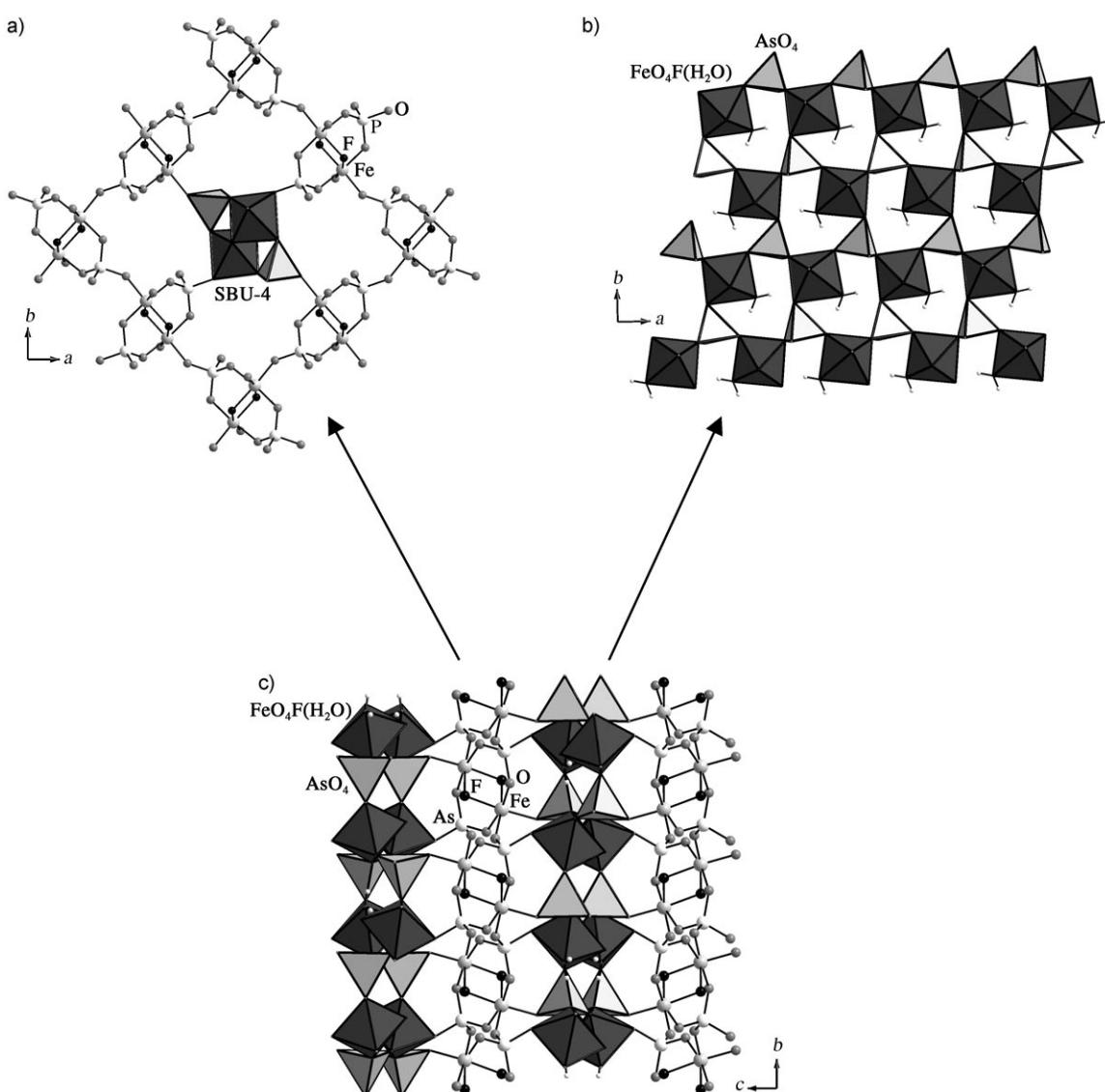


Abbildung 13. a) SBU-4-Schicht in $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{Fe}_2\text{F}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$, b) eine zweite Schicht, die durch streng abwechselnde Fe- und As-Polyedereinheiten gebildet wird, c) 3D-Struktur, die durch die Verknüpfung der beiden Schichten entsteht.

Netzwerkstrukturen, ähnlich denen der Silicate, Phosphate und Arsenate, verwendet werden. Wegen dieser Analogie haben Verbindung mit offener Gerüststruktur auf Sulfatbasis in den letzten Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Allerdings gibt es einige mögliche Probleme: Da die S-O-Bindungen eine kleinere Ladung als die P-O-Bindungen tragen (0.5 gegenüber 0.75), könnte es schwieriger sein, mit dem Sulfat-Ion ausgedehnte Netzwerkstrukturen aufzubauen. Außerdem könnten die SO_4^{2-} -Ionen den $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen ähnlich sein und eine ähnliche Reaktivität aufweisen. Ferner sind die S-O-Bindungen weniger kovalent, weshalb Polysulfate weniger leicht gebildet werden als Polyborate, -phosphate und -silicate. Trotz dieser Probleme gibt es einige Berichte über Sulfate mit offenen Gerüststrukturen und unterschiedlicher Dimensionalität. Die meisten dieser Verbindungen wurden mit Fluorid-Ionen in großem Überschuss erhalten, die die Bildung eines M-O/F-M-Netzwerks unterstützen. Dieses bildet die Grundlage aller Strukturen,

wobei die Sulfat-Ionen im Allgemeinen das M-O/F-M-Netzwerk verknüpfen. Der Variantenreichtum und die Vielfalt dieser Verbindungsklasse wurden kürzlich von Rao et al. zusammenfassend beschrieben.^[38] In Abbildung 14 sind typische Beispiele für ein-, zwei- und dreidimensionale Sulfatstrukturen zusammen mit ihren magnetischen Eigenschaften gezeigt. Die meisten eindimensionalen Sulfatstrukturen sind mit den Strukturen bekannter Minerale verwandt. Die zweidimensionalen Strukturen enthalten meist Kagomé-Schichten, und es gibt nur wenige Berichte über dreidimensionale Strukturen. In Tabelle S4 sind einige typische Sulfatstrukturen tabelliert.

Ähnlich wie bei den Phosphaten gibt es bei den Sulfaten Beispiele für alle gut bekannten und bereits beschriebenen Typen an eindimensionalen Strukturen. Dabei gleichen die Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{MF}_3(\text{SO}_4)]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Fe}$; Abbildung 14 a)^[122,123] dem Mineral Butlerit $[\text{M}-(\text{TO}_4)\phi_3]$ ^[124] (ϕ : beliebiger anionischer Ligand) und zeigen ein

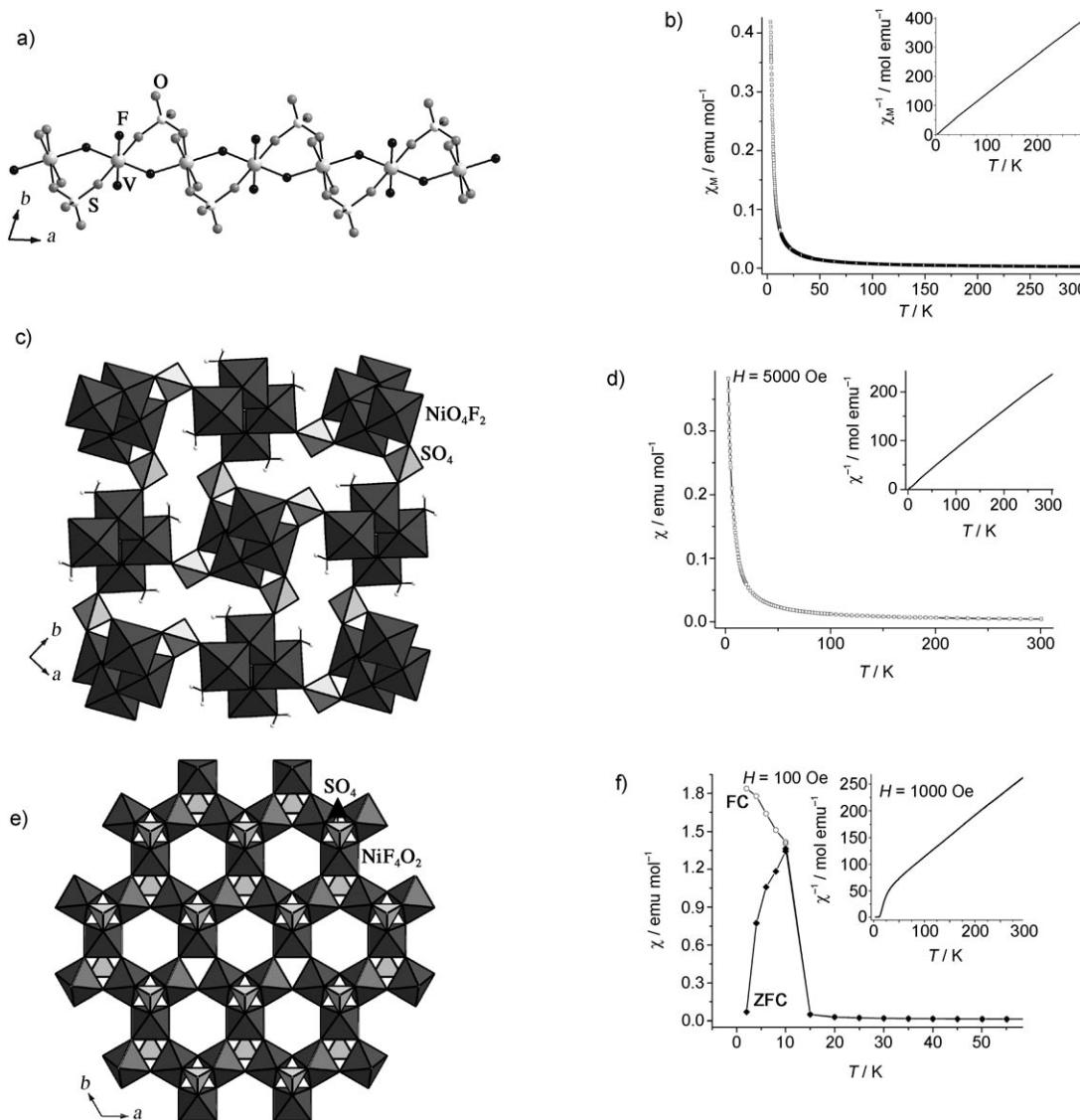


Abbildung 14. Eindimensionale Struktur (a) und magnetische Eigenschaften (b) von $[C_4N_2H_{12}][VF_3(SO_4)]$; dreidimensionale Struktur (c) und magnetische Eigenschaften (d) von $[C_4N_2H_{12}][Ni_2F_4(SO_4)(H_2O)]$; zweidimensionale Kagomé-Struktur (e) und magnetische Eigenschaften unter FC- und ZFC-Bedingungen (f) von $[C_6N_2H_8][NH_4][Ni_3F_6(SO_4)_2]$. Die Einschübe in (b), (d) und (f) zeigen jeweils die Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität.

schwach antiferromagnetisches Verhalten (Abbildung 14b). Die Strukturen von $[H_3N(CH_2)_2NH_3][V(OH)-(SO_4)_2] \cdot H_2O$ ^[122a] und $[HN(CH_2)_6NH][((VO)_2(OH)_2-(SO_4)_2] \cdot H_2O$ ^[122a] gleichen denen von Tancoit^[61] bzw. Kröhnkit $[Na_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$.^[125] Obwohl bei den schichtförmigen Übergangsmetallosulfaten Kagomé-Strukturen dominieren, sind auch andere Schichtstrukturen beschrieben worden.^[123a, 126, 127] So weist $[H_3N(CH_2)_2NH_3][Fe_2F_2(SO_4)_2(H_2O)_2]$ Fe-F-Fe-Endlosketten auf, die durch SO_4^{2-} -Tetraeder verbunden sind, und zeigt einen magnetischen Übergang bei 22 K und eine Hysterese bei 10 K.^[123a] In $[C_4N_2H_{12}][Ni_3F_3(SO_4)_3 \cdot (H_2O)_2]$ sind $Ni_3F_3O_{12}$ -Trimere mit jeweils drei SO_4^{2-} -Tetraedern zu hexameren Einheiten verbunden, die ihrerseits zu Schichten verknüpft sind.^[127] Untersuchungen der magneti-

schen Suszeptibilität zeigen ein ferromagnetisches Verhalten mit einer Hysterese bei 5 K.

In den Verbindungen $[(H_2N(CH_2)_nNH_2)_{0.5}\{Co_4-(SO_4)(OH)_6\}] \cdot 3H_2O$ ($n = 2, 4, 6, 8$) liegen Cobalto sulfatschichten vor, die durch die linearen aliphatischen Diamine zu Stapeln verbunden sind.^[128] Die Kanalgröße der Strukturen scheint mit der Länge des verwendeten Amins zu korrelieren. Die Verbindung mit Ethylen diamin ($n = 2$) zeigt ein metamagnetisches Verhalten. Im dreidimensionalen Nickelosulfat $[C_4N_2H_{12}][Ni_2F_4(SO_4)(H_2O)]$ sind Ni-F-Ni-Endlosketten durch SO_4^{2-} -Einheiten verbunden (Abbildung 14c).^[127] Magnetische Untersuchungen ergaben ein sehr schwaches antiferromagnetisches Verhalten mit $\theta = -10$ K (Abbildung 14d).

