

# Tenside als Reaktionsmedien zur Synthese von kristallinen anorganischen Materialien

Wei-Wei Xiong und Qichun Zhang\*

Chalkogenide · Metall-organische Gerüstverbindungen · Reaktionsmedien · Tenside · Zeolithanaloga

**Mit Blick darauf, dass Tenside die Form und Größe von Mikro- und Nanopartikeln steuern können, sollten sie auch in der Lage sein, das Wachstum von makroskopischen Kristallen zu dirigieren. Dieser Kurzaufsatz fasst jüngste Entwicklungen bei der Verwendung von Tensiden zur Herstellung neuer kristalliner anorganischer Materialien aus dem Bereich der Chalkogenide, Metall-organischen Gerüstverbindungen und Zeolithanaloga zusammen. Die Rolle der Tenside in den verschiedenen Reaktionssystemen wird diskutiert.**

## 1. Einleitung

Tenside sind organische Verbindungen mit polaren hydrophilen Gruppen als auch hydrophoben Einheiten.<sup>[1]</sup> Die polaren hydrophilen Gruppen (-OH, -NMe<sub>3</sub>X (X = Cl, Br), -CO<sub>2</sub>Na, -SO<sub>3</sub>Na) sind tendenziell wasserlöslich, in Öl jedoch unlöslich, während die hydrophoben Einheiten – normalerweise Kohlenwasserstoffketten (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) – typischerweise öllöslich, aber wasserunlöslich sind.<sup>[2]</sup> Das amphiphile Verhalten der Tenside ermöglicht deren Selbstorganisation in Lösung zu Aggregaten, die als Mizellen bezeichnet werden.<sup>[3,4]</sup> Die Form der Tenside bestimmt stark die Morphologie und Abmessungen der gebildeten Mizellen, die als Template zur Herstellung verschiedener anorganischer Materialien wie beispielsweise anorganischer Nanokristalle und mesoporöser Materialien genutzt wurden.<sup>[5,6]</sup> Die effiziente Steuerung der Größe und Form von Nanokristallen ist von großer Bedeutung, da ihre physikalischen Eigenschaften stark von der Morphologie abhängen. Im vergangenen Jahrzehnt wurde gezeigt, dass in kolloidaler Lösung gebildete Mizellen die Größe und Form von Nanokristallen kinetisch

kontrollieren können,<sup>[7]</sup> zum Beispiel lassen sich Alkylphosphonsäuren mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen zur Steuerung der Morphologie von CdSe-Nanokristallen verwenden.<sup>[8]</sup>

Im Falle mesoporöser Materialien werden Tenside üblicherweise als strukturdigierende Reagentien eingesetzt, um die Größe und Phase des porösen Materials gezielt einzustellen. Zum Beispiel lassen sich die Kanalabmessungen von MCM-41 im Bereich von 1.6–10 nm justieren, indem das Alkyltrimethylammonium-Tensid, Hilfschemikalien und Reaktionsbedingungen verändert werden.<sup>[9]</sup> Darüber hinaus kann die Phase des mesoporösen Materials basierend auf der Flüssigkristallstruktur des Tensids festgelegt werden. Durch die Verwendung von amphiphilen Triblockcopolymeren wie Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid) (PEO-PPO-PEO) als strukturdigierendes Reagens wurde hexagonales mesoporöses Siliciumdioxid (SBA-15) mit Porengrößen im Bereich von 4.6 bis 30 nm synthetisiert.<sup>[10,11]</sup> Auch die Phase des mesoporösen Siliciumdioxids konnte durch die Verwendung von PEO-PPO-PEO mit unterschiedlichen EO/PO-Verhältnissen gesteuert werden. Dabei führen höhere Verhältnisse zur Bildung von kubischem mesoporösem Siliciumdioxid, während kleinere Verhältnisse lamellares mesoporöses Siliciumdioxid ergeben. Einige speziell entworfene Tenside, die zwei oder mehr quartäre Ammoniumgruppen enthalten, wie etwa C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub> (C<sub>22-6-6</sub>), wurden ebenfalls als strukturdigierende Reagentien zur Bildung von MFI-Zeolith-Nanoblättern (MFI = mordenite framework inverted) mit lamellaren Strukturen eingesetzt.<sup>[12–14]</sup> Die hydrophilen Ammoniumgruppen dirigieren die Bildung der Zeolithnetzwerke, während die hydrophoben Alkylschwänze zu einer lamellaren Struktur aggregieren. Die Einführung von aromatischen Gruppen in die Alkylschwänze eines Tensids mit einer einzelnen quartären Ammoniumgruppe führt zu  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der hydrophoben Gruppen, wodurch stark ausgeordnete Tensid-Aggregate erzeugt und schließlich einkristalline MFI-Nanoblätter mit lamellaren Strukturen gebildet

[\*] Dr. W.-W. Xiong

Key Laboratory of Flexible Electronics and Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing Tech University  
Nanjing 211816 (P.R. China)

Dr. W.-W. Xiong, Prof. Dr. Q. Zhang  
School of Materials Science and Engineering  
Nanyang Technological University  
Singapur 639798 (Singapur)  
E-Mail: qc Zhang@ntu.edu.sg

Prof. Dr. Q. Zhang  
Division of Chemistry and Biological Chemistry, School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang Technological University  
Singapur 637371 (Singapur)

werden.<sup>[15]</sup> Ein fluoridkatalysierter Sol-Gel-Prozess wurde als effizienter Ansatz verwendet, um die thermische und hydrothermale Stabilität der erhaltenen mesoporösen Siliciumdioxidmaterialien zu erhöhen.<sup>[16,17]</sup> Die Zugabe einer Fluoridquelle zur Reaktionsmischung kann die Hydrolyse der Siliciumvorstufe beschleunigen, was darauf hindeutet, dass das Fluorid eine wichtige Rolle bei der Steuerung der Kondensation von Alkoxysilanen spielt.<sup>[18]</sup>

Da Tenside die Morphologie von mikro- und nanoskalierten Materialien steuern können, darf man folgerichtig annehmen, dass sie auch in der Lage sein sollten, das Wachstum größerer Kristalle aus anorganischen Materialien (Chalkogenide, Metall-organische Gerüste (MOFs), Zeolithanaloga, Oxide) zu dirigieren. Jedoch wurden solche Prozesse kaum untersucht. Obwohl kristalline anorganische Materialien in Wasser oder molekularen Lösungsmitteln unter hydro(solvo)thermalen Bedingungen synthetisiert werden können,<sup>[19,20]</sup> wäre die Verwendung von Tensiden anstelle von Wasser oder molekularen Lösungsmitteln in hohem Maße wünschenswert, da Tenside in der Lage sein sollten, die Bildung von kristallinen anorganischen Materialien durch starke Wechselwirkungen mit der anorganischen Spezies zu dirigieren. Tatsächlich wurden kationische Tenside als ladungsausgleichende Reagentien oder raumfüllende Template bei der Herstellung von kristallinen Chalkogeniden und Zeolithen bei Raumtemperatur bzw. unter hydrothermalen Bedingungen eingesetzt.<sup>[21–26]</sup> Die resultierenden Strukturen waren jedoch sehr einfach, und die anorganischen Cluster oder Netzwerke waren bekannt. Vor kurzem berichteten die Forschungsgruppen um Wang und Li über eine Reihe neuer kristalliner Metallphosphite mit zwei- und dreidimensionalen Strukturen, die unter Verwendung von Alkylmonoammonium- oder Alkyltrimethylammonium-Tensiden als strukturdirektierende Reagentien unter hydro(solvo)thermalen Bedingungen synthetisiert wurden.<sup>[27,28]</sup>

