

# Supramolekulare Anorganische Chemie: von Gästen in kleinen und großen Wirten

Achim Müller\*, Hans Reuter\* und Stephan Dillinger

*Professor Jean-Marie Lehn gewidmet*

Eine Schlüsselreaktion der belebten und unbelebten Welt ist die gesteuerte Verknüpfung von einfachen (molekularen) Bausteinen, eine Reaktion, mit der man grundsätzlich mesoskopische Gebilde, z.B. solche mit Hohlräumen und beliebigen gewünschten Eigenschaften, erzeugen kann, aber auch Verbindungen mit typischen Festkörperstrukturen. Beispielfähig nutzt diese Reaktion die Wirt-Gast-Chemie, die den Bogen von drei- und zweidimensionalen zu ein- und null-dimensionalen diskreten Wirtstrukturen spannt. Während man zu den mehrdimensionalen Strukturen die schon seit langem bekannten Clathrate und Intercalationsverbindungen zählt, sind diskrete anorganische Wirt-Gast-Verbindungen, zu denen auch die Polyoxometallate gehören, bisher nicht klassifiziert worden. Molekulare Erkennung; molekulares „Engineering“; Steuerung der Verknüpfung von Frag-

menten, der Spinorganisation sowie der Kristallisation; Cryptanden und Coronanden als „Käfige“ für Kationen, Anionen- und sogar Anionen-Kationen-Aggregate (als Ausschnitte aus Ionengittern); Anionen in Anionen; Rezeptoren; Wirt-Gast-Wechselwirkungen, Komplementarität sowie das dialektische Begriffspaar Reduktion und Emergenz sind wichtige Begriffe der Supramolekularen Anorganischen Chemie. Von besonderer Bedeutung ist das Verständnis des mesoskopischen Bereiches – desjenigen zwischen einzelnen Molekülen einerseits sowie makroskopischen Molekülverbänden und Festkörpern („Substanzen“) andererseits –, der in der biologischen Welt als Funktions- und Informationsträger dient und für den interessante Materialeigenschaften zu erwarten sind. Dieser Bereich ist durch „gesteuerte“ Selbstorganisationsprozesse zugänglich, wie an Schulbei-

spielen aus der Polyoxometallatchemie gezeigt werden kann. Das Verständnis der Gesetzmäßigkeiten, die der Verknüpfung von einfachen Polyedereinheiten zu komplexen Systemen zugrunde liegen, ermöglicht die Beschäftigung mit zahlreichen interdisziplinären Forschungsgebieten in der Kristallphysik und -chemie, der heterogenen Katalyse, der Bioanorganischen Chemie (Biomineralisation) und den Materialwissenschaften. Konservative Selbstorganisationsprozesse, z.B. templatgesteuerte Synthesen, sind zudem für die Naturphilosophie im Zusammenhang mit der Frage nach inhärenten Eigenschaften materieller Systeme von Bedeutung.

**Stichworte:** Chlathrate · Cluster · Polyoxometallate · Schichtverbindungen · Supramolekulare Chemie

*Nur das Ganze ist das Wahre.*

G. W. F. Hegel

## 1. Einleitung und Standortbestimmung

### 1.1. Supramolekulare Chemie<sup>[1]</sup>: Definitionen

Nach der zufälligen Entdeckung der Kronenether durch Pedersen<sup>[2]</sup> vor fast 30 Jahren hat die Supramolekulare Organische Chemie, insbesondere aufgrund ihrer unmittelbaren Nähe zur Bioorganischen Chemie und deren Untersuchungsobjekten,

z.B. Rezeptoren, Enzymen und Carriern<sup>[3a]</sup>, nicht nur eine Fülle von weiteren neuen Verbindungsklassen – Cryptanden<sup>[3b, c]</sup>, Sphäranden<sup>[4]</sup>, Sideranden<sup>[5]</sup> – mit ungewöhnlichen Strukturen und Eigenschaften hervorgebracht, sondern auch eine eigenständige Terminologie zur Beschreibung der supramolekularen Phänomene entwickelt. Daher wirkt dieses Arbeitsgebiet trotz seiner weit gefächerten Aktivitäten in seinem äußeren Erscheinungsbild sehr einheitlich.

Demgegenüber vermittelt die anorganische Wirt-Gast-Chemie dem Betrachter ein eher inhomogenes Bild, zumal das Gesamtgebiet bisher nicht unter einheitlichen Gesichtspunkten gegliedert wurde und sich in bezug auf die Organische Chemie aufgrund unterschiedlicher Bindungs- und Synthesekonzepte einige deutliche Unterschiede ergeben.

Supramolekulare Verbindungen (Übermoleküle und -komplexe) sind in der Organischen Chemie Aggregate definierter Zusammensetzung und Struktur, die sich aus zwei oder mehre-

[\*] Prof. Dr. A. Müller, S. Dillinger  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Prof. Dr. H. Reuter  
Institut für Chemie der Universität  
Postfach 4469, D-49069 Osnabrück

ren verschiedenen Baueinheiten zusammensetzen (siehe Abb. 1); Wirt-Gast-Verbindungen sind eine Untergruppe, H-Brücken-Donor-Acceptor-Aggregate eine andere. Bei diesen Baueinheiten handelt es sich – wie bei den konstituierenden Bausteinen molekularer Materialien<sup>[6]</sup> – um Moleküle oder Ionen, die sowohl im reinen wie im gelösten Zustand stabil sind und definierte physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Zwischen Wirt- und Gastspezies sowie Donor- und Acceptorverbindungen sind die intermolekularen (schwachen) Wechselwirkungen – elektrostatische Anziehung, van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen – zwar schon

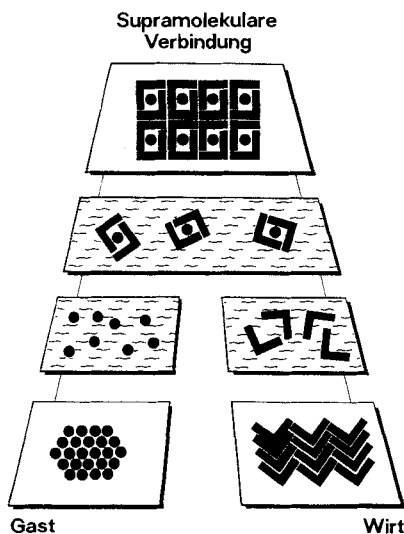


Abb. 1. Flußschema zum Aufbau von supramolekularen Verbindungen aus molekularen Wirt- und Gastspezies. Ausgehend von definierten Ausgangsverbindungen, für die hier der kristalline Zustand als Ausgangspunkt gewählt wurde, führt eine Umsetzung der Edukte in Lösung zur Bildung der supramolekularen Verbindung, wobei in der Regel deren Isolierung und Charakterisierung in kristalliner Form angestrebt wird. Je nach Art der Wirt-Gast-Verbindung werden einzelne Stufen übersprungen oder in anderer Reihenfolge durchlaufen.

stark genug, um Bildung und Zusammenhalt der supramolekularen Aggregate in Lösung zu gewährleisten, aber doch noch so schwach, daß der reversible Zerfall in die primären Bauelemente unter nur leicht veränderten Bedingungen möglich bleibt.

Da die wesentlichen Schritte beim Aufbau und bei den Reaktionen organischer Wirt-Gast-Verbindungen in der Regel in Lösung ablaufen, beschränkte sich die Supramolekulare Organische Chemie lange Zeit nur auf diesen Zustand und bezog nur in Grenzfällen, z.B. bei der Strukturbestimmung, den festen Zustand mit ein. Eine Trendwende zeichnete sich erst in den letzten Jahren im Zusammenhang mit dem „Kristall-Engineering“, d. h. den Untersuchungen zum systematischen Aufbau organischer Kristallstrukturen, ab<sup>[7]</sup>.

Anorganische Wirt-Gast-Verbindungen wurden früher hingegen fast ausschließlich im festen Zustand beobachtet<sup>[8]</sup>. Heute gibt es aber Hinweise dafür, daß zahlreiche dieser Aggregate (nulldimensionale Wirt-Gast-Systeme) auch in Lösung noch stabil sind. Für die Supramolekulare Anorganische Chemie gilt also, daß als primäre Baueinheiten nicht nur stabile, d. h. real existierende, sondern auch hypothetische Spezies und einzelne Atome in Frage kommen und starke Wechselwirkungen – kovalente und ionische Bindungen – zwischen den Bausteinen der Wirte zugelassen werden müssen. Um dennoch von supramolekularen Verbindungen sprechen zu können, sollten die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast nach wie vor schwach sein, auch wenn im Einzelfall anhand der experimentellen Daten Abweichungen hiervon zu diskutieren sind.

Mehrdimensionale anorganische Wirt-Gast-Verbindungen werden folgerichtig nach einer konzeptionell anderen Synthesestrategie aufgebaut als organische: Häufig wird zunächst der feste Wirt hergestellt, bevor der Gast mit diesem in Wechselwirkung tritt, oder es wird ein Gast als Templat für die Synthese des festen Wirtes benutzt. Bei den Wirtstrukturen in den supramolekularen anorganischen Verbindungen handelt es sich häufig um

*Achim Müller, geboren 1938 in Detmold, promovierte an der Universität Göttingen 1965 bei O. Glemser und habilitierte sich dort 1967. Seit 1977 hat er einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Bielefeld inne. Er ist Mitglied wissenschaftlicher Akademien, darunter der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina sowie der Polnischen Akademie der Wissenschaften. Seine Arbeitsgebiete umfassen unter anderem die Molekülphysik (Theorie des Masseneinflusses auf Molekülkonstanten), die Schwingungsspektroskopie (Matrixisolationsspektroskopie, Bandenkonturanalyse, Resonanz-Raman-Effekt, Metallisotopeneffekte), die Bioanorganische Chemie (Modellverbindungen und biologische Stickstoff-Fixierung von freilebenden Mikroorganismen) und die Chemie der molekularen Metallchalkogenid-Komplexe und -Cluster (Synthese, geochemische Relevanz, Molekül- und Elektronenstruktur, supramolekulare und topologische Aspekte sowie Katalyse). Zahlreiche Originalarbeiten und mehr als 30 Übersichtsartikel wurden*

*Hans Reuter wurde 1952 in NiederOberweiler in der Vulkaneifel geboren. Er studierte Chemie an der Universität Bonn, an der er 1987 bei H. Puff mit einer Arbeit über die Hydrolyse von Organozinhalogeniden promovierte. Die Habilitation für das Fach Anorganische Chemie erfolgte am gleichen Ort im Jahre 1992. Sein Interesse gilt insbesondere der präparativen Festkörperchemie unter dem Aspekt der Synthese aus molekularen Präkursoren bei niedrigen Temperaturen. Ein Forschungsschwerpunkt bildet hierbei der Solution-Sol-Gel-Prozeß. 1990 erhielt Hans Reuter den Bennisgen-Foerder-Preis des Landes Nordrhein-Westfalen für ein Forschungsprojekt zur Supramolekularen Organometallchemie. Nach einer Lehrstuhlvertretung an der Universität Münster folgte er Ende 1993 einem Ruf an das Institut für Chemie an der Universität Osnabrück.*



Hans Reuter



Achim Müller

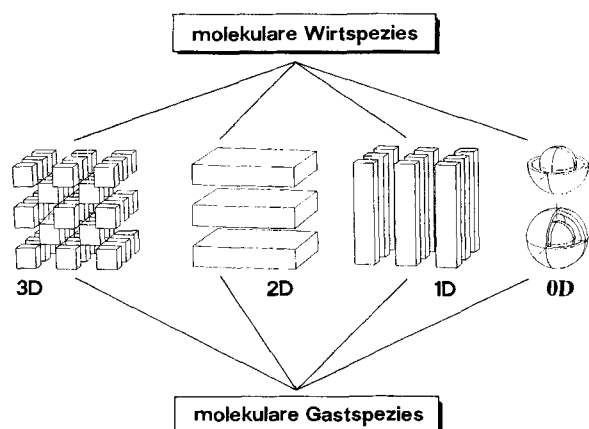


Abb. 2. Schematische Darstellung der vier Kategorien von Wirt-Gast-Verbindungen als Funktion der Dimensionalität des Wirtes. Im Falle der nulldimensionalen Wirtes muß zwischen geschlossenen (unten) und offenen (oben) Wirten unterschieden werden.

metastabile Phasen, die ohne den Gast nicht hergestellt werden können.

Das Gesamtgebiet wird am zweckmäßigsten nach topologischen/strukturellen Gesichtspunkten gegliedert<sup>[9]</sup>, unabhängig von den jeweils vorliegenden Bindungsverhältnissen und unabhängig von der wirtspezifischen Synthese. Nach dieser formalen Betrachtungsweise lassen sich vier Kategorien (Abb. 2) von Wirt-Gast-Verbindungen unterscheiden, und zwar solche mit *drei-, zwei-, ein- oder nulldimensionaler Wirtstruktur*.

Die Wirtstruktur wird dabei im wesentlichen von der Funktionalität (z.B. zwei, drei, vier oder sechs Bindungen), den geometrischen Erfordernissen (z.B. lineare, quadratisch-pyramidale, tetraedrische oder oktaedrische Anordnung der Verknüpfungspunkte) und dem Verknüpfungsmuster (Flächen-, Kanten- oder Punktverknüpfung) der molekularen Untereinheiten bestimmt.

## 1.2. Retrosynthesen und Synthesestrategien

Blickt man auf das vorliegende Datenmaterial, stellt man fest, daß sehr viele Baugruppen trotz der zum Teil qualitativ unterschiedlichen Atomgruppierungen, Bindungsverhältnisse und Atomabstände ähnliche, wenn nicht sogar gleiche Strukturen bilden, d.h. sich topologisch/strukturell äquivalent verhalten (siehe auch Abschnitt 2.1.4). Retrosynthetisch betrachtet tauchen in den Wirtstrukturen häufig molekulare Baugruppen auf, die in isolierter Form nicht bekannt sind und über komplexe Reaktionsmechanismen aus den bei der Synthese eingesetzten Verbindungen entstanden sind.

Um eine Verwirrung zu vermeiden, die dadurch entstehen kann, daß man dauernd zwischen real existierenden und hypothetischen Untereinheiten hin und her springt, und um gleichzeitig eine Brücke von den Ausgangsverbindungen zu den Strukturmerkmalen der Wirtverbindung zu schlagen, scheint es sinnvoll zu sein, einige grundlegende Bemerkungen zu Retrosynthesen und Synthesestrategien einzuflechten und in Anlehnung an das in der Organischen Chemie so erfolgreiche Konzept der Retrosynthese<sup>[10]</sup> eine dem anorganischen Wirt-Gast-Phänomen angemessene Sprachregelung zu treffen.

In der präparativen Chemie ist es ein häufig gehegter Wunsch, eine Wirtstruktur – z.B. für den Einschluß eines Gastes oder für eine spätere Umsetzung – maßzuschneidern, wobei der Chemiker als Designer auftritt. Sind Größe, Polarität, Ladung usw. des Gastes vorgegeben, so kann man den Wirt z.B. mit einer passenden Oberflächentopologie und -polarität planen. Die letztendlich verfolgte Synthesestrategie wird sich an diesem Plan und an dem Fundus der schon bekannten Reaktionen und Reagentien sowie Ausgangsverbindungen orientieren.

## 1.3. Tektone

Ausgangspunkt für eine erfolgreiche Synthese des Wirtes oder der Wirt-Gast-Verbindung ist eine Retrosynthese. Die strukturellen Baueinheiten werden im ersten Schritt auf einfache geometrische Figuren wie Quadrat, Tetraeder oder Würfel reduziert, wobei deren Ecken als Verknüpfungspunkte zu anderen Figuren fungieren. Im folgenden sollen diese Figuren – in Analogie zum Begriff des Synthons in der Organischen Chemie – als *Tektone*<sup>[11]</sup> bezeichnet werden. Ganz im Sinne von Coreys<sup>[12]</sup> ursprünglicher Synthon-Definition sollen hierunter strukturelle Einheiten des Wirtes verstanden werden, die über bekannte oder denkbare Syntheseoperationen gebildet werden können<sup>[13]</sup>.

Unter den in Abbildung 3 wiedergegebenen Tektonen bildet das  $T_1$ -Tekton eine gewisse Ausnahme, da es im chemischen Sinn für eine Endgruppe steht, die einen Verband an dieser Verknüpfungsstelle abschließt. In ähnlicher Weise wird das  $T_2$ -Tekton häufig weniger als strukturbildendes Element, sondern mehr als Abstandshalter benutzt. Es wäre damit ein Bauelement, das den Abstand zwischen zwei anderen Tektönen vergrößert und als ein in allen drei Raumrichtungen weitgehend frei drehbares „Kugelpopfelement“ ausgelegt ist.

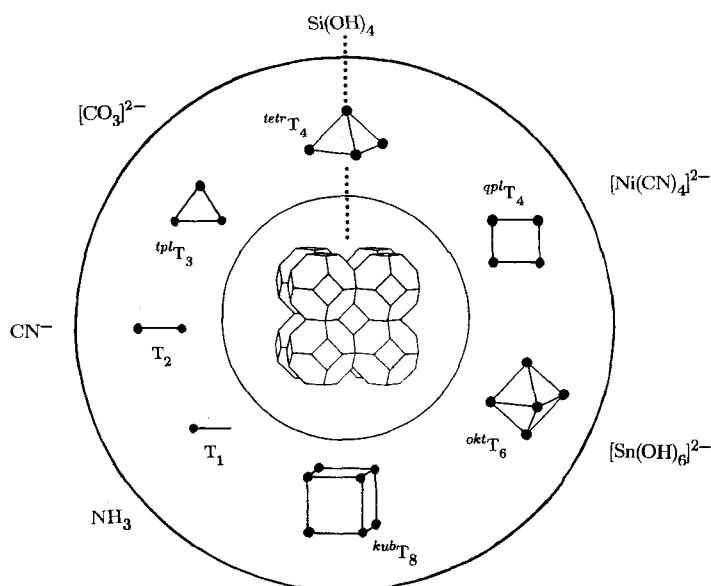


Abb. 3. Zusammenstellung einiger in der anorganischen Wirt-Gast-Chemie gebräuchlicher Tektone und Tektoneäquivalente. Die Zielverbindung (Zentrum) wird retrosynthetisch in die Tektone (mittlerer Ring) zerlegt, die ihrerseits über einfache Reaktionen aus den in der Anorganischen Chemie bekannten, stabilen oder als Intermediat vermuteten Tektoneäquivalenten (äußerer Ring) zugänglich sein sollten.



## 1.4. Tektonäquivalente

Nach diesen mehr abstrakten Überlegungen zur Konstruktion einer Wirtstruktur sollen im nächsten Schritt erste grundlegende und die weitere Planung entscheidend beeinflussende Überlegungen zur chemischen Realisierung angestellt werden. Für das oder die Tektone der Wirtstruktur werden real existierende oder hypothetische Verbindungen, die wir – in Anlehnung an den Begriff der Syntheseäquivalente bei der Retrosynthese organischer Moleküle – *Tektonäquivalente* nennen wollen, gesucht. Sie sollten bereits selbst die benötigten Tektone darstellen oder diese über einfache Reaktionen liefern können.

## 1.5. Reagentien und Reaktionsbedingungen

Sind diese Planungen abgeschlossen, müssen „nur“ noch die präparativen Rahmenbedingungen, d. h. die *Reagentien* (Edukte) und die *Reaktionsbedingungen*, ausgewählt werden, die die gewünschten Tektonäquivalente liefern.

Um die vorangegangenen Überlegungen an einem konkreten Beispiel zu verdeutlichen, soll die in Abbildung 4 dargestellte, zweidimensionale Wirtstruktur aufgebaut werden. Die Topologie der Schichten dieser Wirtstruktur kennt man beispielsweise


Tekton

Wirt

Wirttopologie	$\alpha$ -SnO-Schichten		
Schichtformel	$\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}$	$[\text{RSn}^{\text{II}}\text{O}]^-$	$[\text{RSn}^{\text{IV}}\text{O}]^+$
$^{\text{qkon}}\text{T}_4\text{-4K-Tekton}$	$\text{qpy}-(\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}_4)$	$\text{qpy}-(\text{RSn}^{\text{II}}\text{O}_4)$	$\text{qpy}-(\text{RSn}^{\text{IV}}\text{O}_4)$
	↑ Kondensation		
Tektonäquivalent	$\text{H}_2[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{OH})_4]$	$\text{H}_3[\text{RSn}^{\text{II}}(\text{OH})_4]$	$\text{H}[\text{RSn}^{\text{IV}}(\text{OH})_4]$
	↑ Hydrolyse		
Reaktionsbedingungen	$\text{SnCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{SnO}(\text{s}) + 2 \text{NaCl}(\text{aq})$	?	?
Reagentien	$\text{SnCl}_2$	?	$\text{RSnCl}_3$

Abb. 4. Schema der Retrosynthese planarer, zweidimensionaler Wirtstrukturen mit der Topologie einer  $\alpha$ -SnO-Schicht, der ein quadratisch-konkaves (qkon), vierfach kantenverknüpftes Tekton zugrunde liegt, wobei die Position der Pyramiden spitze (schattierte Kugel) jeweils durch ein freies Elektronenpaar oder einen organischen Rest eingenommen werden soll.

vom  $\alpha$ -Zinn(II)-oxid. Die Verbindung hat die gleiche Schichtstruktur wie rotes PbO und besteht aus kantenverknüpften, quadratisch-pyramidalen (qpy)  $\{\text{SnO}_4\}$ -Baueinheiten, wobei die Zinnatome an der Spitze der Pyramiden nach Art eines Schachbrettmusters einmal oberhalb und einmal unterhalb der zentralen Sauerstoffebene liegen. Das entsprechende Tekton für diese Struktureinheit ist demnach ein quadratisch-konkaves (qkon) Vierer-Tekton, das aufgrund des Verknüpfungsmusters (Anzahl der Verknüpfungen/Verknüpfungsart: Fläche = F, Kante = K, Punkt = P) als  $^{\text{qkon}}\text{T}_4\text{-4K-Tekton}$  bezeichnet werden soll.

Bei der Suche nach einem geeigneten Tektonäquivalent wird man sich zuerst Klarheit darüber verschaffen müssen, welche chemischen Elemente am Aufbau des Wirtes beteiligt sein sollen und zunächst solche Elementkombinationen ins Auge fassen, von denen man weiß oder vermutet, daß bei ihnen unter bestimmten Bedingungen die dem gewünschten Tekton entsprechenden Baueinheiten auftreten können. Entscheiden wir uns in dem gewählten Beispiel für Zinn und Sauerstoff, so wäre ein mögliches Tektonäquivalent im Falle der rein anorganischen SnO-Schicht die hypothetische Zinn(II)-säure  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ , die über eine Kondensationsreaktion, d. h. unter Abspaltung von  $3 \text{H}_2\text{O}$ , das gewünschte Produkt liefern könnte. Als mögliches Edukt und sinnvoller Reaktionsweg sind Zinn(II)-chlorid als billigstes Zinn(II)-halogenid bzw. die Umsetzung mit Natronlauge denkbar. Wie man weiß, führt dieser Weg zum Ziel.

Die Schichten unseres Wirtes lassen sich – zumindest auf dem Papier – dadurch modifizieren, daß man das freie Elektronenpaar am Zinn formal durch einen organischen Rest R ersetzt und zusätzlich noch die Oxidationsstufe des Zinns variiert. In beiden Fällen werden Polarität und Ladung unseres geplanten Wirtes stark beeinflusst, da negativ  $[\text{RSn}^{\text{II}}\text{O}]^-$  oder positiv  $[\text{RSn}^{\text{IV}}\text{O}]^+$  geladene Schichten formuliert werden müssen. Diese Wirtschichten sollten infolgedessen ganz andere Eigenschaften zeigen als neutrale Schichten. Mögliche Tektonäquivalente für die angesprochenen Probleme sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Während für den ersten Fall ein sinnvolles Edukt (Reagens) noch gefunden werden muß, steht ein solches für vierwertiges Zinn in Form der Alkyl- oder Arylzinntrichloride und verwandter Verbindungen bereits zur Verfügung<sup>[14]</sup>.

In den folgenden Ausführungen werden einige der bisher meist zufällig gefundenen, manchmal aber auch gezielt hergestellten Wirt-Gast-Verbindungen vorgestellt. Die Anorganische Chemie hat ein schier unerschöpfliches „Baustofflager“ zur Verfügung, das schon in der Vergangenheit die Phantasie der Chemiker beflügelt hat und auch kommenden Generationen noch viele Entfaltungsmöglichkeiten bieten wird.

Dabei bleibt es der Natur – aufgrund ihrer vielfältigen Möglichkeiten zur Selbstorganisation<sup>[1, 15]</sup> – vorbehalten, ob die geplante Struktur realisiert oder vielleicht ein anderer Reaktionsablauf bevorzugt wird, der aufgrund kinetischer Hemmungen zu einem anderen Energieminimum auf der Energiehyperfläche führt.