11.1.1. Kagomé-Schichten in Übergangsmetallosulfaten

Viele zweidimensionale Sulfatgerüste bilden ein Kagomé-Gitter.^[126,129–132] In all diesen Verbindungen sind die Metallatome durch F-Brücken zum zweidimensionalen Kagomé-Netz verbunden. Das Sulfat-Ion beeinflusst die Planarität der so gebildeten Schichten. Die M-F-M-Brücken spielen auch bei der Gesamtstruktur und bei den magnetischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Die meisten Verbindungen zeigen nur magnetische Wechselwirkungen kurzer Reichweite, doch es gibt auch einige mit Fernordnung. Wir stellen hier zwei spezielle Fälle vor, einen mit gemischtvalem Eisen, $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{H}_3\text{O}] [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_6(\text{SO}_4)_2]$ (dabco: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan),^[126] und den anderen mit Nickel, $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8][\text{NH}_4]_2[\text{Ni}_3\text{F}_6(\text{SO}_4)_2]$.^[132]

In $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{H}_3\text{O}] [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_6(\text{SO}_4)_2]$ bilden $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_4\text{O}_2$ - und $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_4\text{O}_2$ -Oktaedereinheiten eine beinahe perfekte Kagomé-Struktur.^[126] Die dreieckigen Fe-F-Fe-Einheiten sind klein genug, um durch die SO_4 -Einheiten abgedeckt zu werden. Magnetische Untersuchungen ergaben ein ferromagnetisches und ein Spinglasverhalten bei 12 K als Folge einer extremen magnetischen Frustration.

In $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8][\text{NH}_4]_2[\text{Ni}_3\text{F}_6(\text{SO}_4)_2]$ wird die Kagomé-Schicht von Ni-F-Ni-Bindungen gebildet, wobei die dreieckigen Einheiten ähnlich wie beim Ferrosulfat durch Sulfateinheiten abgedeckt werden (Abbildung 14e).^[132] Die Verbindung zeigt ein gekantetes antiferromagnetisches Verhalten mit $\theta = -60$ K und $\mu_{\text{eff}} = 3.02 \mu_B$ (Abbildung 14 f). Bemerkenswert ist die In-situ-Bildung von Diazacuban während der Reaktion.

11.2. Selenite

Gerüste auf Selenitbasis sind interessant, da bei ihnen die Rolle von freien Elektronenpaaren bei der Strukturfestlegung untersucht werden kann. Das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar von Se^{4+} besetzt allgemein eine der Ecken des Se-Koordinationspolyeders. Die Synthese von Übergangsmetalloseleniten mit offener Gerüststruktur hat sich wegen des niedrigen Reduktionspotentials des $\text{Se}^{\text{IV}}/\text{Se}^0$ -Paars, das eine Bildung von elementarem Selen unter Hydrothermalbedingungen wahrscheinlich macht, als schwierig erwiesen. Einige typische Selenitstrukturen sind in Tabelle S5 aufgeführt.

Das molekulare Vanadoselenit $[(1,10\text{-phen})_2(\text{V}_2\text{SeO}_7)]$ enthält VO_4N_2 -Oktaeder und trigonale SeO_3 -Pyramiden, die zu einer Molekülstruktur mit 1,10-phen-Liganden als endständigen Einheiten verbunden sind.^[133] Die Verwendung von 2,2'-bpy ergibt ein eindimensionales Vanadoselenit, $[(2,2'\text{-bpy})(\text{VSeO}_4)]$,^[133] in dessen Struktur VO_4N_2 -Oktaeder und trigonale SeO_3 -Pyramiden durch Kanterverknüpfung Viererringe bilden. Die 2,2'-bpy-Einheiten sind endständig.

Das Schichtvanadoselenit $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][(\text{VO})(\text{SeO}_3)_2]$ enthält quadratisch-pyramidal VO₅- und trigonal-pyramidal SeO₃-Einheiten, die

zu einer Schicht mit Achterrings-Öffnungen verbunden sind.^[134a] In $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}]_{0.5}[(\text{VO})(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind VO₆- und SeO₃-Einheiten über die Ecken zu eindimensionalen Leitern und diese durch HSeO₃-Einheiten zu Schichten verbunden.^[134b] Im gemischtvalem $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}] [(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{V}^{\text{V}}\text{O})\text{O}_2(\text{SeO}_3)_3] \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ sind jeweils vier VO₆-Einheiten zu einem V₄O₁₈-Cluster kantenverknüpft; die Cluster wiederum ergeben gemeinsam mit VO₅- und SeO₃-Einheiten Schichten mit Achterrings-Öffnungen.^[134b] Wegen der geringen Reaktivität von Seleniten wurde versucht, solche Strukturen durch den Einsatz zweier Übergangsmetalle zu erhalten. So wurde das Dimetalloselenit $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_{11})]$ mit $[\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_{11}]^{2-}$ - und $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ -Einheiten, die zu einer Schicht verbunden sind, hergestellt.^[134c] Die phen-Liganden ragen in den Zwischenschichtbereich hinein und scheinen starke π -Wechselwirkungen einzugehen.

Die dreidimensionale Selenitstruktur $[\text{A}][\text{Fe}_4\text{F}_6(\text{SeO}_3)_4]$ ($\text{A} = \text{Amin}$) enthält eine ungewöhnliche Baueinheit:^[135a] Vier Fe_3O_3 -Oktaeder sind über Fe-F-Fe-Verknüpfungen zu einem tetrameren tetraederförmigen $\text{Fe}_4\text{F}_6\text{O}_{12}$ -Cluster kantenverknüpft (Abbildung 15 a). Diese Cluster sind durch Selenitgruppen zu einer dreidimensionalen Struktur mit eindimensionalen Achterrings-Kanälen verbunden (Abbildung 15 b). Magnetische Untersuchungen ergaben einen scharfen Übergang bei 20 K (Abbildung 15 c). Die beiden isotypen Selenite $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]_{0.5}[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) enthalten Schichten, die durch Seleniteinheiten vernetzt sind.^[135b] Dabei bilden MO₆-Oktaeder, Se₂O₅- und HSeO₃-Einheiten die Schichten, und SeO₃-Einheiten ver-

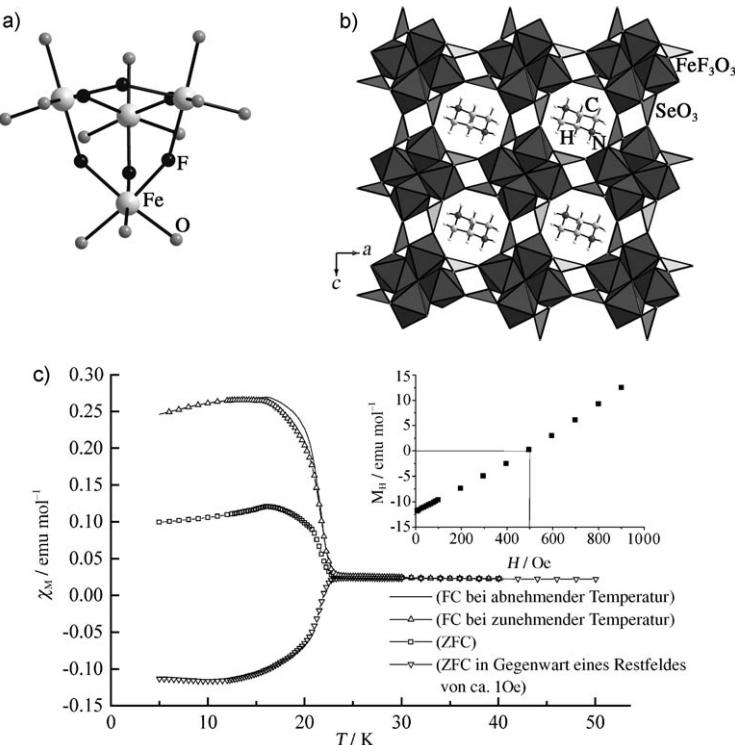


Abbildung 15. a) Tetramerer tetraederförmiger $\text{Fe}_4\text{F}_6\text{O}_{12}$ -Cluster in $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{12}]_{0.5}[\text{Fe}_2\text{F}_3-(\text{SeO}_3)_2]$. b) Durch die Verknüpfung der Clustereinheiten gebildete 3D-Struktur. c) Magnetisches Verhalten unter FC- und ZFC-Bedingungen. Im Einschub ist M gegen H bei 5 K aufgetragen.

netzen sie zu einer dreidimensionalen Struktur, die der Nichtdurchdringungs-Diamantstruktur gleicht. In $[H_2N(CH_2)_2NH_2]_{0.5}[CoSeO_3]$ liegen durch Ethylenediaminmoleküle gestapelte Cobaltoselenitschichten vor.^[135c] Die Mischmetalloxselenite $[M(4,4'-bpy)(H_2O)V_2Se_2O_{10}]$ ($M = Co, Ni$) enthalten $[V_2Se_2O_{14}]^{4-}$ -Cluster, die durch VO_4N -Einheiten und MO_6 -Oktaeder zu Schichten verbunden sind, die wiederum durch die 4,4'-bpy-Einheiten zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt sind.^[135d] In $[Fe_3(H_2O)(SeO_3)_3]$ sind sowohl rechts- als auch linksgängig helicale eindimensionale Fe-O-Fe-Ketten identifiziert worden.^[135e] Die Ketten werden von Fe_2O_{10} -Dimeren zu Schichten verbunden, die von FeO_6 -Oktaedern weiter zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden. Somit besteht die gesamte dreidimensionale Struktur aus Fe-O-Fe-Verknüpfungen, und die Selenit-Ionen dienen dazu, die richtige Fe-Koordinationsumgebung sicherzustellen und die Ladungsneutralität zu ergeben.

12. Hybridverbindungen (gemischte Oxobausteine)

Neben Strukturen, die mit einer Art von Anion gebildet werden, ist es interessant, die Bildung von Netzwerkstrukturen mit gemischten Anionen zu untersuchen. Dabei ist eine neue Familie von Hybridstrukturen entdeckt und beschrieben worden. Wir stellen hier deren wichtigste Vertreter vor (siehe auch Tabelle S6).

12.1. Borophosphate

Metalloborophosphate, Verbindungen mit den beiden Oxobaustein Borat und Phosphat, sollten in einer großen Vielfalt an Strukturen existieren, weshalb es auf diesem Gebiet eine intensive Forschungstätigkeit gibt. Kniep et al. haben viel zur Herstellung und zum Verständnis von Borophosphatphasen beigetragen.^[136] Die anionischen Teilstrukturen der Borophosphate umfassen oligomere Einheiten, Ketten, Bänder, Schichten und offene dreidimensionale Gerüste. Die Borophosphate werden in wasserfreie und hydratisierte Phasen eingeteilt. Die hydratisierten Phasen enthalten planare BO_3 -Gruppen und PO_4 -Tetraeder, wobei die BO_3 -Gruppen eine gemeinsame Sauerstoff-Ecke mit den PO_4 -Tetraedern aufweisen. In den wasserfreien Kettenstrukturen sind die BO_4 -Einheiten im Allgemeinen mit allen benachbarten Tetraedern eckenverknüpft. In hydratisierten Borophosphaten ist das B:P-Verhältnis > 1 , wobei Bor teilweise trigonal und teilweise tetraedrisch koordiniert ist, während bei einem B:P-Verhältnis ≤ 1 kein trigonal koordiniertes Bor in der Verbindung vorhanden ist.

Im Folgenden werden wir einige gut bekannte Baueinheiten der Borophosphatstrukturen beschreiben. In $[NH_4]_4[Mn_9B_2(OH)_2(HPO_4)_4(PO_4)_6]$ bilden MnO_5^- , MnO_6^- , PO_4^- und HPO_4^- -Polyedereinheiten die Manganophosphatschichten, die durch BO_4^- -Tetraedereinheiten zu einer dreidimensionalen Struktur gestapelt werden.^[137] Die Verbindung ist antiferromagnetisch mit $C_m = 4.404 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -51.2 \text{ K}$.

Die einfachste Baueinheit, $[BPO_6]^{4-}$, entsteht aus einem BO_4^- und einem PO_4 -Tetraeder durch Eckenverknüpfung. Diese Einheiten lassen sich zu eindimensionalen Borophosphatkettchen verbinden und diese wiederum durch Ketten aus kantenverknüpften MO_6 -Oktaedern zu einer dreidimensionalen Struktur. Dieser Strukturaufbau ist in $M^{II}[BPO_4(OH)_2]$, $M = Mn, Fe, Co$, nachgewiesen worden.^[138a] Alle drei Verbindungen zeigen antiferromagnetische Wechselwirkungen mit $T_N = 7.4, 3.6$ und 2.4 K für Mn, Fe bzw. Co. In $[Co_5BP_3O_{14}]$ liegen BPO_6 -Einheiten vor, die zu Schichten verbunden sind,^[138b] die ihrerseits durch PO_4 -Tetraeder und MO_6 -Oktaeder zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt sind.