Außer der Verwendung von Tensiden als Template in Reaktionssystemen besitzen Tenside auch gute Lösungseigenschaften, die sie zu vielversprechenden Reaktionsmedien zur Steuerung des Kristallwachstums von anorganischen Materialien machen. Verglichen mit herkömmlichen molekularen Lösungsmitteln bieten Tenside Vorteile wie einen geringen Dampfdruck und hohe thermische Stabilität. Auch im Vergleich zu ionischen Flüssigkeiten, die als vielversprechende Lösungsmittel zur Herstellung kristalliner anorganischer Materialien erkannt wurden,<sup>[29,30]</sup> bieten Tenside einige Vorteile: Sie sind kostengünstig, kommerziell

verfügbar und mit verschiedensten Eigenschaften erhältlich (kationisch, anionisch, neutral, basisch, sauer). Jedoch wurden Tenside erst vor sehr kurzer Zeit erstmals als Reaktionsmedium bei der Herstellung von kristallinen anorganischen Materialien eingesetzt, als unsere Gruppe sondierende Untersuchungen zur Verwendung von Tensiden als Reaktionsmedium bei der Synthese neuer kristalliner Chalkogenide und MOFs durchführte.<sup>[31,32]</sup>

In diesem Kurzaufsatz fassen wir die jüngste Anwendung von Tensiden bei der Herstellung kristalliner anorganischer Materialien aus dem Bereich der Chalkogenide, MOFs und Zeolithanaloga zusammen und diskutieren die Rolle der Tenside in den verschiedenen Reaktionssystemen. Schema 1 zeigt die Tenside, die zur Synthese dieser kristallinen Materialien verwendet wurden.

## 2. Chalkogenide

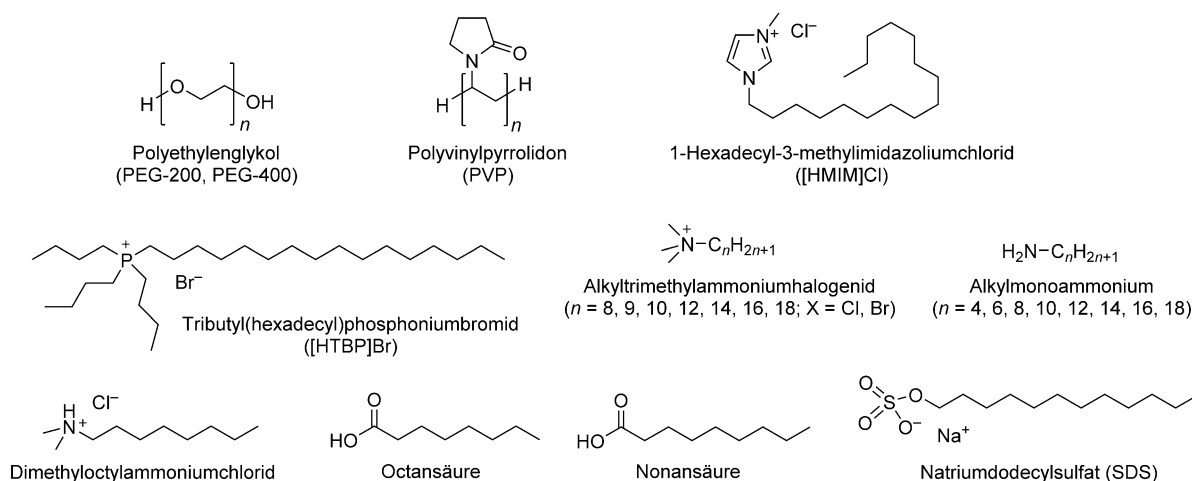
Kristalline Metallchalkogenide gehören aufgrund ihrer breiten technologischen Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen wie dem photoelektrischen Effekt,<sup>[33]</sup> Ionenaustausch,<sup>[34,35]</sup> der nichtlinearen Optik,<sup>[36]</sup> Photokatalyse<sup>[37]</sup> und thermoelektrischen Materialien zu den wichtigsten anorganischen Materialien.<sup>[38]</sup> Im Allgemeinen kommen bei der Herstellung von kristallinen Chalkogeniden vier Synthesemethoden zum Einsatz, nämlich die Hochtemperatur-Festkörpersynthese, Schmelzflusstechniken, eine Verarbeitung in Lösung bei Raumtemperatur sowie Hydro(solvo)thermalsynthesen.<sup>[39–41]</sup> Außer bei der Hochtemperatur-Festkörpersynthese, die von Fest-Fest-Diffusionsprozessen bei hohen Temperaturen abhängt, werden bei diesen Synthesestrategien üblicherweise Reaktionsmedien verwendet (wie z.B. geschmolzene Salze, Wasser, organische Lösungsmittel oder organische Amine), wobei Alkali- oder Erdalkalimetallkationen, Metallkomplexe und organische Amine als Gegenionen, strukturdirektierende Reagentien und Template beim Aufbau der Chalkogenidnetzwerke dienen.<sup>[42–46]</sup> Obwohl die Arbeitsgruppen um Kanatzidis und Ozin gezeigt haben, dass eine große Zahl mesostrukturierter Chalkogenide über die Verknüpfung diskreter Chalkogenidcluster (wie etwa  $[M_4Q_{10}]^{4-}$ ,  $[M_2Q_6]^{4-}$ ,  $[MQ_4]^{4-}$  ( $M = \text{Ge, Sn; } Q = \text{S, Se}$ )) und verschiedenster Metallionen ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )<sup>[47–53]</sup> durch Verwendung verschiedener quartärer Ammonium- und kationischer Alkylpyridiniumtenside als Template aufgebaut



Wei-Wei Xiong erhielt seinen BS 2007 an der Hubei University und promovierte 2012 an der Chinese Academy of Sciences. Von 2012 bis 2014 war er Postdoktorand an der Nanyang Technological University in der Gruppe von Prof. Qichun Zhang. Zurzeit ist er als Associate Professor am Institute of Advanced Materials (IAM) der Nanjing Tech University tätig. Seine Forschungsinteressen umfassen das Design und die Synthese kristalliner Metallchalkogenide.