## 2. Mehrdimensionale Wirtstrukturen

### 2.1. Dreidimensionale Wirtstrukturen

Die in bezug auf die primären Baueinheiten und deren Verknüpfung am einfachsten zu überschauenden Wirt-Gast-Verbindungen sind die *Clathrate*. Man faßt hierunter kristalline Gerüsteinschlußverbindungen zusammen, deren Wirtstrukturen aus einzelnen Molekülen bestehen, die über Wasserstoffbrücken so miteinander verbunden sind, daß isolierte oder durch Poren und Kanäle verbundene Hohlräume gebildet werden, von denen manche oder alle kleine Gastspesies enthalten. Zwischen der Wirtmatrix und den Gästen bestehen nur schwache

che van-der-Waals-Wechselwirkungen. Deshalb sind die Gastspezies häufig sehr mobil und fehlgeordnet; bezüglich der Zusammensetzung zeigen Clathrate eine gewisse Phasenbreite, und verschiedene Gastspezies können sich gegenseitig ersetzen. Im Prinzip ist die Bildung clathratartiger Wirt-Gast-Verbindungen nicht auf das Vorhandensein einer dreidimensionalen Wirtstruktur beschränkt.

### 2.1.1. Hydrat-Clathrate<sup>[16]</sup>

Zu den in der Anorganischen Chemie am längsten bekannten Wirt-Gast-Verbindungen vom Clathrattyp zählen die *Gas*- und *Flüssigkeitshydrate*, denen in der Schreibweise „Wirt · Gast“ die Grenzzusammensetzungen **1** bzw. **2** zukommen. Die Bildung



eines Chlorhydrates wurde erstmals 1811 von Davy<sup>[17]</sup> beobachtet, wobei die ungefähre Zusammensetzung bereits 1823 von Faraday<sup>[18]</sup> bestimmt wurde. Die strukturellen Zusammenhänge konnten dagegen erst Mitte dieses Jahrhunderts durch von Stackelberg und Müller<sup>[19]</sup> aufgeklärt werden. Danach bilden die Wassermoleküle in diesen klassischen Verbindungen der anorganischen Wirt-Gast-Chemie die primären Baueinheiten. Jedes Wassermolekül fungiert, wie in Abbildung 5 gezeigt und ähnlich wie in den Eismodifikationen<sup>[20]</sup>, als Donor und Acceptor für je zwei Wasserstoffbrücken und ist damit nahezu regulär tetraedrisch von vier anderen Wassermolekülen umgeben.

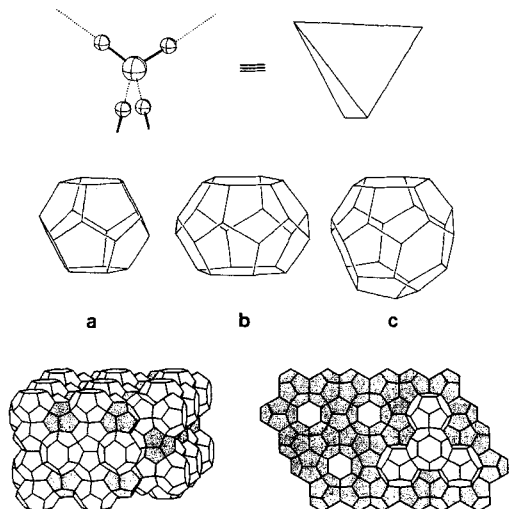


Abb. 5. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Gas- und Flüssigkeitshydrate. Die Wassermoleküle (oben) wirken als Donor und Acceptor für jeweils zwei Wasserstoffbrücken und sind dadurch tetraedrisch mit vier anderen Molekülen verbunden. Die entstehenden Polyeder (Mitte) sind das Pentagondodekaeder (a) sowie das Tetrakis- und Hexakisdekaeder (b) bzw. (c). In den Kristallstrukturen (unten) der Gashydrate (links) und Flüssigkeitshydrate (rechts) liegen isolierte bzw. schichtförmig verbundene Pentagondodekaeder vor.

#### Gashydrate

In den kubisch kristallisierenden *Gashydraten* **1** bilden die Wassermoleküle zwei unterschiedlich große Hohlräume aus. Die 46 Clathrand-Moleküle bilden zwei kleinere Pentagondodekaeder [5<sup>12</sup>] und sechs etwas größere Vierzehnflächner, die von

zwölf Fünf- und zwei Sechsecken [5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>] begrenzt sind. Dabei besetzen die Sauerstoffatome die 20 bzw. 24 Ecken dieser Polyeder, während die Wasserstoffatome entlang der Polyederkanten fehlgeordnet sind. Die Tetrakisdekaeder bilden über gemeinsame Sechseckflächen ein System von drei aufeinander senkrecht stehenden Röhren, die ihrerseits über gemeinsame Fünfeckflächen miteinander verbunden sind. Zusätzlich umschließen je drei Paare von diesen Röhren in ihrer Mitte die kleineren Pentagondodekaeder, die somit untereinander nicht verbunden sind.

In den Strukturen der Gashydrate stehen für die Gastspezies somit Hohlräume in unterschiedlicher Anzahl (2/6 pro Formeleinheit) und Größe (Pentagondodekaeder/Tetrakisdekaeder) zur Verfügung, was sich formal durch die Schreibweise  $46\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{G}^{12} \cdot 6\text{G}^{14}$  erfassen läßt. Der limitierende Faktor für die Besetzung dieser Hohlräume durch Gastspezies ist das Verhältnis von Platzbedarf des Gastes zu Raumangebot des Wirtes, wobei letzteres bei einer konstanten Länge der Wasserstoffbrücken von 280 pm nur eine geringe Anpassungsfähigkeit zeigt. Der van-der-Waals-Radius des Gastes muß also kleiner sein als der van-der-Waals-Radius der Hohlräume. Diese Bedingung erfüllen neben den Edelgasen ( $\text{G} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) und den normalerweise gasförmigen Elementen der Nichtmetalle ( $\text{G} = \text{Cl}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$ ) eine ganze Reihe anorganischer ( $\text{G} = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{PH}_3, \text{SO}_2$ ), aber auch organischer Moleküle ( $\text{G} = \text{CH}_4, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), unter denen das Ethylenoxid<sup>[21]</sup> aufgrund seiner Dreiringstruktur eine Sonderstellung einnimmt. Daß sich Wasserstoff, Helium und Neon nicht einschließen lassen, liegt sehr wahrscheinlich daran, daß sie nur schwach mit dem Wirt wechselwirken und aufgrund ihrer geringen Größe sehr leicht über die kleinen fünf- und sechseckigen Polyederfenster aus den Hohlräumen herausdiffundieren können.

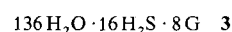
#### Flüssigkeitshydrate

In den ebenfalls kubisch kristallisierenden *Flüssigkeitshydraten* **2** finden sich neben Pentagondodekaedern als weitere Polyederbausteine Sechzehnflächner mit 28 Ecken, die zwölf Fünf- und vier Sechsecke aufspannen [5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>]. Diese Baueinheiten sind – im Gegensatz zu den isolierten Zwölfflächnern in den Gashydraten – über gemeinsame Flächen zu Schichten verknüpft, die im Sinne einer kubisch dichten Kugelpackung die Abfolge [ABC] aufweisen. Die Hexakisdekaeder füllen die Lücken zwischen den Schichten aus und sind untereinander über ihre Sechseckflächen in Form eines Diamantgitters verknüpft.

Anzahl und Größe der Hohlräume führt zu der Summenformel  $136\text{H}_2\text{O} \cdot 16\text{G}^{12} \cdot 8\text{G}^{16}$ . Von diesen werden nur die größeren besetzt. Die bevorzugten Gäste sind mit einer Ausnahme ( $\text{G} = \text{SF}_6$ ) organische Moleküle ( $\text{G} = n$ -Propan, Nitromethan, Cyclopentan, Cyclobutanon).

#### Doppelhydrate

Sind in den Flüssigkeitshydraten nur die acht größeren Hohlräume mit Gastspezies besetzt, so findet man in den *Doppelhydraten*, für die die  $\text{H}_2\text{S}$ -Doppelhydrate als Beispiel dienen mögen, daß die Schwefelwasserstoffmoleküle – als Wirthelfer – zusätzlich noch die 16 kleineren Hohlräume besetzen. Hierdurch erreicht man folgende Grenzzusammensetzung:



Als Gäste wurden in diesen Verbindungen neben Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Iod und Kohlenstoffdisulfid auch größere organische Moleküle wie Tetrahydrofuran<sup>[22]</sup> und Benzol beobachtet.

Die Hydrat-Clathrate bilden sich beim Ausfrieren von Wasser in Gegenwart der betreffenden Gastspezies. Dabei spielen neben sterischen (Größenverhältnis) natürlich auch elektronische Effekte eine maßgebliche Rolle, da nur solche Gastspezies zu echten Clathraten führen, die – wenn überhaupt – nur vergleichsweise schwache Wasserstoffbrückenbindungen bilden<sup>[23]</sup>.

Von ihrem Aufbau her ähneln die Clathrate sehr stark den bisher bekannten Eismodifikationen. Die gastfreien Wirte sind jedoch nicht bekannt, was darauf hindeutet, daß die Gäste als Template notwendig sind. In den Normaldruckmodifikationen von Eis sind die Hohlräume sehr viel kleiner. Demgegenüber weisen die Hochdruckmodifikationen deutlich größere Hohlräume auf, was dazu führt, daß sich die Wirte – bei formaler Betrachtungsweise – aufgrund ihrer „Offenheit“ gegenseitig durchdringen.

### 2.1.2. Clathrasile, Zintl-Phasen und Polykationen

Obwohl Gas- und Flüssigkeitshydrate vom chemischen Standpunkt aus betrachtet eine eher untergeordnete Rolle spielen, haben sie als Prototyp für die Strukturen einer ganzen Reihe anderer Verbindungen große Bedeutung erlangt. Dies ist insofern überraschend, als diese Verbindungen als Minerale oder metallisch leitende und ausgesprochen stabile Verbindungen chemisch den labilen Hydraten nur wenig ähneln.

Im Falle des Minerals Melanophlogit (MEP) **4**<sup>[25]</sup> und des synthetischen Zeoliths ZSM-39 (MTN) **5**<sup>[24]</sup>, die beide zu den Clathrasilen zählen, ist die strukturelle Verwandtschaft zu den Flüssigkeits- und Gashydraten allerdings nicht ganz so überraschend, sind doch die beiden Eismodifikationen gewöhnliches hexagonales Eis (I<sub>h</sub>) und kubisches Eis (I<sub>c</sub>) isostrukturell mit den SiO<sub>2</sub>-Modifikationen  $\beta$ -Tridymit und  $\beta$ -Cristobalit.



Bereits seit längerem ist bekannt, daß einige Alkalimetallstanide, -germide<sup>[26]</sup> und -silicide wie Na<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> **6** oder Na<sub>11</sub>Si<sub>136</sub> **7**<sup>[27]</sup>, die zu den Zintl-Phasen gerechnet werden, topologisch/strukturell äquivalent zu den Gas- und Flüssigkeitshydraten sind. In diesen Verbindungen findet man praktisch die gleichen Si-Si-Abstände (237 pm) wie in elementarem Silicium (235 pm). Die als Gastspezies fungierenden, entgegen früheren Annahmen sehr wahrscheinlich als Kationen vorliegenden Alkalimetalle sind über beide Polyederlücken fehlgeordnet.

Daß der Einschluß von Anionen geeigneter Größe und Ladung in Polykationen ebenfalls möglich ist, zeigt das Beispiel der Verbindung Ge<sub>38</sub>P<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> **8**<sup>[28]</sup>. Hier sind acht vierwertige Germaniumatome eines Ge<sub>46</sub>-Gerüsts durch fünfwertige Phosphoratome ersetzt, so daß es sich bei diesem Wirt um ein Polykation handelt. Als Gastspezies ist eine zur Elektroneutralität der Verbindung erforderliche Anzahl Chlorid-Ionen in den Hohlräumen eingelagert.

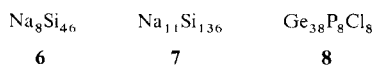


Tabelle 1. Zusammenstellung der zur Strukturfamilie der Gas- und Flüssigkeitshydrate zählenden Verbindungsklassen und der in ihnen beobachteten, mittleren Atomabstände  $d$  zwischen den Tetraederzentren.

Strukturtyp	Gashydrate	Flüssigkeitshydrate	$d(\text{X-X})$ [pm]
Clathrate	46 H <sub>2</sub> O · 8 Cl <sub>2</sub>	136 H <sub>2</sub> O · 8 CHCl <sub>3</sub>	280
Gerüstsilicate	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>46</sub> · n G	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>136</sub> · n G	306
Zintl-Phasen	Si <sub>46</sub> · 8 Na	Si <sub>136</sub> · 11 Na	237
Polykationen	[Ge <sub>38</sub> P <sub>8</sub> ] <sup>8+</sup> · 8 Cl <sup>−</sup>	...	...

Die Ausbildung gleicher Strukturmerkmale bei den vier in Tabelle 1 aufgelisteten Verbindungsklassen läßt sich wie folgt verstehen: Die zu formulierenden primären Baueinheiten (H<sub>2</sub>O, SiO<sub>4</sub>, Ge) sind tetrafunktional, d.h. gehen jeweils vier „Bindungen“ zu benachbarten Baueinheiten ein und sind bezüglich ihrer stereochemischen Ausrichtung tetraedrisch orientiert. Diese geometrischen Faktoren sind damit in erster Linie für die Ausbildung der Struktur verantwortlich; alle anderen Effekte wie die Abstände zwischen den Baueinheiten und die Art und Weise ihres Zusammenhaltes sind von zweitrangiger Bedeutung.

Für die Existenz dieser Verbindungen ist natürlich wieder das Verhältnis Hohlraum zu Gastgröße sowie die Art der Wechselwirkung zwischen Wirtmatrix und Gästen maßgebend. Einen plastischen Eindruck von den Größenverhältnissen vermitteln die in Abbildung 6 wiedergegebenen Darstellungen, die die Lagen einzelner Gastspezies in den verschiedenen Hohlräumen des

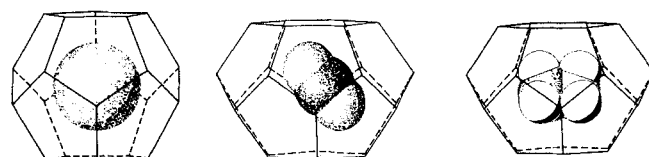


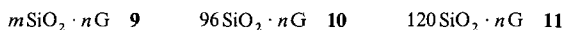
Abb. 6. Lage einiger Gastspezies in den Hohlräumen von synthetischem Melanophlogit **4**. Links: Xenon in einem [5<sup>12</sup>]-Polyeder; Mitte: Kohlendioxid in einem [5<sup>126^2</sup>]-Polyeder; rechts: Methylamin, ebenfalls in einem [5<sup>126^2</sup>]-Polyeder. Die Gastspezies wurden als Kalottenmodelle dargestellt, um einen ungefähren Eindruck von den van-der-Waals-Volumina der Atome und Moleküle zu erhalten (nach [29]).

Melanophlogits **4** zeigen. Vorstellungen über die Art und Orientierung der Gastmoleküle, die häufig statistisch/dynamisch fehlgeordnet sind, lassen sich meist nur mittels präziser Einkristall-röntgenstrukturanalysen gewinnen, die eine entsprechend interpretierbare Verteilung der Elektronendichte in den verschiedenen Hohlräumen des Wirtes liefern<sup>[30]</sup>.

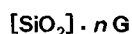
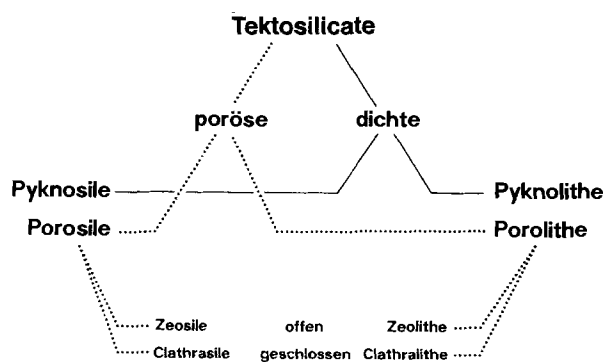
### 2.1.3. Gerüstsilicate

Wie bereits erwähnt, zählen die beiden Verbindungen **4** und **5** zu den Clathrasilen. Aufgrund ihrer Zusammensetzung und Strukturmerkmale wird diese Verbindungsklasse – entsprechend dem in Schema 1 gezeigten Stammbaum der Gerüstsilicate – zu den porösen Tektosilicaten gezählt<sup>[31]</sup>, von denen die Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{G}$  **9** als Porosile bezeichnet werden. Während man unter Clathrasilen<sup>[32a]</sup> alle Wirtstrukturen zusammenfaßt, deren Poren und Hohlräume so dimensioniert sind, daß die Gäste nicht ausgetauscht werden können, haben Zeosile wie Silica-ZSM-11

(MEL) **10**<sup>[33]</sup> oder Decadodecasil 3R (DDR) **11**<sup>[34]</sup> kanalartige Poren, deren Öffnungen so weit sind, daß ein Austausch von Gästen möglich ist.

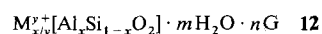


Das Gerüst des Wirtes ist in den Clathrasilen neutral, so daß als Gäste nur neutrale Spezies – in der Regel Lösungsmittelmoleküle oder mehr oder weniger solvatisierte Ionenpaare – in Frage kommen. Da die Gäste in den Clathrasilen den Wirt nicht verlassen können, ohne diesen zu zerstören, die Gäste aber auch nicht nachträglich in den Wirt eindringen können, muß sich die Wirtstruktur durch eine Templatsteuerung um den Gast aufbauen.



Schema 1. Stammbaum der zu den Tektosilicaten gehörenden Verbindungsklassen mit der Einordnung von Clathrasilen und Zeolithen. In der Supramolekularen Anorganischen Chemie spielen naturgemäß nur die porösen Tektosilicate eine Rolle.

Mit den Porosilen aufs engste verwandt sind die Porolithe, in denen ein Teil der Silicium- gegen Aluminiumatome ausgetauscht ist. Der Elektroneutralität entspricht die allgemeine Summenformel



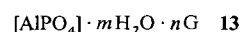
Auch hier kann man wieder zwischen geschlossenen und offenen Wirten unterscheiden. Diese als *Clathralithe* bzw. *Zeolithe*<sup>[35]</sup> bezeichneten Verbindungsklassen weisen ähnliche Merkmale auf wie die entsprechenden Verbindungsklassen bei den Porosilen. Jedoch ist bei ihnen das Gerüst negativ geladen. Die dadurch bedingte Einlagerung von Kationen in die Hohlräume führt dazu, daß zwischen Gast und Wirt auch elektrostatische Wechselwirkungen bestehen. Diese sind allerdings in der Regel – da die negativen Ladungen auf der inneren Oberfläche des Wirtes „verschmiert“ und die Kationen solvatisiert sind – so schwach, daß diese Verbindungen trotzdem die Kationen noch austauschen können.

Den porösen Tektosilicaten müssen die dichten gegenübergestellt werden, wofür auf der Seite der Pyknosile die verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen, wie Quarz, Coesit oder Cristobalit, und auf der Seite der Pyknolithe die Feldspäte als Beispiele stehen. Alle diese Verbindungen sind primär aus {SiO<sub>4</sub>}- bzw. {AlO<sub>4</sub>}-Einheiten aufgebaut, die über gemeinsame Ecken ver-

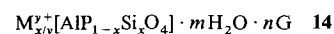
knüpft sind. Die Strukturvielfalt ergibt sich aus der unterschiedlichen dreidimensionalen Verknüpfung dieser Baueinheiten. Eine gewisse Ordnung erfährt diese Vielfalt dadurch, daß die Verknüpfungen strengen Gesetzmäßigkeiten unterliegen, so daß man einige wenige kleine, sogenannte sekundäre Baueinheiten (SBUs) und größere Polyedereinheiten unterscheiden kann, die nach bestimmten Mustern miteinander verknüpft sind.

Da Synthesen<sup>[36]</sup>, Strukturen<sup>[37]</sup>, Eigenschaften (Katalyse, Ionenaustausch, Wirt-Gast-Chemie usw.) und technische Anwendungen<sup>[38]</sup> dieser Verbindungsklassen bereits ausführlich beschrieben sind, soll an dieser Stelle – neben der systematischen Erfassung – nur noch auf einige besondere Details, die die Strukturvielfalt und das Wirt-Gast-Phänomen etwas näher beleuchten, eingegangen werden. So beschäftigt sich z.B. ein relativ neuer Zweig der Wirt-Gast-Chemie nanoporöser Tektosilicate und verwandter Verbindungen mit dem Einbau von Farbstoffmolekülen und Molekülen mit hoher molekularer Hyperpolarisierbarkeit<sup>[39]</sup>. In letzterem Fall entstehen supramolekulare Verbindungen, die die Frequenz von eingestrahltm Laserlicht verdoppeln können, was sie als Materialien für die nichtlineare Optik attraktiv macht.

Der Bestand an dreidimensionalen Wirtstrukturen ist in den letzten Jahren durch die Entdeckung neuer, zeolithähnlicher Verbindungsklassen sehr stark bereichert worden. Letztere gehören zwar definitionsgemäß nicht zu den Tektosilicaten, weisen aber ähnliche oder neue Strukturen mit vergleichbaren Eigenschaften auf. Hierzu zählen unter anderem die *Aluminophosphate*<sup>[40]</sup>, in denen alternierend Phosphor- und Aluminiumatome die Positionen in den Tetraedermitten der „primären Baueinheiten“ besetzen. Für diese Verbindungsklasse ergibt sich demnach die allgemeine Formel



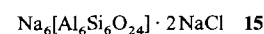
Die Wirtstrukturen dieser mikroporösen, als Molekularsiebe eingesetzten Materialien sind neutral, also organophil. Demgegenüber sind die Wirtstrukturen in den *Silicoaluminophosphaten*<sup>[41]</sup> negativ geladen, da in ihnen entsprechend der Formel



ein Teil der Phosphoratome gegen Siliciumatome ausgetauscht ist. Die Verbindungen zeigen daher wieder eine gewisse Kationenaustauschfähigkeit.

#### 2.1.4. Sodalithe, Phosphornitride, geladene Hydrat-Clathrate

In der Strukturvielfalt der Zeolithe nimmt die Struktur des Sodaliths (SOD) eine Sonderstellung ein, da sie der Natur – bei formaler Betrachtungsweise – als Prototyp für eine Reihe anderer Verbindungsklassen dient (vgl. Abb. 7). Das Mineral Sodalith selbst hat die Zusammensetzung Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>, wobei durch die Schreibweise



angezeigt wird, daß er zur Klasse der Zeolithe gezählt werden muß. Der Sodalith ist das einzige Tektosilicat, das nur aus einer Polyederbaueinheit aufgebaut ist; alle anderen Tektosilicate

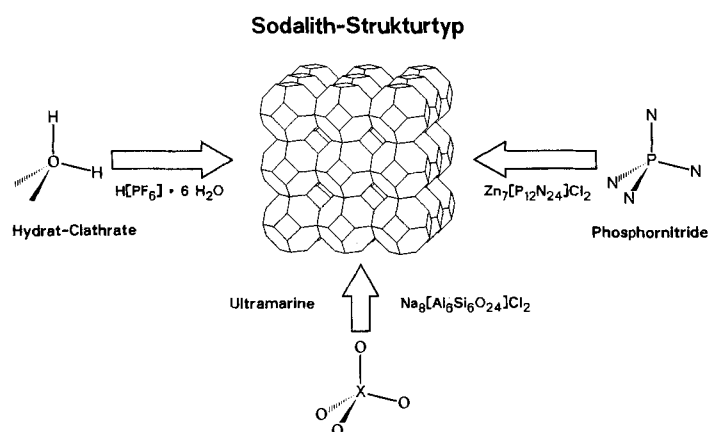
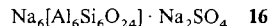


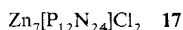
Abb. 7. Zusammenstellung der Verbindungsklassen, deren Strukturen mit dem Sodalith-Strukturtyp verwandt sind.

weisen zumindest noch eine zusätzliche zweite, häufig auch dritte Polyederbaueinheit auf. Das charakteristische Bauelement ist dabei ein sechsfach eckengekapptes Oktaeder [4<sup>6</sup>8], das über die quadratischen Flächen dreidimensional und raumerfüllend verknüpft ist. Die für den Ausgleich der Ladungen des Wirtes erforderlichen Kationen sowie die zusätzlichen Kationen und Anionen sind in den Hohlräumen statistisch verteilt. Dabei stehen nicht nur die Kationen, sondern auch die Anionen für Ionenaustauschreaktionen zur Verfügung. Der Sodalith kann in geschmolzenem Natriumsulfat in das Mineral Noselith **16** überführt werden.