Borophosphateinheiten $[BP_2O_8]^{3-}$ bilden im Allgemeinen unendliche geschlossen-verzweigte (loop-branched) helicale Ketten, die durch $MO_4(H_2O)_2$ -Oktaeder ($M = Sc, [139a]$, $Fe^{[139b-c]}$) zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt sind. Die Scandiumverbindung setzt beim Erwärmen reversibel Wasser aus der Struktur frei.^[139a]

Die häufigste Borophosphateinheit ist $[BP_2O_{10}]^{7-}$. In vielen Übergangsmetallborophosphaten sind diese Einheiten durch Metalloctaeder verbunden.^[140] Die Struktur von $[H_3NC_2H_4NH_2C_2H_4NH_2C_2H_4NH_3]_4H[M(VO)_{12}(BP_2O_{10})_6] \cdot nH_2O$ ($M = NH_4^+, K^+$) wird von Zwölfferringen aus $[(VO)_{12}(BP_2O_{10})_6]^{18-}$ -Clustern gebildet.^[140a] Dieser Cluster entsteht durch die Verknüpfung von sechs $BP_2O_{10}^-$ - und sechs $V_2O_{10}^-$ -Einheiten, wobei die NH_4^+ - oder K^+ -Ionen im Innern der Ringe eingeschlossen sind. Eine Baueinheit der Zusammensetzung $(VO)_2BP_2O_{10}$, die durch die Verknüpfung von $BP_2O_{10}^-$ - und $V_2O_8^-$ -Einheiten über gemeinsame Sauerstoffatome entsteht, wurde in $[C_4N_2H_{12}]_6[(VO)_2BP_2O_{10}]_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 6, 14$) nachgewiesen,^[140b] in dem sie cyclisch zum Tetramer $[(VO)_2BP_2O_{10}]^{12-}$ verbunden ist. In $[H_3NCH_2CH_2NH_3][(VO)_5(H_2O)(BP_2O_{10})_2] \cdot 1.5H_2O$ sind die $[BP_2O_{10}]^{7-}$ -Ionen durch VO_6 -Oktaeder zu einer zweidimensionalen Schicht verknüpft^[140e] und anders als in den Clusterverbindungen^[140a,b] auch zur dreidimensionalen Struktur, deren eindimensionale Kanäle von den Ethylenediaminmolekülen besetzt werden.

Die $[B_2P_3O_{12}(OH)]^{4-}$ -Baueinheit ist in einigen Strukturen identifiziert worden.^[141] So enthalten die Verbindungen $[C_4N_2H_{12}]_2[MB_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M = Mn, Co$) geschlossen-verzweigte $B_2P_3O_{12}(OH)$ -Endlosketten, die durch die zwischen ihnen angeordneten Mn- bzw. Co-Atome zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden werden;^[141a] unter Verwendung organischer Diamine wurde eine Reihe von Manganborophosphaten mit wellenförmigen $[B_2P_3O_{12}(OH)]^{4-}$ -Endlosketten, $[H_2diamin]^{2+}[Mn[B_2P_3O_{12}(OH)]]^{2-}$, hergestellt;^[141b] und im Cobaltborophosphat $[C_2N_2H_{10}]_2[CoB_2P_3O_{12}(OH)]$ bilden die $B_2P_3O_{12}(OH)$ -Einheiten Schichten, die von CoO_6 -Oktaedern zu einer dreidimensionalen Struktur mit eindimensionalen Kanälen verbunden werden.^[141d]

In der seltenen Borophosphatbaueinheit $[B_2P_5O_{22}]^{13-}$ sind zwei $BP_2O_{10}^-$ -Einheiten mit einer PO_4 -Tetraedereinheit kombiniert. In der Schichtverbindung $[C_3N_2H_5]_{3.8} \cdot [H_3O]_{1.2}[(VO)_4(BO)_2(PO_4)_5] \cdot 0.3H_2O$ sind diese Einheiten durch V_2O_8 -Dimere und quadratische VO_5 -Pyramiden verbunden (Abbildung 16).^[142] Aus der magnetischen Suszepti-

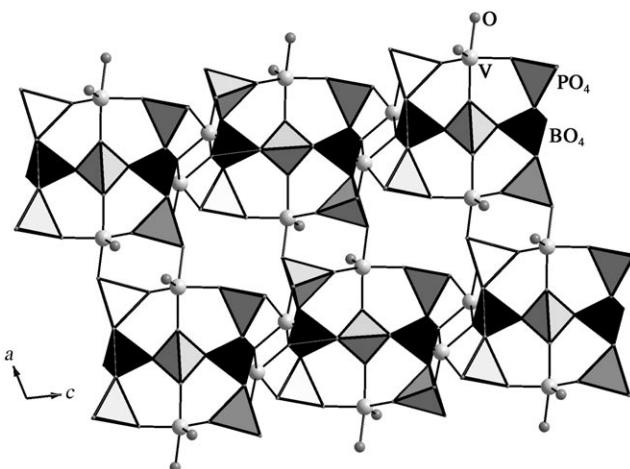


Abbildung 16. Schichtstruktur von $[C_3N_2H_5]_{3.8}[H_3O]_{1.2}[(VO)_4(BO)_2-(PO_4)_5]-0.3H_2O$ entlang der b -Achse.

bilität folgen antiferromagnetische Wechselwirkungen mit $C_m = 0.367 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -32.3 \text{ K}$.

12.2. Phosphat-Phosphit- und Phosphat-Arsenat-Strukturen

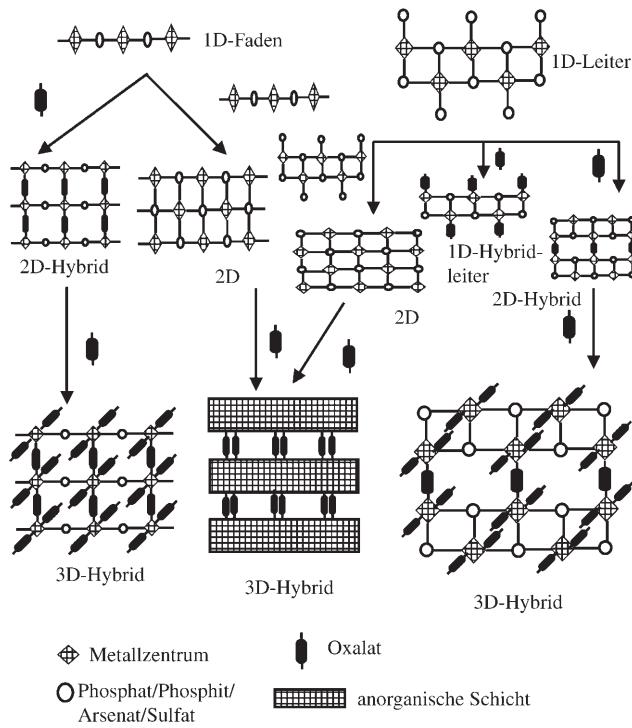
Es wurden einige Verbindungen beschrieben, die sowohl Phosphat- als auch Phosphit-Ionen enthalten. Die Struktur des eindimensionalen Ferrophosphatphosphits $[Fe(2,2'-bpy)-(HPO_3)(H_2PO_4)]^{[143a]}$ ist der Struktur des Ferrophosphats $[Fe(2,2'-bpy)(HPO_4)(H_2PO_4)]^{[60a,b]}$ sehr ähnlich. Das Ferrophosphatphosphit entstand durch teilweise Oxidation der P^{3+} -Ionen bei der Reaktion von Eisen mit phosphoriger Säure und 2,2'-bpy. Magnetische Untersuchungen ergaben eine antiferromagnetische Ordnung mit $C_m = 7.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -69 \text{ K}$ ($T_N = 20 \text{ K}$). $[C_4N_2H_{12}][Fe^{II}_{0.86}Fe^{III}_{1.14}(HPO_3)_{1.39-}(HPO_4)_{0.47}(PO_4)_{0.14}F_3]^{[143b]}$ und $[C_2N_2H_{10}]_{0.5}[Co(HPO_3)_x-(PO_4)_{1-x}F_x(H_2O)_{0.25-x}] \cdot 0.25H_2O$ ($x = 0.17$)^[143c] belegen, dass Phosphateinheiten gezielt und erfolgreich teilweise durch Phosphiteinheiten ersetzt werden können. Im Allgemeinen wird die ursprüngliche Phosphatstruktur durch den Einbau von Phosphiteinheiten nicht verändert, und auch die magnetischen Eigenschaften der Hybridverbindungen ähneln denen der Stammverbindungen.

Neben den Versuchen, Phosphat durch Phosphit zu ersetzen, gab es auch welche, Phosphat durch Arsenat zu ersetzen. So hat $[C_6N_2H_{14}][Fe_3(HAsO_4)_{1.33}(HPO_4)_{0.67-}(AsO_4)_{0.84}(PO_4)_{0.16}F_4] \cdot 0.5H_2O$ ^[144a] die gleiche Struktur wie die Arsenatverbindung $[C_6N_2H_{14}][Fe_3(HAsO_4)_2(AsO_4)F_4] \cdot 0.5H_2O$.^[118a] Weitere ähnliche Verbindungen sind $[C_2N_2H_{10}] \cdot [Fe_2(AsO_4)_{2-x}(PO_4)_x] \cdot F_2(H_2O)$ ($x = 0.46$)^[144b] und $[C_4N_2H_{12}] \cdot [Fe_3(HAsO_4)_{1.02}(HPO_4)_{0.98}(AsO_4)_{0.88}(PO_4)_{0.12}F_5]$.^[144c]

13. Organisch-anorganische Hybridverbindungen

Die Kombination organischer und anorganischer Anionen bietet beträchtlich größere Möglichkeiten zur Herstellung von Verbindungen mit neuartigen ausgedehnten Netzwerken. So wurde eine Reihe von Verbindungen auf der Basis

von Oxalat-Ionen kombiniert mit Phosphat-, Phosphit- oder Arsenat-Ionen charakterisiert. In den meisten dieser Verbindungen verbinden die Oxalateinheiten als „Klebstoff“ zwei anorganische Einheiten, z.B. zwei eindimensionale Leitern oder Ketten oder zwei zweidimensionale Schichten, miteinander. Oxalateinheiten, die Ketten verbinden, zeigen im Allgemeinen eine In-plane-Verknüpfung, während Schichten durch sie out of plane verknüpft werden. Die erhaltenen Verbindungen werden als organisch-anorganische Hybridverbindungen bezeichnet. Viele dieser Verbindungen wurden in Gegenwart organischer Amine erhalten. In Schema 2 zeigen wir Wege zur Herstellung solcher Hybridstrukturen.



Schema 2. Ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen organisch-anorganischer Hybridverbindungen aus Oxalatliganden und anorganischen Verbindungsgliedern.

13.1. Phosphatoxalate

Berichte über niederdimensionale Hybridstrukturen sind selten.^[145-147] Tatsächlich ist das einzige bekannte Beispiel das eindimensionale Vanadophosphatoxalat $[C_4N_2H_{12}][VO-(C_2O_4)(HPO_4)]$ mit einer leiterartigen Struktur, bei der die Oxalateinheiten an die Metallzentren gebunden sind.^[145a] Die Verbindung zeigt ein antiferromagnetisches Verhalten ($T_N = 6 \text{ K}$) mit $\theta = -2.2 \text{ K}$.

In $[C_{10}N_4H_{28}][V_3(C_2O_4)_2(HPO_4)_3(PO_4)(H_2O)] \cdot 6H_2O$ liegen Einheiten aus doppelten Sechsringen (D6R) vor, die durch die Verknüpfung von VO_6 -Oktaedern und HPO_4 -Tetraedern entstehen.^[146a] Die D6R-Einheiten sind durch Oxalat- und PO_4 -Gruppen zu einer Schichtstruktur verbunden. In $[NH_4]_2[(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)] \cdot 5H_2O$ sind zwei eindimensionale Leitern aus $[(VO_2)(HPO_4)_2]$ durch In-plane-

Oxalate zu Schichten verbunden.^[146b] In $[C_6N_4H_{21}][M_2(HPO_4)(C_2O_4)_{2.5}] \cdot 3H_2O$ ($M = Mn, Fe$) liegt eine klassische bienenwabenartige Oxalatstruktur vor.^[147] Die Bienenwabenstruktur wird durch zwei Phosphateinheiten unterbrochen, die zwei Metallzentren auf die gleiche Weise wie die Oxalate verbinden.^[6] Die Verbindungen sind antiferromagnetisch mit $C_m = 4.45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -21.2 \text{ K}$ für Mn ($T_N = 12 \text{ K}$).

In vielen dreidimensionalen Phosphatoxalaten spielen die Oxalateinheiten eine Doppelrolle.^[148–150] So sind in $[C_4N_2H_{12}][M_4(HPO_4)_2(C_2O_4)_3]$ ($M = Fe, Co$)^[149a, 150] eindimensionale zickzackförmige Leitern der Metallophosphate durch In-plane-Oxalate zu Hybridschichten verbunden und diese durch Out-of-plane-Oxalate weiter zu einer dreidimensionalen Struktur. Magnetische Untersuchungen ergaben für beide Verbindungen eine antiferromagnetische Ordnung. Im antiferromagnetischen Manganophosphatoxalat $[CH_3NH_2CH_3][Mn_2(OH_2)(HPO_4)(C_2O_4)_{1.5}]$ hat das Oxalat eine ähnliche Doppelrolle.^[148d] In vielen dreidimensionalen Hybridstrukturen finden sich gut bekannte anorganische Schichten mit tetraedrischer Verknüpfung (AlPOs und Zinkphosphate). So haben die anorganischen Schichten in $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_{1.5}[Fe_3(PO_4)(HPO_4)_3(C_2O_4)_{1.5}] \cdot xH_2O$ ($x = 1.5\text{--}2.0$) die gleiche Struktur wie das 4.6.12-Netz (Abbildung 17 a).^[149b] Die Schichten werden durch Oxalateinheiten gestapelt, wobei diese die oktaedrische Koordination des Übergangsmetalls sichern und einen porösen Festkörper mit gleichmäßigen eindimensionalen Poren erzeugen (Abbildung 17 b). Die zusätzlichen Wassermoleküle bilden hexamere Einheiten und können reversibel adsorbiert werden (Abbildung 17 c). Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben eine antiferromagnetische Ordnung mit $T_N = 31 \text{ K}$.