Qichun Zhang erhielt seinen BS an der Nanjing University und arbeitete anschließend in der Forschung bei Nanjing Chemical Industry Co. Es folgten MS-Titel an der Chinese Academy of Sciences (Peking) und später an der University of California (UC), Los Angeles. Er promovierte 2007 in anorganischer Chemie an der UC Riverside bei Prof. Pingyun Feng und wechselte dann als Postdoktorand in die Forschungsgruppe von Prof. Kanatzidis an der Northwestern University. Zurzeit ist er Associate Professor an der Nanyang Technological University.



**Schema 1.** Zur Synthese kristalliner anorganischer Materialien verwendete Tenside.

werden können, sind Studien zum Einsatz von Tensiden als Template oder strukturierte Reagentien in der Herstellung kristalliner Chalkogenide vergleichsweise selten. So zeigte unsere Gruppe erst vor kurzem, dass Tenside als vielversprechende Reaktionsmedien für die Herstellung kristalliner Chalkogenide verwendet werden können und (aufgrund ihrer kationischen, anionischen und neutralen Eigenschaften) als Gegenionen und Template bei der Bildung von Chalkogenidnetzwerken dienen können.<sup>[54]</sup>

Anfänglich wurden Tenside gewöhnlich als Reaktanten in Reaktionen mit anorganischen Vorstufen zur Herstellung kristalliner Chalkogenide unter Lösungsbedingungen bei Raumtemperatur verwendet. In den Strukturen dieser kristallinen Chalkogenide wurden häufig quartäre Alkylammonium- und Alkyltri-/dimethylammoniumtenside als Template verwendet, um die Ladungen der diskreten anionischen Cluster auszugleichen. Zum Beispiel synthetisierten Kessler und Mitarbeiter das tensidtemplatierter Thiostannat  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_4[\text{Sn}_2\text{S}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , indem  $\text{SnCl}_4$  in einer Wasser/Ethanol-Mischung bei Raumtemperatur mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und Dodecylamin behandelt wurde.<sup>[21]</sup> Die Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse zeigte, dass die so hergestellte Struktur ein diskretes  $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion und vier protonierte *n*-Dodecylammoniumkationen aufwies. Die  $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Dimere sind aus zwei  $[\text{SnS}_4]$ -Tetraedern mit gemeinsamen Kanten aufgebaut, während die *n*-Dodecylammoniumkationen gerade Kohlenwasserstoffketten aufweisen, bei denen sämtliche Stickstoffatome benachbarter Ketten in entgegengesetzte Richtungen weisen.

Durch die Verwendung mehrerer Alkyltrimethylammoniumbromide mit Kohlenstoffketten verschiedener Länge als Tenside stellten Bonhomme und Kanatzidis bei Raumtemperatur aus einer wässrigen Lösung eine Reihe kristalliner, tensidtemplatierter Thiogermanate  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$  ( $n = 12, 14, 16, 18$ ) von  $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  und dem Alkyltrimethylammoniumbromid-Salz her.<sup>[22]</sup> Die diskreten supertetraedrischen T2-Cluster  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  ordneten sich zu parallelen anorganischen Schichten, wobei organische Doppelschichten ineinandergreifender kationischer Tensidketten für Ladungsausgleich sorgten. Durch Verwendung von Alkyl-

ammoniumchlorid-Tensiden anstelle der Alkyltrimethylammoniumbromid-Tenside synthetisierten Rangan und Kanatzidis dann bei Raumtemperatur in einer Wasser/Ethanol-Mischung eine Reihe kristalliner isostruktureller Thiogermanate  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3]_4[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$  ( $n = 12, 14, 16, 18$ ).<sup>[25]</sup> Sie erhielten Einkristalle von Phasen mit kurzen Kohlenstoffketten ( $n = 12, 14$ ). Strukturbestimmungen mittels Einkristall-Röntgenbeugung ergaben, dass die Strukturen aus anorganischen Schichten von anionischen  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Clustern aufgebaut waren, die durch interpenetrierende Alkylammoniumkationen separiert waren. Wachhold und Kanatzidis berichteten auch über eine Reihe mesostrukturierter Selenogermanate, die durch die Behandlung von  $\text{K}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  mit verschiedenen Alkyltri- und Alkyldimethylammoniumhalogenid-Tensiden  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_{3-m}\text{H}_m]\text{X}$  ( $n = 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18$ ;  $m = 0, 1$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) synthetisiert wurden.<sup>[23]</sup> Die Kristallstrukturen der verschiedenen Phasen mit kürzeren Alkylammoniumketten ( $n = 8$  und  $9$ ) wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt. Schließlich berichteten Eichhöfer et al. über eine Reihe von CdSe-Clusterverbindungen, bei denen die Ladung von diskreten, anionischen  $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ -Clustern durch quartäre Alkylammoniumkationen mit verschiedenen Alkylketten ausgeglichen wurde.<sup>[24]</sup>

Neben ihrer Verwendung als Template oder Gegenionen bei der Synthese von kristallinen Chalkogeniden können Tenside auch als vielversprechende Reaktionsmedien zur Steuerung des Kristallwachstums von Chalkogeniden verwendet werden. Die in den Reaktionssystemen verwendeten Tenside liegen nicht in ihrer reinen Form vor, sondern üblicherweise wird eine geringe Menge Wasser oder organisches Amin als Hilfslösungsmittel zugegeben, um den Reaktionsprozess zu beschleunigen. In einem ersten Versuch wählten wir Chalkogenidoarsenate als Modellsystem, um die Möglichkeit der Synthese neuer kristalliner Chalkogenide in verschiedenen Tensiden zu demonstrieren. Tatsächlich erhielten wir unter thermischen Bedingungen mit Tensiden eine Reihe neuer Thioarsenate von einem nulldimensionalen (0D) Cluster bis zu einem dreidimensionalen (3D) Netzwerk:  $[\text{NH}_4]_8[\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{16}]$  (0D),  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_8(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$