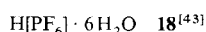
Den gleichen Strukturtyp weist das Mineral Lapis Lazuli und sein künstlich hergestelltes Pendant, der Ultramarin, auf. Beide enthalten in ihren Sodalith-Käfigen ein  $\text{S}_3^{2-}$ -Ion, das die blaue Farbe dieser als Pigment hochgeschätzten Verbindungen verursacht.

Überraschenderweise finden sich die Strukturmerkmale des Sodaliths auch in der Verbindungsklasse der *Phosphornitride*, wie das Beispiel der erst in neuerer Zeit bekannt gewordenen Verbindung



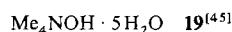
zeigt<sup>[42]</sup>. Primäre Baueinheiten sind hier  $\{\text{PN}_4\}$ -Tetraeder. Die fünfwertigen Phosphoratome nehmen dabei die Positionen der Silicium- und Aluminiumatome ein, während die Stickstoffatome die Funktionen der entsprechenden Sauerstoffatome übernehmen. In der Mitte jedes Sodalith-Käfigs befindet sich ein Chlorid-Ion, das von vier Zink-Ionen, deren Positionen mit einem Besetzungsgrad von 7/8 statistisch fehlgeordnet sind, tetraedisch umgeben ist.

Neben den oben beschriebenen *neutralen Wasser-Clathraten* kennt man auch *kationische Wasser-Clathrate*. Hierzu zählt das Hexahydrat der Hexafluorophosphorsäure



dessen Kristallstruktur ebenfalls Sodalith-ähnliche Bauelemente aufweist. Nach allen bisher vorliegenden Untersuchungser-

gebnissen muß man annehmen, daß ein  $\text{PF}_6^-$ -Ion in einem Käfig eingelagert und ein Proton in dem Gerüst aus Wassermolekülen integriert ist, so daß die Wirt-Gast-Schreibweise  $[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{O})]^+ \cdot [\text{PF}_6]^-$  die Strukturverhältnisse wesentlich besser wiedergibt als die oben erwähnte einfache Summenformel<sup>[44]</sup>. Demgegenüber muß das Pentahydrat des Tetramethylammoniumhydroxids



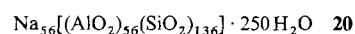
zu den *anionischen Wasser-Clathraten* gezählt werden, da das Hydroxid-Ion Teil der Sodalith-ähnlichen Wirtstruktur ist, in dem die Tetramethylammonium-Ionen, entsprechend der Formulierung  $[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^- \cdot [\text{Me}_4\text{N}]^+$ , eingelagert sind. Da das Kation etwas zu groß für den Sodalith-Käfig ist, wird dieser an einer Stelle ein wenig aufgeweitet.

### 2.1.5. Reaktionsräume

Eine der größten Herausforderungen an die moderne Chemie ist es, ihre Umsetzungen aus Umwelt- und Kostengründen möglichst effizient und selektiv ablaufen zu lassen. In der Praxis wird häufig die Natur selbst zum Vorbild genommen, da sich Umsetzungen in biologischen Systemen insbesondere dadurch auszeichnen, daß das Reaktionsmedium strukturell organisiert ist und bei Reaktionen meist *nur* ein, nämlich das benötigte Produkt entsteht<sup>[46]</sup>. Es ist daher auch ein Ziel der Supramolekularen Chemie, organisierte Reaktionsräume bereitzustellen und zu nutzen<sup>[47]</sup>.

In der Anorganischen Chemie liegen mit den Zeolithen Verbindungen vor, die den Vorstellungen von strukturell organisierten Reaktionsräumen weitgehend entsprechen: Die Hohlräume liegen einigermaßen isoliert nebeneinander vor, haben eine bestimmte Form, eine definierte Größe und ihre inneren Oberflächen weisen eine bestimmte Polarität auf. Diese Hohlräume bilden daher ideale Reaktionsräume, um z.B. ungewöhnliche Teilchen wie bestimmte Radikale (vgl. Ultramarin) oder Metallcluster zu stabilisieren. Dies setzt voraus, daß man diese mit konventionellen Mitteln nicht oder nur schwer zugänglichen Spezies in das Gerüst der Zeolithe einlagern oder sie darin entstehen lassen kann. Ist diese Schwierigkeit einmal überwunden, verhält sich der Zeolith wie ein Kühlschrank, der seinen leicht verderblichen Inhalt über längere Zeit vor dem Verfall bewahrt.

Tatsächlich gibt es Ansätze, dieses grundsätzliche Problem zu lösen. Es konnten bereits Silbercluster in Zeolithen erzeugt werden<sup>[48]</sup>. Ein anderes Beispiel betrifft die Einlagerung von CdS-Clustern in Zeolithen<sup>[49]</sup>: Ausgangspunkt für die Synthese dieser Wirt-Gast-Verbindungen ist dabei unter anderem der kommerziell erhältliche Zeolith Y (FAU) **20**, der aus Sodalith-Käfigen mit einer Porengröße von 500 pm aufgebaut ist, die über hexagonale Prismen als zweite Polyederbaueinheit derart miteinander verknüpft sind, daß in ihrer Mitte ein sogenannter Superkäfig mit einer Porengröße von 1.3 nm Durchmesser entsteht (Abb. 8 links). Nach Ionenaustausch und Beladung mit  $\text{Cd}^{2+}$  wurde der Zeolith zunächst bei hohen Temperaturen getrocknet und anschließend bei 100 °C mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.



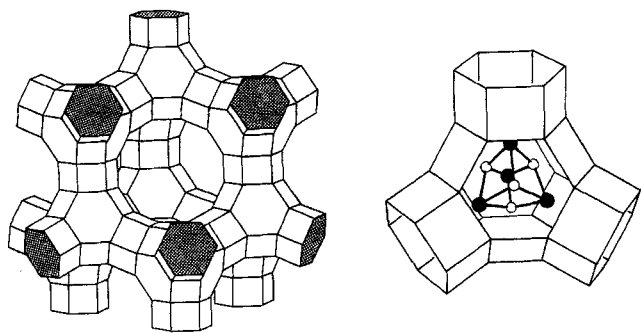


Abb. 8. Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Zeolith Y (FAU) **20** mit Blick in einen Superkäfig, der sich aus acht Sodalith-Käfigen zusammensetzt, die über zwölf hexagonale Prismen verbunden sind. Rechts: Orientierung der in den Sodalith-Käfigen der Wirt-Gast-Verbindung FAU · CdS eingeschlossen, cubanartigen (CdS)<sub>4</sub>-Cluster.

Die röntgenographischen und optischen Daten werden dahingehend gedeutet, daß bei dem beschriebenen Prozeß bei niedriger Beladung in den Sodalith-Käfigen cubanartige (CdS)<sub>4</sub>-Cluster mit einer Cd-S-Bindungslänge von 247 pm gebildet werden (Abb. 8 rechts). In den einzelnen Sodalith-Käfigen der Wirtstruktur sind diese Würfel dabei so angeordnet, daß die Cadmiumatome benachbarter Cluster durch das hexagonale Prisma aufeinander zeigen. Der Cd-Cd-Abstand beträgt hierbei etwa 600 pm.

Der Einsatz von Zeolithen als Katalysatoren, z.B. beim katalytischen Cracken, läßt ein tieferes Verständnis derjenigen chemischen Prozesse für unerläßlich erscheinen, die während der Katalyse in den anorganischen Reaktionsräumen der Zeolithwirte ablaufen. Dabei sind Struktur und Eigenschaften des katalytisch hergestellten Produkts von der Zeolitharchitektur abhängig, die sich nicht nur hinsichtlich der Anordnung und Ausdehnung der Reaktionsräume (Beschränkung auf nanodimensionierten Bereich), sondern auch in bezug auf mögliche Wirt-Gast- bzw. Gast-Gast-Wechselwirkungen bemerkbar macht. In diesem Fall kreiert oder beeinflusst daher der Wirt die Gaststruktur.

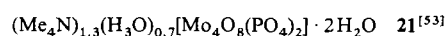
Die Herstellung eines für die gewünschte Produktpalette geeigneten Zeolithkatalysators erfolgt wiederum durch templatgesteuerte Synthesen, d.h. in diesem Fall generiert der Gast die Wirtstruktur gemäß seiner Größe, Form und Ladung oder Polarität: So führt beispielsweise der Einsatz monomerer, oligomerer oder auch polymerer quartärer Ammonium-Ionen zur Bildung von Gerüststrukturen, die sich komplementär zur Form des verwendeten Templat verhalten. Auf diese Weise sind Wirtstrukturen mit großen Hohlräumen durch kugelförmige Templat- und kanalartige Strukturen mit Hilfe von zylindrisch geformten oder stabförmigen Gästen zugänglich<sup>[50]</sup>.

Der die Wirt-Gast-Beziehung der Zeolithe prägende Dualismus tritt klar zutage: Zum einen steuert ein bestimmter Gast die Synthese des Zeolithwirtes, zum anderen dirigiert dieser Zeolithwirt letztlich die Synthese eines anderen Gastes innerhalb seiner Reaktionsräume. Der Wirt dient jedoch nicht mehr selbst als Gast zur Herstellung eines noch größeren Wirtes (vgl. Abschnitte 3.6 und 3.7), sondern induziert, beispielsweise bei einer Wirt-Gast-Katalyse, als Templat und Steuerungsgagens die Synthese geringer dimensionierten Gastteilchen entsprechend seiner Größe. Die Komplexität dieses Reaktionsgeschehens ist zur Zeit

kaum zu überblicken. Es verwundert daher nicht, wenn die bisherige Entwicklung von Zeolithkatalysatoren vornehmlich nach der Trial-and-Error-Methode verlaufen mußte.

### 2.1.6. Molybdän- und Vanadiumphosphate

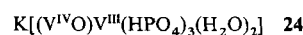
Zeolith-ähnliche Wirtstrukturen beobachtet man auch dann, wenn man – wie bei den zahlreichen Molybdän-<sup>[51]</sup> und Vanadiumphosphaten – als strukturbestimmende Motive neben Tetraedern auch noch Oktaeder, quadratische Pyramiden oder Kuben zuläßt. Durch die Möglichkeiten der Kombination der primären Baueinheiten ist die Strukturvielfalt in diesen Verbindungsklassen natürlich noch wesentlich größer als bei den Zeolithen und zudem nicht allein auf die Bildung dreidimensionaler Wirtstrukturen beschränkt<sup>[52]</sup>. So besteht das anionische, dreidimensionale Gerüst des Wirtes in der Verbindung



aus  $\{[\text{Mo}_4\text{O}_8]^{4+}\}$ -Kuben und  $\{\text{PO}_4^{3-}\}$ -Tetraedern, die so miteinander verknüpft sind, daß eine poröse Struktur entsteht, deren kationengefüllte Lücken etwa 25 % des Festkörpervolumens ausmachen. Die Verbindung kann daher Wasser reversibel aufnehmen. Ähnliche Eigenschaften hat die Verbindung



deren Wirtstruktur im Vergleich zu der von **21** jedoch neutral ist. Die Vanadiumphosphate **23** und **24**<sup>[55]</sup> sind demgegenüber aus eckenverknüpften  $\{\text{VO}_6\}$ -Oktaedern und  $\{\text{PO}_4\}$ -Einheiten aufgebaut. Dies führt – ähnlich wie bei **21** – zu dreidimensionalen Gerüststrukturen, deren Hohlräume die jeweiligen Kationen aufnehmen.



Große Hohlräume, die mit organischen Kationen besetzt sind, charakterisieren auch die Verbindung **25**<sup>[56]</sup>. Die in Abbildung 9 wiedergegebene Struktur des Wirtes baut sich aus gewellten Schichten auf, die aus Ringen bestehen, die von vier quadratischen  $\{\text{OVO}_4\}$ -Pyramiden und je zwei Phosphat- und

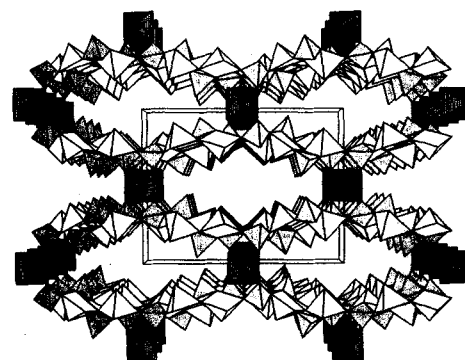
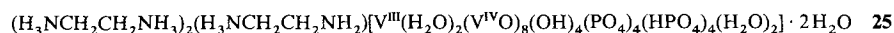


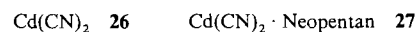
Abb. 9. Blick in die ellipsoiden Hohlräume der Verbindung **25**. Die quadratischen  $\{\text{VO}_4\}$ -Pyramiden sind als offene Polyeder, die  $\{\text{PO}_4\}$ -Tetraeder gerastert und die oktaedrischen  $\{\text{VO}_6\}$ -Baueinheiten schraffiert dargestellt.

Hydrogenphosphateinheiten gebildet werden. Die Vanadium- und Phosphoratome dieser Achtringe beschreiben eine Ebene mit den Vanadylgruppen auf der einen und den Phosphor-Sauerstoff-Gruppierungen auf der anderen Seite. Zwei dieser Gruppen sind P-OH-Gruppierungen, während die beiden anderen mit den  $\{(H_2O)_2V^{III}O_4\}$ -Oktaedern verknüpft sind, welche die einzelnen Schichten untereinander verbinden. Zwischen den Schichten entstehen dadurch große, ellipsoide Hohlräume, deren Abmessungen entlang der kurzen Achse ca. 6.2–7.2 Å (O–O-Abstand), und entlang der längeren Ellipsenachse etwa 18.4 Å ( $V^{III}$ – $V^{III}$ -Abstand) betragen.



### 2.1.7. Cadmiumcyanid-Verbindungen<sup>[57]</sup>

Ein noch relativ junges Arbeitsgebiet der Supramolekularen Anorganischen Chemie beschäftigt sich mit dreidimensionalen Gerüststrukturen auf der Basis von Cadmiumcyanid,  $Cd(CN)_2$  **26**. Im kristallinen, gasfreien Zustand weist diese Wirtverbindung, wie auch  $Zn(CN)_2$ , zwei sich gegenseitig durchdringende, diamantartige Netzwerke auf, wobei – bei formaler Betrachtungsweise – die Cadmium-Ionen die Positionen der Kohlenstoffatome und die Cyanid-Ionen die der Bindungen einnehmen (Abb. 10 links)<sup>[58]</sup>. Jedes Cadmium-Ion ist somit tetraedrisch koordiniert, so daß **26** entsprechend seiner  $AX_2$ -Stöchiometrie den Verbindungen  $H_2O$  und  $SiO_2$  ähnelt. Diese Ähnlichkeit geht z.B. so weit, daß jedes der beiden Netzwerke isostrukturell zum  $\beta$ -Cristobalit ist.



Vom Wirt ausgehend lassen sich supramolekulare Verbindungen ganz einfach dadurch herstellen, daß der vorgesehene Gast mit einer wäßrigen Lösung, die äquimolare Mengen von Cadmiumcyanid und Kaliumtetracyanocadmat enthält, in Kontakt gebracht wird. Auf diese Weise wurde eine Vielzahl von Wirt-Gast-Verbindungen hergestellt<sup>[59]</sup>. Das Beispiel  $Cd(CN)_2 \cdot \text{Neopentan}$  **27**<sup>[60]</sup> zeigt, daß sich die Struktur der Wirt-Gast-Verbindung (Abb. 10 rechts) von der gasfreien Wirtstruktur

dadurch ableitet, daß in dieser eines der beiden Netzwerke vollständig entfernt wird, wodurch eine adamantanoide Lücke übrigbleibt, die vom Gast ausgefüllt wird.

Die Einlagerung solch großer Gäste wie Neopentan wird erst dadurch möglich, daß der Abstand zwischen den Cadmium-Zentren der Tetraeder auf etwa 550 pm aufgeweitet ist. Im Gegensatz dazu beträgt der Si-Si-Abstand in den Tektosilicaten nur ca. 306 pm und der O-O-Abstand in den Hydrat-Clathraten um die 280 pm. Hierbei kommt zum Tragen, daß das Cyanid-Ion als sterisch anspruchsloser Abstandshalter zwischen den tetraedrisch koordinierenden Cadmium-Ionen fungiert, wodurch erst die großen Lücken in der Wirtstruktur entstehen können.

### 2.2. Zweidimensionale Wirtstrukturen

Sowohl was die Gesamtzahl an Verbindungen als auch an unterschiedlichen Verbindungsklassen angeht, fällt der Vergleich zwischen drei- und zweidimensionalen Wirt-Gast-Verbindungen eindeutig zugunsten der letzteren aus. Die Zahl der potentiellen Wirte, d. h. der Verbindungen mit Schichtstruktur, ist vergleichsweise groß<sup>[61]</sup>.

Viele dieser Schichtstrukturen weisen gegenüber dreidimensionalen Wirten Besonderheiten auf, die sowohl die Synthese entsprechender Wirt-Gast-Verbindungen als auch deren nachträgliche Modifizierung wesentlich erleichtern. Hierzu zählt in erster Linie die Fähigkeit vieler zweidimensionaler Wirte, ihren Schichtabstand dem Platzbedarf und der Struktur des jeweiligen Gastes in weiten Grenzen anpassen zu können. Darüber hinaus ist bei einigen Verbindungsklassen die Tendenz ausgeprägt, nicht nur neutrale, sondern auch ionische Gastspezies einzulagern. Manche dieser Wirte können nämlich aufgrund ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften von den Gastspezies in einer Redoxreaktion Elektronen übernehmen, wodurch die Ladung der Wirtsschichten verändert und eine entsprechende Anzahl Kationen in dem Raum zwischen den Wirtsschichten eingebaut wird<sup>[9]</sup>.

Die Synthese zweidimensionaler Wirt-Gast-Verbindungen geht in den meisten Fällen vom bereits vollständig vorgebildeten Wirt aus, wobei in einer topotaktischen Reaktion die Gastspezies zwischen die Schichten scheinbar eingeschoben werden. Für diese supramolekularen Verbindungen hat sich die Bezeichnung *Intercalationsverbindungen* durchgesetzt. Das Synthesekonzept setzt eine hohe Mobilität der Gastspezies in den Zwischenschichten voraus, da sie vom Rand ins Innere der Wirtmatrix eindiffundieren und die dort vorhandenen „freien Gitterplätze“ besetzen müssen. Dies bedeutet, daß die relevanten Potentialmulden zwischen den Wirtsschichten nur sehr flach sein dürfen. Andernfalls würde die Diffusionsgeschwindigkeit zu stark herabgesetzt. Üblicherweise bestehen innerhalb der Schichten des Wirts starke kovalente oder ionische Bindungen, während zwischen ihnen – zumindest im Falle neutraler Schichten – nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen vorherrschen.

Im Falle elektrisch geladener Wirte, bei denen zwischen den einzelnen Schichten Ionen oder/und Lösungsmittelmoleküle eingelagert sind, treten zusätzlich noch elektrostatische Wechselwirkungen auf, die jedoch in der Regel so schwach sind, daß

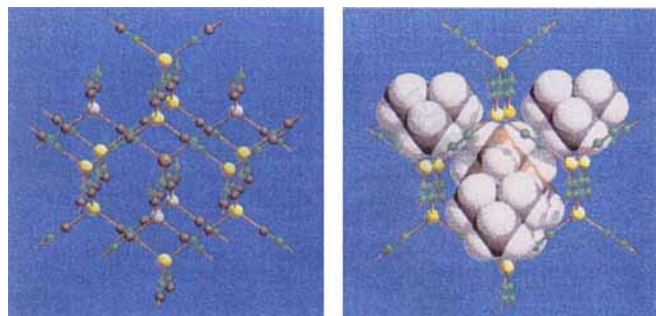


Abb. 10. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur des  $Cd(CN)_2$  **26** (links) und seiner Wirt-Gast-Verbindung **27** mit Neopentan (rechts). Die  $Cd(CN)_2$ -Teilstrukturen sind in beiden Fällen als Kugel-Stab-Modell ausgeführt, die organischen Gastmoleküle als Kalottenmodell. In den unterschiedlichen Netzwerken des Wirtes sind die Cadmiumatome gelb und weiß dargestellt. Während im reinen Wirt die CN-Gruppen geordnet sind (Stickstoff = grün, Kohlenstoff = grau), treten sie in der Wirt-Gast-Verbindung fehlgeordnet auf (Stickstoff, Kohlenstoff = grün).

trotzdem noch eine Supramolekulare Chemie, d.h. ein Austausch von Ionen oder Lösungsmittelmolekülen, möglich ist. Die hohe Mobilität der Gastspezies als Resultat der flachen Potentialmulden zwischen den Schichten führt nicht nur dazu, daß die Einlagerungsreaktionen reversibel sind, sondern häufig auch zu nichtstöchiometrischen Verbindungen mit großen Phasenbreiten. Sind die Potentialmulden relativ tief oder ist der Zugang zum Innern der Matrix z.B. sterisch behindert, müssen die entsprechenden Intercalationsverbindungen durch Umsetzung der molekularen Baueinheiten des Wirtes mit den Gastspezies in homogener Lösung synthetisiert werden.

Im folgenden sollen die für zweidimensionale Wirt-Gast-Verbindungen entwickelten Prinzipien an mehreren Verbindungsklassen unter Berücksichtigung neuerer Aspekte aufgezeigt werden. Die Auswahl der vorgestellten Verbindungsklassen ist subjektiv und erhebt weder in bezug auf die Zusammenstellung noch hinsichtlich der wiedergegebenen Details Anspruch auf Vollständigkeit. Das zeigt sich bereits darin, daß auf das Lehrbuchbeispiel für anorganische Wirt-Gast-Verbindungen, die *Graphit-Intercalationsverbindungen*<sup>[62]</sup>, nicht näher eingegangen wird. Dies ist insofern gerechtfertigt, als der gesamte Bereich der zweidimensionalen Wirt-Gast-Verbindungen relativ gut dokumentiert ist<sup>[63]</sup>.

### 2.2.1. Tone<sup>[64]</sup>

Zu den kulturhistorisch bedeutendsten (Keramik- und Porzellanherstellung) und für die moderne Chemie interessantesten zweidimensionalen Wirtverbindungen gehören die Tone. Hierzu zählt man verschiedene Gruppen von Silicaten und Aluminosilicaten mit schichtförmigem Aufbau. Trotz der fast unüberschaubaren Vielfalt, die die Tonminerale in ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen, läßt sich ihre Schichtstruktur auf zwei Basisstrukturtypen zurückführen. Diese beiden grundlegenden Phyllosilicatschichttypen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie selbst wieder schichtförmig strukturiert sind, wobei Schichten aus eckenverknüpften  $\{\text{SiO}_4\}$ -Tetraedern und Schichten aus kantenverknüpften  $\{\text{M}(\text{O},\text{OH})_6\}$ -Oktaedern über gemeinsame Ecken direkt verbunden sind. So setzt sich der eine Basisstrukturtyp aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht zusammen (TO-Typ), während im anderen Fall eine Oktaederschicht von zwei Tetraederschichten umgeben ist (TOT-Typ).

Typische Beispiele für den TO-Strukturtyp sind der Serpentin und der Kaolinit, **28** bzw. **29**. Während im Serpentin die Magnesium-Ionen alle zur Verfügung stehenden Oktaederlücken besetzen, füllen die Aluminium-Ionen im Kaolinit nur 2/3 dieser Lücken. Aus dieser Zusammensetzung resultiert, daß die einzelnen Schichten elektrisch neutral sind. Da zwischen den Schichten keine Ionen eingelagert sind, beschränkt sich ihre Wirt-Gast-Chemie auf die Aufnahme und Abgabe von Neutramolekülen.



Charakteristische Beispiele für den TOT-Strukturtyp sind der Talk und der Pyrophyllit, **30** bzw. **31**. Bis auf die unterschiedliche Abfolge der Oktaeder- und Tetraederschichten gleichen beide

Verbindungen dem Serpentin bzw. Kaolinit. Auch in diesem Fall sind die nun dickeren Schichten elektrisch neutral, so daß sie sich in ihren supramolekularen Aktivitäten den beiden zuvor genannten Verbindungen anschließen.

Deutlich anders verhalten sich demgegenüber die *Glimmer*, worunter man die schichtförmigen Aluminosilicate zusammenfaßt. In ihnen ist, wie die Beispiele des Biotits **32** und Muskovits **33** zeigen, ein Teil der vierwertigen Siliciumatome der Tetraeder-



schichten gegen dreiwertige Aluminiumatome ausgetauscht, so daß die Schichten negativ geladen sind und zum Ladungsausgleich zusätzliche Kationen zwischen den Schichten eingebaut werden müssen. Da diese Ionen nur durch relativ schwache elektrostatische Wechselwirkungen an die Schichten gebunden sind, eignen sich diese Verbindungen zum Kationenaustausch.

