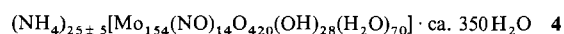
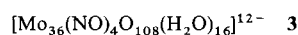
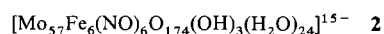
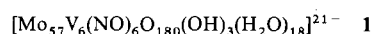


**$[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25 \pm 5)-}$:
ein wasserlösliches Riesenrad mit mehr als 700
Atomen und einer relativen Molekülmasse von
ca. 24 000**

Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Jochen Meyer,
Hartmut Bögge, Frank Peters, Winfried Plass,
Ekkehard Diemann, Stephan Dillinger, Fritz
Nonnenbruch, Markus Randerath und Carsten Menke

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

In einer früheren Arbeit haben wir den Weg aufgezeigt, auf dem man im Bereich der Polyoxometallat-Chemie – von kleinen Fragmenten ausgehend – zu immer größeren Clustern mit offenen Schalen gelangen kann^[1]. Es ist uns jetzt gelungen, aus dem Reaktionssystem, in dem auch die Riesenclusteranionen **1** sowie (unter leicht veränderten Bedingungen) **2** und **3** entstehen^[1], die noch wesentlich größere, gemischvalente, diamagnetische ($\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$)-Verbindung **4** mit einer Molmasse von ca. 30 kg mol^{-1} zu isolieren und von dieser blauschwarze, für eine Röntgenstruktur-



analyse geeignete Kristalle zu züchten^[2]. Zur Absicherung der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Informationen und zur Charakterisierung der Verbindung dienten spektroskopische Methoden (Vis/NIR-, IR-, Raman-Spektroskopie)^[3] sowie Elementaranalysen und manganometrische Redox titrationen.

Das angenähert ringförmige Anion von **4** (Abb. 1) besteht aus 140 MoO_6 -Oktaedern sowie 14 pentagonalen Bipyramiden des

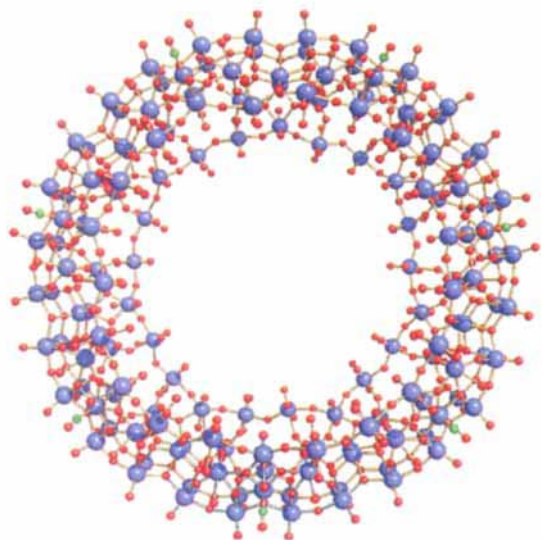


Abb. 1. Kugelstabsmodell des Clusteranions von **4** (Blickrichtung parallel zur angenäherten C_7 -Achse; Farbcode: Mo blau, O rot und N grün).

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. J. Meyer, Dr. H. Bögge, F. Peters, Dr. W. Plass, Dr. E. Diemann, Dipl.-Chem. S. Dillinger, F. Nonnenbruch, Dipl.-Chem. M. Randerath, Dipl.-Chem. C. Menke
Fakultät für Chemie der Universität
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/106-6003
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

Typs $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$. Es kann als Tetradekamer mit (grob) angenäherter D_{7d} -Symmetrie beschrieben werden^[4] (Abb. 2 oben). Jede der 14 Untereinheiten weist ein pentagonal-bipyramidales $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$ -Zentrum auf, um das sich sieben weitere, jeweils über Ecken und Kanten verknüpfte MoO_6 -Oktaeder zu einem $\{\text{Mo}_8\}$ -Fragment gruppieren. Die ober- und unterhalb der Äquatorebene des Clusteranions angeordneten Fragmente sind jeweils über die in dieser Ebene liegenden Sauerstoffatome und insgesamt 14 äquatoriale Mo-Zentren miteinander verknüpft (Abb. 3 oben).