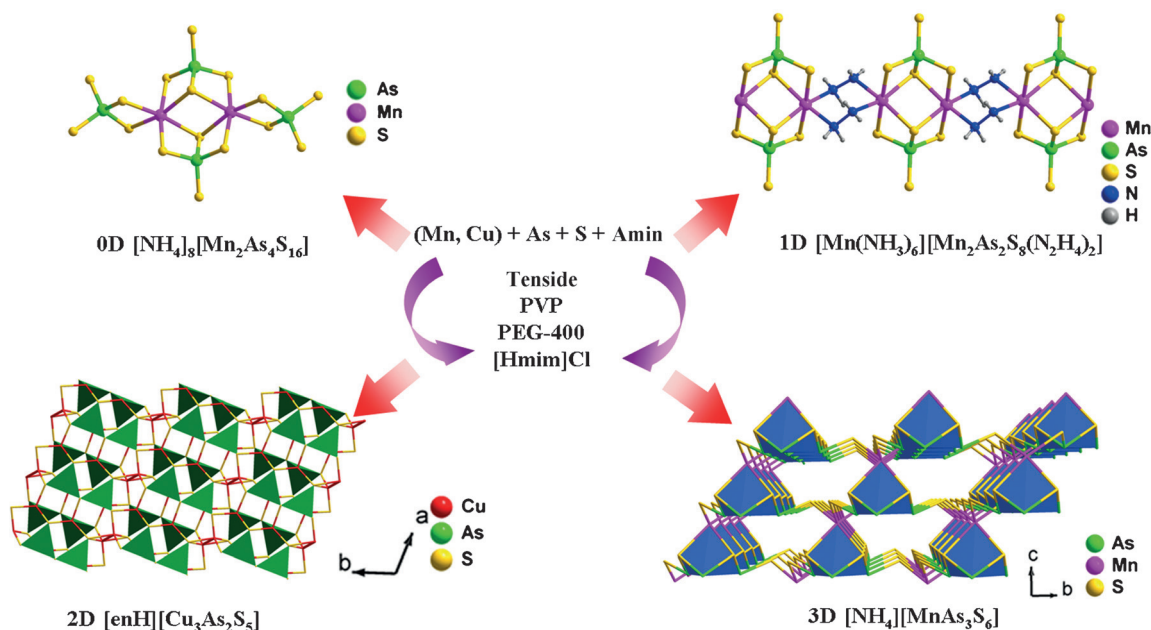
(1D),  $[\text{enH}][\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_5]$  (2D; en = Ethylendiamin) und  $[\text{NH}_4][\text{MnAs}_3\text{S}_6]$  (3D), wobei drei verschiedene Tenside, Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Poly(ethylenglykol)-400 (PEG-400) und 1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid ( $[\text{Hmim}]\text{Cl}$ ), als Reaktionsmedien verwendet wurden (Abbildung 1).<sup>[31]</sup> Ohne Zugabe eines Tensids zur Reaktionsmischung wurden keine Kristalle (bei den 0D-, 1D- und 3D-Verbindungen) oder nur sehr geringe Mengen Kristalle (weniger als 3 % Ausbeute bei der 2D-Verbindung) erhalten. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass sich die Tensidumgebung bei der Herstellung kristalliner Chalkogenide deutlich von den Bedingungen eines molekularen Lösungsmittels unterscheidet.

Daraufhin weiteten wir unsere Untersuchungen der thermischen Synthesestrategie mit Tensiden auf die Herstellung anderer Metallchalkogenide aus. Dabei wurden unter thermischen Bedingungen mit Tensiden durch die Reaktion von  $\text{HgCl}_2$ , Sn, Se, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU),  $\text{H}_2\text{O}$  und PEG-400 bei 160 °C (4 Tage für **1** und 20 Tage für **2**) zwei neue eindimensionale Quecksilberselenidostannate,  $[\text{DBUH}]_2[\text{Hg}_2\text{Sn}_2\text{Se}_6(\text{Se}_2)]$  (**1**) und  $[\text{DBUH}]_2[\text{Hg}_2\text{Sn}_2\text{Se}_7]$  (**2**), hergestellt.<sup>[55]</sup> In Gegenwart des Tensids PEG-400 war Verbindung **1** kinetisch stabil und konnte durch Verlängerung der Reaktionsdauer allmählich in Verbindung **2** überführt werden. Weglassen von PEG-400 oder Austausch gegen ein organisches, molekulares Lösungsmittel, wie etwa *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Methanol oder Acetonitril, ergab bei verschiedenen Reaktionsdauern jedoch nur Verbindung **2**.

Durch Verwendung eines kationischen Tensids (Hexadecyltributylphosphoniumbromid) als Reaktionsmedium erhielten wir ein neues Oxosulfid,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Mn}_3\text{Sb}_4\text{S}_8(\mu_3\text{-OH})_2$ .<sup>[56]</sup> In dessen Struktur findet sich eine neutrale zweidimensionale Schicht, die neuartige  $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-OH})_2]_n$ -Ketten enthält. Lässt man das kationische Tensid weg oder ersetzt es durch ein anderes Tensid (z. B. das neutrale Tensid PEG), werden keine

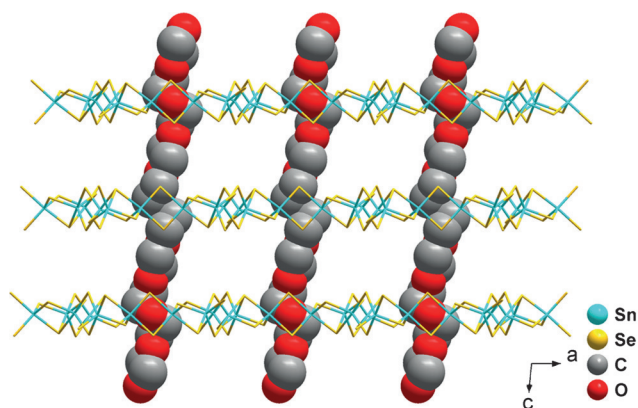
Kristalle erzeugt, was darauf hindeutet, dass das Tensid eine wichtige Rolle bei der Synthese der Zielverbindung spielt. Photokatalytische Untersuchungen zeigten, dass dieses Oxosulfid ein stabiler Photokatalysator für eine kontinuierliche  $\text{H}_2$ -Entwicklung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ohne jeglichen Kokatalysator ist.

Im Verlauf unserer Studien zur Synthese kristalliner Metallchalkogenide erzeugten wir im Tensid PEG-400 in Gegenwart verschiedener organischer Amine (Hydrazin-Monohydrat, Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin (1,2-dap), 1,3-Propandiamin (1,3-dap)) eine Reihe von Manganchalkogenidogermanaten,  $\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{S}_7(\text{NH}_3)_4$  (2D),  $[\text{Mn}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{en})_2\text{MnGe}_3\text{Se}_9]$  (1D),  $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Mn}(1,2\text{-dap})_2\text{Ge}_2\text{Se}_7]$  (1D) und  $(1,3\text{-dapH})(\text{puH})\text{MnGeSe}_4$  (1D; pu = Propylenharnstoff).<sup>[57]</sup> Das Tensid PEG-400 war für die Bildung dieser Verbindungen entscheidend, da ohne die Zugabe von PEG-400 keine Kristalle erhalten werden konnten. Magnetische Messungen an der zweidimensionalen Verbindung  $\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{S}_7(\text{NH}_3)_4$  zeigten einen eindeutigen antiferromagnetischen Übergang bei etwa 9 K. Bei Verwendung des neutralen Tensids PEG-400 oder des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) als Reaktionsmedium wurden zwei neue neutrale zweidimensionale Manganthioantimonate,  $\text{MnSb}_2\text{S}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$  und  $[\text{Mn}(\text{tepa})\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$  (tepa = Tetraethylen-pentamin) hergestellt.<sup>[58]</sup> Photokatalytische Untersuchungen zeigten, dass beide Verbindungen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht Wasserstoff erzeugen. Erst kürzlich berichteten wir über die Züchtung von Einkristallen eines PEG/Selenidostannat-Komposits,  $[\text{DBNH}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]\cdot\text{PEG}$ , das durch Behandeln von Sn und Se mit 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-en (DBN),  $\text{H}_2\text{O}$ , Ethylenglykol und PEG-400 bei 120 °C über 6 Tage synthetisiert wurde.<sup>[59]</sup> In der Struktur dieser Verbindung ziehen sich die PEG-Ketten durch die Nanokanäle der zweidimensionalen Bienenwabenschichten



**Abbildung 1.** Synthese einer Reihe von Thioarsenaten mit nulldimensionalen (0D) Cluster- bis hin zu dreidimensionalen (3D) Netzwerkstrukturen unter Verwendung dreier verschiedener Tenside als Reaktionsmedien: PVP, PEG-400 und  $[\text{Hmim}]\text{Cl}$ .