13.2. Phosphitoxalate

Aufgrund der engen Strukturverwandtschaft zwischen der Phosphat- und der Phosphiteinheit wurden bereits viele eng verwandte Gerüststrukturen erhalten (siehe Abschnitt 7). Da mit Phosphateinheiten Hybridstrukturen hergestellt werden können, wurde auch versucht, Hybridstrukturen mit Phosphiten zu erhalten, was zu einigen Phosphitoxalaten geführt hat.^[151–153] Es ist nicht überraschend, dass viele dieser Strukturen den Phosphatoxalat-Strukturen sehr ähnlich sind. Das eindimensionale Ferrophosphitoxalat $[C_6N_2H_{14}]_2[Fe_2F_2-(HPO_3)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ^[151b] hat die gleiche Struktur wie das Vanadophosphatoxalat $[C_4H_{12}N_2][VO(HPO_4)(C_2O_4)]$,^[145a] und das zweidimensionale Ferrophosphitoxalat $[C_6N_4H_{21}]_2[Fe_4(HPO_3)_2(C_2O_4)_5] \cdot 5H_2O$ (Abbildung 18 a)^[151b] ist mit $[C_6N_4H_{21}][Fe_2(HPO_4)(C_2O_4)_{2.5}] \cdot 3H_2O$ ^[147] eng verwandt und weist ein antiferromagnetisches Verhalten auf ($T_N = 22 \text{ K}$, $C_m = 3.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -32 \text{ K}$; Abbildung 18 b).

Die kleinere Zahl an P-O-Bindungen in Phosphit (3) im Vergleich zu Phosphat (4) kann zu feinen Unterschieden in den Hybridstrukturen führen. So sind im Manganophosphitoxalat $[C_4N_2H_{12}][Mn_2(HPO_3)_2(C_2O_4)]$ die SBUs-4 zu $[Mn(HPO_3)]$ -Schichten verknüpft, die durch Oxalateinheiten vernetzt werden.^[152] Die Verbindung ist antiferromagnetisch mit $C_m = 0.1958 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -24.55 \text{ K}$. Die Unter-

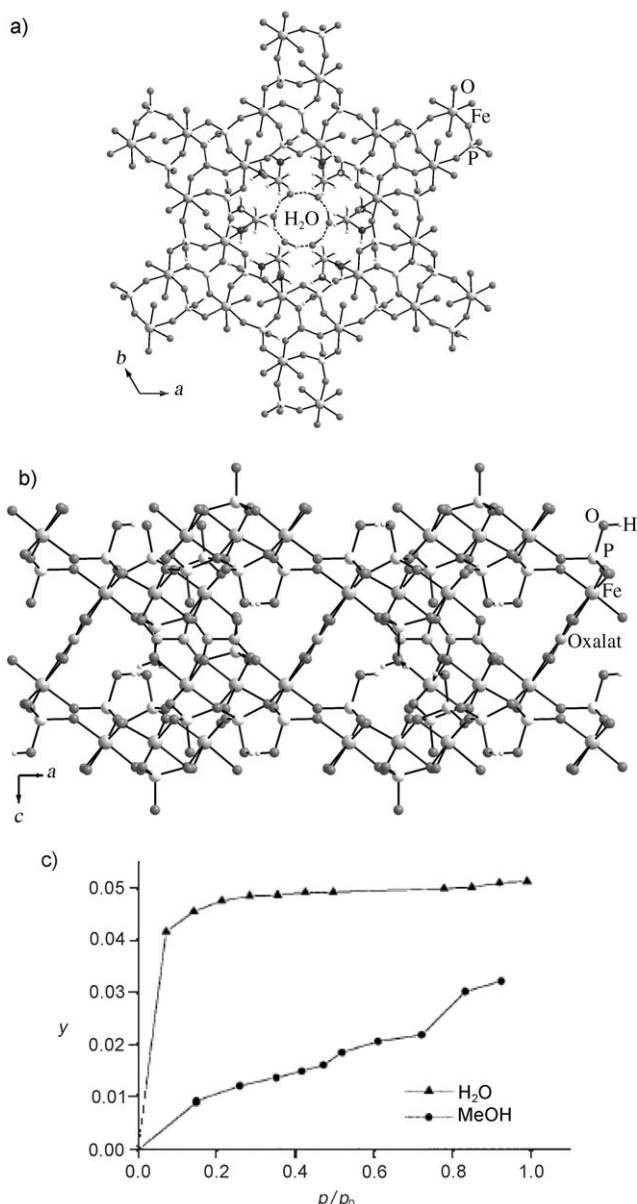


Abbildung 17. Struktur von $[H_3N(CH_2)_2NH_3]_{1.5}[Fe_3(PO_4)(HPO_4)_3-(C_2O_4)_{1.5}] \cdot xH_2O$ ($x = 1.5\text{--}2.0$). a) entlang der $[001]$ -Richtung mit einer Zwölferring-Porenöffnung (die Aminmoleküle befinden sich am Ringrand, und die Wassermoleküle bilden hexamere Cluster in der Ringmitte), b) parallel zu den anorganischen Schichten, um die Verknüpfung zwischen den Schichten durch die Oxalateinheiten zu erkennen. c) Raumtemperatur-Adsorptionsisothermen für Wasser und Methanol in der dehydratisierten Probe; y : Gewicht des Adsorbats bezogen auf das Gesamtgewicht.

schiede zwischen den ZFC- und FC-Gleichstrom-Suszeptibilitäten unterhalb von 7 K sprechen für einen durch die Struktur ermöglichten Austausch zwischen den Manganzentren.

In $[C_8N_4H_{26}][Fe_6(HPO_3)_8(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ spielen die Oxalateinheiten eine einzigartige funktionelle Rolle.^[151b] FeO_6 - und HPO_3 -Einheiten sind zu SBUs-7 verknüpft, die ihrerseits zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden sind. Dabei sorgen die Oxalateinheiten in erster Linie für die richtige Fe-

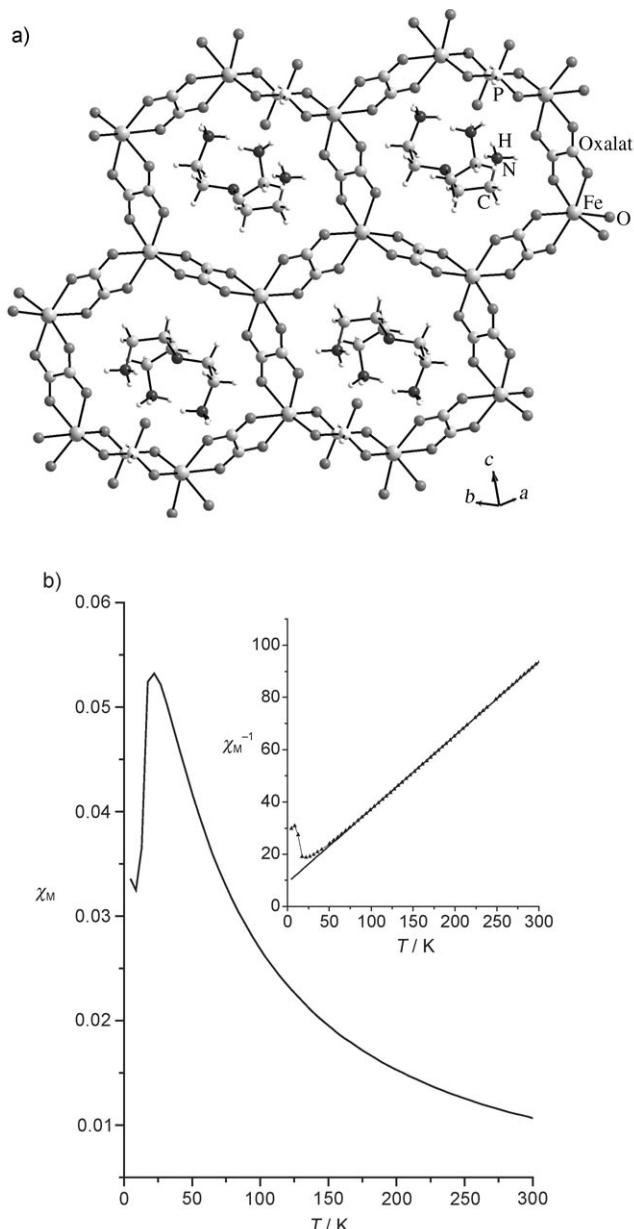


Abbildung 18. a) Blick auf die Struktur von $[C_6N_2H_{21}]_2[Fe_4(HPO_3)_2 \cdot (C_2O_4)_5] \cdot 5H_2O$ in der bc -Ebene, der den bienenwabenartigen Aufbau deutlich macht. Die beiden Phosphitgruppen ersetzen eine Oxalateinheit. b) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_M [emu mol⁻¹] und ihres Kehrwerts (Einschub).

Koordinationsumgebung, tragen aber auch zur Ladungsneutralität des Gerüsts bei, ähnlich wie die Seleniteinheiten im Ferroselenit $[Fe_3(H_2O)(SeO_3)_3]$.^[135e] Magnetische Untersuchungen ergaben antiferromagnetische Wechselwirkungen mit $C_m = 4.79 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -93 \text{ K}$.

13.3. Arsenatoxalate

Die eindimensionale Struktur von $[C_4N_2H_{12}]_2[Fe(OH) \cdot (C_2O_4) \cdot (HAsO_4)]$ ^[118b] ist isotyp mit der des Vanadophosphat-

oxalats $[C_4N_2H_{12}]_2[VO(C_2O_4)(HPO_4)]$.^[145a] Bisher sind keine zweidimensionalen Übergangsmetallocarsenatoxalate beschrieben worden. Dagegen sind zwei dreidimensionale Arsenatoxalatstrukturen erhalten worden, deren Strukturen den Phosphatoxalatstrukturen ähnlich sind. Die Struktur von $[C_4N_2H_{12}]_2[Fe_4(HAsO_4)_6(C_2O_4)_2]$ ^[154] ist isotyp mit der von $[C_5N_2H_{14}]_2[Fe_2(HPO_4)_3(C_2O_4)_2]$ ^[149e] und $[C_{10}N_4H_{28}]_2[Fe_2(HPO_4)_3(C_2O_4)_2]$ ^[149g] und die des zweiten dreidimensionalen Ferroarsenatoxalats, $[NH_3(CH_2)CH(NH_3)CH_3]_3[Fe_6(AsO_4)_2 \cdot (HAsO_4)_6(C_2O_4)_3]$,^[155] ist isotyp mit der von $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_{1.5}[Fe_3(PO_4)_3(C_2O_4)_{1.5}] \cdot xH_2O$ ($x = 1.5 - 2.0$).^[149b]

14. Magnetisches Verhalten von Übergangsmetall-Gerüststrukturen

Einer der wichtigsten Gründe für die Untersuchung von Übergangsmetallverbindungen ist das Interesse an den Wechselwirkungen zwischen ungepaarten Elektronen. Es gibt viele Ansätze, das magnetische Verhalten dieser Verbindungen zu erklären. Wir geben hier eine knappe Darstellung der magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen mit offener Gerüststruktur und stellen die Grundkonzepte der gängigen Modelle zur Erklärung des magnetischen Verhaltens vor.

Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers hängen allgemein von der Zahl ungepaarter Elektronen im Grundzustand ab. Wenn angeregte Zustände energetisch in der Nähe des Grundzustands liegen (d. h., die Energien unterscheiden sich nur in der Größenordnung von kT), ist es wahrscheinlich, dass auch diese Zustände besetzt sind. Grundsätzlich sind drei Szenarien zu unterscheiden: Die angeregten Zustände haben 1) eine hohe Energie, 2) eine niedrigere Energie als kT , 3) eine Energie in der Größenordnung von kT .^[156a-d]

Fall 1:

Wenn die Energien der angeregten Zustände größer als kT sind, wechselwirken die L (Orbital)- und S (Spin)-Vektoren stark und präzidieren schnell um die Richtung des resultierenden J -Vektors. In dieser Situation ist J dominierend, sodass L und S nicht mehr die makroskopischen magnetischen Eigenschaften bestimmen. Dann gilt Gleichung (1), in der g der Landé-Faktor für das Elektron ($= 1 + \{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)\}$) und μ das magnetische Moment ist.

$$\mu = g[J(J+1)]^{1/2} \quad (1)$$

Fall 2:

Wenn die Energien der angeregten Zustände klein im Vergleich zu kT sind, gelten die Gleichungen (2) und (3), wobei χ_M die molare magnetische Suszeptibilität, N die Avogadro-Zahl, μ_B das Bohrsche Magneton ($= eh/4\pi mc$ mit e der Ladung des Elektrons, h der Planckschen Konstante, m der Masse des Elektrons und c der Lichtgeschwindigkeit), μ_L

das magnetische Moment aus dem Orbitalbeitrag und μ_s das magnetische Moment aus dem Spinbeitrag ist.

$$\begin{aligned}\chi_M &= N\mu_L^2/3kT + N\mu_S^2/3kT = N/3kT(\mu_L^2 + \mu_S^2) \\ &= N\mu_B^2/3kT[L(L+1) + 4S(S+1)]\end{aligned}\quad (2)$$

$$\mu_{L+S} = [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}\mu_B \quad (3)$$

Fall 3:

Wenn die Energien der angeregten Zustände in der Größenordnung von kT liegen, gelten die Gleichungen (4) und (5), in denen E der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand und k die Boltzmann-Konstante ist.

$$\chi_M = N\mu_B^2/3kT\{\sum g^2 J(J+1)(2J+1)e^{-E/(kT)} / \sum (2J+1)e^{-E/(kT)}\} \quad (4)$$

$$\mu = \{\sum g^2 \mu_B^2 J(J+1)(2J+1)e^{-E/(kT)} / \sum (2J+1)e^{-E/(kT)}\}^{1/2} \quad (5)$$

Da die meisten der in dieser Übersicht behandelten Verbindungen antiferromagnetisch sind, kann der Hochtemperaturbereich der magnetischen Suszeptibilität durch das Curie-Weiss-Gesetz [Gl. (6)] beschrieben werden, wobei C_m die Curie-Konstante ($= [N\mu^2\mu_B^2/(3k)]$) und θ die Weiss-Konstante ist.

$$\chi = C/(T-\theta) \quad (6)$$

Bei einem antiferromagnetischen Stoff ist θ negativ, bei einem ferromagnetischen positiv und bei einem paramagnetischen null. Durch die Gleichung von Curie wird die molare Suszeptibilität mit dem magnetischen Moment eines Stoffs in Beziehung gesetzt. Wenn die experimentelle molare Suszeptibilität des Stoffs bekannt ist, hilft diese Beziehung bei der Bestimmung des effektiven Moments μ_{eff} des Stoffs [Gl. (7)].

$$\mu_{\text{eff}} = [3k/(N\mu_B^2)]^{1/2}(\chi_M T)^{1/2} \quad (7)$$

Das magnetische Verhalten eines Festkörpers hängt von vielen Faktoren ab, einschließlich der Lagesymmetrie des magnetischen Ions. In Gerüstverbindungen sind Metall-Metall-Bindungen selten, sodass der Austausch zwischen den Übergangsmetallzentren größtenteils durch Super- oder Super-Super-Austauschwechselwirkungen über die verbindenden Liganden stattfindet. Aus diesem Grund ist für das Verständnis des Magnetismus solcher Verbindungen der M-O/F-M-Winkel wichtig. Nach den Postulaten von Goodenough und Kanamori^[156a, 157] beträgt der M-O/F-M-Winkel bei einer idealen ferromagnetischen Wechselwirkung 90° und bei einer antiferromagnetischen 180°. Dieser Ansatz liefert qualitative Informationen über die Stärke der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Zentren. Zum Quantifizieren wurden mehrere Modelle eingesetzt, von denen wir hier die wichtigsten vorstellen.

14.1. Das Heisenberg-Modell

Das Heisenberg-Modell^[156] eignet sich für die Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungen in einem linearen Kettenystem. Eine Anordnung von Metallatomen, die durch Liganden verbunden sind (O, F usw.), kann als lineare Kette gesehen werden. Wenn die Ketten voneinander isoliert sind, ist die Wechselwirkung in erster Linie eindimensional, d.h., die Wechselwirkungen zwischen den Ketten können vernachlässigt werden. Die Hamilton-Funktion der wechselwirkenden Elektronen lässt sich dann gemäß Gleichung (8) for-

$$\mathcal{H} = -J \sum S_i S_j \quad (8)$$

mulieren, in der S_i und S_j die Spinquantenzahlen des i -ten bzw. j -ten Atoms sind und J die Austauschkopplungskonstante ist. Der Wert und das Vorzeichen von J zeigen die Stärke und die Art der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen an (>0 : ferromagnetisch, <0 : antiferromagnetisch). Dies ist ein einfaches Modell zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens von Übergangsmetallverbindungen.

14.2. Das Dimermodell

Das Dimermodell^[156c] ist eine Erweiterung des Heisenberg-Modells und ist dann anwendbar, wenn zwei Metallpolyeder über eine gemeinsame Ecke, Kante oder Fläche zu Dimeren verbunden sind, die durch nichtmagnetische Ligandeneinheiten (Phosphat, Arsenat usw.) miteinander verknüpft sein können. Nach dem Heisenberg-Modell beträgt die Energie pro Elektron $J[S(S+1)]/2$, wenn die beiden Elektronen einen Gesamtspin von 0 haben, und $-JS^2/2$, wenn die beiden Elektronen einen Gesamtspin von $2S$ haben.

Die magnetische Suszeptibilität kann durch Gleichung (9)

$$\chi = g^2 \mu_B^2 [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2]/kT \quad (9)$$

ausgedrückt werden, wobei $[\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2]$ die Fluktuation der Magnetisierung M ist. Bei einem antiferromagnetischen Stoff verschwindet die mittlere Magnetisierung $\langle M \rangle$ bei Abwesenheit eines Magnetfelds. Daher lässt sich die magnetische Suszeptibilität des Dimers mit Gleichung (10) beschreiben,

$$\chi_{\text{Dimer}} = g^2 \mu_B^2 / kT [\sum S(S+1)\exp(E_S/kT) / \sum \exp(E_S/kT)] \quad (10)$$

wobei $S=0,1,2,3,4,5$ etc. gilt. Diese Dimer-Suszeptibilität wird an das experimentelle $\chi_M T$ angepasst, indem die Austauschkonstante J und der Landé-Faktor g variiert werden. Die Größe von J gibt dann die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Elektronen an.

14.3. Das Fisher-Modell

Bei einem großen Wert für S_i kann der Spin als klassischer Vektor behandelt werden. Ein analytischer Ausdruck für die magnetische Suszeptibilität einer Endloskette klassischer

Spins wurde von Fisher abgeleitet [Gl. (11)].^[156e] In ihm ist

$$\chi/N = [g^2 S(S+1)\mu_B^2/3kT][(1+u)/(1-u)] \quad (11)$$

der klassische Spin auf einen realen Quantenspin S skaliert und u ist durch Gleichung (12) gegeben. Diese klassische Näherung ist umso besser, je größer S_i ist. In der Praxis stimmt sie für $S_i \geq 5/2$ recht gut und wurde oft für Mn^{II}- und Fe^{III}-Ketten verwendet.

$$u = \coth[2JS(S+1)/kT] - kT/[2JS(S+1)] \quad (12)$$

14.4 Dzyaloshinsky-Moriya(DM)-Wechselwirkungen

Wenn die zweikernige Einheit nicht aus zwei identischen Teilen besteht, wird die antisymmetrische Wechselwirkung wesentlich. Sie trägt zur Nullfeldaufspaltung im Triplettzustand bei und koppelt die beiden Zustände $S=1$ und $S=0$. Der Ursprung der antisymmetrischen Wechselwirkung liegt in der Synergie von lokaler Spin-Bahn-Kopplung und Wechselwirkung zwischen den magnetischen Zentren. Dieser Effekt verschwindet, wenn die zweikernige Einheit zentrosymmetrisch ist und ihre Molekülsymmetrie mindestens C_{nv} ($n \geq 2$) mit der n -Achse durch die wechselwirkenden Zentren. Aus diesem Grund ist die antisymmetrische Wechselwirkung bei den meisten Verbindungen null.

Die allgemeinste Form der Spin-Hamilton-Funktion, wie sie von Dzyaloshinski^[158] vorgeschlagen und später von Moriya^[159] analysiert wurde, ist in Gleichung (13) gegeben.

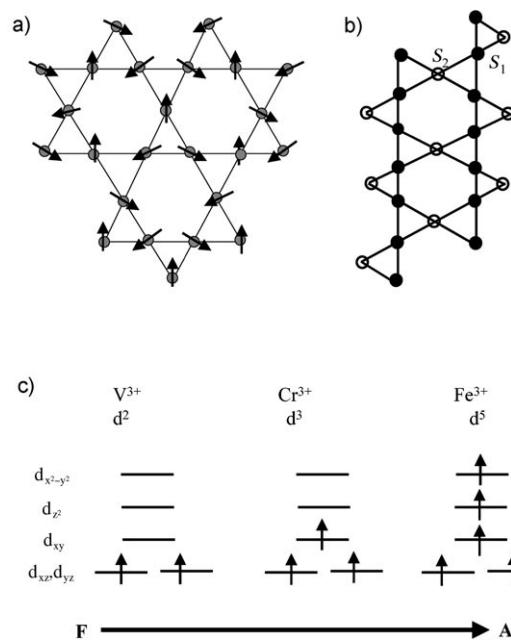
$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \sum \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (13)$$

Die DM-Wechselwirkungen sind im Allgemeinen schwächer als die Superaustauschterme (14), und zwar gilt $D_{ij} \approx J_{ij}/5$; bei tiefer Temperatur kann die Kopplung mit anderen magnetischen Zentren in allen drei Dimensionen jedoch zu gekennzeichneten magnetischen Spezies mit einer ferromagnetischen Polarisation führen.^[160]

$$\mathcal{H}_{\text{SE}} = \sum J_{ij} (S_i \cdot S_j) \quad (14)$$

14.5 Der Magnetismus des Kagomé-Gitters

Der Spezialfall Kagomé-Gitter ist für das Verständnis von magnetischen Frustrationen in Übergangsmetallverbindungen sehr wichtig. Die Frustration entsteht durch die Anordnung der magnetischen Ionen in Form von Dreiecken (Schema 3a).^[161] Die meisten Verbindungen dieses Strukturtyps gehören zur Jarositfamilie ($\text{K}_2[\text{Fe}^{3+}]_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$).^[162] Ein klassisches Beispiel einer Spin-frustrierten magnetischen Struktur. Die magnetischen Eigenschaften des Kagomé-Systems hängen von der Zahl der ungepaarten Elektronen in den magnetischen Ionen ab.^[165] Da in der Kagomé-Struktur immer ein magnetisches Ion zwei benachbarte Dreiecke gemeinsam gehört, können zwei Dreiecke mit fünf magnetischen Ionen, also auch fünf Spinzuständen, als Grundeinheit angesehen werden. Für die weiteren Über-



Schema 3. a) Kagomé-Gitter mit der Ausrichtung der Spins in einer möglichen Grundzustandskonfiguration. b) Schematische Darstellung eines Kagomé-Gitters mit zwei Arten von Spins. c) Korrelation zwischen den magnetischen Eigenschaften von Jarositen und der Besetzung der d-Orbitale der M^{3+} -Ionen in einem tetragonal verzerrten Kristallfeld. F: ferro-, AF: antiferromagnetisches Verhalten.

legungen bezeichnen wir den Spin der magnetischen Ionen an den Kanten der beiden Dreiecke als S_1 und den des gemeinsamen magnetischen Ions als S_2 , d.h., es liegt ein System mit vier Spins S_1 und einem Spin S_2 vor (Schema 3b). Dieses System kann unter der Annahme gelöst werden, dass die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit einer Heisenberg-Austausch-Hamilton-Funktion für die nächsten Nachbarn beschrieben werden kann. Bei dieser einfachen Austausch-Hamilton-Funktion kann man die Fälle mit $S_1 = S_2$ und mit $S_1 \neq S_2$ getrennt betrachten.

Bei $S_1 = S_2 = 1/2$ ist der Grundzustand sechsfach entartet, wobei jede Dublett-Konfiguration des gemeinsamen Ions für jedes Dreieck dreifach entartete Zustände bedingt. Aufgrund der starken Frustration ist die Magnetisierung im Grundzustand an jedem Gitterpunkt endlich. Bei $S_1 = S_2 = 1$ ist der Grundzustand dreifach entartet und ein Singulett, wobei hier die Spins der Kanten und der Ecken verschwinden.

Als Nächstes betrachten wir die Fälle mit $S_1 \neq S_2$, wobei sowohl S_1 als auch S_2 ungerad- oder geradzahlige Vielfache von $1/2$ sein können. 1) $S_1 = 1/2$ und $S_2 = 1$: Hier ist der Grundzustand ein Singulett und dreifach entartet. Die Zustände sind denen für $S_1 = S_2 = 1$ ähnlich, allerdings mit einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den beiden $S_1 = 1/2$ -Lagen an jeder Kante. 2) $S_1 = 1/2$ und $S_2 = 3/2$: Hier ist der Grundzustand ein Dublett mit doppelter Entartung. Die Spinzustände an den beiden Kanten ergeben ein Triplet, das mit der $S_2 = 1/2$ -Komponente des $S = 3/2$ -Spinzustands koppelt. 3) $S_1 = 1/2$ und $S_2 = 2$: Hier ist der Grundzustand ein nicht-entartetes Singulett. Die Magnetisierung ist in jeder Lage null. 4) $S_1 = 1/2$ und $S_2 = 5/2$: Hier ist der Grundzustand ein Dublett mit den gleichen Merkmalen wie im zweiten Fall.