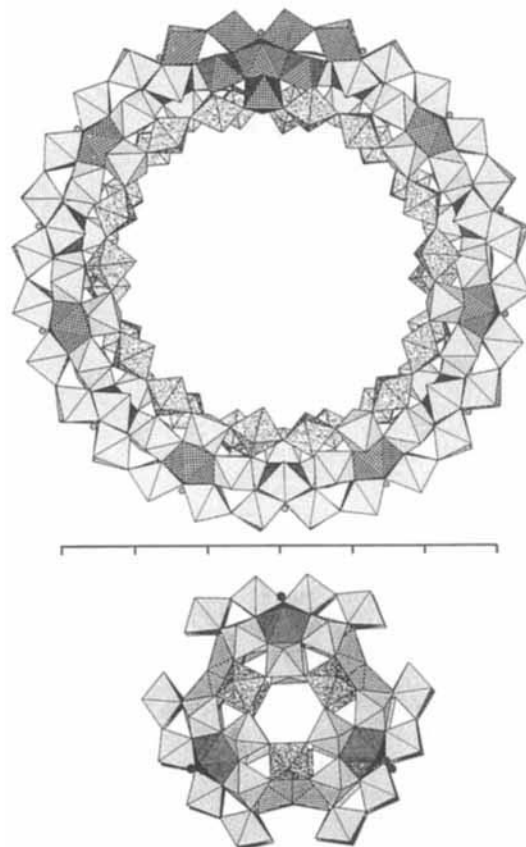


Abb. 2. Polyederdarstellung der Clusteranionen von **4** (oben: Blickrichtung parallel zur angenäherten C_7 -Achse) und **1** (bzw. **2**; unten: Blickrichtung ungefähr parallel zur C_3 -Achse). Bei Abb. 2 oben ist eine der aus sieben MoO_6 -Oktaedern und der zentralen, pentagonal-bipyridinalen $\{\text{MoO}_6(\text{NO})\}$ -Gruppe aufgebauten $\{\text{Mo}_8\}$ -Untereinheiten exemplarisch durch Gitterschraffur hervorgehoben. Die übrigen Polyeder sind mit Ausnahme der pentagonalen Bipyramiden (ebenfalls Gitterschraffur) sowie der verknüpfenden $\{\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-O})\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})\}$ -Einheiten (unregelmäßige Punktierung) regelmäßig punktiert dargestellt. Bei Abb. 2 unten sind die Polyeder der $\{\text{Mo}_8\}$ - bzw. $\{\text{Mo}_{17}\}$ -Einheiten – d.h. die mit den zentralen $\text{Mo}(\text{NO})$ -Gruppen – wie bei Abb. 2 oben gekennzeichnet, wobei hier jedoch keine der $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten durch eine besondere Schraffur hervorgehoben wurde. Zusätzlich sind die $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}^{9+}$ -Fragmente mit Kreuzen und die $\{\text{V}^{\text{VO}}(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ - (bzw. $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$ -) Einheiten unregelmäßig punktiert dargestellt (vgl. Lit. [1]). Der Abstand zwischen zwei Teilstrichen des abgebildeten Maßstabs entspricht 5 Å.

Entsprechende äquivalente $\{\text{Mo}_8\}$ -Baueinheiten treten auch in den Anionen **1** und **2** auf, die jedoch D_{3h} -symmetrisch sind. Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Strukturtypen ist darin zu sehen, daß in **1** und **2** die $\{\text{Mo}_8\}$ -Fragmente direkt übereinander liegen und durch die äquatoriale Spiegelebene ineinander überführt werden (Abb. 3 unten), während sie in **4** um einen Winkel von $360/14^\circ$ (um die angenäherte C_7 -Achse) gegeneinander verdreht sind (Abb. 3 oben).