**Abbildung 2.** In der Struktur des PEG/Selenidostannat-Komposits  $[\text{DBNH}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]\cdot\text{PEG}$  ziehen sich die PEG-Ketten durch die Nanokanäle der zweidimensionalen Bienenwaben-Schichten aus  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_n^{2n-}$ . (Die  $\text{DBNH}^+$ -Kationen und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.)

aus  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_n^{2n-}$  (Abbildung 2). Zwischen den PEG-Ketten und den anorganischen  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_n^{2n-}$ -Schichten und  $\text{DBNH}^+$ -Kationen existieren Wasserstoffbrücken. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $190^\circ\text{C}$ , wobei alle anderen Reaktionsbedingungen beibehalten wurden, wurde ein isostrukturelles Selenidostannat,  $[\text{DBNH}]_3[\text{NH}_4][\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ , isoliert, was darauf hinweist, dass die Herstellung von PEG/Selenidostannat-Kompositen thermodynamisch kontrolliert werden kann. Aus den Synthesen dieser kristallinen Chalkogenide schlossen wir, dass Tenside in unterschiedlichen Reaktionssystemen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Rollen spielen können, d. h., sie können als Lösungsmittel oder strukturiertierende Reagentien in verschiedenen Metall/Chalkogenid-Reaktionssystemen dienen. Darüber hinaus wurden in der PEG-Tensid-Umgebung Phasenumwandlungen der Chalkogenide unter kinetischer und thermodynamischer Kontrolle gefunden.<sup>[55]</sup>

### 3. Metall-organische Gerüstverbindungen

MOFs sind kristalline Materialien, die durch eine Verknüpfung von Metallionen oder -clustern über organische Liganden aufgebaut sind.<sup>[60]</sup> Die Strukturen dieser Materialien lassen sich durch die Wahl geeigneter metallbasierter Koordinationsbaueinheiten und multifunktionaler organischer Liganden gezielt einstellen. Da eine breite Vielfalt von organischen Liganden zur Verfügung steht, können MOFs mit unterschiedlichsten Strukturen und breiten chemischen Zusammensetzungen erzeugt werden.<sup>[61,62]</sup> So haben MOFs großes Interesse erregt, da sie ein großes Potenzial für Anwendungen in den Bereichen Gastrennung und -speicherung, chemische Sensorik, nichtlineare Optik, Magnetismus und Katalyse bieten.<sup>[63–70]</sup> Typischerweise können MOFs durch Anwendung verschiedener milder Syntheseverfahren wie beispielsweise hydrothermale und solvothermale Techniken synthetisiert werden, was die Verwendung molekularer Lösungsmittel mit niedrigen Siedepunkten beinhaltet. Die in diesen Verfahren verwendeten organischen Lösungsmittel

erzeugen unter thermischen Bedingungen einen hohen Dampfdruck und können schwerwiegende Gesundheits- und Umweltprobleme verursachen. Daher wurden in den letzten Jahren bei der Synthese von MOFs ionothermale Bedingungen eingesetzt, die als umweltfreundlich betrachtet werden. Die besonderen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten (hohe thermische Stabilität, vernachlässigbarer Dampfdruck, hohe ionische Leitfähigkeit) machen sie zu guten Kandidaten für die Herstellung von MOFs. Jedoch schränkt ihr hoher Preis eine großtechnische Herstellung von MOF-Materialien ein. Tenside haben, was die hohe thermische Stabilität und den niedrigen Dampfdruck angeht, die gleichen Eigenschaften wie ionische Flüssigkeiten, sind jedoch deutlich preiswerter. Darüber hinaus können die hydrophilen und hydrophoben Gruppen der Tenside die Löslichkeit der Metallionen und organischen Liganden erhöhen, was für das Kristallwachstum der MOFs hilfreich wäre. Bislang existieren mehrere Berichte über Untersuchungen, die sich mit der Synthese von mesostrukturierten MOFs unter Verwendung von Tensiden als strukturiertierende Reagentien befassen.<sup>[71–73]</sup> Die Strukturen dieser meso-MOFs können als hierarchische Systeme betrachtet werden, die Mikro- und Mesoporen enthalten. Die Tenside bilden Mizellen in den Mesoporen, während die Mesoporenwände durch die mikroporösen kristallinen Netzwerke aufgebaut sind. Die Anwendung von Tensiden als Reaktionsmedium für die Synthese neuer kristalliner MOFs ist bisher jedoch unbekannt.

Kürzlich synthetisierte unsere Gruppe nun unter Nutzung mehrerer verschiedener Tenside als Reaktionsmedien zahlreiche kristalline MOFs mit verschiedenen Strukturen und interessanten Eigenschaften. Poly(ethylenglykol) (PEG) ist ein neutrales Tensid und auch ein vielversprechendes Reaktionsmedium für das Kristallwachstum von MOFs, da 1) PEG nicht toxisch und biologisch abbaubar und daher ein umweltfreundliches Lösungsmittel ist; 2) PEG-Ketten viele Sauerstoffatome enthalten, die an Metallionen binden können, um das Kristallwachstum der MOFs zu steuern, und 3) PEG aufgrund der variablen Schmelzpunkte entsprechend dem Molekulargewicht einen weiten Flüssigkeitsbereich hat. In einer ersten Untersuchung verwendeten wir PEG-200 als Lösungsmittel und 1,4-Benzoldicarbonsäure (BDC) oder Isophthalsäure (IPA) als Ligand zur Koordination verschiedener Übergangsmetallionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ). Es wurden acht neue zweidimensionale und dreidimensionale MOFs hergestellt.<sup>[74]</sup> Interessanterweise wurden in diesen Reaktionssystemen bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln (wie etwa Methanol, Ethylenglykol und DMF) anstelle von PEG-200 keine Kristalle erhalten, was darauf hindeutet, dass die Tensidumgebungen sich deutlich von den solvothermalen Bedingungen unterscheiden. Im Anschluss an diese Untersuchung synthetisierten wir vier neue dreidimensionale Hetero-MOFs (HMOFs), indem wir Kupfernitrat, ein Übergangsmetall, Trimesinsäure (BTC) und Pyridin (py) in PEG-400 miteinander umsetzten.<sup>[32]</sup> Diese vier HMOFs waren isostrukturell mit der allgemeinen Formel  $\text{M}(\text{BTC})\text{Cu}(\text{py})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  für NTU-Z7a,  $\text{Mn}$  für NTU-Z7b,  $\text{Ni}$  für NTU-Z7c und  $\text{Zn}$  für NTU-Z7d). Offensichtlich war das Tensid PEG-400 für die Bildung dieser kristallinen HMOFs sehr wichtig, da nach Austausch von PEG-400 gegen organische Lösungs-

mittel (wie etwa Methanol oder DMF) keine Kristalle erzeugen wurden.