Das Interesse an den Tönen beruht auf ihrer leichten Modifizierbarkeit und ihren ausgezeichneten Katalysatoreigenschaften. Neuere Entwicklungen beschäftigen sich unter anderem mit dem Einbau chiraler Moleküle in solche Wirte, um die resultierenden supramolekularen Materialien bei der asymmetrischen Synthese oder im Bereich der nichtlinearen Optik einsetzen zu können.

Katalysatoren auf der Basis von schichtförmigen Aluminosilicaten mit austauschbaren Kationen zwischen den Schichten sind häufig thermisch nicht besonders stabil. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß die Kationen in diesen Verbindungen zumeist solvatisiert vorliegen. Da aber die Solvensmoleküle bei höheren Temperaturen aus den Zwischenschichten verdampft werden, rücken die Schichten sehr viel näher zusammen, wodurch sich die katalytische Aktivität vermindert. Um dieses Zusammenrücken der einzelnen Schichten zu verhindern, ist man neuerdings bemüht, entsprechend Abbildung 11 zwischen die

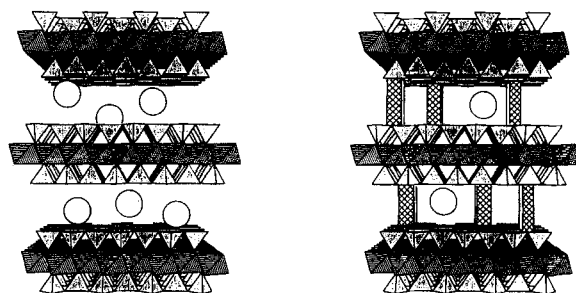


Abb. 11. Schematische Darstellung von Tonschichten ohne (links) und mit Säulen (rechts). Die Säulen werden zunächst als Kationen über Ionenaustauschreaktionen zwischen den Schichten eingebaut und anschließend „eingebrennt“.

Schichten tragende Säulen einzubauen. Der nachträgliche Einbau solcher Säulen ist dadurch möglich, daß zunächst über Ionenaustauschreaktionen Kationen geeigneter Größe, z.B. Polykationen wie das Keggin-Typ-Ion  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  oder andere mehrkernige Spezies wie die Verbindung  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ , eingelagert und anschließend „eingebrennt“ werden. Die auf diese Weise erreichte Temperaturbeständigkeit ist beträchtlich<sup>[65]</sup>.

### 2.2.2. Übergangsmetallchalkogenide<sup>[66]</sup>

Von den Dichalkogeniden  $\text{MX}_2$  der „frühen“ Übergangsmetalle ( $M$  = Element der 4., 5., 6. Nebengruppe) kommen die mit den leicht polarisierbaren Chalkogenatomen ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) aufgrund ihrer Schichtstrukturen ebenfalls als Wirte für supramolekulare Verbindungen in Frage. Sie sind daher bereits seit längerem unter diesem Gesichtspunkt untersucht worden. In den Schichten dieser Dichalkogenide besetzen die Metallatome  $M$  oktaedrische (z.B. im  $\text{TiS}_2$  **34**) oder trigonal-prismatische Lücken (z.B. im  $\text{TaSe}_2$  **35** und  $\text{MoS}_2$  **36**) zwischen zwei planaren, hexagonal dicht gepackten Lagen von Chalkogenatomen  $X$ , die auf Lücke (**34**) oder auf Deckung (**35, 36**) übereinander liegen.

$\text{TiS}_2$	$\text{TaSe}_2$	$\text{MoS}_2$
<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>

Während zwischen den Metall- und Chalkogenatomen innerhalb einer Schicht sehr starke ionisch/kovalente Bindungen vorherrschen, bestehen zwischen den einzelnen Schichten nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen. Dies erklärt auch, daß bei diesen Verbindungen viele Stapelvarianten und damit polymorphe Modifikationen vorkommen. Die etwa 600 pm dicken Schichten sind elektrisch neutral, und ihre Oberflächen sind sowohl in elektronischer wie sterischer Hinsicht wenig strukturiert.

Die Einlagerung von Alkalimetallen zwischen solche Schichtpakete wurde erstmals 1965 von Rüdorff beobachtet, der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak mit derartigen Dichalkogeniden umsetzte<sup>[67]</sup>. Es handelt sich hierbei um den Prototyp einer reversiblen, topotaktischen Redoxreaktion, bei der jedes Alkalimetallatom  $A$  ein Elektron in das Leitungsband des Wirtes  $\text{MX}_2$  abgibt. Hierdurch werden die elektronischen Eigenschaften des Wirtes nachhaltig verändert und seine Schichten elektrisch ne-

gativ geladen, so daß man die resultierende Verbindung als Einlagerung von Alkalimetall-Ionen  $A^+$  in das nun anionische Übergangsmetallchalkogenid  $[\text{MX}_2]^-$  beschreiben muß. Man kann viele solche Intercalationsverbindungen auch elektrochemisch herstellen, indem man das Dichalkogenid als Kathode und das Metall als Anode einer elektrochemischen Zelle schaltet; als Elektrolyt wird die Lösung eines entsprechenden Alkalimetallsalzes in einem nicht-wäßrigen Lösungsmittel, z.B. Dioxolan, Propylencarbonat, eingesetzt.

Daß es sich bei den Alkalimetallübergangsmetallchalkogeniden  $\text{AMX}_2$  um echte Intercalationsverbindungen handelt, zeigt sich unter anderem daran, daß die zwischen den Schichten eingelagerten Kationen für Ionenaustausch-, Hydratisierungs- und Solvatisierungsreaktionen, z.B. mit *N*-Methylformamid und Dimethylsulfoxid, zur Verfügung stehen. So nimmt es nicht Wunder, daß bei dem von Rüdorff angewendeten Syntheseverfahren Ammoniakmoleküle, die nachträglich nur relativ schwierig zu entfernen sind, mit in das Reaktionsprodukt eingebaut werden. Die Fähigkeit zu Ionenaustauschreaktionen kann genutzt werden, um andere, zum Teil auch wesentlich größere Kationen zwischen den Schichten einzubauen, um so die Eigenschaften dieser Wirt-Gast-Verbindungen gezielt zu variieren. Unter den vielen supramolekularen Verbindungen, die nach diesem Prinzip bisher hergestellt wurden, nehmen die des Metallclusters  $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^{2+}$  mit  $\text{TaS}_2$ <sup>[68]</sup> und die der Organometallverbindung  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$  mit  $\text{ZrS}_2$ <sup>[69]</sup> aufgrund der Größe und Komplexität der Gäste eine Sonderstellung ein. Obwohl die Reaktionsprodukte häufig nur schlecht geordnet sind, reichte die Kristallinität der Proben im ersten Beispiel aus, um die Orientierung des  $\text{Fe}_6\text{S}_8$ -Clusters zwischen den Schichten durch Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Filmen zu ermitteln (Abb. 12).

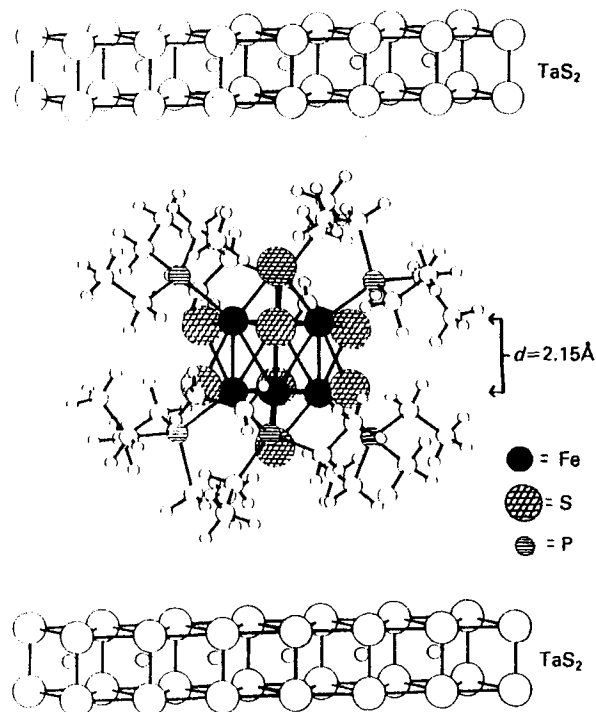
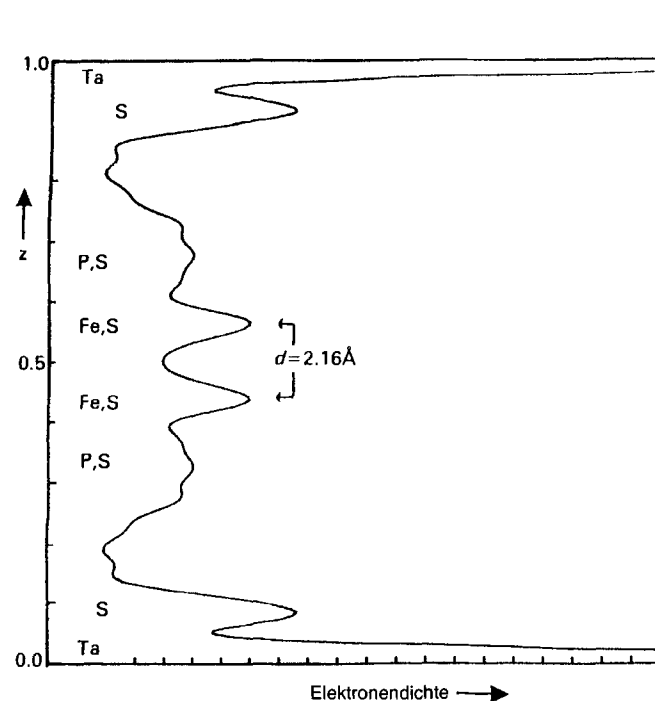


Abb. 12. Links: Experimentell an orientierten Filmen der Einlagerungsverbindung von  $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^{2+}$  in  $\text{TaS}_2$  ermittelte Elektronendichte; rechts: daraus abgeleitete Orientierung des Gastes zwischen den Schichten des Wirtes (nach Lit. [68]).

Metallocen-Kationen können – wie auch eine Reihe anderer metallorganischer und organischer Verbindungen (*n*-Alkylamine, Phosphane) – durch direkte Umsetzung der Komponenten unter wasserfreien Bedingungen und bei Temperaturen bis 200 °C zwischen die Schichten der alkalimetallfreien Dichalkogenide eingebaut werden.

### 2.2.3. Metallphosphortrisulfide<sup>[70]</sup>

Strukturell eng verwandt mit den Übergangsmetall-dichalkogeniden sind die *Metallphosphortrisulfide*  $\text{MPS}_3$ . Bei vielen Elementen der ersten Übergangsperiode ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) weisen die Verbindungen dieser Zusammensetzung ebenfalls eine Schichtstruktur auf. In den Schichten dieser Trichalkogenide besetzen die Metallatome  $\text{M}$ , wie das Beispiel der Cadmiumverbindung<sup>[71]</sup> in Abbildung 13 zeigt, zwei Drittel und

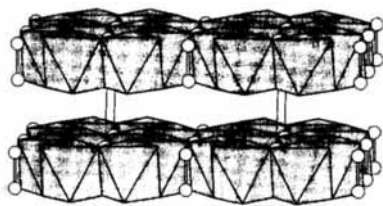
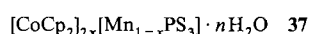


Abb. 13. Schematische Darstellung der Schichtstruktur der potentiellen Wirtverbindung  $\text{CdPS}_3$ ; die  $\{\text{CdS}_6\}$ -Oktaeder wurden als schattierte Polyeder, die  $\text{P}_2$ -Hanteln als Kugel-Stab-Modell dargestellt; die Oktaeder bilden ein Bienenwabennetz, in dessen Lücken die Phosphorhanteln eingebettet sind; zwischen den Schichten bestehen nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen.

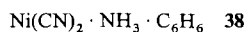
$\text{P}_2$ -Hanteln ein Drittel aller Oktaederlücken zwischen zwei planaren, hexagonal dicht gepackten Lagen aus Schwefelatomen. Die beiden Strukturelemente sind dabei so zueinander angeordnet, daß die  $\{\text{MS}_6\}$ -Oktaeder untereinander ein Bienenwabennetz bilden, in dessen Lücken jeweils ein einzelnes  $\{\text{P}_2\text{S}_6\}$ -Oktaeder eingepaßt ist. Somit ist jedes  $\{\text{P}_2\text{S}_6\}$ -Oktaeder mit sechs  $\{\text{MS}_6\}$ -Oktaedern und umgekehrt jedes  $\{\text{MS}_6\}$ -Oktaeder mit drei anderen und drei  $\{\text{P}_2\text{S}_6\}$ -Baueinheiten kantenverknüpft. Die Abfolge der Schwefelatomlagen entspricht hierbei der einer kubisch-dichten Kugelpackung.

Ähnlich wie die Übergangsmetall-dichalkogenide sind diese Metallphosphortrisulfide in der Lage, über reversible Redoxreaktionen Alkalimetalle einzulagern. Typisch für die hier beschriebenen Wirtverbindungen ist jedoch deren Fähigkeit zu einer ungewöhnlichen Ionenaustauschreaktion, bei der ein Teil der Metallkationen  $\text{M}^+$  aus den Wirtschichten herausgelöst wird, so daß diese dann nicht nur Lücken aufweisen, sondern auch negativ geladen sind. Auch in diesem Fall ist es erforderlich, daß zum Ladungsausgleich positiv geladene Gastspezies zwischen den Schichten des dann anionischen Wirtes eingelagert werden<sup>[72]</sup>. So kennt man wie vom  $\text{ZrS}_2$  auch vom  $\text{MnPS}_3$  ein Cobaltocenium-,Addukt“ mit der Summenformel **37**, das sich im Gegensatz zu dem des Disulfids bei der direkten Umsetzung des Wirtes mit der Lösung eines Cobaltocenium-Ions bildet.



### 2.2.4. Hofmann-Clathrate<sup>[57, 73]</sup>

Die Synthese des Prototyps dieser Verbindungsklasse wurde erstmals 1897 von Hofmann und Küspert<sup>[74]</sup> beschrieben. Die Strukturaufklärung dieser Verbindung, die die Zusammensetzung **38** aufweist, gelang erst mehr als ein halbes Jahrhundert



später durch Rayner und Powell<sup>[75]</sup>. Die Struktur (Abb. 14) ist aus planaren, parallel übereinander gestapelten Schichten aufgebaut, denen ein Schachbrettmuster aus quadratisch-planar und oktaedrisch von Cyanid-Ionen und Ammoniakmolekülen koordinierten Nickel(II)-Ionen zugrunde liegt. Die Kohlenstoffatome der Cyanid-Ionen sind hierbei an die vierfach koordinierten, die Stickstoffatome an die sechsfach koordinierten Metall-Ionen gebunden. Bei letzteren wird die Koordinationssphäre von zwei *trans*-ständigen Amminliganden vervollständigt. Diese ragen oben und unten aus den Schichten heraus und unterteilen somit den Bereich zwischen den Schichten in quaderförmige Hohlräume, in die die Benzolmoleküle clathratartig eingelagert sind.

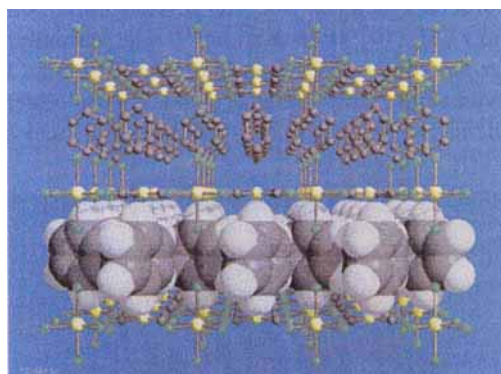


Abb. 14. Perspektivische Darstellung der Struktur von  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  **38** im Kristall. In der oberen Hälfte des Bildes sind die Benzol-Moleküle ohne Wasserstoffatome als Kugel-Stab-Modelle, in der unteren Hälfte mit den Wasserstoffatomen als Kalottenmodelle dargestellt. Während die CN-Gruppen die Nickelatome untereinander verbinden, stehen die Amminliganden senkrecht von der Schichtebene ab (Stickstoff = grün, Kohlenstoff = grau, Nickel = gelb).

Die Amminliganden bieten für die Diffusion von Gastspezies ein sterisches Hindernis. Da sie darüber hinaus aufgrund ihrer elektronischen Wechselwirkung mit dem Aren relativ tiefe Potentialmulden bewirken, können diese Verbindungen nur aus Lösungen hergestellt werden. Der gastfreie Wirt ist nicht bekannt.

Nachdem die Strukturzusammenhänge der Hofmann-Clathrate erkannt waren, wurden viele weitere Verbindungen dieses Strukturtyps hergestellt und röntgenographisch untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist **39** die allgemeine Formel für Clathrat-Verbindungen vom Hofmann-Typ.



In den letzten Jahren wurde die Basisstruktur dieser Hofmann-Clathrate in systematischer Weise modifiziert, wobei

nicht nur der Gast ausgetauscht, sondern auch die Endgruppen  $\text{NH}_3$  durch  $\text{NH}_2\text{R}$ -Liganden ersetzt wurden. Ein Hauptmerkmal der resultierenden Strukturtypen ist, daß die Schichten nicht mehr planar, sondern mehr oder weniger stark gewellt sind. Ähnliche Schichten findet man auch in dem erst kürzlich vorgestellten Derivat **40**<sup>[76]</sup>. Die gewellten Schichten die-



nen dort dazu, ein ganz ungewöhnliches, zweidimensionales Netzwerk aus Wassermolekülen zu stabilisieren. Die Wassermoleküle sind in diesen Schichten über Wasserstoffbrücken verknüpft, wobei die Sauerstoffatome ein Netzwerk aus kantenverknüpften, wannenförmigen Sechsringen bilden, wie sie in ähnlicher Form auch in der hexagonalen Modifikation von Eis zu finden sind. Auch wenn diese Schichten an den Cadmium-Ionen „aufgehängt“ sind, so sind sie nichts anderes als zweidimensionale Varianten der dreidimensionalen Hydrat-Clathrate.

### 2.2.5. Alkalimetallhalogenid-Intercalationsverbindungen

Diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Verbindungsklasse wurde erst kürzlich über die Strukturaufklärung der Verbindung  $\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$  **41** erschlossen<sup>[77]</sup>. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion von Caesiumfluorid mit Brom im Überschuß bei Raumtemperatur. Die tetragonale Struktur besteht, wie aus Abbildung 15 hervorgeht, aus planaren  $\text{CsF}$ -Schichten, in denen

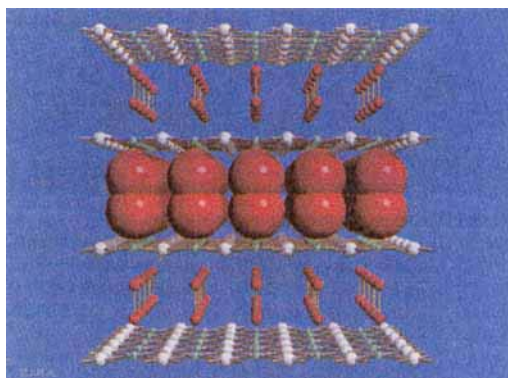


Abb. 15. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$  **41**. Die eingelagerten Brommoleküle sind in der mittleren Schicht zur Veranschaulichung der Raumauffüllung als Kalottenmodelle, in der unteren und oberen Schicht als Kugel-Stab-Modelle dargestellt (Brom = rot, Fluor = grün, Caesium = weiß).

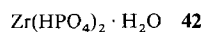
die Caesium- und Fluorid-Ionen jeweils quadratisch-planar von ihren Gegenionen umgeben sind. Die Schichten entsprechen damit Ausschnitten aus dem im  $\text{NaCl}$ -Strukturtyp kristallisierenden Caesiumfluorid, wobei die  $\text{Cs-F}$ -Abstände mit 294.0 pm etwas kleiner sind als in der Wirtverbindung, in der sie 300 pm betragen. Die Schichten sind mit einem Schichtabstand von 736.4 pm deckungsgleich übereinander gestapelt. Die  $\text{Br}_2$ -Moleküle stehen senkrecht zu den Schichten zwischen zwei Fluorid-Ionen, zu denen sie mit 252.1 pm zwei äquidistante Abstände aufweisen, die erheblich länger sind als eine normale, kovalente Fluor-Brom-Bindung.

Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast sind relativ schwach; der  $\text{Br-Br}$ -Abstand (232.4 pm) ist

gegenüber dem im  $\text{Br}_2$ -Molekül (228 pm) nur geringfügig verlängert. Für die überraschende Stabilität sind neben elektronischen Effekten sicherlich auch sterische Gründe verantwortlich, da die van-der-Waals-Oberfläche der Wirtschichten aufgrund der unterschiedlichen Größe von Caesium- und Fluorid-Ionen sehr stark gewellt sein muß, wodurch die Brommoleküle zwischen den Schichten wie Eier im Eierkarton sicher, fest und wohlgeordnet eingeschlossen werden.

### 2.2.6. Metall(IV)-phosphate und elementorganische Derivate

In den Bereich der elementorganischen Schichtstrukturen führen die Verbindungen vom Typ  $\text{Zr}(\text{RPO}_3)_2$ <sup>[78]</sup>, da sie formal als Derivate des Zirkoniumphosphats zu bezeichnen sind, in dem eine  $\text{OH}$ -Gruppe durch einen organischen Rest  $\text{R}$  ersetzt wird. Der Schichtaufbau dieser Zirkoniumphosphonate ist analog zu dem des  $\alpha$ -Zirkoniumphosphats **42**<sup>[79]</sup>.



In der Kristallstruktur dieser Verbindung, die in Abbildung 16 ausschnittsweise wiedergegeben ist, lassen sich praktisch ebene Schichten von isolierten  $\{\text{ZrO}_6\}$ -Oktaedern erkennen, die mit sechs  $\{\text{PO}_3(\text{OH})\}$ -Tetraedern, von denen jeweils

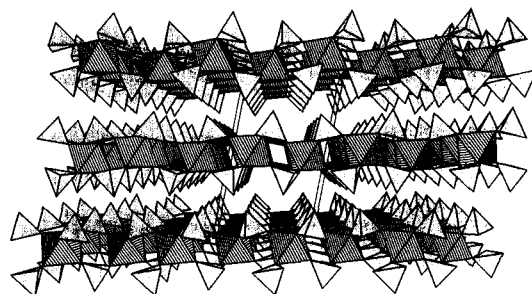


Abb. 16. Perspektivische Darstellung der Struktur des  $\alpha$ -Zirkoniumphosphats  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **42** (vgl. Text).

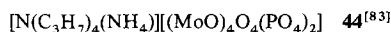
drei ober- und drei unterhalb der Oktaederschicht liegen, über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Da jedes Tetraeder gleichzeitig mit drei Oktaederbaueinheiten verknüpft ist, ragen die  $\text{OH}$ -Gruppen senkrecht zur Schichtebene in den interlamellaren Raum hinein. Die Schichten sind so übereinander gestapelt, daß zwischen den Phosphor- und Zirkoniumatomen benachbarter Schichten ein kleiner, quaderförmiger Hohlraum entsteht, in dem die Wassermoleküle eingeschlossen sind. Da der Zugang nur über relativ kleine Fenster möglich ist, ist die Beweglichkeit der Gäste sehr stark eingeschränkt. Es scheint möglich, daß einige dieser Verbindungen als Katalysatoren oder Protonenleiter eingesetzt werden können.

Eine zusätzliche, für Anwendungszwecke vielversprechende Variationsmöglichkeit bietet die Verwendung von Diphosphonaten als raumbestimmende Säulen zwischen den Schichten und durch den Aufbau elementorganischer Schichten vom Typ des  $\gamma$ -Zirkoniumphosphats **43**<sup>[80]</sup>. Die Kombination beider Varianten findet man beispielsweise in den Zirkoniumphosphat-<sup>[81]</sup> und -phosphitdiphosphonaten<sup>[82]</sup>.



### 2.2.7. Molybdän- und Vanadiumphosphate

Schon bei den dreidimensionalen Wirtstrukturen hatte sich gezeigt, daß der zusätzliche Einbau von anderen strukturbildenden Baueinheiten (Kuben, Pyramiden) die Strukturvielfalt stark erhöht und damit auch potentiell neue Einsatzgebiete für die einzelnen Verbindungen schafft. Ähnliches gilt für zweidimensionale Wirtstrukturen. So besteht das anionische Wirtgerüst des *Molybdänphosphats*



aus Schichten von  $\{\text{Mo}_4\text{O}_{20}\}$ -Würfeln, die über Phosphattetraeder miteinander verbunden sind. Im Raum zwischen den Schichten befinden sich als Gäste die Tetrapropylammonium-Ionen, während die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen in Hohlräumen innerhalb der Schichten lokalisiert sind.