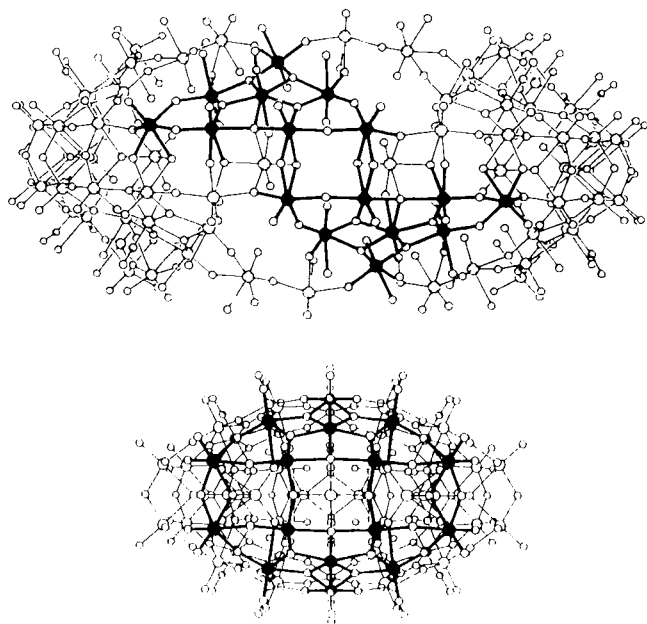


Abb. 3. Kugelstabbildung der Clusteranionen von **4** (oben; Blickrichtung parallel zu einer angenäherten C_2 -Achse und senkrecht zur Blickrichtung in Abb. 2 oben, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur das „halbe Anion“ abgebildet wurde) und **1** (bzw. **2**; unten; Blickrichtung parallel zu einer C_2 -Achse und senkrecht zur Blickrichtung von Abb. 2 unten). Die $\{Mo_8\}$ -Einheiten sind jeweils hervorgehoben.

Bei **1** und **2** werden die pentagonalen Bipyramiden jeder Einheit über ein weiteres, in der Äquatorebene liegendes Mo-Atom miteinander verknüpft (Abb. 3 unten) und somit „diskrete“ $\{Mo_8\}$ -Fragmente ($2 \times 8 + 1$) gebildet. Diese liegen als übertragbare Liganden quasi „isoliert“ voneinander vor und sind lediglich über kationische $\{V^{IV}O(H_2O)_2\}^{2+}$ - bzw. $\{Fe^{III}(H_2O)_2\}^{3+}$ - und $\{Mo^V(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo^V\}^{9+}$ -Gruppen miteinander verbunden (Abb. 2 unten).

Bei **4** hingegen bedingt die oben beschriebene Verschiebung der $\{Mo_8\}$ -Einheiten gegeneinander, daß jeweils zwei äquatoriale Mo-Atome für die Verknüpfung von zwei $\{Mo_8\}$ -Fragmenten benötigt werden (Abb. 3 oben). Benachbarte Fragmente sind ober- und unterhalb der Äquatorebene direkt über ein μ_3 -O-Atom miteinander verbunden (Abb. 2 oben). Die im Vergleich zu **1** und **2** geringere Krümmung des Clusteranions korreliert mit dem Befund, daß sich im Bereich des Hohlraums Platz für eine Verknüpfung der $\{Mo_8\}$ -Einheiten über zwei Mo-Zentren (bzw. eine $\{MoO_2(H_2O)(\mu_2-O)MoO_2(H_2O)\}$ -Einheit) statt nur über ein V^{IV} - bzw. ein Fe^{III} -Zentrum wie in **1** bzw. **2** – bietet (Abb. 2 oben). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Vorliegen zweier 42gliedriger Ringe mit einer alternierenden Abfolge aus Molybdän- und Sauerstoffatomen, durch die der Zugang zum Hohlraum gewährleistet ist (Abb. 1).

Der Hohlraum selbst, der sich – ähnlich wie ein Autoreifen – im Bereich der Äquatorebene aufweitet, hat an seiner engsten Stelle einen Durchmesser von ca. 20 Å und entspricht damit ziemlich genau dem Außendurchmesser der Clusteranionen **1** und **2** (Abb. 2). Eine naheliegende Hypothese ist daher, daß in der Lösung vorhandene Fragmente, die auch am Aufbau von **1**, **2** und **3** beteiligt sind, die Bildung der sphärischen Clusterschale von **4** induzieren.

Ein weiteres Charakteristikum der Struktur des Anions von **4** ist die außerordentlich hohe Protonenzahl als Folge des hohen Reduktionsgrades. Insgesamt finden sich – nach sorgfältiger

Analyse der Bindungswertsummen – 28 einfach sowie 70 zweifach protonierte Sauerstoffatome. Einfach protoniert sind die 28 äquivalenten μ_3 -O-Atome, die sich in der Äquatorebene befinden (Abb. 3 oben) und jeweils zwei $\{Mo_8\}$ -Einheiten sowie ein weiteres in dieser Ebene liegendes Mo-Atom verbinden. Von den zweifach protonierten O-Atomen (d. h. den terminalen H_2O -Liganden) sind 42 an die Mo-Atome koordiniert, die am Aufbau der beiden 42gliedrigen Ringe beteiligt sind (pro Mo-Zentrum jeweils ein H_2O -Ligand). In den erwähnten Ringen sind letztere sowohl ober- als auch unterhalb der Ringebene angeordnet, wobei eine alternierende (*trans*-)Stellung zwischen zwei benachbarten Zentren bevorzugt wird. Die restlichen 28 H_2O -Liganden sind an die 28 äquivalenten, oktaedrisch koordinierten Metallzentren gebunden, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu den genannten Ringpolyedern befinden. Eine weitere Protonierung ist aufgrund aller vorhandenen Daten (Reduktionsgrad und Zahl der Kationen) unwahrscheinlich.