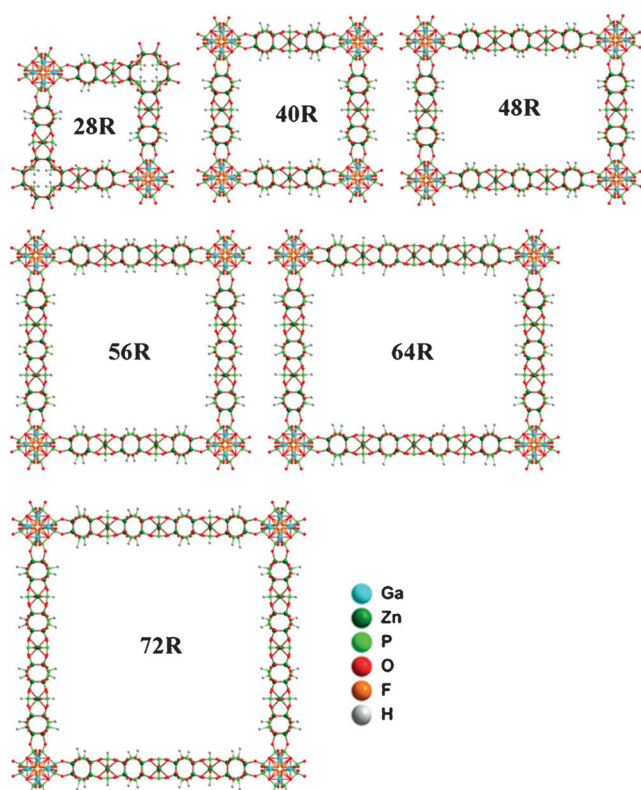
Tenside bieten aufgrund ihrer multifunktionellen Eigenschaften (neutral, kationisch, anionisch, zwitterionisch, basisch und sauer) viele Möglichkeiten für Reaktionssysteme. So haben wir im weiteren Verlauf unserer Studien verschiedene funktionalisierte Tenside als Reaktionsmedien zur Herstellung neuer kristalliner MOFs verwendet. Zur Synthese von auf Zink-1,3,5-benzotricarboxylat (BTC) basierenden MOFs wurden drei verschiedene Tenside mit neutralen, sauren bzw. kationischen Eigenschaften als Reaktionsmedium verwendet: PEG-400, Octansäure und Tributyl(hexadecyl)phosphoniumbromid.<sup>[75]</sup> Dabei wurden durch Austausch des Tensids und der Zinksalzquelle erfolgreich sechs neue Zink-BTC-MOFs mit 1D- oder 3D-Strukturen synthetisiert. Unter Verwendung des Tensids Nonansäure als Reaktionsmedium stellten wir drei neue Cobalt-BTC-MOFs mit 3D-Strukturen her, und zwar  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{HBTC})\text{-(BTC)}_2\text{Co}(\text{HBTC})]\text{-(HTEA)}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (NTU-Z30),  $[\text{Co}(\text{BTC})]\text{-(HTEA)}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (NTU-Z31) und  $[\text{Co}_3(\text{BTC})_4]\text{-(HTEA)}_4$  (NTU-Z32; TEA = Triethylamin).<sup>[76]</sup> NTU-Z30 und NTU-Z32 weisen zwei neue Topologien auf: ein 3,3,6,7-c-Netz bzw. ein 2,8-c-Netz, während NTU-Z31 eine bekannte Topologie vom *rtl*-Typ (3,6-c-Netz) aufweist. NTU-Z30 zeigte eine ausgezeichnete katalytische Aktivität in der aeroben Epoxidation von Alkenen. Erst kürzlich fanden wir, dass zwei vermischte MOF-Phasen ( $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}_2)(\text{bpy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gelbgrüne Blockkristalle) und  $\text{Ni}_2\text{L}(\text{bpy})_{1,5}$  (leuchtend grüne Clusterkristalle; L = Pyridyltetracarboxylat, bpy = 2,2'-Bipyridin), die mit Wasser als Lösungsmittel erhalten wurden, durch Zugabe verschiedener Tenside zu den Reaktionssystemen vollständig getrennt werden konnten.<sup>[77]</sup> Um diese Faktoren tiefergehend zu verstehen, sind jedoch weitere Studien erforderlich.

#### 4. Zeolithanaloge

Zeolithe sind im Allgemeinen kristalline Alumosilicatematerialien, die Poren und Hohlräume mit molekularen Abmessungen von 1,5 nm oder weniger aufweisen. Diese mikroporösen Materialien sind aufgrund ihrer reichhaltigen Strukturchemie und Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise als molekulare formsensitive Absorptionsmittel, Katalysatoren und Ionenaustauschermaterialien, von großem Interesse.<sup>[78, 79]</sup> Die hydrothermale Synthese von Zeolithanaloge wurde umfassend untersucht, wobei anorganische Kationen oder organische Ammoniumkationen (insbesondere quartäre Ammoniumsalze) als strukturdirigierende Reagentien oder ladungsausgleichende Kationen verwendet wurden.<sup>[80]</sup> Allerdings bewirken kleine anorganische oder organische Kationspezies normalerweise die Bildung sterisch angepasster Poren mit geringer Größe, welche die molekulare Diffusion bei Katalyse- und Absorptionsanwendungen limitieren. Tensid-Aggregate sind hingegen gute Kandidaten als strukturdirigierende Reagentien für den Aufbau von mesoporösen Molekularsieben mit viel größeren Poren (Porendurchmesser im Bereich von 2–50 nm). Basierend auf dieser tensidtemplatierten Synthesestrategie wurden in den letzten zwei