Eine treppenförmige Schichtstruktur hat das in Abbildung 17 wiedergegebene gemischtvalente *Vanadiumphosphat* 45<sup>[84]</sup>. Die



Wirtstruktur besteht aus parallelen Bändern, in denen sich eckenverknüpfte  $\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder, quadratische  $\{\text{VO}_5\}$ -Pyramiden und Phosphattetraeder abwechseln. Die Kalium-Ionen als Gäste befinden sich sowohl innerhalb der einzelnen Stufen als auch zwischen diesen.

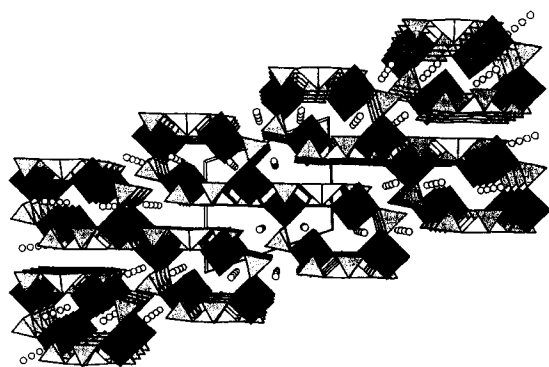


Abb. 17. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung 45 mit Blick entlang der treppenförmigen Schichten. Verwendung der Polyederbausteine wie in Abbildung 9.

### 2.2.8. Diamant- und teppichartige Netzwerke

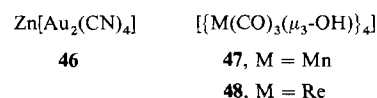
Äußerst ästhetische Strukturen haben anorganische supramolekulare Verbindungen, in denen der Wirt gleichzeitig sein eigener Gast ist. Diese auf den ersten Blick unproblematische Forderung wird in ihrer Komplexität erst dann verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Bezeichnung supramolekulare Verbindung erfordert, daß im Kristall zwischen Wirt- und Gastspesies keine translatorische Beziehung existieren darf und daß zwischen ihnen nur schwache, z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen dürfen. Beide Bedingungen zusammen verlangen, daß sich Wirt- und Gaststrukturen gegenseitig durchdringen müssen.

Tatsächlich sind Verbindungen mit solchen Strukturmerkmalen keine Laboratoriumskuriositäten, sondern finden sich auch

in der Natur, wie die Minerale Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )<sup>[85]</sup> und Neptunit ( $\text{LiNa}_2\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Ti}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{O}_2$ )<sup>[86]</sup> zeigen. Ersteres weist zwei dreidimensionale, diamantanoide Netzwerke auf, die sich – in Analogie zum  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  (vgl. Abschnitt 2.1.7) – gegenseitig durchdringen.

Bei zweidimensionalen Wirten setzt dieses Konzept voraus, daß die Wirtschichten nicht in sich geschlossen sein dürfen, sondern Poren oder Öffnungen aufweisen müssen, die so dimensioniert sind, daß die Gäste hindurchpassen. Ein interessantes Beispiel, in dem dieses Prinzip realisiert ist, bietet der Hittorfsche Phosphor, dessen Doppelschichtstruktur bekanntlich aus fünfseitigen Röhren aufgebaut ist<sup>[87]</sup>.

Stammten die ersten Gehversuche bei der Realisierung entsprechend aufgebauter drei- und zweidimensionaler Strukturen noch aus dem Bereich der Organischen Chemie<sup>[88]</sup>, so werden diese Ideen zunehmend auch von der Anorganischen Chemie aufgegriffen. Ein Höhepunkt ist dabei sicherlich die erst kürzlich beschriebene Verbindung  $\text{Zn}[\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  46, in der sich nicht weniger als sechs gleiche, aber voneinander unabhängige Netzwerke durchdringen<sup>[89]</sup>. In jedem einzelnen der sechs Netzwerke nehmen tetraedrisch koordinierte Zinkatome die Positionen der Silicium- und lineare  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Baueinheiten die der Sauerstoffatome im Quarz ein.



Eine andere Entwicklung geht von den kubanartigen Molekülen 47 und 48 aus, die mit ihren vier starren Wasserstoffbrücken-Donoren als tetraedrische  $T_4$ -Tektonäquivalente aufgefaßt werden können<sup>[90]</sup>. Zusammen mit linearen, bifunktionellen Wasserstoffbrücken-Acceptoren wie 1,4-Diaminobenzol, 1,2-Diaminoethan oder 4,4'-Dipyridin als Abstandshalter bilden diese Baueinheiten zwei-, drei- bzw. vierfach durchdrungene diamantanoide Netzwerke<sup>[91]</sup> und in Kombination mit entsprechenden, nichtlinearen Abstandshaltern wie 1,3-Diaminopropan (DAP) oder Hexamethylen-diamin (HMTA) in den Verbindungen  $47 \cdot 2\text{DAP}$  bzw.  $47 \cdot 1.5\text{HMTA}$  zweidimensionale, maschendrahtartige Netzwerke.

Durch spontane und strikte Selbstorganisation entsteht aus 48 in Gegenwart von Methanol und 4,4'-Dipyridin (Dipy) die Verbindung  $48 \cdot 2\text{Dipy} \cdot 2\text{MeOH}$ , die durch zwei sich teppichartig durchdringende Netzwerke charakterisiert ist (vgl. Abb. 18), wobei das Dipyridin wieder als linearer bi-

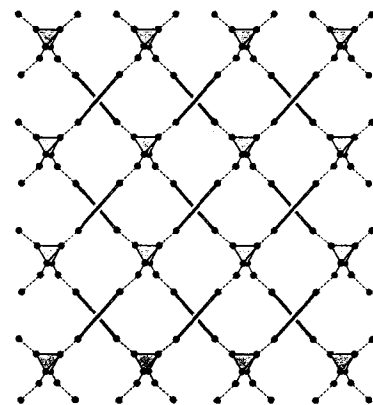


Abb. 18. Aufsicht auf die beiden sich gegenseitig, teppichartig durchdringenden Netzwerke in der Verbindung  $48 \cdot 2\text{Dipy} \cdot 2\text{MeOH}$ ; in dieser schematischen Darstellung werden die kubanartigen  $[\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-OH})\}_4]$ -Moleküle wegen der tetraedrischen Ausrichtung der OH-Gruppen als Tetraeder, die 4,4'-Dipyridin-Moleküle als stabförmige Abstandshalter und die Methanol-Moleküle als einfache Punkte wiedergegeben; gestrichelte Linien bezeichnen die Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Netzbausteinen.

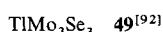
funktioneller Wasserstoffbrücken-Acceptor und das Methanol als gewinkelte Donor- und Acceptoreinheit fungiert<sup>[90]</sup>.

### 2.3. Eindimensionale Wirtstrukturen

Im Vergleich zu den drei- und zweidimensionalen sind *echte* eindimensionale Wirt-Gast-Verbindungen relativ selten, obwohl viele potentielle Wirtstrukturen durchaus bekannt sind, und diese aufgrund ihres Aufbaus eine hohe strukturelle Flexibilität in bezug auf die Aufnahme von Gastspezies unterschiedlicher Größe und Form zeigen sollten. Als Nachteil wirkt sich jedoch bei den Verbindungen mit Kettenstrukturen die Tatsache aus, daß sie viel stärker zu Fehlordnungen und Defekten neigen als die höherdimensionalen Wirtstrukturen. Zudem besteht für die Gastmoleküle bei eindimensionalen Wirt-Gast-Verbindungen eine noch wesentlich größere Bewegungsfreiheit, die nur dann eingeschränkt wird, wenn die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast über reine van-der-Waals-Wechselwirkungen hinausgeht.

#### 2.3.1. Chevrel-Phasen

Zu den wenigen eindimensionalen Wirt-Gast-Verbindungen gehören die ternären Molybdänchalkogenide des Typs  $\text{AMo}_3\text{X}_3$  (X = Schwefel, Selen; A = Alkalimetall, Indium, Thallium). Diese zu den *Chevrel-Phasen* gerechneten Verbindungen mit Halbleitereigenschaften bestehen, wie das Beispiel der Verbindung



in Abbildung 19 zeigt, aus parallelen Strängen flächenverknüpfter Molybdän-Oktaeder, die auf der Basis von  $\frac{1}{\infty}\{\text{Mo}_{6/2}\text{X}_{6/2}\}$ -Clustern von Selenatomen umgeben sind. Zwischen den einzelnen Strängen sind als Gäste die einwertigen Metall-Ionen eingelagert, die dabei durch vergleichsweise schwache, einen Ionenaustausch zulassende Wechselwirkungen mit dem Wirt den Zusammenhalt des Kristallverbandes bewirken.

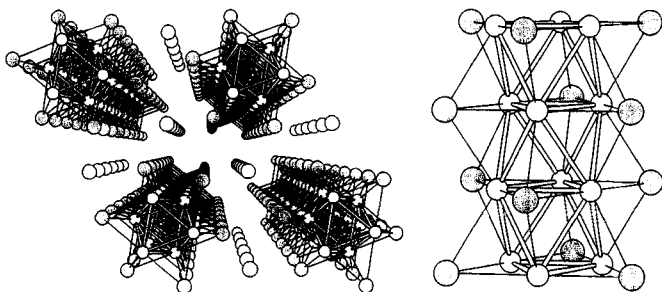
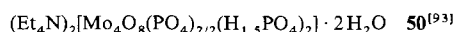


Abb. 19. Perspektivische Darstellung (links) der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{TlMo}_3\text{Se}_3$  49 (Thallium = große, offene Kugeln); aus der Detailzeichnung (rechts) ist zu entnehmen, daß die Mo-Atome (kleine, offene Kugeln) oktaedrische  $\{\text{Mo}_6\}$ -Cluster bilden, die untereinander flächenverknüpft sind, wobei die Kanten der gemeinsamen Dreiecksflächen von jeweils drei Se-Atomen (große, schattierte Kugeln) verbrückt werden.

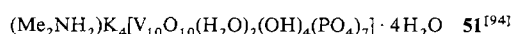
#### 2.3.2. Molybdän- und Vanadiumphosphate

Molybdän- und Vanadiumphosphate bilden nicht nur drei- und zweidimensionale Wirtstrukturen, sondern auch solche, in denen der Wirt nur eine Kettenstruktur aufweist. Ein Beispiel hierfür ist die polymere Verbindung



deren Ketten aus cubanartigen  $\{\text{Mo}_4\text{O}_8\}$ - und tetraedrischen  $\{\text{PO}_4\}$ -Baueinheiten zusammengesetzt sind. Die Ketten sind untereinander allerdings über Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft. Die organischen Kationen besetzten Positionen zwischen den Ketten.

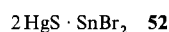
Daß anorganische Verbindungen auch biologisch relevante Strukturtypen realisieren können, zeigt das erst kürzlich beschriebene Vanadiumphosphat



Diese Verbindung enthält chirale Doppelhelices aus sich interpenetrierenden Spiralen; diese setzen sich ihrerseits aus  $\{\text{VO}_5\}$ -Baueinheiten und tetraedrischen Phosphatgruppen zusammen. Die Doppelhelices sind untereinander so verschachtelt, daß in der Struktur Tunnel und Hohlräume entstehen, die mit den organischen und anorganischen Kationen gefüllt sind.

#### 2.3.3. Die Verbindung $2\text{HgS} \cdot \text{SnBr}_2$

Gegenüber linearen Wirtstrukturen weisen helicale Kettenstrukturen den Vorteil auf, daß die Gastmoleküle nicht nur zwischen den Ketten, sondern auch in den Windungen der Helix wie in einer Feder eingeklemmt werden können. Ein bemerkenswertes Beispiel hierfür fanden kürzlich Blachnik et al.<sup>[95]</sup> in der Verbindung



Wie Abbildung 20 belegt, besteht die Verbindung aus Hg-S-Ketten mit nahezu quadratischem Querschnitt, in die „dimeren  $\text{SnBr}_2$ -Moleküle“ so eingelagert sind, daß die Bindungen zu den

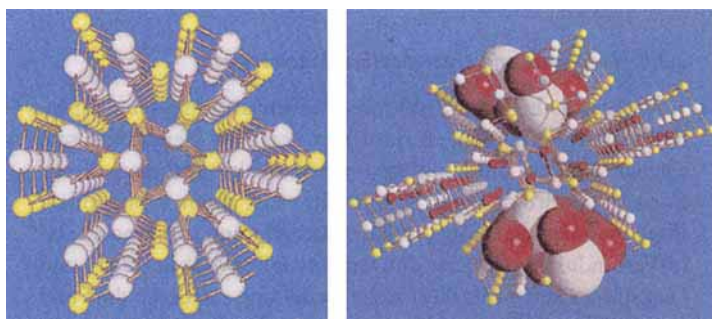


Abb. 20. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur des gastfreien (links) und mit „dimeren  $\text{SnBr}_2$ -Molekülen“ beladenen (rechts) Quecksilbersulfids  $\text{HgS}$  (Zinnober); ein Teil der dimeren Gastmoleküle ist als Kalotten-, ein anderer als Kugel-Stab-Modell dargestellt (Quecksilber = weiß, Schwefel = gelb, Brom = rot, Zinn = weiß); in der Modifikation des Zinnobers finden sich Hg-S-Helices mit dreiseitigem Querschnitt, in der Verbindung  $2\text{HgS} \cdot \text{SnBr}_2$  52 solche von nahezu quadratischem Querschnitt.

*exo*-ständigen Bromatomen ins Innere der Helix hineinragen. Die Wechselwirkung des Gastes mit dem Wirt, dem Zinn-ober<sup>[96]</sup>, beschränkt sich im wesentlichen auf eine Vergrößerung der Schraubenwindungen, da die dreiseitigen Helices des gast-freien Wirtes dem Gast offensichtlich nicht genug Platz bieten. Diese Aufweitung wird durch eine Verkleinerung des Bindungs-winkels am Schwefel von 105° auf 95.1° bewirkt. Die Bindungs-längen (235.6 pm gegenüber 236 pm im HgS) und der Bindungs-winkel am Hg-Zentrum (172.5°/180°) bleiben von dieser Wechselwirkung nahezu unberührt. Zinn(II)-bromid besteht in der Gasphase aus monomeren, gewinkelten Molekülen. Im kri-stallinen Zustand weist SnBr<sub>2</sub> eine polymere Kettenstruktur auf<sup>[97]</sup>, aus der der Wirt dimere Baueinheiten, die zwei kanten-verknüpften Monomeren mit trigonal-pyramidal koordinierten Zinnatomen entsprechen, ohne gravierende Änderungen bei Bindungswinkeln und -längen herauschneidet.

### 3. Nulldimensionale Wirtstrukturen

#### 3.1. Begriffsbildung

Bisher waren ein-, zwei- und dreidimensionale Wirt Gegen-stand der Erörterung, für welche die Einlagerung der Gäste in räumlich unbegrenzte Kolumnar-, Schicht- und Gerüststruk-turen charakteristisch ist. Liegen aber ausschließlich uniforme, räumlich begrenzte Einheiten vor, so definieren wir hier solche diskreten Wirtstrukturen als nulldimensional. Wie wir im fol-genden zeigen werden, kann man durch die templatgesteuerte Verknüpfung von anorganischen Basiseinheiten zu einer unge-ahnten Fülle und Variation nulldimensionaler Wirtes gelangen, in die auf vielerlei Art und Weise ein kleineres Molekül oder Ion als Gast eingebettet ist. Die hier diskutierten, z.T. mesoskopi-schen<sup>[98]</sup> Wirt-Gast-Verbindungen lassen sich in bezug auf die Geometrie ihrer Wirtstrukturen als „geschlossene“ oder „offene“ Wirtes klassifizieren (Abb. 2). Wir benutzen die Termini für Spezies mit Hohlräumen, die die erforderlichen Maße aufweisen, um passende Gastmoleküle oder -Ionen zu fixieren. Befindet sich ein solches Gastteilchen in einem Hohlraum, der von einem sphärischen, schalenförmigen Molekül-aggelagrat ge-bildet wird und den es nicht verlassen kann, dann bezeichnen wir diesen „Wirtkäfig“ als *geschlossenen Wirt*. Wird aber die Wirtfunktion<sup>[99]</sup> von einem nulldimensionalen Strukturgefüge übernommen, welches eine oder mehrere „Pforten“ aufweist, durch die die Gäste ihren Gastgeber verlassen könn(t)en, so sprechen wir von *offenen Wirtes*.

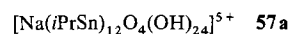
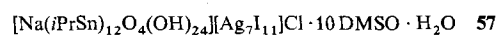
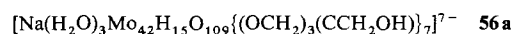
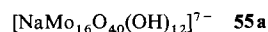
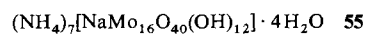
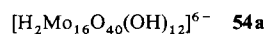
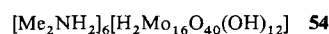
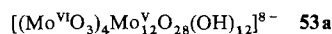
Ein anderes Kriterium zur hier versuchsweise zugrundegeleg-ten Klassifikation der Wirtstrukturen ist die historische Unter-teilung in elektronisch normale und inverse Wirtes. *Elektronische normale Wirtes* liegen dann vor, wenn die Ladungsverhältnisse des jeweiligen Wirt-Gast-Gefüges denen der schon als klassisch zu bezeichnenden Kronenether-Alkalimetall-Kationen-Systeme entsprechen. *Elektronisch inverse Wirtes* weisen demgegenüber eine zu diesen Coronanden inverse Ladungsverteilung auf. Dies eröffnet die Möglichkeit, auch Anionen als Gäste einzuschlie-ßen. Treten Wirtstrukturen auf, die weder eindeutig nucleophi-len noch elektrophilen Charakter haben und als Gäste auch Neutralkomplexe beherbergen, so sollen diese als *elektronisch multiple Wirtes* bezeichnet werden.

### 3.2. Elektronisch normale und inverse Wirtes

#### 3.2.1. Elektronisch normale Wirtes

##### Geschlossene Wirtes

Das gemischtvalente Mo<sup>V</sup>/Mo<sup>VI</sup>-Komplexanion **53a**<sup>[100]</sup> ist ein Beispiel für einen geschlossenen anorganischen Wirt. Es weist eine zentrale  $\epsilon$ -Keggin-Einheit<sup>[101]</sup> der Zusammensetzung {Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>}<sup>20-</sup> mit einem Mo<sub>12</sub>-Tetraederstumpf als Basis auf, wobei vier faciale {MoO<sub>3</sub>}-, „Anti-Lipscomb“-Einheiten (vgl. die Definition in Lit. [101]) die vier Mo<sub>6</sub>O<sub>6</sub>-Flächen der  $\epsilon$ -Keggin-Einheit überdachen<sup>[102]</sup>. Die Flexibilität des anionischen Wirtes **53a** folgt aus der Existenz der beiden isolierten Verbin-dungen **54**<sup>[100]</sup> und **55**<sup>[100]</sup> (vgl. Abb. 21): Der Wirt **53a** hat einen tetraederförmigen Hohlraum, welcher Kationen mit stark



unterschiedlichen Koordinationserfordernissen wie Protonen und Na<sup>+</sup> aufnehmen kann. Ähnliche Wirt-Gast-Beziehungen liegen auch in **56a**<sup>[103]</sup> (vgl. Abschnitte 3.5 und 3.7) und **57**<sup>[104]</sup> vor. Der Kristallverband der zuletzt genannten Verbindung ent-hält das Isopolykation **57a**; dessen Zinn-Sauerstoff-Gerüst weist die  $\gamma$ -Keggin-Struktur<sup>[101]</sup> auf und hat in seinem Inneren einen Hohlraum, der von vier nucleophilen  $\mu_3$ -O-Funktionen aufgebaut wird und in dem ein Natrium-Ion, wie im Falle von **55a**, eingeschlossen ist. Die zur Bildung von **54a** (siehe Abb. 21), **55a** und **57a** führenden Kondensationsreaktionen er-folgen offensichtlich unter dem Einfluß eines Templateffekts, wobei sich in Lösung das Gerüst des Wirtes um den Gast herum zu bilden scheint<sup>[105–109]</sup>.

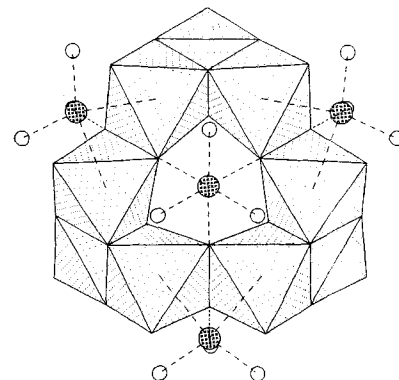
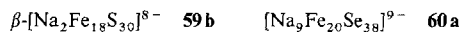


Abb. 21. Die Struktur des Anions  $[\text{H}_2\text{Mo}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{12}]^{6-}$  **54a** in Kristallen von **54** mit Blickrichtung entlang der (kristallographischen) dreizähligen Achse mit Ver-deutlichung der Überdachung der hexagonalen Flächen des {Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>}<sup>20-</sup>- $\epsilon$ -Keggin-Fragments (in Polyederdarstellung) durch die facialen „Anti-Lipscomb“-Tri-oxomolybdän(vi)-Einheiten (in Kugel-Stab-Darstellung) [102].

Ein interessantes Bauprinzip liegt im Anion **58a**<sup>[110]</sup> (Abb. 22a) vor, das eine elektronisch normale, dreißiggliedrige [Pd<sub>2</sub>S<sub>28</sub>]<sup>4-</sup>-Wirtstruktur aufweist: Die geschlossene Struktur entsteht durch die Verknüpfung von zwei Pd<sup>II</sup>-Atomen mit vier Polysulfid-Ketten. Dabei wird ein relativ großer Hohlraum aufgebaut (Pd-Pd-Abstand 6.3 Å), in dessen Zentrum sich ein NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion befindet.



Strukturell interessant sind die scheibenförmigen Anionen **59a**<sup>[111a]</sup> und **59b**<sup>[111b]</sup> sowie für das bicyclische Anion **60a**<sup>[111b]</sup>: **59a** und **59b** (Abb. 22 b, c) sind aus 24 nicht planaren ecken- und kantenverknüpften Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Rhomben aufgebaut, wobei alle Eisenzentren in verzerrt-tetraedrischen FeS<sub>4</sub>-Einheiten lokalisiert sind. Im Inneren von **59a** und **59b** sind zwei Natrium-Ionen an Schwefelatome des Fe-S-Käfigs koordiniert, so daß man die Monocyclen **59a** und **59b** als anorganische Kronenthioether bezeichnen kann. Während das Clustergerüst des  $\alpha$ -Isomers **59a** (Abb. 22 b) zwei lineare Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>- und zwei Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>-Fragmente aufweist, wobei jeweils Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>- und Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>-Einheiten

miteinander verknüpft sind (mit insgesamt 20  $\mu_2$ -S-, 8  $\mu_3$ -S- und 2  $\mu_4$ -S-Atomen), setzt sich die Struktur des  $\beta$ -Isomers **59b** (Abb. 22 c) aus zwei Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-, vier kubischen Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>- und zwei tetraedrischen FeS<sub>4</sub>-Einheiten zusammen (mit 18  $\mu_2$ -S- und 12  $\mu_3$ -S-Atomen). Der ellipsoidförmige Bicyclus **60a** (Abb. 22 d) besteht aus 21 nicht planaren Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Rhomben, wovon 15 über gemeinsame Eisenzentren miteinander eckenverknüpft sind. Hierdurch entstehen drei Fe<sub>6</sub>( $\mu_2$ -Se)<sub>10</sub>-Ketten. Dieses Anion weist somit 36  $\mu_2$ - und 2  $\mu_4$ -Se-Zentren sowie 15 ecken- und 6 kantenverknüpfte Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Rhomben auf; alle Eisenatome sind in tetraedrisch-verzerrten FeSe<sub>4</sub>-Einheiten organisiert. Im selenreichen Hohlraum von **60a** sind neun Natrium-Ionen eingeschlossen, die diese nanodimensionierte Spezies als Wirt-Gast-System ausweisen. Die Zuordnung zu den geschlossenen Wirten ist vorläufig, da das Wirt-Gast-Verhalten noch nicht eingehend untersucht worden ist.

### Offene Wirte

Die Chemie der Polyoxowolframate liefert zahlreiche Beispiele für elektronisch normale, offene anorganische Cryptanden, die elektrophile Gastteilchen einzuschließen vermögen. Ein Vertreter dieser Wirtkategorie ist das Anion **61a**<sup>[112]</sup> (Abb. 23 a).