Während die Struktur des Clusteranions schon jetzt eindeutig ermittelt werden konnte, wird es wegen der Fehlordnung des Kationengitters und der Problematik der Analytik (ca. 2% Stickstoff bei einem extrem großen Kristallwassergehalt, der darüber hinaus schon bei Raumtemperatur infolge leicht erfolgender Verwitterung abnimmt) praktisch nicht möglich sein, die Zahl der NH_4^+ -Ionen jemals exakter zu bestimmen.

Eine bemerkenswerte Tatsache ist, daß sich **4** trotz der großen Molmasse erstaunlich gut in Wasser löst und unter Ausschluß von Luftsauerstoff aus diesem unzersetzt – wenn auch nur in mikrokristalliner Form – zurückgewonnen werden kann. Die relativ hohe Löslichkeit kann auf die durch eine reifenähnliche Form bedingte große Oberfläche sowie die große Zahl von H_2O - und OH^- -Liganden (große Hydratationsenthalpie) zurückgeführt werden. Dies manifestiert sich auch durch die außerordentlich hohe Zahl an H_2O -Molekülen im Kristallverband, so daß die Anionen schon hier „im Wasser zu schwimmen“ scheinen.

Interessante Perspektiven für die weitere Forschung liegen im möglichen Einschluß von Substraten verbunden mit deren Umsetzung in einem Wirtssystem mit mesoskopischen Dimensionen, einer extrem großen Oberfläche und potentiellen Elektronenspeichereigenschaften. Darüber hinaus weist **4** ein Anion auf, das bezüglich Größe und Oberfläche an der Schnittlinie zum kolloidalen Zustand angesiedelt werden muß und das dennoch in einen Kristallverband eingebunden werden kann^[5].

Experimentelles

Eine Mischung aus 7,46 g (30,8 mmol) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 1,19 g (10,2 mmol) NH_4VO_3 , 12,83 g (184,6 mmol) NH_4OH + HCl, 9,5 mL 3,5proz. HCl und 200 mL Wasser wird 1–2 min gerührt und anschließend in einem 300 mL-Erlenmeyer-Enghalskolben (bedeckt mit einem Uhrglas) 20 h ohne Rühren auf einer Heizplatte auf 65–70 °C erhitzt. Der anfallende Niederschlag enthält bereits für die Röntgenstrukturanalyse geeignete blauschwarze, rautenförmige Kristalle von **4**, aber auch wasserlösliche, grünliche Kristalle einer bisher nicht näher identifizierten Verbindung. Nach Abtrennung des Niederschlags von der heißen Reaktionslösung durch Filtration wird das dunkelgrüne Filtrat auf 20 °C abgekühlt und in einem mit einem Uhrglas abgedeckten 300 mL-Erlenmeyer-Enghalskolben zur Kristallisation stehen gelassen. Die innerhalb von 2–3 d ausfallende Verbindung **4** [5] wird unter Luftabschluß abfiltriert und in einer Schutzgas-Atmosphäre über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute: 0,3 g (5% bezogen auf Mo). (**4** läßt sich wegen des Löslichkeitsunterschieds in H_2O von der grünlichen Verbindung abtrennen.)

Eingegangen am 22. Mai 1995 [Z 8017]

Stichworte: Cluster · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Molybdänverbindungen · Polyoxometallate