5) $S_1 = \frac{1}{2}$ und $S_2 = 3$: Hier weist der Grundzustand eine endliche Magnetisierung auf und ist ein Triplet. Im Grundzustand bildet jede der Kantenlagen mit Spin $\frac{1}{2}$ ein Triplet, und die Eckenlage hat eine Magnetisierung von zwei. Dies ist ein ferrimagnetischer Zustand, bei dem die Frustration der Kagomé-Struktur vollständig aufgehoben ist. Durch weiteres Erhöhen des Werts von S_2 bei konstantem $S_1 = \frac{1}{2}$ wird der gleiche ferrimagnetische Zustand mit einem Grundzustandsspin $S_G = S_2 - 4S_1$ erhalten. Für ein ferrimagnetartiges Verhalten eines frustrierten Systems muss daher die Spinquantenzahl des gemeinsamen magnetischen Ions groß im Vergleich zu denen der Ionen an den Kanten sein.

Jarosite und analoge Materialien mit Fe^{3+} , Co^{2+} - und Cr^{3+} -Ionen zeigen Merkmale von frustriertem Tieftemperatur-Antiferromagnetismus und gelegentlich antiferromagnetische Fernordnung im Grundzustand.^[131, 163, 164, 165c] Dagegen weisen V^{3+} -Jarosit^[164] und Fe^{3+} -Kagomé-Verbindungen mit verzerrter Struktur^[130b] ferromagnetische Merkmale auf. Dies kann auch mithilfe der klassischen Kristallfeldtheorie erklärt werden (Schema 3c). Die magnetischen M^{3+} -Ionen von Jarositen und analogen Materialien befinden sich in einem tetragonal verzerrten Kristallfeld. Die Verzerrung des Oktaeders entlang einer Achse hebt die Entartung der t_{2g} - und e_g -Orbitalsätze auf. Der t_{2g} -Orbitalsatz spaltet sich in einen zweifach entarteten Satz mit niedriger Energie (d_{xz} - und d_{yz} -Orbital) und ein nichtentartetes d_{xy} -Orbital auf. Der e_g -Orbitalsatz spaltet sich in ein d_{z^2} -Orbital mit niedrigerer und ein $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit höherer Energie auf.

Bei einer V^{3+} -Verbindung ist der d_{xz}, d_{yz} -Orbitalsatz mit zwei Elektronen besetzt. Die Wechselwirkung dieser Orbitale mit dem p-Orbital des verbrückenden HO^- (oder O^{2-} oder F^-) führt zu einer ferromagnetischen Austauschwechselwirkung. Ferner zeigen kristallographische Daten, dass der M-O/F-M-Winkel ausreicht, um die π -Typ- d_{xz}, d_{yz} -Orbitale benachbarter V^{3+} -Zentren zu entkoppeln und einen ferromagnetischen Grundzustand zu erhalten.^[165c] Bei Cr^{3+} ergibt sich wegen des zusätzlich vorhandenen Elektrons eine andere magnetische Kopplung mit den nächsten Nachbarn. Die Besetzung des d_{xy} -Orbitals im Cr^{3+} -Ion bedingt einen antiferromagnetischen Austauschterm über den Weg $d_{xy}(\sigma)\text{-p(O)}\text{-}d_{xy}(\sigma)$, der über den ferromagnetischen Beitrag der $d_{xz}(\pi)\text{-p(O)}\text{-}d_{xz}(\pi)$ -Kopplung dominiert.^[165c] In Fe^{3+} sind noch zwei Elektronen mehr vorhanden, und diese besetzen die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale jeweils einfach, wodurch die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung um mehr als eine Größenordnung erhöht wird. Nicht die (geringe) Überlappung zwischen dem d_{z^2} -Orbital und dem p-Orbital des verbrückenden Liganden ist entscheidend für die starken antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen in Fe^{3+} -Verbindungen, sondern die Überlappung zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ - und dem verbrückenden p-Orbital.^[165c] Diese Beobachtung ist mit den Regeln von Goodenough und Kanamori in Einklang und erklärt den hohen Grad der im d^5 -Spinsystem ($S = \frac{5}{2}$) beobachteten Spinfrustration.^[156a]

In einer kürzlichen Untersuchung auf der Grundlage des quantenmechanischen Vielkörper-Heisenberg-Modells wurde gezeigt, dass das Ausmaß der Frustration stark von der Größe der Spinquantenzahl der magnetischen Ionen im Gitter abhängt.^[166] Während Kagomé-Systeme mit einem

($n + 1$)/2-Spin eine starke Spinfrustration zeigen, kann bei ganzzahligem Spin oder bei gemischvalenten Systemen die Beinahe-Entartung der Spinanregungsenergien aufgehoben werden und eine Spinlücke entstehen, wodurch die durch die Gittergeometrie verursachten Frustrationen teilweise oder vollständig aufgehoben werden. Ein gemischvalentes Kagomé-System mit einer gewissen Größe verhält sich tatsächlich wie ein klassischer Magnet mit einem ferrimagnetischen Grundzustand und ohne jede Frustration. Diese theoretischen Erkenntnisse sind mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang (siehe Tabelle S7).^[167]

15. Schlussbemerkungen

Unsere Darstellung der verschiedenen Strukturtypen und Dimensionalitäten von Übergangsmetallverbindungen mit offenen Gerüststrukturen sollte ausreichen, um den Variantenreichtum und die Vielfalt dieser Verbindungen zu zeigen. Vermutlich werden noch viele weitere Strukturen entdeckt werden, wobei man wohl behaupten kann, dass die grundlegende Arbeit von Flanigen et al. von 1982^[13] einen Dreh- und Wendepunkt der Entwicklungen auf diesem Gebiet darstellt. Es wurde bereits eine große Zahl an Übergangsmetallverbindungen mit unterschiedlichen Dimensionalitäten isoliert, was die Strukturhierarchie dieser Systeme aufzeigt, doch es ist bisher nicht geklärt, ob niederdimensionale Strukturen in höher dimensionale umgewandelt werden können. Somit sind noch wesentliche Aufgaben beim Entwerfen der Gerüste durch geschickte Manipulation der organischen und anorganischen Komponenten zu lösen. Mechanistische Erkenntnisse wären beim Entwerfen besserer Gerüste mit gezielt eingestellten Porengrößen von Nutzen. Übergangsmetallverbindungen wurden erst kürzlich als erfolgversprechende Kandidaten für Materialien zur Wasserstoffspeicherung vorgestellt; daher bleiben sie im Mittelpunkt des Interesses der Synthesechemiker.^[168] Schließlich kann auch nach Eigenschaften von dichten Übergangsmetallverbindungen, insbesondere von Oxiden, gesucht werden.^[169]

Angesichts der vielen Verbindungen, die in den letzten beiden Jahrzehnten hergestellt wurden, scheinen die Grenzen nicht durch die Vorstellungskraft und die Kreativität definiert zu sein, sondern durch das mangelnde Verständnis der feinen Kräfte, die an der Bildung solcher Strukturen beteiligt sind. Durch das Einbeziehen von Phosphit,^[17, 18] Sulfit,^[170] Sulfat,^[38] Selenit,^[133–135] Selenat^[171] und anderen Anionen in den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass offene Gerüststrukturen mit einer großen Vielfalt an Anionen möglich sind. Damit ist anzunehmen, dass auch Verbindungen mit Anionen wie VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} oder ReO_4^- zugänglich sein sollten. Die Kombination dieser anionischen Liganden mit Übergangsmetallen lässt auf interessante Eigenschaften hoffen und würde die Breite der Forschung auf diesem Gebiet erweitern. Außerdem sind aus der Kombination von mehr als einer Art von Liganden zu Hybridstrukturen interessante Eigenschaftskombinationen zu erhoffen. Die Kombination von porösen Netzwerkstrukturen mit Ferromagnetismus, Metall-Isolator-Übergängen, Ferroelektrizität usw. wäre spannend und könnte in der nahen Zukunft gelingen.

Die Breite der Forschung auf diesem Gebiet ist nahezu grenzenlos, und vor allem bei den dreidimensionalen Gerüsten kann man sich auf die Entdeckung neuer Topologien freuen. Es werden ständig neue präparative Verfahren verfügbar, wie die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten,^[40,41,44] die Verwendung von zwei Lösungsmittelsystemen (vorzugsweise unmischbaren),^[172] die Synthese neuer Templattypen (hierzu trägt die organische Chemie wesentlich bei) und das Zusammenfügen von vorgebildeten Molekülblöcken (siehe Schema 1).^[58] Auch die Fortschritte beim computergestützten Entwerfen und Vorhersagen von Topologien könnten von beträchtlichem Nutzen sein.^[168a,b,173]

Wir danken dem indischen Ministerium für Forschung und Technologie (DST) für Forschungszuwendungen im Rahmen ihrer regulären Initiativen, Nano-Projekte und Nano-Initiativen sowie dem CSIR und dem DAE-BRNS für finanzielle Unterstützung. S.N. dankt dem DST für ein Ramanna-Stipendium. Ferner sind wir Professor Diptiman Sen (IISc) und Professor Swapan K. Pati (JNCASR) für ihre Hilfe bei der Beschreibung des magnetischen Verhaltens dieser Verbindungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 1. April 2007,
veränderte Fassung am 21. September 2007
Online veröffentlicht am 7. Mai 2008
Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [3] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3800–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588–3628.
- [4] F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 629–638.
- [5] *Supramolecular Organization and Materials Design* (Hrsg.: W. Jones, C. N. R. Rao), Cambridge University Press, Cambridge, **2002**.
- [6] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vidhyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490–1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466–1496.
- [7] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361.
- [8] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798–2848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684.
- [9] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- [10] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Vaciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 770–818.
- [11] A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 268–278, zit. Lit.
- [12] M. Eddaudou, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330, zit. Lit.
- [13] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Mesina, T. R. Cannan, E. D. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147.
- [14] J. Yu, R. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 593–604.
- [15] P. S. Halasyamani, S. M. Walker, D. O’Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7415–7416.
- [16] P. M. Almond, C. E. Tally, A. C. Bean, S. M. Peper, T. E. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 635–641.
- [17] M. Shieh, K. J. Martin, P. J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 958–963.
- [18] J. A. Rodgers, W. T. A. Harrison, *Chem. Commun.* **2000**, 2385–2386.
- [19] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303, zit. Lit.
- [20] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [21] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [22] S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2161–2164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2081–2084.
- [23] a) K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3545–3548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395–3398; b) E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574–9581, zit. Lit.; c) M. Ed-daudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4900–4904; d) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182; e) J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Echert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *309*, 1350–1354.
- [24] C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Férey, J. C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4102–4113, zit. Lit.
- [25] S. Natarajan, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **2000**, *112*, 249–272.
- [26] a) G. Férey, T. Loiseau, P. Lacorre, F. Taulelle, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 179–190; b) G. Férey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72*, 187–193; c) G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **1998**, *1*, 1–13; d) M. Riou-Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 317–325; e) G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37–48; f) G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084–3098.
- [27] a) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127–132; b) R. M. Milton, US-Pat. 2882434, **1959**.
- [28] a) S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, G. T. Kokotailo, *Nature* **1978**, *272*, 437–438; b) M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768; c) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4295–4304.
- [29] R. E. Morris, S. J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 309–317.
- [30] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, *Science* **1990**, *247*, 1319–1322.
- [31] S. I. Zones, M. M. Olmstead, D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4195–4201.
- [32] a) J. Yu, R. Xu, J. Li, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 181–190; b) J. Yu, R. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 481–490.
- [33] a) A. M. Chippindale, R. I. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2453–2454; b) A. M. Chippindale, A. R. Cowley, *Zeolites* **1997**, *18*, 176–181.
- [34] a) S. J. Weigel, J.-C. Gabriel, G. Puebla, A. M. Bravo, N. J. Henson, L. M. Bull, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2427–2435; b) A. Davidson, S. J. Weigel, L. M. Bull, A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3065–3071.
- [35] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 121–128.
- [36] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, M. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320–323.
- [37] a) A. Kuperman, S. Nadmi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. A. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, *365*, 239–242; b) S. Nadmi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, P. Rudolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 93–100.
- [38] C. N. R. Rao, J. N. Behera, M. Dan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 375–378, zit. Lit.
- [39] a) K. Morgan, G. Gainsford, N. Milestone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 425–426; b) D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2059–2060; c) S. Natarajan, J.-C. P. Gabriel, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **1996**, 1415–1416; d) S. M. Stadler, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2168–2173.
- [40] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084; b) E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005–1013.