Jahrzehnten durch die Verwendung verschiedener Tenside zahlreiche mesoporöse Molekularsiebe synthetisiert. Zum Beispiel wurden die am besten bekannten mesoporösen Materialien MCM-41 und SBA-15, die geordnete Mesoporen enthalten, in Gegenwart von quartären Ammoniumtensiden mit langen Alkylketten bzw. amphiphilen Triblockcopolymeren hergestellt.<sup>[9, 10]</sup> Jedoch sind die Mesoporenwände von MCM-41 und SBA-15 aus nichtkristallinen Netzwerken mit geringer Azidität aufgebaut und weisen demzufolge eine geringe katalytische Aktivität auf. Daher sind hierarchisch meso-/mikroporöse Zeolithe mit Mesoporenwänden, die aus kristallinen Zeolithnetzwerken aufgebaut sind, für Katalyseanwendungen äußerst wünschenswert. Durch die Verwendung von amphiphilen Organosilanen und Tensiden mit mehreren quartären Ammoniumgruppen als difunktionelle Template stellten Ryoo und Mitarbeiter eine Reihe hexagonaler, mesostrukturierter Molekularsiebe und zweidimensionaler MFI-Zeolith-Nanoblätter her, die kristalline, mikroporöse Zeolithnetzwerke enthielten.<sup>[12–14, 81–85]</sup> Che und Mitarbeiter synthetisierten dagegen unter Verwendung von einköpfigen quartären Ammoniumtensiden mit aromatischen Schwänzen als Template einkristalline MFI-Zeolith-Nanoblätter mit lamellaren Strukturen.<sup>[15, 86]</sup>

Bei der Synthese von mesoporösen Molekularsieben wurden weit verbreitet Alkyltrimethylammoniumtenside mit der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$  als strukturdirigierende Reagentien verwendet. Wird diese Art von Tensid als Template zur Herstellung kristalliner mikroporöser Zeolithe wie beispielsweise ZSM-5 und ZSM-35 eingesetzt,<sup>[26, 87, 88]</sup> können verschiedene Syntheseparameter die Bildung dieser kristallinen Zeolithe beeinflussen, darunter die Länge der Tensid-Alkylkette, die Tensidkonzentration, das Si/Al-Verhältnis und die Reaktionstemperatur. Da von diesen Zeolithen keine Einkristalle verfügbar waren, musste die Existenz der Tenside in der Struktur mit verschiedenen Charakterisierungsverfahren wie Elementaranalyse, Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie bestätigt werden. Kürzlich berichteten nun Lii und Mitarbeiter über das Einkristallwachstum eines neuen nanostrukturierten Zinkphosphits,  $(\text{CTA})\text{ZnBr}(\text{HPO}_3)$ , unter hydro(solvo)thermalen Bedingungen durch Umsetzung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), HF,  $\text{H}_2\text{O}$  und Tri(ethylenglykol) bei 150°C über 2 Tage.<sup>[28]</sup> Einkristall-Röntgenbeugung ergab, dass die Verbindung eine zweidimensionale, aus  $[\text{ZnBr}(\text{HPO}_3)]^-$  bestehende anionische Schicht aufweist, die durch eine Kombination aus  $\text{ZnO}_3\text{Br}$ - und  $\text{HPO}_3$ -Tetraedern aufgebaut ist. Die  $\text{CTA}^+$ -Tensidmoleküle befinden sich zwischen den anorganischen Schichten in Form einer weitestgehend lamellaren Flüssigkristallstruktur. Dieses nanostrukturierte Zinkphosphit war in der Lage, den Schadstoff 1-Naphthol aus Abwasser zu adsorbieren. Durch Verwendung von Alkylmonoamintensiden ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ;  $n = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18$ ) als strukturdirigierende Reagentien synthetisierten Wang und Mitarbeiter eine Familie kristalliner Galliumzinkphosphite mit systematisch einstellbaren Kanälen aus Ringen mit 24 (24R) bzw. 28, 40, 48, 56, 64 bis hin zu 72 Gliedern, bei denen die Porengrößen größer waren als 3,5 nm (Abbildung 3).<sup>[27]</sup> Die Kanalwände dieser Verbindungen waren durch die Kondensation der folgenden drei Bau-



**Abbildung 3.** Kristallstrukturen einer Reihe kristalliner Galliumzinkophosphate mit systematisch einstellbaren Kanälen aus Ringen mit 28 (28R), 40, 48, 56, 64 und 72 Gliedern.

einheiten aufgebaut: anionische Ketten aus  $[\text{GaF}(\text{HPO}_3)_2]_n^{2n-}$ , neutrale Ketten aus  $[\text{Zn}(\text{HPO}_3)_2]_n$  und anionische Cluster aus  $[\text{Zn}(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ . Diese Studien zeigten, dass die Tensidtemplatstrategie auch auf die Herstellung neuer kristalliner, mesostrukturierter Zeolithanaloga angewendet werden kann.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz wurden Fortschritte bei der Verwendung von Tensiden zur Synthese kristalliner anorganischer Materialien aus dem Bereich der Chalkogenide, MOFs und Zeolithanaloga zusammengefasst. Aus den vorgestellten Beispielen ist ersichtlich, dass Tenside nicht nur als Template beim Bau kristalliner anorganischer Netzwerke dienen, sondern auch als Reaktionsmedien zur Steuerung des Kristallwachstums anorganischer Materialien verwendet werden können. Durch Verändern der Form und Eigenschaften der Tenside sowie der Reaktionsbedingungen, wie etwa der Reaktionstemperatur und -dauer, lassen sich verschiedene kristalline anorganische Materialien mit unterschiedlichen Strukturen und interessanten Eigenschaften synthetisieren. Obwohl gezeigt wurde, dass Tenside vielversprechende Medien zur Synthese neuer kristalliner anorganischer Materialien darstellen, befindet sich die Forschung in diesem Gebiet noch in einem sehr frühen Stadium, und es sind weitere Bemühungen erforderlich, um die folgenden Fragen zu klären:

1) Wie wechselwirken Tenside in den Reaktionssystemen mit den anorganischen Spezies? 2) Wie wechselwirken die Tenside bei der Steuerung des Kristallwachstums von anorganischen Materialien miteinander, wenn zwei oder mehr Tenside mit verschiedenen Funktionen im Reaktionssystem verwendet werden? 3) Wie wirken sich die Reaktionsbedingungen (wie etwa die Reaktionstemperatur und -dauer, der pH-Wert, Hilfslösungsmittel und andere niedermolekulare dirigierende Reagentien) auf die Keimbildung der anorganischen Spezies in tensidbasierten Reaktionsmedien aus? 4) Ist es uns möglich, kristalline mesoporöse Materialien oder kristalline anorganische funktionelle Polymerkomposite durch die Verwendung von Tensidmedien zu synthetisieren?

Q.Z. dankt dem MOE (AcRF Tier 1 (RG 16/12 und RG 133/14) und Tier 2 (ARC 20/12 und ARC 2/13)), dem CREATE-Programm (Nanomaterials for Energy and Water Management) der NRF Singapur und dem Open Project des State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials (Grant: sklssm2015027), Jilin University, China, für finanzielle Unterstützung.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11616–11623  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 11780–11788

- [1] P. A. Winsor, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 1–40.
- [2] D. F. Evans, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2817–2825.
- [3] P. Brochette, C. Petit, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3505–3511.
- [4] C. Petit, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2282–2286.
- [5] M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 145–150.
- [6] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893–3946.
- [7] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, 437, 664–670.
- [8] J. Huang, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15866–15868.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [10] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552.
- [11] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024–6036.
- [12] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, 461, 246–249.
- [13] K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4169–4177.
- [14] K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1273–1279.
- [15] D. D. Xu, Y. H. Ma, Z. F. Jing, L. Han, B. Singh, J. Feng, X. F. Shen, F. L. Cao, P. Oleynikov, H. Sun, O. Terasaki, S. N. Che, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4262.
- [16] P. Schmidt-Winkel, P. D. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 303–307.
- [17] W. J. Kim, J. C. Yoo, D. T. Hayhurst, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 49, 125–137.
- [18] A. Okabe, T. Fukushima, K. Ariga, M. Niki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9013–9016.
- [19] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1026–1040; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017–1032.
- [20] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 206–224; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214–234.
- [21] J. Q. Li, B. Marler, H. Kessler, M. Souillard, S. Kallus, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4697–4701.