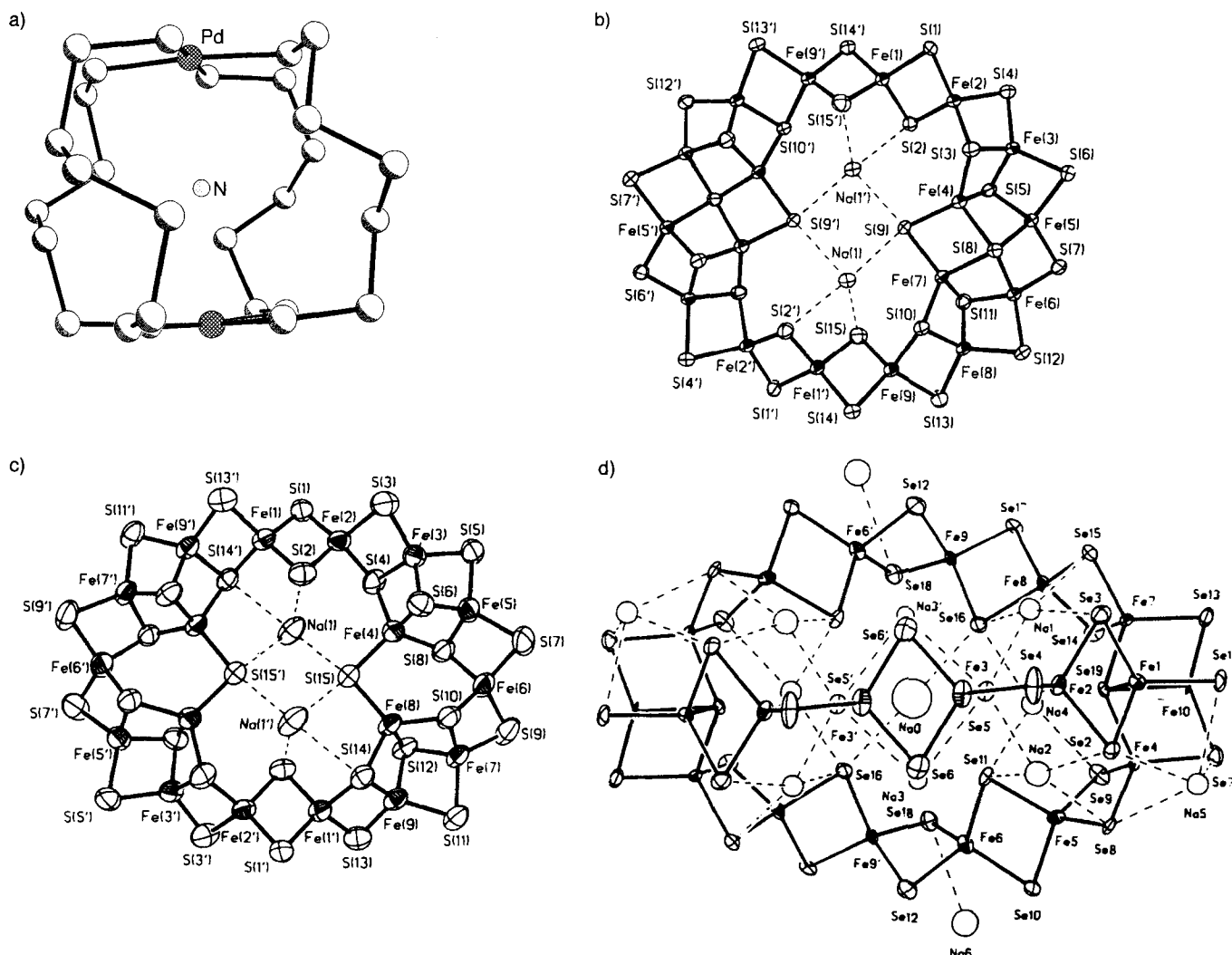


Abb. 22. Strukturen der Wirt-Gast-Systeme a)  $[(\text{NH}_4)\text{Pd}_2(\text{S}_7)_4]^{3-}$  **58a**, b)  $\alpha\text{-}[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$  **59a**, c)  $\beta\text{-}[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$  **59b** und d)  $[\text{Na}_9\text{Fe}_{20}\text{Se}_{38}]^{9-}$  **60a**.

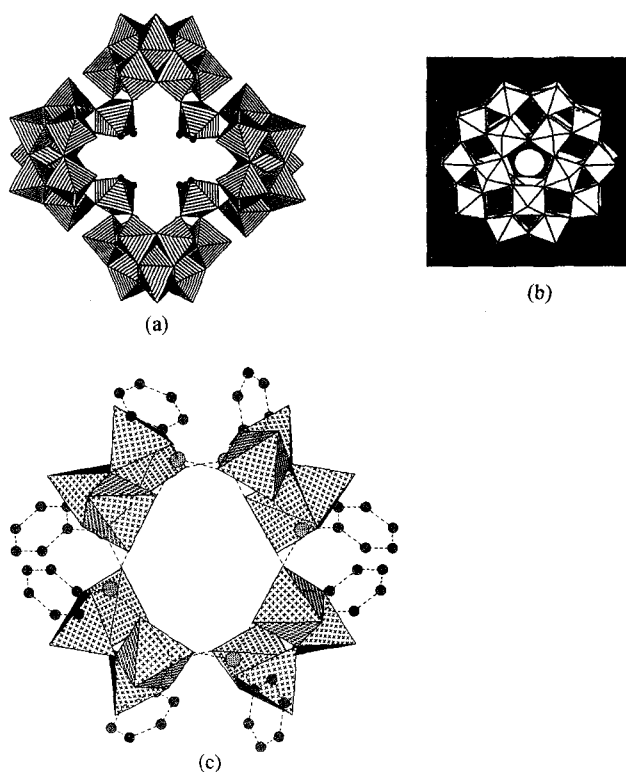
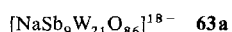
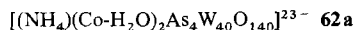
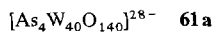


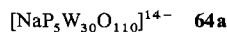
Abb. 23. a) Polyederdarstellung des Cryptanden  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  **61a** mit Blick entlang der  $S_4$ -Achse. Die schwarz ausgefüllten Kreise bezeichnen die Sauerstoffatome, die den Hohlraum des Wirtes begrenzen [114]. b) Die Struktur des Wirt-Gast-Systems  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$  **64a** ( $\text{WO}_6$ -Oktäeder in Polyederdarstellung; die fünf  $\text{PO}_4$ -Tetraeder sind verdeckt) mit Blickrichtung entlang der  $C_5$ -Achse. Das austauschbare  $\text{Na}^+$ -Ion im Innern des Hohlraums ist durch einen Kreis dargestellt [116]. c) Struktur des Wirtes von  $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_{11}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2)_{16}(\text{PhAsO}_3)_8]^{4-}$  **65a** mit vier Einheiten mit je vier kantenverknüpften  $\text{OVO}_4$ -Pyramiden [117].

Es weist eine cyclische Struktur auf, die durch die Verknüpfung von vier  $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Untereinheiten über  $\text{WO}_6$ -Oktäeder zustande kommt. Befindet sich beispielsweise ein Natrium-Ion im Zentrum des Aggregats **61a**, so kann dieses gegen andere Alkali- und Erdalkalimetall- sowie Silber- und Ammonium-Ionen ausgetauscht werden. Der Wirt **61a** hat zugleich eine lakunare Struktur und vermag Übergangsmetallzentren in sein Gerüst zu inkorporieren<sup>[113]</sup>. Beispielsweise bildet sich in Gegenwart von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen die Wirt-Gast-Struktur **62a**<sup>[114]</sup>. Im gleichfalls offenen Wirt-(Gast-)System **63a**<sup>[115]</sup> besteht der nucleophile



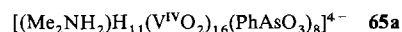
Coronand aus zwei  $\{\text{Sb}_3\text{O}_7\}$ - und drei  $\{\text{SbW}_7\text{O}_{28}\}$ -Untereinheiten, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Der elektrophile Gast, das Natrium-Kation, befindet sich im Zentrum des Wirtes in einer Umgebung von acht Sauerstoffato-

men, welche in formaler Betrachtungsweise ein zweifach überkapptes trigonales Prisma bilden.  $\text{Na}^+$  kann gegen Erdalkali- und andere Alkalimetall-Kationen ausgetauscht werden. Das Cryptat **64a**<sup>[116]</sup> besteht aus einem Cyclus von fünf  $\{\text{PW}_6\text{O}_{22}\}$ -Einheiten und beherbergt in seinem Inneren als Gastteilchen ein



Natrium-Kation, das auf der fünfzähligen Achse lokalisiert ist (Abb. 23 b). Dieses  $\text{Na}^+$ -Ion wird unter relativ drastischen Bedingungen (wäßrige Lösung bei 140–180 °C) gegen andere Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Y}^{3+}$ , aber auch die meisten dreiwertigen Lanthanoid-Ionen (alle außer  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Pr}^{3+}$ ) sowie  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{U}^{4+}$  ausgetauscht.

Offene, nucleophile Wirtstrukturen mit eingeschlossenen Elektrophilen sind auch aus der Chemie der Oxovanadiumphenylarsonate bekannt. Zu dieser Kategorie von Wirt-Gast-Systemen zählt z.B. **65a** (Abb. 23 c)<sup>[117]</sup>.



### 3.2.2. Elektronisch inverse Wirt

*Attraktion und Repulsion (...) als Prinzipien eines Natursystems.*

F. W. J. Schelling<sup>[118]</sup>

#### Geschlossene Wirt

Isopolyvanadate sind nach unserer Auffassung die bisher instruktivsten Beispiele für eine anorganische Wirt-Gast-Chemie. Beispielhaft sollen Clusteranionen vom Typ **66a–c**<sup>[119]</sup> und **67a**<sup>[107, 120]</sup> (Abb. 24) erwähnt werden. Ähnliche Wirt-Gast-Systeme sind die Komplexanionen **68a**<sup>[105–107, 120]</sup>, **69a**<sup>[107, 120]</sup>, **70a**<sup>[105, 120]</sup> und **71a**<sup>[125a]</sup> sowie das Anion der

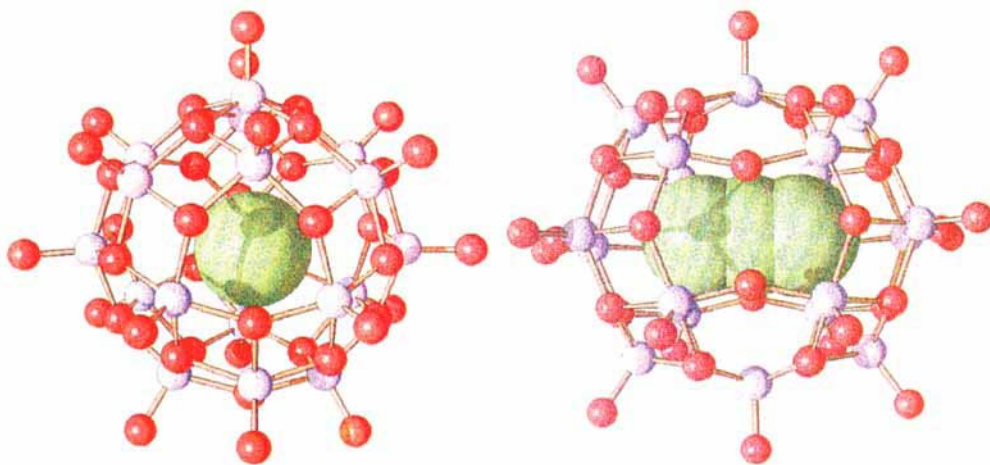
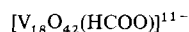
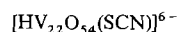
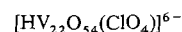
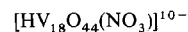
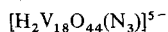
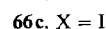
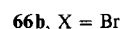
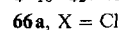
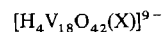
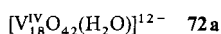


Abb. 24. Veranschaulichung von Wirt-Gast-Beziehungen: Strukturen der Clusteranionen **66a–c** [119] (links) und **67a** [107, 120] (rechts). Farbcode: V bläulich, O rot, zentrale Template grün in Kalottendarstellung.

Verbindung  $[\text{Et}_4\text{N}]_6[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{HMoO}_4)]^{125\text{b}}$ . Die Wirtschalen werden unter Nutzung der Templatfunktion des (bevorzugt) anionischen Gastteilchens entsprechend dessen Form und Größe gebildet<sup>[105–108, 121]</sup>. Durch die Verknüpfung von Basisfragmenten entstehen Wirt-Gast-Verbindungen, die einen Hohlraum aufweisen, in dem das Templat eingeschlossen ist. Diese geschlossenen Wirte sind allerdings nur im Hinblick auf die beobachtete Incarcerierung von Anionen elektronisch invers: Die Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkungen an einem gedachten Clusteranion  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{Cl})]^{13-}$  auf der Grundlage von Extended-Hückel-Rechnungen führt zu dem Ergebnis, daß die resultierende elektrostatische Energie  $E_{\text{res}}$  positiv ist, was einer Destabilisierung und damit einer Repulsion des  $\text{Cl}^-$ -Gastes durch die negativ geladene Sauerstoff-Vanadium-Sphäre entspricht<sup>[122a]</sup>. Allerdings ergibt sich aus der signifikant erniedrigten Ladungsdichte des eingeschlossenen  $\text{Cl}^-$ -Ions das Vorhandensein von schwachen attraktiven Wechselwirkungen zwischen elektrophilen Vanadiumzentren und dem inkludierten Chlorid-Ion<sup>[122b]</sup>. Die Berechnung der Ladungsverteilung für  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{Cl})]^{13-}$  (jeweils bezogen auf eine Elementarzelle) mit der Methode der Charge Equilibration mit anschließender Kalkulation der elektrostatischen Energien legt zudem die Interpretation nahe, daß zur Stabilisierung des Wirt-Gast-Systems noch attraktive Wechselwirkungen mit dem Kationengitter notwendig sind<sup>[122a]</sup>. Dies bedeutet aber, daß die hier vorgenommene Klassifizierung, welche den aufgeführten Isopolyvanadatwirten ein elektronisch inverses Verhalten zuschreibt, eine Consecutio ex eventu ist: Man kann daher offensichtlich im Sinne des hier geschilderten Wechselspiels attraktiver und repulsiver Wechselwirkungen von einer überwiegend pseudomechanischen Fixierung des Gastes durch den Wirt sprechen<sup>[119–123]</sup>. Für diese Betrachtungsweise spricht, daß auch Neutramoleküle in Clusterschalen relevanter Größe eingebaut werden können<sup>[123]</sup>. Erwartungsgemäß weisen die Ergebnisse entsprechender Extended-Hückel-Rechnungen darauf hin, daß die Wechselwirkung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gastes in **72a**<sup>[124]</sup> mit der Polyoxovanadathülle verschwindend gering zu sein scheint ( $E_{\text{res}} \approx 0$ )<sup>[122a]</sup>.



#### Offene Wirte und ein bemerkenswerter Synergismus

Der starre elektrophile Makrocyclus „[12]-Mercuracarborand-4“ **73** ist ein Beispiel derartiger Wirtverbindungen, wie die Struktur des Lithiumsalzes **74**<sup>[126]</sup> dokumentiert (Abb. 25). Das Anion von **74** besteht aus vier zweibindigen 1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ -Käfigen, die über vier Quecksilberatome zu einem cyclischen Tetramer verknüpft sind, in dessen Zentrum sich das Chlorid-Ion befindet. Bekannt sind auch die Schwesterverbindungen **75**<sup>[127]</sup> und **76**<sup>[127]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse von **76** zeigt, daß die Iodid-Ionen oberhalb- und unterhalb der von den vier Queck-

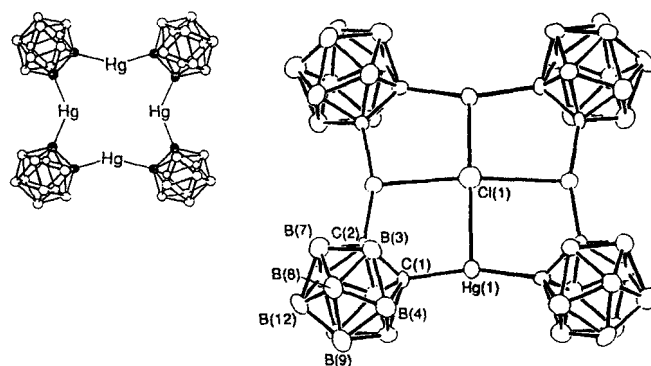
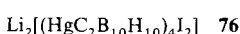
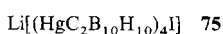
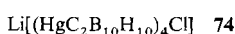
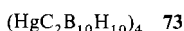


Abb. 25. Links: Der elektrophile Wirt „[12]-Mercuracarborand-4“ ( $\text{HgC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ )<sub>4</sub> **73**; die C-Atome sind durch schwarze Kreise, die BH-Gruppen durch weiße Kreise symbolisiert. Rechts: Struktur des Anions  $[(\text{HgC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_4\text{Cl}]^-$  in Kristallen von **74** (ohne Wasserstoffatome) [126].

silberzentren aufgespannten Ebene lokalisiert sind (mit einem mittleren Abstand von 1.96 Å zu dieser Ebene)<sup>[127]</sup>. Durch Behandlung einer ethanolischen Lösung von **76** mit Silberacetat erhält man neben Silberiodid und Lithiumacetat auch den „templatfreien“ Wirt **73**<sup>[127, 128]</sup>.

Ein ungewöhnlicher Typ eines anorganischen Wirt-Gast-Systems wird durch das Clusteranion **78a** (Abb. 26)<sup>[129]</sup> repräsen-



tiert, das durch die Verknüpfung eines anionischen  $[(\text{SCN})_9\text{W}_3\text{S}_4]^{5-}$ -Rezeptors und eines ebenfalls anionischen Gastes ( $[\text{SnCl}_3]^-$ ) aufgrund schwacher Wechselwirkungen entstanden ist. Hierbei verdient der Umstand Beachtung, daß die beiden zueinander komplementären Anionen auch unabhängig voneinander stabil sind. Die Komplementarität erinnert an einen Schlüssel-Schloß-Mechanismus: das einsame Elektronen-

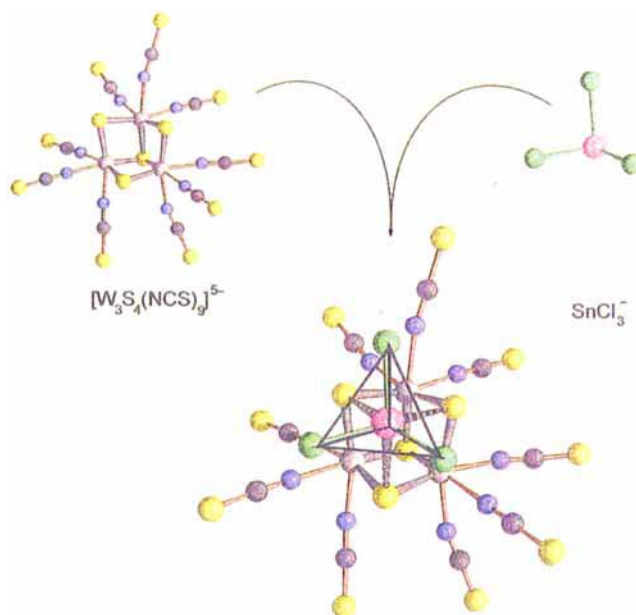
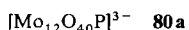
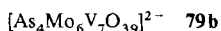
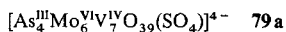


Abb. 26. Bildung und Struktur des Clusteranions **78a**, eines neuen Typs von anorganischen Wirt-Gast-Systemen, dessen Bildung auf dem Zusammenwirken zweier Effekte beruht (siehe Text). Farbcode: Sn rosa, Cl grün, W hellgrau, S gelb, C dunkelgrau, N blau.

paar des  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Ions fungiert als Schlüssel, die fehlende Ecke im  $\text{W}_3\text{S}_4$ -Kubus als Schloß. Die „Reduktion“ des im „offenen“  $[(\text{SCN})_9\text{W}_3\text{S}_4]^{5-}$ -Ion enthaltenen  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3]^{4+}$ -Fragments mit  $\text{Sn}^{2+}$  erhöht dabei die Nucleophilie der drei koordinativ ungesättigten  $\mu_2\text{-S}$ -Atome; die Affinität des  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3]^{4+}$ -Liganden gegenüber Kationen wie  $\text{Sn}^{2+}$  steigt also um so mehr an, je mehr dessen Elektronendonorstärke (entsprechend der Elektronendichte an den S-Atomen) durch das „reduzierende“ Kation selbst erhöht wird. Das Clusteraggregat **78a** ist daher als ein ungewöhnliches Wirt-Gast-System anzusehen, dessen Gast- und Wirtkomponenten auch unabhängig voneinander als stabile Anionen existieren können, die aber dennoch aufgrund dieser speziellen synergetischen Effekte ein Wirt-Gast-Gefüge aufbauen.

### 3.2.3. $[\text{As}_4\text{Mo}_6\text{V}_7\text{O}_{39}(\text{SO}_4)]^{4-}$ : ein Komplexanion mit Modellcharakter für die unterschiedlichen Wirt-Gast-Eigenschaften von Polyoxomolybdaten und -vanadaten

Abschließend sei das anorganische Wirt-Gast-System **79a**<sup>[130]</sup> erwähnt, welches sich formal aus dem Wirt **79b** und dem „Gast“-Anion  $\text{SO}_4^{2-}$  zusammensetzt und in formaler Betrachtungsweise die Pseudoclathrateigenschaften<sup>[131a]</sup> mancher Polyoxomolybdatgerüste (z.B. **80a**, siehe unten) und den elektrophilen Charakter der Polyoxovanadat-Wirtschalen (vgl. Abschnitt 3.2.2) innerhalb einer Clusterspezies kombiniert



(Abb. 27)<sup>[131b]</sup>. Die Wirt-Gast-Spezies **79a** weist zwei Besonderheiten auf: Zum einen liegen die sechs  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentren ausschließlich als  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder vor, die sieben  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Atome dagegen in Form von vier  $\text{VO}_6$ -Oktaedern und drei quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden (Abb. 28); dies zeigt die bemerkenswerte Fä-

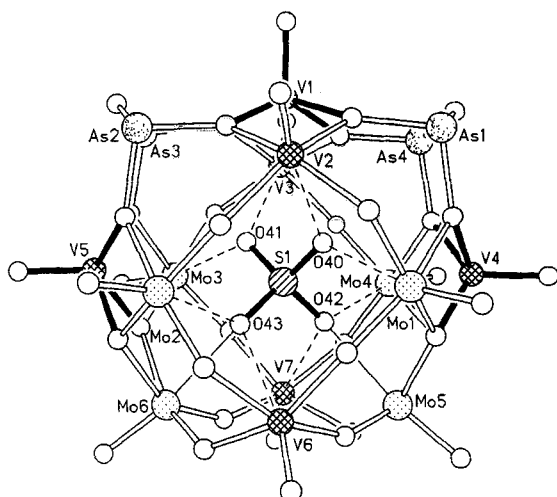


Abb. 27. Die Struktur des Clusteranions **79a**. Metallatom-O( $\text{SO}_3$ )-Abstände:  $\text{V} \cdots \text{O}(\text{SO}_3)$  (V1, V4 und V5, quadratische  $\text{VO}_5$ -Pyramiden): 3.25–3.33 Å;  $\text{M} \cdots \text{O}(\text{SO}_3)$  (M = Mo1–Mo4, V2, V3, V6 und V7,  $\text{MO}_6$ -Oktaeder): 2.56–2.67 Å;  $\text{Mo} \cdots \text{O}(\text{SO}_3)$  (Mo5 und Mo6,  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder): 2.38 und 2.44 Å.