- [41] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
- [42] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 2; H. Weingärtner, *Angew. Chem. 2008*, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [43] A. P. Abbott, G. Chapper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* **2003**, 70–71.
- [44] E. R. Parnham, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2204–2205.
- [45] C. Y. Sheu, S. F. Lee, K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1891–1893.
- [46] a) International Zeolite Association, <http://www.iza-online.org>; b) W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [47] a) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182; b) C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15326–15335.
- [48] a) J. Rocha, M. W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 801–818; b) „Micro- and Mesoporous Mineral Phases“: J. Rocha, Z. Lin, *Rev. Mineral. Geochem.* **2005**, *57*, 173–201.
- [49] a) M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang, R. Xu, *Nature* **1996**, *381*, 401–404; b) Z. Lin, J. Rocha, P. Brandao, A. Ferreira, Z. Lin, A. P. Esculcas, J. D. Pedrosa de Jesus, A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7114–7120; c) M. S. Dadachov, J. Rocha, A. Ferreira, M. W. Anderson, *Chem. Commun.* **1997**, 2371–2372.
- [50] A. I. Bortun, L. N. Bortun, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1854–1864.
- [51] a) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, *367*, 347–351; b) S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst, M. Mansor, *Synth. Microporous Mater.* **1992**, *1*, 427–456; c) X. Wang, A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* **1999**, 973–974; d) C. L. Bianchi, S. Vitali, V. Ragaini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *119*, 167–172; e) C. L. Bianchi, R. Carli, S. Merlotti, V. Ragaini, *Catal. Lett.* **1996**, *41*, 79–82; f) A. Philippou, M. Naderi, N. Pervaiz, J. Rocha, M. W. Anderson, *J. Catal.* **1998**, *178*, 174–181; g) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *113*, 455–462; h) J. P. Rainho, L. D. Carlos, J. Rocha, *J. Lumin.* **2000**, *87*–*89*, 1083–1086; i) J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, A. Ferreira, R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1371–1375; j) A. Zecchina, C. O. Arean, G. T. Palomino, F. Geobaldo, C. Lamberti, G. Spoto, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1649–1657; k) G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro, P. Pattison, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 143–153; l) S. Nair, H.-K. Jeong, A. Chandrasekaran, C. M. Braunbarth, M. Tsapatsis, S. M. Kuznicki, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4247–4254; m) A. N. Mer'kov, I. V. Bussen, E. A. Goiko, E. A. Kul'chitskaya, Y. P. Meñíškov, A. P. Nedorezova, *Zap. Vses. Mineral. O-va.* **1973**, *102*, 54–62; n) D. M. Poojary, R. A. Cahill, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2364–2368; o) M. Nyman, F. Bonhomme, D. M. Teter, R. S. Maxwell, B. X. Gu, L. M. Wang, R. C. Ewing, T. M. Nenoff, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3449–3458; p) M. Nyman, F. Bonhomme, R. S. Maxwell, T. M. Nenoff, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4603–4611.
- [52] a) J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson, O. Terasaki, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 134–136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 100–102; b) X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2232–2234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2174–2176; c) J. Huang, X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7812–7820.
- [53] a) X. Wang, L. Lui, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2090–2093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2044–2047; b) P. Brandão, F. A. A. Paz, J. Rocha, *Chem. Commun.* **2005**, 171–173.
- [54] a) G. Baussy, R. Caruba, A. Baumer, G. Turco, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1974**, *97*, 433–444; b) S. R. Jale, A. Ojo, F. R. Fitch, *Chem. Commun.* **1999**, 411–412; c) S. Ghose, C. Wan, G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **1980**, *18*, 503–509.
- [55] a) R. J. Francis, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2963–2965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2879–2881; b) M. A. Salvadó, P. Pertíerra, S. García-Granda, S. A. Khainakov, J. R. García, A. I. Bortun, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4368–4373; c) H.-M. Kao, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5644–5646.
- [56] a) R. J. Francis, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4676–4680; b) M. A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, C. Cascales, J. A. Campa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1926–1930; c) W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 373–378; d) H. Li, M. Eddoudi, J. Plévert, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12409–12410; e) P. Pertíerra, M. A. Salvado, S. García-Granda, C. Trabajo, J. R. García, A. I. Bortun, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 41–49.
- [57] A. Dakhlaoui, S. Ammar, L. S. Smiri, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 1270–1278.
- [58] C. N. R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A. A. Ayi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 80–87.
- [59] a) Z. Bircsak, A. K. Hall, W. T. A. Harrison, *J. Solid State Chem.* **1999**, *142*, 168–173; b) R. K. Chiang, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 180–184; c) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2595–2598; d) S. Neeraj, T. Loiseau, C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1169–1173; e) G.-Z. Liu, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 231–237.
- [60] a) H. Meng, S. Li, L. Liu, Y. Cui, G. Li, W. Pang, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3861–3865; b) W.-J. Chang, Y.-C. Jiang, S.-L. Wang, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3059–3064; c) H. Meng, G. Li, Y. Liu, L. Liu, Y. Cui, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4459–4464; d) A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2147–2149.
- [61] a) R. A. Ramik, B. D. Sturman, P. J. Dunn, A. S. Poverennykh, *Can. Mineral.* **1980**, *18*, 185–190; b) F. C. Hawthorne, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, *50*, 481–510, zit. Lit.
- [62] a) Y. Guo, Z. Shi, J. Yu, J. Wang, Y. Liu, N. Bai, W. Pang, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 203–207; b) L. Liu, X. Wang, R. Bontchev, K. Ross, A. J. Jacobson, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1585–1589; c) Y. Zhang, C. J. Warren, A. Clearfield, R. C. Haushalter, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2575–2580; d) M. Cavellec, D. Riou, J.-M. Greeneche, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2187–2190; e) S. Mahesh, M. A. Green, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 334–344; f) S. Mandal, S. Natarajan, W. Klein, M. Pantöhöfer, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 367–373; g) S. Mandal, M. A. Green, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1117–1126.
- [63] a) V. Zima, K.-H. Lii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4109–4112; b) K. Abu-Shandi, H. Winkler, G. Gerdan, F. Emmerling, B. Wu, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2815–2823.
- [64] a) C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2810–2817; b) S. Mandal, M. A. Green, S. Natarajan, S. K. Pati, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20351–20354.
- [65] S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, P. Wormald, P. A. Wright, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1738–1752.
- [66] a) Y. Zhao, G. Zhu, X. Jiao, W. Liu, W. Pang, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 463–467; b) C. Serre, F. Taulelle, G. Férey, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 623–632; c) C. Serre, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 998–1003; d) C. Chen, Y.-L. Yang, K.-L. Huang, Z.-H. Sun, W. Wang, Z. Yi, Y.-L. Liu, W.-Q. Pang, *Polyhedron* **2004**, *23*, 3033–3042.
- [67] a) Z. Bircsak, W. T. A. Harrison, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3204–3208; b) J. Do, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3230–3237; c) L.-I. Hung, S.-L. Wang, H.-M. Kao, K.-

- H. Lii, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3929–3934; d) Y. Lu, E. Wang, M. Yuan, G. Luan, Y. Li, H. Zhang, C. Hu, Y. Yao, Y. Qin, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3029–3031; e) C. Qin, L. Xu, Y. Wei, X. Wang, F. Li, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3107–3110.
- [68] a) J. Escobal, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, L. Lezama, R. Olazcuaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 376–382; b) K. O. Kongshaug, H. Fjällvag, K. P. Lillerud, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 32–36; c) Y. Song, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4968–4973; d) S. G. Thoma, F. Bonhomme, R. T. Cygan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2068–2075.
- [69] a) J. R. D. DeBord, W. M. Reiff, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 186–191; b) K.-H. Lii, Y.-F. Huang, *Chem. Commun.* **1997**, 1311–1312; c) K.-H. Lii, Y.-F. Huang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2221–2225; d) M. Riou-Cavellec, J.-M. Grenache, D. Riou, G. Férey, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2434–2439; e) A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3425–3428; f) S. Mandal, S. Natarajan, J. M. Grenache, M. Riou-Cavellec, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3751–3757.
- [70] a) J. R. D. DeBord, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 270–273; b) S. Ekambaram, S. C. Sevov, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2522–2525; c) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 62–70.
- [71] M. Wloka, S. I. Troyanov, E. Kemnitz, *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 293–301.
- [72] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 194–201.
- [73] a) D. Riou, F. Fayon, D. Massiot, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2416–2420; b) H. Park, I. Bull, L. Peng, V. G. Young, Jr., C. P. Grey, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5350–5356.
- [74] a) S. Ekambaram, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 384–386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 372–375; b) S. Ekambaram, C. Serre, G. Férey, S. C. Sevov, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 444–449; c) Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, Y. Zou, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 96–102.
- [75] E. Bordes, P. Courtine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 294–296.
- [76] a) L. Duan, M. Yuan, E. Wang, Y. Li, Y. Lu, C. Hu, *J. Mol. Struct.* **2003**, *654*, 95–101; b) V. Soghomonian, R. C. Haushalter, J. Zubietta, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2826–2830; c) G. Bonavia, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 292–299; d) N. Calin, C. Serre, S. C. Sevov, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 531–534; e) E. Alda, B. Bazan, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 101–108; f) Z. Shi, S. Feng, S. Gao, L. Zhang, G. Yang, J. Hua, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2415–2417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2325–2327; g) J.-X. Chen, C.-X. Wei, Z.-C. Zhang, Y.-B. Huang, T.-Y. Lan, Z.-S. Li, W.-J. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3396–3404.
- [77] a) S. Neeraj, M. L. Noy, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 397–404; b) F. Corà, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2002**, 734–735; c) A. M. Chippindale, A. R. Cowley, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 271–279; d) K. F. Hsu, S. L. Wang, *Chem. Commun.* **2000**, 135–136; e) K. F. Hsu, S. L. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1773–1778.
- [78] a) P. B. Moore, *Am. Mineral.* **1970**, *55*, 135–169; b) P. B. Moore, J. Shen, *Nature* **1983**, *306*, 356–358.
- [79] K.-H. Lii, Y.-F. Huang, V. Zima, C.-Y. Huang, H.-M. Lin, Y.-C. Jiang, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2599–2609.
- [80] a) J. R. D. DeBord, W. M. Reiff, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1994–1998; b) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1999**, 1305–1306; c) K.-H. Lii, Y.-F. Huang, *Chem. Commun.* **1997**, 839–840; d) A. Choudhury, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 507–513; e) C. Y. Huang, S. L. Wang, K.-H. Lii, *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 147–152.
- [81] a) E. M. Flanigen, B. M. Lok, L. R. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351–1358; b) G. M. T. Cheetham, M. M. Harding, P. J. Rizkallah, V. Kaovic, N. Rajic, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1361–1364.
- [82] P. Feng, X. Bu, S. H. Tolbert, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2497–2504, zit. Lit.
- [83] a) J. S. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthause, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667–668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 639–640; b) S. Natarajan, S. Neeraj, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1426–1433; c) H.-M. Yuan, J.-S. Chen, G.-S. Zhu, J.-Y. Li, J.-H. Yu, G.-D. Yang, R.-R. Xu, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1476–1479; d) A. Choudhury, S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3221–3223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3091–3093; e) R.-K. Chiang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4985–4988; f) W. K. Chang, R. K. Chiang, Y. C. Jiang, S. L. Wang, S. F. Lee, K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2564–2568; g) S. Natarajan, S. Neeraj, C. N. R. Rao, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 87–98; h) P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, *388*, 735–741; i) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *278*, 2080–2085.
- [84] a) N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **1999**, 387–392; b) J.-S. Chang, S.-E. Park, Q. Gao, G. Férey, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2001**, 859–860; c) N. Guillou, Q. Gao, P. M. Foster, J.-S. Chang, M. Noguès, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2913–2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2831–2834; d) P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309–1312.
- [85] E. Kemnitz, M. Wloka, S. Trojanov, A. Stiewe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2809–2811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2677–2678.
- [86] a) R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289–1291; b) H. E. King, Jr., L. A. Mundt, K. G. Strohmaier, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 1–7.
- [87] Z. Shi, G. Li, D. Zhang, J. Hua, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2357–2361.
- [88] W. T. A. Harrison, M. L. F. Philips, T. M. Nenoff, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2459–2461.
- [89] S. Fernández, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1204–1209.
- [90] S. Fernández, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3835–3837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3683–3685.
- [91] a) S. Mandal, M. A. Green, S. Natarajan, *Curr. Sci.* **2005**, *89*, 1899–1903; b) S. Fernández-Armas, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3240–3248; c) S. Fernández-Armas, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 544–552.
- [92] a) S. Fernández, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3476–3483; b) S. Fernández, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2092–2098.
- [93] a) S. Fernández-Armas, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, U.-C. Chung, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3604–3612; b) U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, J. S. Garitaonandia, J. P. Chapman, M. I. Arriortua, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2705–2713.
- [94] a) S. Fernández, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 331–336; b) S. Natarajan, S. Mandal, P. Mahata, V. K. Rao, P. Ramaswamy, A.