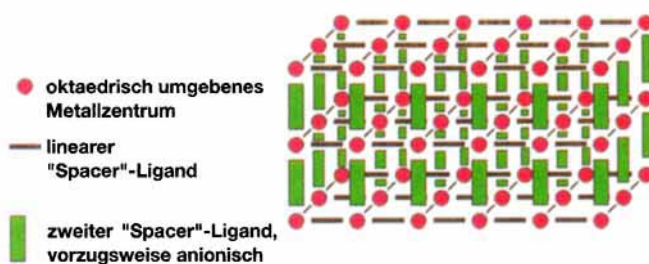
- [1] a) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 849; b) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 599. Das zugrunde liegende Prinzip besteht darin, hoch negativ geladene Fragmente in der Reaktionslösung zu generieren (z.B. durch Substitution von $\{\text{MoO}\}^{4+}$ durch $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ oder Mo^{VI} durch V^{IV} sowie durch Reduktion), die durch eine hohe Hydratationsenthalpie stabilisiert werden. Letztere bewirkt, daß die Bildung und Kristallisation von Verbindungen mit typischen Festkörperstrukturen durch weitere Kondensationen – d. h. durch die Operation der Translationssymmetrie – verhindert wird und in der Lösung molekulare Wachstumsprozesse stattfinden können.
- [2] 4: Raumgruppe $C2/m$; $a = 4790.2(8)$, $b = 4760.2(8)$, $c = 2100.2(3)$ pm, $\beta = 110.26(1)^\circ$, $V = 44926(12) \times 10^6$ pm³, ($\mu = 21.9$ cm⁻¹); $Z = 2$; Lösung mit Direkten Methoden, $R = 0.098$ für 16431 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); Siemens-R3m/V-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit wurden die blauschwarzen, rautenförmigen Kristalle aus der Mutterlauge in Siliconöl eingebettet und die Messung bei -85°C durchgeführt. Da das Kationengitter teilweise fehlgeordnet ist, ist es nicht möglich, allein aus röntgenographischen Daten zwischen H_2O - und NH_4^+ -Zentren zu unterscheiden. Die Gesamtzahl der für diese beiden Gruppen gefundenen Gitterpositionen beträgt ca. 320 pro Formeleinheit, wobei jedoch davon ausgegangen werden muß, daß einige Einheiten so fehlgeordnet sind, daß sie durch Differenz-Fourier-Synthesen nicht detektierbar sind. So konnten z.B. in der Nähe des Clusterschwerpunktes – d. h. des Hohlraums – keine Gitterpositionen lokalisiert und verfeinert werden. Modellrechnungen ergaben, daß 50–70 weitere Positionen, die von H_2O -Einheiten besetzt werden können, vorhanden sind. Elementaranalysen, Redoxitrationen sowie die Bestimmung des NH_4^+ -Gehalts nach Kjeldahl führten zu der angegebenen Formel mit 375 H_2O - bzw. NH_4^+ -Gruppen pro Formeleinheit. Aufgrund der sehr charakteristischen Bindungswinkelsummen können die Protonierungspositionen zweifelsfrei lokalisiert werden. Die errechneten Werte liegen für die 70 zweifach protonierten Sauerstoffatome zwischen 0.15 und 0.45, für die 28 einfach protonierten hingegen zwischen 1.1 und 1.3. Dies entspricht unseren Erfahrungswerten von zahlreichen anderen relevanten Clusteranionen. Weiterhin zeigen signifikant erniedrigte Bindungswinkelsummen (Mittelwert 5.66) für 70 keine H_2O -Liganden tragende Mo-Atome, die in der Äquatorebene und oberhalb und unterhalb derselben auf der Peripherie des reifenförmigen Anions liegen, daß die 4d-Elektronen („ Mo^{V} -Zentren“ ohne Berücksichtigung der $\{\text{Mo}(\text{NO})\}^{3+}$ -Einheiten) überwiegend hier lokalisiert sind. Dies korreliert mit dem aus der Formel hervorgehenden Reduktionsgrad, der auch durch manganometrische Redoxtitration ermittelt wurde (vgl. Lit. [1]). (Berechnung der Bindungswinkelsummen nach I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1). Ein Teil der $\{\text{Mo}(\text{O}_{\text{br}})_3(\text{O}_{\text{term}})_2(\text{H}_2\text{O})\}$ - und der $\{\text{Mo}(\text{O}_{\text{br}})_4(\text{O}_{\text{term}})(\text{H}_2\text{O})\}$ -Oktaeder (br = verbrückend, term = terminal) ist in der Weise fehlgeordnet, daß zueinander transständige O_{term} - bzw. H_2O -Liganden ihre Positionen tauschen (durch jeweils zwei Mo-Positionen mit scheinbaren Abständen zwischen 0.7 und 0.8 Å in den einzelnen Oktaedern eindeutig feststellbar). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59058 angefordert werden.
- [3] Charakterisierung von 4: IR (KBr, unter Argon, einige charakteristische Banden): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1610$ (m, br, $\delta_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ und $\nu(\text{NO})$), 1407 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$), 967 (m), 905 (m) ($\nu(\text{Mo}=\text{O})$), 812 (sh) 740 (s), 636 (s), 551 (s). Charakteristische Banden im Raman-Spektrum (Festkörper/ $\lambda_{\text{ex}} = 1064$ nm): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 806$ (s), 536 (s), 462 (s), 326 (s), 221 (s). Vis/NIR (in H_2O): $\lambda[\text{nm}]$ ($\epsilon_{\text{M}}[10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$) = 750 (1.7, IVCT), 1080 (1.3, IVCT).
- [4] Die für das Vorliegen einer D_{3d} -Symmetrie erforderlichen Bedingungen werden angenähert nur für die Mo-Atome erfüllt. Abweichungen beobachtet man in erster Linie für die O_{term} - und H_2O -Liganden der $\{\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-O})\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})\}$ -Einheiten, die sich durch Spiegelung an den Diederebenen nicht ineinander überführen lassen.
- [5] Über bemerkenswerte Vorgänge bei der Keimbildung im Falle von Ionenkristallen mit „Riesen-Ionen“ soll nach eingehender Untersuchung an anderer Stelle berichtet werden. Der relevante stochastische Prozeß führt im vorliegenden Fall außer zu „großen“ Kristallen auch zu nahezu nichtkristallinen Substanzanteilen oder zu solchen mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad, wobei deren Pulverdiagramm der Einhüllenden des aus Einkristalldaten berechneten entspricht. Die Raman-, IR-, UV/Vis/NIR-Spektren und die Analysen sind für alle Anteile identisch.