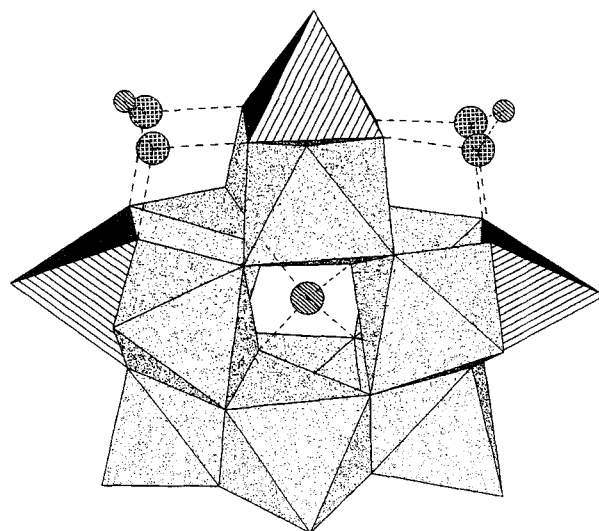


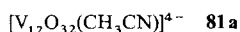
Abb. 28. Darstellung der charakteristischen, unterschiedlichen Polyeder (Oktaeder und quadratische Pyramiden) des Clusteranions **79a**, welche dessen Modellcharakter für das elektrophile Verhalten von  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren und die Pseudoclathrateigenschaften von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Sauerstoffaggregaten sowie für das im Text erwähnte Hybridverhalten der  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren unterstreicht (punktiert: die sechs  $\text{OMoO}_5$ - und vier  $\text{OVO}_5$ -Oktaeder; liniert: die drei quadratischen  $\text{OVO}_4$ -Pyramiden; großer liniierter Kreis: das Schwefelatom des zentralen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions; kleine linierte Kreise: die Sauerstoffatome der  $\text{As}_2\text{O}^{4+}$ -Einheiten; gekreuzte Kreise:  $\text{As}^{\text{III}}$ -Zentren der  $\text{As}_2\text{O}^{4+}$ -Gruppen).

higkeit von  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren, sowohl oktaedrische als auch quadratisch-pyramidale Koordinationsformen zu bilden, wohingegen die  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Atome zu einem solchen Hybridverhalten nicht imstande sind. Zum anderen existieren die kürzesten Metallatom-O( $\text{SO}_3$ )-Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O42 und O43 des zentralen Anions und den Molybdänatomen Mo5 und Mo6 mit nur 2.38 bzw. 2.44 Å und nicht etwa zwischen O-Atomen des Sulfat-Ions und den (am nächsten gelegenen) Vanadiumatomen V2, V3, V6 und V7 (vgl. Abb. 27). Offensichtlich treten zumindest die beiden Molybdänzentren Mo5 und Mo6 mit den Sauerstoffatomen des Sulfat-Ions in eine stärkere Wechselwirkung als die anderen Metallzentren. In diesen Wirt-Gast-Beziehungen spiegeln sich modellhaft die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wechselwirkung von elektronisch inversen Polyoxovanadatwirtschalen mit einem Gasteilchen und von nur zur Bildung von Pseudoclathraten befähigten Polyoxomolybdatgerüsten mit einem zentralen Oxoanion wider, wie sie in ihren extremen Ausformungen von Anionen wie  $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{9-}$  **66a–c**<sup>[119]</sup> und  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}]^{3-}$  **80a** bekannt sind<sup>[133]</sup>.

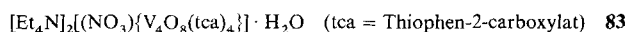
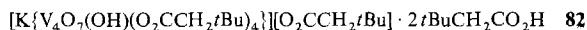
Entsprechend zeigt natürlich auch der Vergleich zwischen der relevanten Chemie der reduzierten Polyoxomolybdate und -vanadate, wie sich die Eigenschaften der entsprechenden sphärischen Wirt-Gast-Systeme unterscheiden, die ausschließlich aus  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern bzw. quadratischen  $\text{OVO}_4$ -Pyramiden aufgebaut sind. Während man im Falle der Polyoxomolybdate unter reduzierenden Bedingungen einen nucleophilen, elektronisch normalen Wirt wie  $[(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}]^{8-}$  **53a** erhält, in dessen zentralen Hohlraum z.B. ein  $\text{Na}^+$ -Ion eingeschlossen werden kann (vgl. Abschnitt 3.2.1), lassen sich aus quadratischen  $\text{OVO}_4$ -Pyramiden geschlossene, „elektrophile“ und damit elektronisch inverse Wirtssysteme vom Typ **66a** (vgl. Abschnitt 3.2.2) konstruieren.

### 3.3. Elektronisch multiple Wirte

Entsprechend den langen Abständen zwischen Gastteilchen und Clusterschalenatomen bestehen in geschlossenen Isopolyvanadaten (siehe Abschnitt 3.2.2) mit einem inkludierten, einfach negativ geladenen Ion nur schwache Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Gast und der ihn umgebenden Wirtstruktur. Dies korreliert mit der Auffassung, daß sich repulsive ( $O \cdots Anion$ ) und attraktive ( $V^{n+} \cdots Anion$ ) Kräfte in etwa die Waage halten<sup>[105, 109, 122]</sup> (vgl. aber wegen des Bezugs zur Synthese auch Lit.<sup>[123]</sup>). Damit wird auch verständlich, warum bei Synthesen ohne Zugabe von Anionen zur Reaktionsmischung in nichtwäßrigen wie in wäßrigen Medien das Lösungsmittel selbst die Templatfunktion übernehmen kann. In diesem Zusammenhang sei an die Bildung des korbformigen, offenen Dodekavanadats **81a**<sup>[18]</sup> und an die Entstehung von geschlossenen Isopolyvanadaten wie  $[V_{18}^{IV}O_{42}(H_2O)]^{12-}$  **72a**<sup>[124, 125a]</sup> erinnert; diese Clusterverbindungen enthalten jeweils eine elektronisch multiple Wirtschale sowie ein fixiertes  $CH_3CN$ - bzw.  $H_2O$ -Molekül als Gast.



Die Relevanz des angesprochenen Attraktions/Repulsions-Konzeptes für die resultierenden schwachen Wechselwirkungen zwischen Wirt und schwach nucleophilem sowie schwach basischem Gast wird durch einen weiteren Sachverhalt untermauert. So ist z.B. die  $\{V_4O_{16}\}$ -Einheit in der Lage, sowohl Kationen als auch Anionen zu komplexieren, wie die Synthese der Verbindungen **82**<sup>[134, 135]</sup> und **83**<sup>[136]</sup> beweist (Abb. 29). Der  $\{V_4O_{16}\}$ -Baustein kann also in Abhängigkeit von den zu wählenden Reaktionsbedingungen und unter Beibehaltung des Reduktions-



grades (identische Elektronenpopulationen – ein  $V^{IV}$ - und drei  $V^V$ -Zentren – von **82** und **83**) formal einer Umpolung unterworfen werden. Es ist zu beachten, daß die elektronischen Eigenschaften des  $\{V_4O_{16}\}$ -Wirtes in geringerem Maße auch von der Auswahl der organischen Liganden und geringfügigen Modifizierungen des Wirtgerüsts abhängen: ein Beispiel ist die einfache Protonierung der  $V^{IV}V^V_3O_4$ -Einheit in **82** im Vergleich zu **83**.

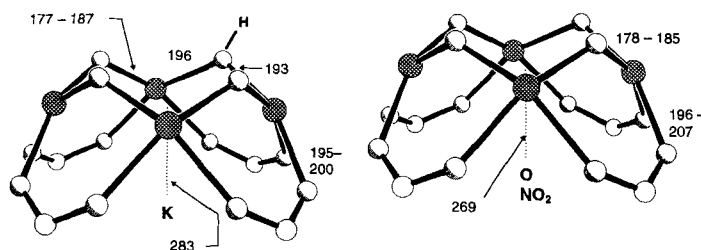
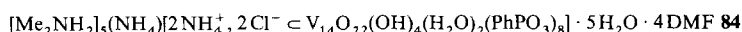


Abb. 29. Ein Rezeptor für Kationen und Anionen: links: Ausschnitt der Struktur des Kations  $[K\{V_4O_7(OH)(O_2CR)_4\}]^+$  **82a**; rechts: Ausschnitt der Struktur des Anions  $[(NO_3)\{V_4O_8(O_2CR)_4\}]^{2-}$  **83a** (**82a**: R = Neopentyl, Gegenion:  $RCO_2^-$ , Zentraleinheit:  $V^{IV}(OH)V^V_3O_4$ ; **83a**: R' = 2-Thienyl, Gegenion  $[Et_4N]^+$ , Zentraleinheit:  $V^{IV}V^V_3O_4$ ). Kennzeichnung der Vanadiumzentren mit Schraffur; einige Bindungslängen sind angegeben. Alle Abbildungen nach Lit.<sup>[135]</sup>.

Elektronisch normale und inverse Ladungsverhältnisse sind Eigenschaften *ein- und derselben* Basis-Wirtstruktur in *verschiedenen* Wirt-Gast-Systemen (und nicht etwa im *gleichen* Wirt-Gast-Gebilde; diese sind Gegenstand der Erörterung in Abschnitt 3.4). Dabei sollte man im allgemeinen erwarten, daß mit steigender Zahl der Lewis-aciden Vanadiumzentren Isopolyvanadate zunehmend zur Komplexierung von Anionen neigen.

### 3.4. Wirte aus elektronisch normalen und inversen Subwirten

Die Kupplung von miteinander korrespondierenden elektronisch normalen und inversen Subwirten, wie sie in der Synthese der Wirt-Gast-Verbindung **84**<sup>[109]</sup> zum Ausdruck kommt



(DMF = Dimethylformamid), eröffnet den Zugang zu einer neuen Dimension in der anorganischen Wirt-Gast-Chemie. Der Käfig des Clusteranions **84a** (Abb. 30) besteht aus zwei Halbschalen, die sich aus Isopolyvanadat- und Phenylphos-

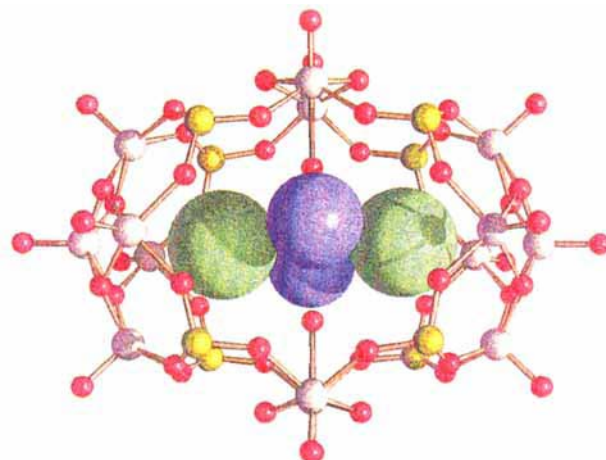
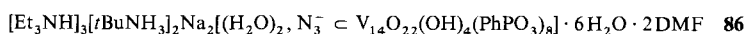
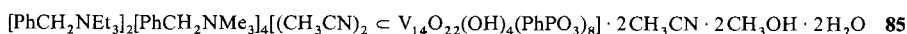


Abb. 30. Struktur des zentralen Käfigs des Anions **84a** mit Blickrichtung entlang einer der idealisierten  $C_2$ -Achsen mit Verdeutlichung der hier vorliegenden Wirt-Gast-Beziehung (siehe Text). Farbcode: V grau, P gelb, O rot,  $NH_4^+$  blau,  $Cl^-$  grün (zentrales Gastsystem in Kalottendarstellung). Die Phenylringe der Phenylphosphonateinheiten sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

phonateinheiten zusammensetzen. Das zentrale Gastsystem ( $2NH_4^+$ ,  $2Cl^-$ ) ist ein Kationen/Anionen-Aggregat, das als Ausschnitt aus dem  $NH_4Cl$ -Ionengitter interpretiert werden kann. Damit sind Anionen und Kationen gleichzeitig in einem Hohlraum eingeschlossen, der durch zwei an  $V^{IV}$ -Zentren koordinativ gebundene Wasser-Moleküle, die offensichtlich über Wasserstoffbrückenbindungen das ( $2NH_4^+$ ,  $2Cl^-$ )-Gastsystem stabilisieren, formal etwa zweigeteilt wird. Der Bildung dieser Wirtschale  $[V_{14}O_{22}(OH)_4(H_2O)_2(PhPO_3)_8]^{6-}$  **84b** liegt möglicherweise ein konservativer Selbstorganisationsprozeß<sup>[137]</sup> zugrunde, in dessen Verlauf die beiden Chlorid-Anionen die Generierung der entsprechenden elektrophilen Isopolyvanadatfragmente und die zwei Ammonium-Kationen diejenige der nucleophilen Coronanden induzieren könnten.

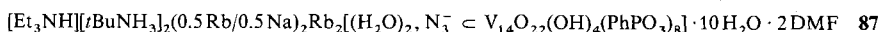
Die (formale) Entfernung der beiden Aqualiganden aus **84b** führt zur Bildung der Wirtschale  $[V_{14}O_{22}(OH)_4(PhPO_3)_8]^{6-}$

**84c**, eine Vorgehensweise, die der Transformation der ursprünglich oktaedrischen Koordinationssphäre der Vanadiumatome der betreffenden verbrückenden  $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PhPO}_3)_4]^{6-}$ -Einheiten in eine quadratisch-pyramidale entspricht. Dies eröffnet weitere Möglichkeiten hinsichtlich des Einschlusses anderer Gastteilchen oder Gastsysteme, wie die Synthesen der Clusterverbindungen **85**<sup>[138]</sup> und **86**<sup>[139]</sup> ein-drucksvoll beweisen. Die behutsame Auswahl der *Synthesebe-*



*dingungen* führt in Kenntnis der komplexen Wirt-Gast-Beziehungen, die der Bildung dieser Oxovanadiumphenylphosphonatsysteme zugrundeliegen und welche die Genesis der Wirtgerüste **84b** und **84c** determinieren, zum gezielten Aufbau einer Vielfalt von nulldimensionalen Wirt-Gast-Gebilden.

Bemerkenswert ist, daß die Organisation von Teilchen im abgeschlossenen Hohlraum von  $\text{V}/\text{O}/\text{PhPO}_3^{2-}$ -Wirt-Gast-Systemen von „außen“ gesteuert werden kann: So erhält man aus einer wäßrigen DMF-Lösung von **86** durch Zugabe von Rubidiumbromid (dreizehnfacher Überschuß) die Verbindung **87** (siehe Abb. 31)<sup>[139]</sup>. Bei der Umsetzung von **86** zu **87** findet ein



Austausch der in den kegelstumpfförmigen Ionenkanälen (vgl. Abb. 31) lokalisierten Gäste statt, welcher zu einer Umorganisation der Teilchen des Gastsystems ( $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_3^-$ ) im Innern des abgeschlossenen Hohlräum führt<sup>[139]</sup>. Dieses Beispiel zeigt, wie durch eine Art Fernsteuerung die Organisation von Spezies in einem geschlossenen Wirt beeinflusst wird.

Zum Zwecke der Reaktionssteuerung scheint es im Falle der hier diskutierten Wirt-Gast-Systeme relativ unerheblich zu sein, ob sich nun der Wirt um ein Gasttemplat herum bildet oder ob der Wirt ohne Templatwirkung entsteht und seinerseits ein Gastsystem wie ( $2\text{NH}_4^+$ ,  $2\text{Cl}^-$ ) stabilisiert. Denn selbst die bloße Detektierung von *Regelmäßigkeiten* in den untersuchten

Reaktionsverläufen macht auch ohne Erkenntnis der letzten Ursachen, die der Entstehung dieser  $\text{V}/\text{O}/\text{PhPO}_3^{2-}$ -Systeme zugrunde liegen, Synthesen plan- und steuerbar und eröffnet die Möglichkeit, mit den diesen Clusterverbindungen immanenten Wirt-Gast-Beziehungen zu „spielen“. Die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten einer derartigen Wirt-Gast-Chemie im Hinblick auf den templatgesteuerten Zusammenbau von Oligomeren aus Anionen und Kationen liegen auf der Hand. Darüber

hinaus wird die Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen innerhalb nanodimensionierter Aggregate ermöglicht.

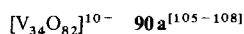
### 3.5. „Cluster im Cluster“ – ein Modell für Nucleationsprozesse und Relevantes zum Dirigentenprinzip

*Nichts entsteht zufällig, sondern alles aus einem jeweils bestimmten Grunde und unter Zwang der Notwendigkeit.*

Demokrit<sup>[141]</sup>

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen, die sich durch den ungewöhnlichen Einschluß eines „Clusters im Cluster“ auszeichnen<sup>[142]</sup>. Diese können bei den hier betrachteten Fällen natürlich nur bei formaler Betrachtungsweise, d.h. unter Nichtberücksichtigung von starken kovalenten Wechselwirkungen zwischen „Gast/Templat“ und „Wirtschale“, als Wirt-Gast-Systeme aufgefaßt werden. Eine derartige Vorgehensweise findet eine gewisse Berechtigung in der Allgemeingültigkeit der bisher ergründeten Konstruktions- und Organisationsprinzipien, die für den Aufbau von nanometerdimensionierten Wirtstrukturen verantwortlich sind und welche den strukturaufbauenden Schemata, die aus der Dominanz der schwachen Wirt-Gast-Wechselwirkungen im Bereich der üblichen Wirt-Gast-Systeme resultieren, sehr stark ähneln<sup>[142]</sup>.

Ein Beispiel für eine solche Cluster-im-Cluster-Verbindung ist das gemischtvalente, nanodimensionierte Polyoxovanadat



das aus einer durch die Verknüpfung von 30 tetragonalen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden entstandenen  $\text{V}_{30}\text{O}_{74}$ -Hülle mit inkorporiertem zentralem  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}(\text{O}_{\text{term}})_4$ -Kubus mit vier terminalen  $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen besteht (Abb. 32 oben). Dabei fungiert das in der Vanadatlösung intermediär gebildete kubanartige  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}(\text{O}_{\text{term}})_4$ -Zentrum als Templat und generiert in einem konservativen Selbstorganisationsprozeß<sup>[137]</sup> die Struktur der  $\text{V}_{30}\text{O}_{74}$ -Schale entsprechend seiner Größe und Form (vgl. Abb. 32). Diese  $\{\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_4\}(\text{O}_{\text{term}})_4$ -Einheit, welche die Zusammensetzung des amphoteren  $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2$  besitzt (damit also ausfällbar ist!)<sup>[142]</sup>, initiiert gewissermaßen als „Kristallisationskeim“ im Rahmen eines Nucleationsprozesses den Aufbau des  $[\text{V}_{34}\text{O}_{82}]^{10-}$ -Anions, das Ähnlichkeit mit einem Ausschnitt aus einer kubischen Festkörperstruktur vom NaCl-Typ aufweist (siehe Abb. 32 Mitte und unten). Dem hier dargelegten Vorgang kommt vor allem deswegen Bedeutung zu, weil die Initialschritte bei der Kristallbildung, für die die soeben beschrie-

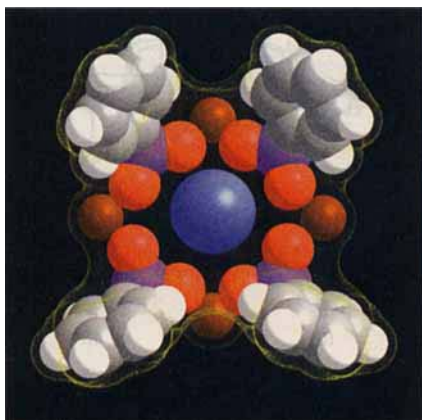


Abb. 31. Kalottenplot mit schwach angedeuteter „Connolly-Oberfläche“ [140] des aus vier  $\text{PhPO}_2$ -Einheiten und vier V-Atomen gebildeten Ionenkanals von **87a** mit in den Coronanden eingelagertem  $\text{Rb}^+$ -Kation (Blickrichtung wie in Abb. 30). Farbcode: V braun, P lila, O karminrot, Rb (zentrale, große Kugel) blau, C grau, H weiß.

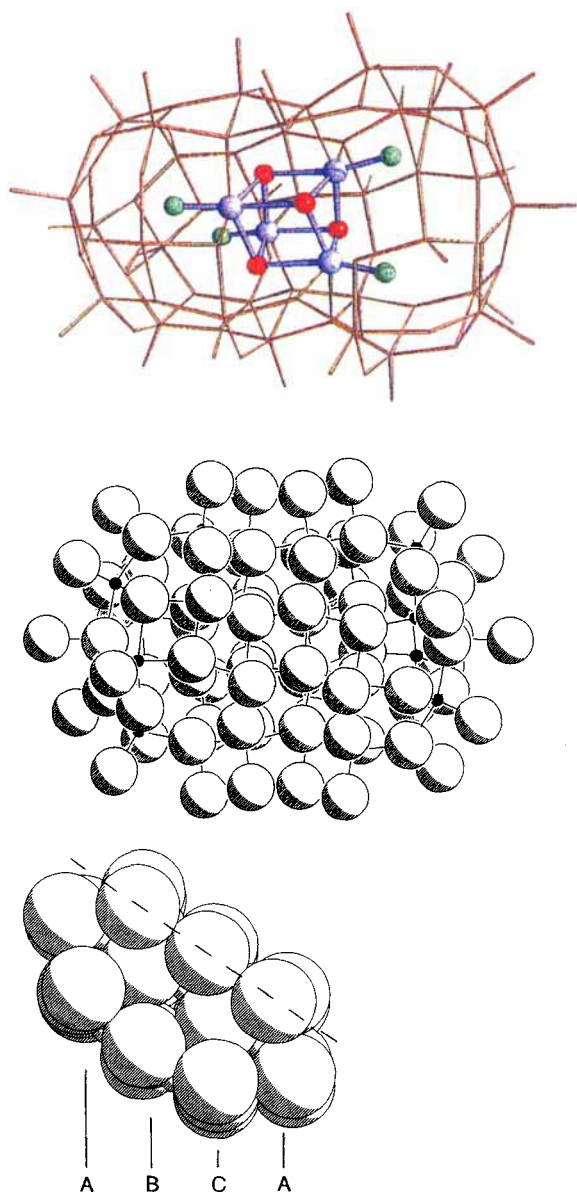


Abb. 32. Oben: „Wirtschale“ (braunes Stab-Modell) des Clusteranions  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$  **90a** mit hervorgehobenem zentralem  $\{V_4O_4\}(O_{term})_4$ -Kubus in Kugel-Stab-Darstellung (Farbcode: V blau;  $\mu_3$ -O rot;  $O_{term}$  grün); Mitte: Das Vanadium-Sauerstoff-System repräsentiert einen Ausschnitt aus einem verzerrten und defekten NaCl-Gitter; gezeigt sind die (approximativen) Schichten von Sauerstoffatomen in **90a** mit Blickrichtung senkrecht zur angenäherten  $S_4$ -Achse. Unten: Verdeutlichung der kubisch dichtesten Packung von Sauerstoffatomen mit Angabe einer ABCA-Schichtenfolge (eine der im mittleren Bild gezeigten Schichten senkrecht zur angenäherten  $S_4$ -Achse ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet).

bene Reaktion Modellcharakter hat, noch nicht wirklich verstanden sind.