- Banerjee, A. K. Paul, K. V. Ramya, *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 525–536.
- [95] a) G. Bonavia, J. DeBord, R. C. Haushalter, D. Rose, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1995–1998; b) Z. Shi, D. Zhang, G. Li, L. Wang, X. Lu, J. Hua, S. Feng, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 464–470; c) W. Fu, G. Liang, Y. Sun, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2571–2576.
- [96] a) S. Fernández, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2300–2307; b) R.-K. Chiang, N.-T. Chuang, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3040–3045; c) Z. Shi, G. Li, D. Zhang, J. Hua, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2357–2361; d) S. Shi, L. Wang, H. Yuan, G. Li, J. Xu, G. Zhu, T. Song, S. Qiu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4183–4187.
- [97] a) Y. Fan, T. Song, G. Li, Z. Shi, G. Yu, J. Xu, S. Feng, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 661–664; b) U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, J. R. Fernández, J. S. Marcos, J. S. Garitaonandia, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8965–8972.
- [98] G. Alberti, U. Constantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113–1117.
- [99] a) A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2801–2810; b) A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371–510; c) K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 47–55.
- [100] D.-K. Cao, J. Xiao, J.-W. Tong, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 428–436.
- [101] G. Bonavia, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, C. Sangreorio, J. Zubietta, *Chem. Commun.* **1998**, 2187–2188.
- [102] a) S. R. Miller, E. Lear, J. Gonzalez, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Guillou, G. Férey, *Dalton Trans.* **2005**, 3319–3325; b) Y.-S. Ma, Y.-F. Yang, S. Gao, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3017–3023; c) J.-G. Mao, Z. Wang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2334–2340; d) C. Bellitto, F. Federici, M. Colapietro, G. Portalone, D. Caschera, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 709–714; e) C. Bellitto, E. M. Bauer, P. Leone, A. Meerschaut, C. Guillot-Deudon, G. Righini, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 579–589; f) E. M. Bauer, C. Bellitto, M. Colapietro, S. A. Ibrahim, M. R. Mahmoud, G. Portalone, G. Righini, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 389–397; g) L. A. Vermeulen, R. Z. Fateen, P. D. Robinson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2310–2312.
- [103] J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885–4890.
- [104] a) J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381–383; b) G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 220–225; c) G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 91–93.
- [105] a) R. Laduca, D. Rose, J. R. D. DeBord, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 408–412, zit. Lit.; b) G. Bonavia, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5603–5612; c) G. H. Bonavia, R. C. Haushalter, S. Lu, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 144–150.
- [106] a) D. Riou, O. Roubeau, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 23–31; b) M. Riou-Cavellec, C. Serre, J. Robino, M. Nogues, J.-M. Greeneche, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 122–131; c) C. Ninclaus, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **1998**, *I*, 551–556; d) C. Serre, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5370–5373; e) C. Serre, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5350–5353; f) D. Riou, C. Serre, J. Provost, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 238–242.
- [107] S.-S. Bao, T.-W. Wang, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 413–420.
- [108] a) P. Yin, L.-M. Zheng, S. Gao, X.-Q. Xin, *Chem. Commun.* **2001**, 2346–2347; b) S.-S. Bao, L.-M. Zgheng, Y.-J. Liu, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5037–5039.
- [109] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [110] a) G. Yang, L. Li, J. Chen, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 810–811; b) J. Chen, L. Li, G. Yang, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1217–1218.
- [111] a) C. A. Bremner, W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, m319–m321; b) S. T. Zheng, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 149–154.
- [112] a) R. C. Haushalter, Z. Wang, L. M. Meyer, S. S. Dhingra, M. E. Thomson, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1463–1464; b) A.-H. Liu, S.-L. Wang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3415–3418; c) Y. Hou, Y. Wei, E. Shen, D. Xiao, E. Wang, S. Wang, Y. Li, L. Xu, C. Hu, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 128–130.
- [113] a) S. Chakrabarti, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3846–3851; b) S. Bazan, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6056–6060; c) S. Ekambaram, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2405–2410.
- [114] a) F. Gagnard, C. Reisner, W. Trumel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 352–355; b) L.-H. Huang, H.-M. Kao, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2936–2940; c) D. Xiao, Y. Lu, E. Wang, Y. Li, S. Wang, Y. Hou, G. De, *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 146–151; d) Y. Hou, Y. Wei, D. Xiao, E. Shen, E. Wang, Y. Li, L. Xu, C. Hu, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2477–2482.
- [115] a) Y.-C. Liao, S.-H. Luo, S.-L. Wang, H.-M. Kao, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 37–41; b) S.-H. Luo, Y.-C. Jiang, S.-L. Wang, H.-M. Kao, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5381–5384; c) S. Chakrabarti, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3820–3825.
- [116] a) K. Schwendtner, U. Koltsch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2004**, *60*, i84–i88; b) W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3555–3560; c) W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, W. Clegg, S. J. Teat, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 299–303.
- [117] a) R. C. Haushalter, L. Mayer, S. S. Dhingra, M. E. Thomson, Z. Wang, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 59–63; b) S.-L. Wang, Y.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3845–3847.
- [118] a) B. Bazan, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, A. Goni, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5691–5694; b) S. Chakrabarti, S. Natarajan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1272–1274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1224–1226; c) V. K. Rao, S. Natarajan, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 973–980; d) B. Bazan, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, A. Pena, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2026–2032; e) B. Bazan, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, J. R. Fernández, J. S. Marcos, A. Roig, E. Molins, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5249–5259.
- [119] a) J. T. Rijssenbeek, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1049–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1008–1010; b) C. J. Warren, J. T. Rijssenbeek, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2599–2605; c) C. J. Warren, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1140–1141; d) L. Zhang, Z. Shi, G. Yang, X. Chen, S. Feng, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 450–454.
- [120] I. D. Williams, M. Wu, H. H.-Y. Sung, X. X. Zhang, J. Yu, *Chem. Commun.* **1998**, 2463–2464.
- [121] a) M. Touboul, N. Penin, G. Nowogrocki, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 342–346; b) J. L. C. Rowsell, N. J. Taylor, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6522–6523; c) T. Yang, G. Li, L. You, J. Ju, F. Liao, J. Lin, *Chem. Commun.* **2005**, 4225–4227.
- [122] a) G. Paul, A. Choudhury, R. Nagarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2004–2013; b) J. N. Behera, C. N. R. Rao, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 742–750.
- [123] a) G. Paul, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1174–1180; b) Y. Fu, Z. Xu, J. Ren, H. Wu, R. Yuan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8452–8458.

- [124] L. Fafani, A. Nunzi, P. F. Zanazzi, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 751–757.
- [125] F. C. Hawthorne, S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**, *40*, 1–112.
- [126] G. Paul, A. Choudhury, E. V. Sampathkumaran, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4473–4476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4297–4300.
- [127] J. N. Behera, K. V. Gopalkrishnan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2636–2642.
- [128] a) A. Rujiwatra, C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 2307–2308; b) A. Rujiwatra, C. J. Kepert, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, H. Kumagai, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10584–10594; c) J. N. Behera, C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 668–673.
- [129] J. N. Behera, C. N. R. Rao, *Dalton Trans.* **2007**, 669–673.
- [130] a) G. Paul, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2002**, 1904–1905; b) C. N. R. Rao, E. V. Sampathkumaran, R. Nagarajan, G. Paul, J. N. Behera, A. Choudhury, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1441–1446; c) J. N. Behera, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9475–9479.
- [131] J. N. Behera, G. Paul, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2004**, 456–457.
- [132] J. N. Behera, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9334–9335.
- [133] Z. Dai, Z. Shi, G. Li, D. Zhang, W. Fu, H. Jin, W. Xu, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7396–7402.
- [134] a) Z. Dai, Z. Shi, G. Li, X. Chen, X. Lu, Y. Xu, S. Feng, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 205–211; b) I. Pasha, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 409–415; c) Z. Shi, D. Zhang, S. Feng, G. Li, Z. Dai, W. Fu, X. Chen, J. Hua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1873–1874.
- [135] a) A. Choudhury, D. K. Udayakumar, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 166–169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 158–161; b) D. Udayakumar, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1635–1638; c) D. Xiao, H. An, E. Wang, C. Sun, L. Xu, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 395–402; d) Z. Dai, X. Chen, Z. Shi, D. Zhang, G. Li, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 908–912; e) D. Xiao, Y. Hou, E. Wang, H. An, J. Lu, Y. Li, L. Xu, C. Hu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2699–2704; f) D. Xiao, H. An, E. Wang, L. Xu, *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 249–253; g) A. Larrañaga, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, R. Olazcuaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3447–3453.
- [136] R. Kniep, G. Goetzel, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilayali, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 749–751.
- [137] M. Yang, J. Yu, L. Shi, P. Chen, G. Li, Y. Chen, R. Xu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 476–481.
- [138] a) Y.-X. Huang, B. Ewald, W. Schnelle, Y. Prots, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7578–7580; b) R. P. Bontchev, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6910–6911.
- [139] a) B. Ewald, Y. Prots, C. Kudla, D. Grüner, R. Cardoso-Gil, R. Kniep, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 673–679; b) R. Kniep, H. G. Will, I. Boy, C. Röhr, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1052–1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1013–1014; c) Y.-X. Huang, G. Schäfer, W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso, W. Schnelle, J.-T. Zhao, R. Kniep, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4348–4354; d) A. Yilmaz, X. Bu, M. Kizilayali, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3243–3245; e) R. Kniep, I. Boy, H. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1512–1516.
- [140] a) Y. Zhao, Z. Shi, S. Ding, N. Bai, W. Liu, Y. Zou, G. Zhu, P. Zhang, Z. Mai, W. Pang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2550–2556; b) R. P. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2063–2066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1937–1940; c) J. Do, L.-M. Zheng, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 343–351; d) C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubieta, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 4–6; e) C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2694–2696.
- [141] a) M. Li, D. Xie, J. Chang, H. Shi, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 710–714; b) Y.-X. Huang, O. Hochrein, D. Zahn, Y. Prots, H. Borrmann, R. Kniep, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1737–1745; c) R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 1997–2005; d) S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2814–2816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2630–2632; e) H. Engelhardt, W. Schnelle, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1380–1386.
- [142] R. P. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3320–3324.
- [143] a) S. Mandal, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 638–643; b) S. Fernández-Armas, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, J. S. Garitaonandia, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 995–998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 977–980; c) W.-K. Chang, C.-S. Wur, S.-L. Wang, R.-K. Chang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6622–6627.
- [144] a) B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, J. S. Garitaonandia, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1291–1301; b) B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1193–1202; c) B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, A. Pena, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1459–1468.
- [145] a) Y.-M. Tsai, S.-L. Wang, C.-H. Huang, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4183–4187; b) M.-Y. Lee, S.-L. Wang, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3588–3594.
- [146] a) M.-F. Tang, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1912–1918; b) J. Do, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3230–3237; c) J. Do, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2601–2607; d) F.-N. Shi, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, J. Klinowski, T. Trindade, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 927–932.
- [147] Y.-C. Yang, S.-L. Wang, S.-F. Lee, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6154–6156.
- [148] a) Z. A. D. Lethbridge, A. D. Hiller, R. Cywinski, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1595–1599; b) Z. A. D. Lethbridge, S. K. Tiwary, A. Harrison, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1904–1910; c) M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durit, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 965–968; d) R. Yu, X. Xing, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, D. Wang, Y. Chen, N. Kumada, N. Kinomura, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 221–226.
- [149] a) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 538–545; b) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2316–2318; c) N. Rajic, D. Stojakovic, D. Hanzel, N. Z. Loger, V. Kaucic, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 313–319; d) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1168–1175; e) H.-M. Lin, K.-H. Lii, Y.-C. Jiang, S. L. Wang, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 519–521; f) W.-J. Chang, H.-M. Lin, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 233–239; g) A. Choudhury, S. Natarajan, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3113–3117; h) Y.-C. Jiang, S.-L. Wang, K.-H. Lii, N. Nguyen, A. Ducouret, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1633–1638; i) H. Meng, G.-H. Li, Y. Xing, Y.-L. Yang, Y.-J. Cui, L. Liu, H. Dong, W.-Q. Pang, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2357–2362; j) W.-M. Chang, S.-L. Wang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 74–80.
- [150] A. Choudhury, S. Natarajan, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 365–372.
- [151] a) S. Mandal, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2912–2917; b) S. Mandal, S. Natarajan, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 968–977.
- [152] S. Mandal, M. A. Green, S. K. Pati, S. Natarajan, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 980–985.
- [153] S. Mandal, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2376–2382.
- [154] S. Chakrabarti, M. A. Green, S. Natarajan, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 405–412.

- [155] V. K. Rao, K. C. Kam, A. K. Cheetham, S. Natarajan, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 692–697.
- [156] a) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New York, **1963**; b) R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**; c) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; d) R. L. Dutta, A. Syamal, *Elements of Magnetochemistry*, EWP, New Delhi, **1993**; e) M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **1964**, *32*, 343–346.
- [157] a) J. B. Goodenough, *Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287–297; b) J. Kanamori, *Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87–98.
- [158] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4*, 241–255.
- [159] a) T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91–98; b) T. Moriya in *Magnetism, Vol. I* (Hrsg.: G. T. Rado, H. Suhl), Academic Press, New York, **1963**, S. 86.
- [160] A. Zheludev, T. Sato, T. Masuda, K. Uchinokura, G. Shirane, B. Roessli, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 024428.
- [161] A. P. Ramirez, *Handbook on Magnetic Materials, Vol. 13* (Hrsg.: K. J. H. Busch), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 423.
- [162] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1994**, *24*, 453–480.
- [163] C. N. R. Rao, G. Paul, A. Choudhury, E. V. Sampathkumaran, A. K. Raychaudhury, S. Ramasesha, I. Rudra, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 134425.
- [164] B. M. Bartlett, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8985–8993.
- [165] a) D. Grohol, D. Papoutsakis, D. G. Nocera, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1567–1569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1519–1521; b) D. Papoutsakis, D. Grohol, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2647–2656; c) D. G. Nocera, B. M. Bartlett, D. Grohol, D. Papoutsakis, M. P. Shores, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3850–3859; d) M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13462–13463.
- [166] S. K. Pati, C. N. R. Rao, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234703.
- [167] J. N. Behera, A. Sunderesan, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 217–219.
- [168] a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolas, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042; b) M. Latroche, S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407–8411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227–8231; c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315, zit. Lit.; d) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748–4758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679, zit. Lit.
- [169] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, VCH, New York, **1995**.
- [170] a) D.-T. Nguyen, E. Chew, Q. Zheng, A. Choi, X. Bu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10722–10727; b) D.-T. Nguyen, X. Bu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10410–10412.
- [171] J. N. Behera, A. A. Ayi, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2004**, 968–969.
- [172] P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 475–477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 457–459.
- [173] a) C. Mellot-Draznieks, J. Dutour, G. Férey, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6450–6456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6290–6296; b) G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolas, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456–6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296–6301.