Poröse Festkörper nach Plan: [Zn(4,4'-bpy)₂(SiF₆)_n · x DMF, ein Koordinationspolymer mit großen quadratischen Kanälen**

S. Subramanian* und Michael J. Zaworotko*

In den letzten Jahren konnte eine Reihe von ein-, zwei- und dreidimensionalen polymeren Verbindungen durch Kristall-Engineering gezielt hergestellt werden^[1]. Von besonderem Interesse im Hinblick auf Einschlußverbindungen sind dabei zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere, deren Porengrößen und -typen prinzipiell spezifisch einstellbar sind. Es gibt bereits Verbindungen, die als Beispiele für quadratische, zweidimensionale^[2] oder hexagonale/wabenförmige Netze^[3] eingestuft werden können. Sie werden von Metall-Ionen, die bevorzugt quadratisch-planar bzw. trigonal koordiniert vorliegen, mit linearen difunktionellen Liganden wie 4,4'-Bipyridin oder Pyrazinen gebildet. Weiterhin existieren dreidimensionale, diamantartige Koordinationspolymere, die auf tetraedrischer oder S_4 -Koordination beruhen und entweder durch gerichtete kovalente Bindungen oder durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden^[4]. Dagegen sind einfache dreidimensionale Polymere mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren erstaunlich wenig erforscht^[5], obschon diese Koordinationsgeometrie allgegenwärtig ist. Tatsächlich kennt man unseres Wissens nur μ -Cyano-Polymere wie $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (Berliner Blau)^[6], das schlecht charakterisierte $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{chinoxalin})]_n$ ^[7] und das aus drei sich durchdringenden Komponenten bestehende $[\text{Cd}(\text{pyrazin})\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$ ^[8] mit einer derartigen Struktur^[9a]. Kürzlich konnte auch ein Koordinationspolymer aus Silber-Ionen und Pyrazin synthetisiert und strukturell analysiert werden^[9b]. Wir berichten hier über eine potentiell allgemein anwendbare Strategie zur Synthese solcher Polymere.

In Schema 1 ist dargestellt, wie die Verknüpfung kationischer quadratischer Netze durch passende lineare difunktionelle anionische Liganden zu neutralen porösen Polymeren mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren führen kann und wie sich dabei die Porengröße durch die Länge, das Volumen und den chemischen Typ des anionischen Liganden einstellen lassen sollte. Der



Schema 1. Aufbau eines dreidimensionalen Koordinationspolymers aus oktaedrisch koordinierenden Metallzentren und linearen Liganden.

[*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko
Department of Chemistry, Saint Mary's University
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)
Telefax: Int. + 902 420 5261
E-mail: mzaworot@science.stmarys.ca
Dr. S. Subramanian
Department of Chemistry, Sir Wilfred Grenfell College
Memorial University of Newfoundland
Corner Brook, Newfoundland, A2H 6P9 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der N. S. E. R. C. (Kanada) und von der Environmental Science and Technology Alliance Canada gefördert. – bpy = Bipyridyl, DMF = Dimethylformamid.