- [22] F. Bonhomme, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1153–1159.
- [23] M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2914–2923.
- [24] A. Eichhöfer, O. Hampe, M. Blom, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1307–1314.
- [25] K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4036–4044.
- [26] N. E. Jacob, P. N. Joshi, A. A. Shaikh, V. P. Shiralkar, *Zeolites* **1993**, *13*, 430–434.
- [27] H. Y. Lin, C. Y. Chin, H. L. Huang, W. Y. Huang, M. J. Sie, L. H. Huang, Y. H. Lee, C. H. Lin, K. H. Lii, X. H. Bu, S. L. Wang, *Science* **2013**, *339*, 811–813.
- [28] C. M. Wang, T. Y. Chang, C. W. Chiu, H. M. Lin, K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3266–3268.
- [29] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [30] Z. Ma, J. H. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261–285.
- [31] W. W. Xiong, E. U. Athresh, Y. T. Ng, J. F. Ding, T. Wu, Q. C. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1256–1259.
- [32] J. K. Gao, M. He, Z. Y. Lee, W. F. Cao, W. W. Xiong, Y. X. Li, R. Ganguly, T. Wu, Q. C. Zhang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11367–11370.
- [33] Q. C. Zhang, Y. Liu, X. H. Bu, T. Wu, P. Y. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 113–116; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 119–122.
- [34] M. L. Feng, D. N. Kong, Z. L. Xie, X. Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8623–8626; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8751–8754.
- [35] M. G. Kanatzidis, N. Ding, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 187–191.
- [36] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9896–9897.
- [37] N. Zheng, X. H. Bu, H. Vu, P. Y. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5299–5303; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5433–5437.
- [38] D. Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **2000**, *287*, 1024–1027.
- [39] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113–134; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134.
- [40] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353–363.
- [41] M. G. Kanatzidis, S. P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509–621.
- [42] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808.
- [43] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151–265.
- [44] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280.
- [45] J. Zhou, J. Dai, G. Q. Bian, C. Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1221–1247.
- [46] P. Y. Feng, X. H. Bu, N. F. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303.
- [47] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *397*, 681–684.
- [48] K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10230–10231.
- [49] P. N. Trikalitis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4558; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4732.
- [50] M. Wachhold, K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 85–91.
- [51] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2001**, *410*, 671–675.
- [52] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12255–12260.
- [53] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2604–2613.
- [54] W. W. Xiong, G. D. Zhang, Q. C. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 292–301.
- [55] W. W. Xiong, P. Z. Li, T. H. Zhou, A. L. Y. Tok, R. Xu, Y. L. Zhao, Q. C. Zhang, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4148–4150.
- [56] J. K. Gao, Q. L. Tay, P. Z. Li, W. W. Xiong, Y. L. Zhao, Z. Chen, Q. C. Zhang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 131–134.
- [57] G. D. Zhang, P. Z. Li, J. F. Ding, Y. Liu, W. W. Xiong, L. N. Nie, T. Wu, Y. L. Zhao, A. I. Y. Tok, Q. C. Zhang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10248–10256.
- [58] L. N. Nie, W. W. Xiong, P. Z. Li, J. Y. Han, G. D. Zhang, S. M. Yin, Y. L. Zhao, R. Xu, Q. C. Zhang, *J. Solid State Chem.* **2014**, *220*, 118–123.
- [59] W. W. Xiong, J. W. Miao, K. Q. Ye, Y. Wang, B. Liu, Q. C. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 546–550; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 556–560.
- [60] H. X. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018–1023.
- [61] A. Corma, H. Garcia, F. X. L. I. Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655.
- [62] T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. T. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 1–8.
- [63] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, *335*, 1606–1610.
- [64] Y. J. Cui, Y. F. Yue, G. D. Qian, B. L. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [65] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- [66] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [67] J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [68] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [69] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- [70] C. Wang, T. Zhang, W. B. Lin, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1084–1104.
- [71] L. G. Qiu, T. Xu, Z. Q. Li, W. Wang, Y. Wu, X. Jiang, X. Y. Tian, L. D. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9487–9491; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9629–9633.
- [72] Y. J. Zhao, J. L. Zhang, B. X. Han, J. L. Song, J. S. Li, Q. A. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 636–639; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 662–665.
- [73] L. B. Sun, J. R. Li, J. Park, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 126–129.
- [74] J. K. Gao, K. Q. Ye, M. He, W. W. Xiong, W. F. Cao, Z. Y. Lee, Y. Wang, T. Wu, F. W. Huo, X. G. Liu, Q. C. Zhang, *J. Solid State Chem.* **2013**, *206*, 27–31.
- [75] J. K. Gao, K. Q. Ye, L. Yang, W. W. Xiong, L. Ye, Y. Wang, Q. C. Zhang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 691–693.
- [76] H. S. Lu, L. L. Bai, W. W. Xiong, P. Z. Li, J. F. Ding, G. D. Zhang, T. Wu, Y. L. Zhao, J. M. Lee, Y. H. Yang, B. Y. Geng, Q. C. Zhang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8529–8537.
- [77] J. Zhao, Y.-N. Wang, W.-W. Dong, Y.-P. Wu, D.-S. Li, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9479–9482.
- [78] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [79] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663–701.
- [80] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [81] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D. H. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 718–723.
- [82] M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2006**, 4380–4382.
- [83] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2006**, 4489–4491.
- [84] K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka, R. Ryoo, *Science* **2011**, *333*, 328–332.



- [85] W. Park, D. Yu, K. Na, K. E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5131–5137.
- [86] D. D. Xu, Z. F. Jing, F. L. Cao, H. Sun, S. N. Che, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4612–4619.
- [87] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1816–1821.
- [88] L. M. Huang, X. Y. Chen, Q. Z. Li, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 610–615.

Eingegangen am 11. März 2015

Online veröffentlicht am 12. August 2015

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

**Alerts & Events**

**Videos & Webinars**

**ChemistryViews**

**News & Articles**

Join – register – benefit with 1,600,000+ visitors since launch!

Easy – fast – exciting updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:

**[www.ChemistryViews.org](http://www.ChemistryViews.org)**

ChemPubSoc Europe

**WILEY-VCH**