Der hier aufgezeigte Weg zum Aufbau anorganischer Wirt-Gast-Systeme basiert auf dem *Dirigentenprinzip*: Die gezielte Verknüpfung von anorganischen Basiseinheiten zum Zwecke der Generierung größerer und stabiler mesoskopischer Gebilde wird durch *Template* gesteuert („dirigiert“). Diese können, gewissermaßen als Keimzellen der noch zu kreierenden molekularen Architekturen, der jeweiligen Reaktionslösung hinzugefügt oder in diesen auch gebildet werden. Ein solches Templat greift dirigierend in die „Bewegungsfreiheit“ der einzelnen Bausteine ein und leitet diese in der Lösung „umherschweifenden“ Frag-

mente gleich einem Dirigenten dazu an, sich zu einer wohldefinierten Ordnung zusammenzuschließen (vgl. Abb. 33 und 34), um so ein gänzlich neuartiges supramolekulares Ensemble von Teilchen unterschiedlichster Provenienz mit z.T. außergewöhnlichen Eigenschaften zu formen (der Vergleich mit dem Begriff der Versklavung in der Terminologie von Hermann Hakens Synergetik der dissipativen Erscheinungen bietet sich an). Der dirigierende Einfluß schwacher Wechselwirkungen, der selbst in Cluster-im-Cluster-Verbindungen wie **90a** im Zusammenspiel mit gleichzeitig vorhandenen stark kovalenten Interaktionen noch deutlich in Erscheinung tritt, wird aus folgendem Vergleich ersichtlich (vgl. Abb. 33 B): Durch formale Entfernung der beiden mittleren Schichten von **90a** (eines  $\{V_{12}O_{28}\}$ -Fragments, das den zentralen  $\{V_4O_4\}(O_{term})_4$ -Kubus enthält, Abb. 33 B III)

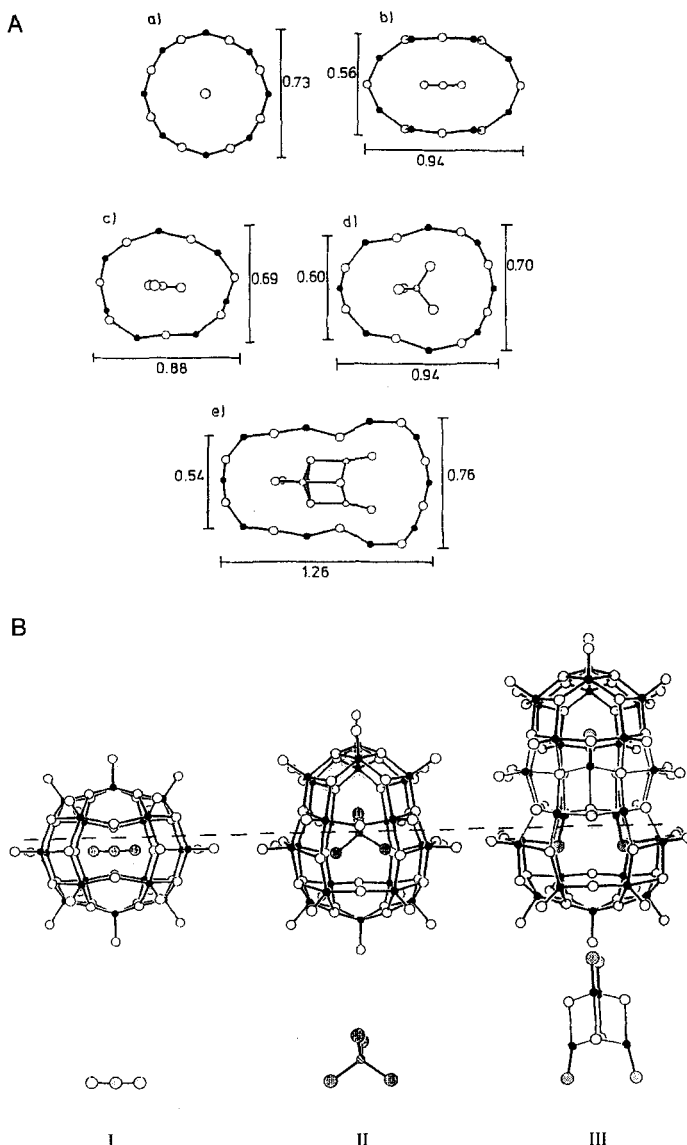


Abb. 33. Verdeutlichung des Dirigentenprinzips (siehe Text). A) Durch simplifizierte Darstellung der Form und Größe einiger V-O-Clusterschalen mit Maßangaben in Nanometern. a)  $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$  **66**, b)  $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$  **67a**, c)  $[HV_{18}O_{44}(NO_3)]^{10-}$  **68a**, d)  $[HV_{22}O_{54}(ClO_4)]^{6-}$  **69a**, e)  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$  **90a** (ohne Darstellung der kovalenten V-O-Bindungen zwischen dem zentralen  $\{V_4O_4\}(O_{term})_4$ -Kubus und der Clusterschale). B) Durch Strukturvergleich zwischen  $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$  **67a** (I),  $[HV_{22}O_{54}(ClO_4)]^{6-}$  **69a** (II) und  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$  **90a** (III) mit ihren zentralen Templaten (V schwarz, O weiß für Hülle; vgl. Text).

mit anschließender Verknüpfung der verbleibenden  $\{V_{11}O_{27}\}$ -Halbschalen entsteht die Schale von  $[HV_{22}O_{54}(ClO_4)]^{6-}$  **69a** (Abb. 33 B II). Dabei erfolgt die Halbschalenbildung von **69a** und **90a** und deren Drehung um  $90^\circ$  in beiden Fällen nach der Erkennung der „(O-O) $_2$ -Einheit“; die Anordnung der vier formgebenden terminalen O-Atome des Kubus von **90a** in Form eines tetragonalen Disphenoids entspricht nämlich derjenigen der vier O-Atome der  $ClO_4^-$ -Einheit von **69a**. Die Clusterschale von  $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$  **67a** kann formal auf ähnliche Weise erzeugt werden (Abb. 33 B I)<sup>[107]</sup>. Das lineare Azid-Ion mit  $D_{\infty h}$ -Symmetrie bewirkt jetzt als Templat, daß die beiden (jetzt allerdings verschmolzenen) Schalen spiegelbildlich zueinander, also ohne Verdrehung wie in **69a** und **90a** angeordnet sind, wodurch die gesamte Clusterschale eine mehr längliche, d.h. zum Azid-Ion komplementäre Form mit  $D_{2h}$ -Symmetrie ( $D_{2h}$  ist eine Untergruppe von  $D_{\infty h}$ ) erhält. Im Sinne dieser Argumentation bleibt festzuhalten, daß im Falle der V-O-Einschlußverbindungen die offenbar nur schwachen Wechselwirkungen dazu führen, daß die zentralen Einheiten als Matrices/Template Symmetrie und Form (Struktur) der betreffenden Hüllen bestimmen können (Abb. 33 A und B).

Im übrigen kann man die Wechselwirkung des zentralen  $\{V_4O_4\}(O_{term})_4$ -Clusters mit der Schale des  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ -Anions ( $O=V(\text{Schale}) \cdots (O_{term})=V(\text{Cluster}) > 2.54 \text{ \AA}$ ) mit derjenigen zwischen den Schichten des  $V_2O_5$ -Gitters vergleichen<sup>[105, 143]</sup>. Mit Hilfe eines Schablonenprinzips werden die  $V_2O_5$ -Schichten dahingehend „systematisiert“, daß man sich die Schicht ( $n+1$ ) zur Schablonenschicht  $n$  über die schwachen Wechselwirkungen  $O=V \cdots O=V$  „hinzudenkt“ (Schichtabstand  $d = 2.79 \text{ \AA}$ ).

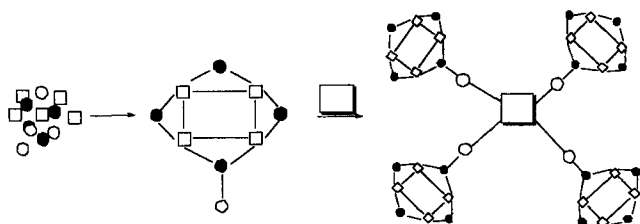


Abb. 34. Schematische Darstellung einer Reaktionssequenz, die in Lösung als Selbstorganisationsprozeß stattfinden könnte (siehe Text). Dieses Schema soll die Möglichkeit der templatgesteuerten Synthese (das große Zeichen □ symbolisiert ein Templat) supramolekularer Strukturen aus präfabrizierten Basisaggregaten, die in primären Reaktionsschritten gebildet worden sind, verdeutlichen.

Auch das Riesenclusteranion **91a**, welches das bereits erwähnte  $\{Mo_{16}O_{52}\}$ -Gerüst von **54a** als zentrales Strukturinkrement enthält<sup>[100, 144]</sup>, ist ein Beispiel für ein Cluster-im-Cluster-System. Dabei scheinen die vier facialen  $\{Mo^VI O_3\}$ -Trioxo-



molybdäneinheiten von **54a** als *anorganische Schutzgruppen* bei gleichzeitiger Protonierung von zwölf  $\mu_2$ -O-Atomen das instabile, hochnegativ geladene  $\{Mo_{12}O_{40}\}^{20-}$ -Clusterfragment in Form einer reaktiven  $\{Mo_{16}\}$ -Zwischenstufe zu bilden. Diese könnte bei der Synthese höherkerniger Clustersysteme wie **91a** Verwendung finden. Es liegt daher nahe, diese  $\{Mo_{16}\}$ -Einheit als ein strukturaufbauendes Agens anzusehen, das intermediär in Lösung gebildet wird und die templatgesteuerte Synthese des komplexeren Clusteranions **91a** ermöglicht<sup>[144]</sup>.

### 3.6. Hohlräume in Riesenclustern und molekulare Modelle für Clathrate

Das Prinzip des Aufbaus geordneter Strukturen durch templatgesteuerte Selbstorganisation führt zwangsläufig zum Konzept einer Synthese „großer Systeme“ als Intermediate in der Reaktionslösung. Diese präorganisierten Einheiten entfalten einen „verstärkenden“ und dirigierenden Einfluß auf die Folgeprozesse. Immer größere molekulare Bausteine bilden sich durch konservative Selbstorganisation, wobei die in Zwischenschritten entstandenen Aggregate „gezielt“ zu Riesenclustern verknüpft werden, in speziellen Fällen auch zu solchen mit nanometerdimensionierten Hohlräumen.

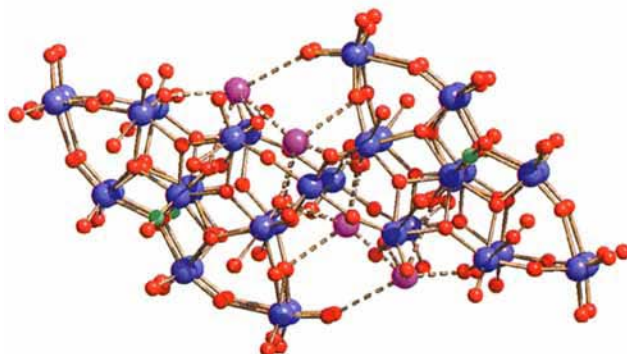
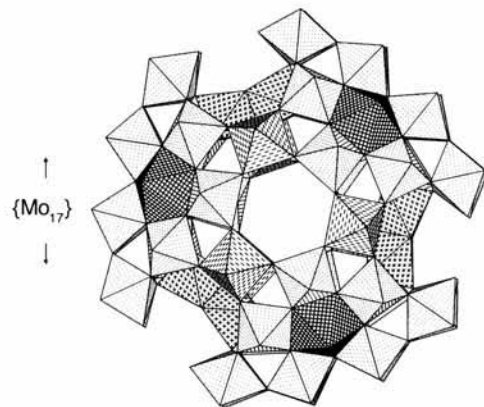
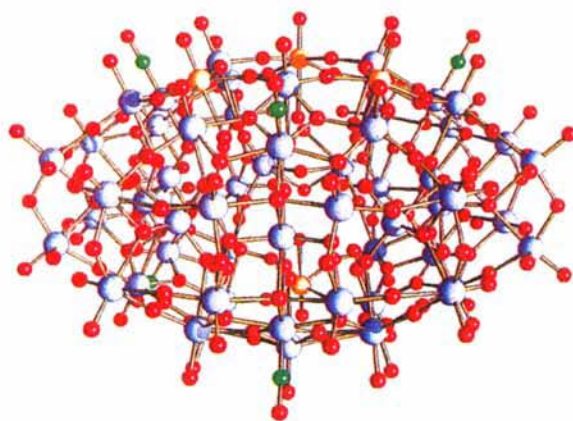
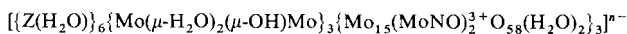


Abb. 35. Oben: Kugel-Stab-Darstellung der Clusteranionen **93a** und **94a** mit ungefährender Blickrichtung entlang der 2-( $C_2$ )-Achse (Farbcode: Mo blau, V bzw. Fe orange, O rot und N grün); Mitte: Polyederdarstellung der Clusteranionen **93a** und **94a** mit den drei  $\{Mo_{17}\}$ -Einheiten; die  $V^{VO}_3(OH)_2$ - bzw.  $Fe^{III}O_4(OH)_2$ -Oktaeder sind gestrichelt, die  $\{Mo(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo\}$ -Einheiten mit Kreuzen, die pentagonalen  $Mo(NO)_O_6$ -Bipyramiden mit Karomuster und die  $MoO_6$ -Oktaeder regelmäßig gepunktet dargestellt. Unten: Struktur des Clusteranions **95a** (Farbcode: Mo blau, O rot, N(NO) hellgrün sowie in der Nische  $NH_4^+$  und  $H_2O$  violett).

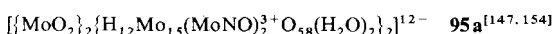
Beispiele für solche neuartigen Wirt-Gast-Systeme sind die hochsymmetrischen, torusförmigen Riesencuster-Anionen **93a** und **94a** (Abb. 35 oben)<sup>[146–150]</sup>. Diese mesoskopischen Anionen



**93a**: Z = VO, n = 21

**94a**: Z = Fe(H<sub>2</sub>O), n = 15

enthalten  $\{Mo_{15}(MoNO)_2^3+O_{58}(H_2O)_2\}^{20-}$ -Einheiten, die formal als Liganden fungieren und durch die Koordination an kationische Spezies wie  $\{(H_2O)V^{IV}O\}^{2+}$  bzw.  $\{Fe^{III}(H_2O)_2\}^{3+}$  und  $\{Mo^V(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo^V\}^{9+}$  verbrückt und stabilisiert werden (Abb. 35). Die Aggregationsvariabilität dieser  $\{Mo_{17}\}$ -Einheiten (in Abb. 35 Mitte erkennbar) zeigt sich auch in der



Synthese des Polyoxomolybdates das aus zwei  $\{Mo_{17}\}$ -Einheiten besteht, die über zwei  $cis$ - $MoO_2^{2+}$ -Einheiten sowie über zwei  $NH_4^+$ -Ionen und zwei  $H_2O$ -Moleküle verknüpft sind (Abb. 35 unten). Diese zuletzt erwähnten Ammonium-Ionen und Wasser-Moleküle befinden sich in einem Zwischenraum, der von den beiden  $\{Mo_{17}\}$ -Einheiten gebildet wird; allerdings handelt es sich hierbei nicht um einen geschlossenen Hohlraum (vgl. falsche Formeln und Strukturen in Lit.<sup>[151–153]</sup>).

Die erwähnte Aggregation führt zu einem Wirt mit einem relativ großen Hohlraum (Durchmesser senkrecht zur  $\bar{6}(S_3)$ -Achse ca. 0.9 und parallel hierzu ca. 0.5 nm; ohne Berücksichtigung der H-Atome). Dieser Hohlraum im Innern der Clusteranionen **93a** und **94a** wird durch ein zentrales  $O_{33}$ -Polyeder aufgespannt und an beiden Polen durch zwei zur  $\bar{6}(S_3)$ -Achse senkrechte, alternierende M-O-Mo-O-Zwölferringe (M = V oder Fe) begrenzt (Abb. 36). Das  $O_{33}$ -Polyeder enthält nun be-

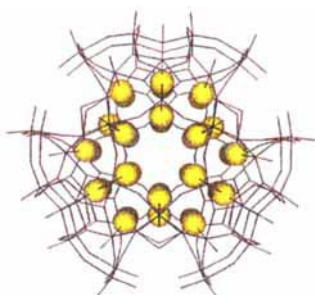
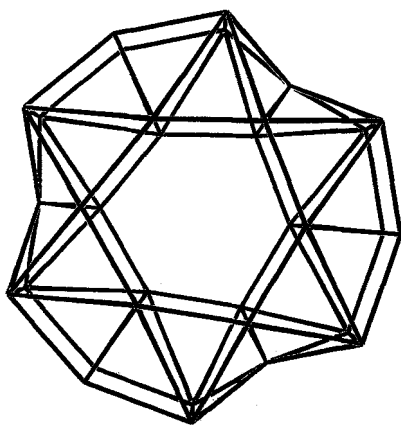


Abb. 36. Oben: Zentrales, aus 33 O-Atomen aufgespanntes Polyeder aus zwölf terminalen  $H_2O$ -Molekülen, drei  $\mu_2$ -OH-Gruppen der  $\{Mo(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo\}$ -Einheiten und achtzehn  $\mu_2$ -O-Atomen, das den Hohlraum in den Clusteranionen **93a** und **94a** bildet; unten sind die Sauerstoffatome dieses  $O_{33}$ -Polyeders in Kugeldarstellung präsentiert (Farbcode:  $O_{33}$ -Polyeder) gelb; übriges Clustergerüst als blaues Stabmodell).

merkwürdigerweise zwei  $H_2O$ -Sechsringe, die sich zwischen jenen M-O-Mo-O-Zwölferringebenen befinden. Damit wird der Hohlraum von **93a** und **94a** von  $H_2O$ -Molekülen begrenzt, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Die Frage, ob unter Umständen „etwas Wasser“ als Gast im Hohlraum fehlgeordnet vorliegt, kann weder auf Grundlage der röntgenstrukturanalytischen (im Innern dieses Hohlräume konnte keine signifikante Restelektronendichte lokalisiert werden) noch thermogravimetrischer Daten (Massenanteil pro  $H_2O$ -Molekül nur ca. 0.2%) eindeutig beantwortet werden. Doch würde eine Fehlordnung dieser Gastteilchen im Sinne unserer Clathratdefinition (s. Abschnitt 2.1) mit der Erwartung schwacher van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wirtstrukturen und Gästen korrelieren. Eine solche Interpretation impliziert die Schlußfolgerung, daß es sich bei den Riesencuster-Anionen **93a** und **94a** um molekulare Modelle für Hydrat-Clathrate handelt<sup>[155]</sup>. Die  $H_2O$ -Moleküle der erwähnten Sechsringe bilden dabei einen Subwirt  $\{(H_2O)_6\}_2$ , der „extramolekulare Hohlräume“<sup>[47]</sup> im Innern des eigentlichen Hohlräume von **93a** und **94a** „weiterem Wasser“  $(H_2O)_x$  als Gastgebilde zur Verfügung stellt. Dieses Clathrat  $[(H_2O)_x\{(H_2O)_6\}_2]$  ist wiederum formal als Gastspezies in den Wirt  $[Z_6\{Mo(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo\}_3\{Mo_{15}(MoNO)_2^3+O_{58}\}_3]^{n-}$  (Z = VO und n = 21 oder Z = Fe(H<sub>2</sub>O) und n = 15) eingebunden. In diesem Sinne kann man die Riesencuster-Anionen **93a** und **94a** als anorganische doppelte Wirt-Gast-Systeme auffassen (zur Relevanz doppelter Wirt-Gast-Systeme in der Bioanorganischen Chemie siehe Abschnitt 5).

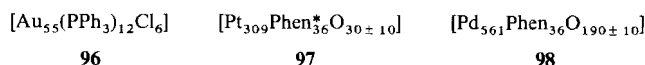
### 3.7. Das Schalenaufbauprinzip

*Die Natur ist als ein System von Stufen zu betrachten, deren eine aus der andern nothwendig hervorgeht.*

G. W. F. Hegel<sup>[156]</sup>

Im Ansteigen der Komplexität beim Übergang von  $\{Mo_7\}$ -/ $\{Mo_8\}$ - über  $\{Mo_{17}\}$ - und  $\{Mo_{36}\}$ - zu  $\{Mo_{57}\}$ - sowie von  $\{Mo_2\}$ - über  $\{Mo_6\}$ -,  $\{Mo_{12}\}$ - und  $\{Mo_{16}\}$ - zu  $\{Mo_{42}\}$ - und  $\{Mo_{43}\}$ -Einheiten macht sich ein *Schalenaufbauprinzip* bemerkbar: vgl. die Komplexitätsübergänge **54a** → **91a** und **54a** → **56a** (vgl. Abschnitt 3.5). Im Schalenaufbauprinzip zeigt sich das Wachstumsprinzip komplexer Systeme im Antagonismus „Wachstum und Begrenzung des Wachstums durch Anlagerung“.

Dieses Wachstumsmodell ist nicht auf sphärische Verbindungen beschränkt und greift sowohl im Bereich von Verbindungen mit schwachen Wirt-Gast- als auch mit starken kovalenten und Metall-Metall-Wechselwirkungen. So ist es beispielsweise möglich, den systematischen Aufbau von höherkernigen – allerdings noch nicht röntgenographisch charakterisierten – Metallclustern wie **96**<sup>[157]</sup>, **97**<sup>[158]</sup> (Phen\* = 4,7-Di(p-sulphophenyl)-1,10-phenanthrolin) und **98**<sup>[159]</sup> (Phen = 1,10-Phenanthrolin) auf der Grundlage eines Schalenmodells zu interpretieren (Angabe



eines idealisierten Metallgehaltes). Dabei werden „magische Zahlen“ durchlaufen, wenn bei einer kubisch (ccp) oder hexago-

nal dichtesten Packung (hcp) der Metallatome eine abgeschlossene äußere Form erreicht wird, nämlich ein Kuboktaeder (bei ccp) oder ein Antikuboktaeder (bei hcp). Das dem Schalenmodell zugrundeliegende Aufbauprinzip besagt, daß dann ein zentrales Metallatom von aufeinanderfolgenden Schalen mit jeweils  $(10n^2 + 2)$  Atomen umgeben ist. Die Synthesen von *ligandenstabilisierten* einschaligen  $\{M_{13}\}$ -, zweischaligen  $\{M_{55}\}$ - (z.B. **96**), vierschaligen  $\{M_{309}\}$ - (**97**) und fünfschaligen  $\{M_{561}\}$ -Clustern (**98**) belegen dies eindrucksvoll<sup>[160, 161]</sup>. Die Liganden dienen jeweils dazu, die zum Aufbau hochnuclearer Cluster führenden Wachstumsprozesse auf einem bestimmten Aggregationsniveau zu unterbrechen; bei Metall-Sauerstoff-Clustern erfüllen diese Funktion terminale Sauerstoffatome. Auf diese Weise erhält man sowohl bei Metall-Sauerstoff- (z.B. **56** und **91**) als auch bei Metallclustern (z.B. **96–98**) Clusteraggregate definierter Komplexität. Diese enthalten Clusterfragmente als Untereinheiten, welche als isolierte, stabile Verbindungen oder als Bestandteile anderer bereits synthetisierter Cluster bekannt sind, so beispielsweise die drei  $\{Mo_{17}\}$ -Einheiten in den Riesenanionen **93a** und **94a**, jeweils dieselbe  $\{Mo_{16}\}$ -Gruppe in **56** und **91** und die  $\{M_{13}\}$ -,  $\{M_{55}\}$ -,  $\{M_{147}\}$ - und  $\{M_{309}\}$ -Einheiten in **98**. Dieses Schalenaufbauprinzip schreibt allerdings nicht vor, auf welche Weise die betreffenden Untereinheiten zu verknüpfen sind: So kann man die  $\{Mo_{17}\}$ -Einheit zur Bildung der zweischaligen  $\{Mo_{17}\}_2$ -Spezies **95a** oder zur Erzeugung der dreischaligen  $\{Mo_{17}\}_3$ -Anionen **93a** und **94a** „einsetzen“. Auch ist es möglich, die  $\{M_{13}\}$ -Kerne von  $\{M_{55}\}$ -Clustern durch entsprechende Variation der Reaktionsbedingungen als Bausteine zur Generierung von  $\{M_{13}\}_{13}$ -Riesenclustern zu verwenden<sup>[161]</sup>. Das Schalenaufbauprinzip ist also keinesfalls auf sphärische Cluster-im-Cluster-Verbindungen beschränkt. Die Natur hat offensichtlich immer schon Gebrauch von einem derartigen Prinzip gemacht, um das nötige Quantum an „genetischer Information“ auf ein notwendiges Minimum zu reduzieren, wie das Beispiel des Tabakmosaikvirus zeigt<sup>[162]</sup>.

## 4. Einige wissenschaftliche Anwendungen

### 4.1. Molekulare Magnete: die Beeinflussung der Spinorganisation in Wirtmolekülen

Die Templatsynthese neuer Clusterverbindungen unter Ausnutzung intrinsischer Wirt-Gast-Beziehungen eröffnet dem präparativ arbeitenden Chemiker auch die Möglichkeit, nanometerdimensionierte molekulare Clusterstrukturen mit neuartigen magnetischen Eigenschaften zu kreieren. Dies gilt zumindest für den Fall, daß man die Verteilung von paramagnetischen Zentren, z.B. das  $V^{IV}/V^V$ -Verhältnis, vorgeben und damit die Art der Austauschwechselwirkung – diese nimmt im allgemeinen mit zunehmender Zahl der  $V^{IV}$ -Atome wegen der damit verbundenen Abstandsverringerungen zu (vgl. Lit.<sup>[163]</sup>) – beeinflussen kann. Ein solcher „hochnuclearer Spincluster“, dessen magnetisches Verhalten an das ausgedehnter zwei- und dreidimensionaler anorganischer Festkörper erinnert, ist das Clusteranion **99a**. Es weist eine einzigartige magnetische Mehrschichtenstruktur auf (Abb. 37): 15 paramagnetische  $V^{IV}(d^1)$ -Zentren sind so gruppiert, daß man zwei verzerrte, nicht planare Hexagone von

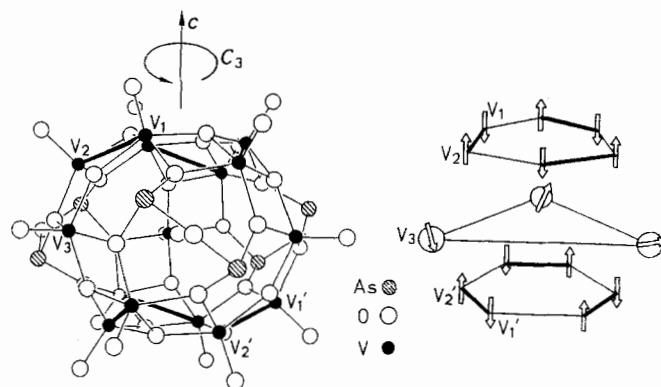


Abb. 37. Struktur des Clusteranions  $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$  **99a** mit kristallographischer  $C_3$ -Achse (links) sowie die schematische Darstellung der bei tieferen Temperaturen ( $<100$  K) anzunehmenden Anordnung der Spins (rechts). Die in Kreisen eingeschlossenen Pfeile beziehen sich auf die nicht gekoppelten Spins (Phänomen der Spinfrustration). Die Abstände zwischen den spingekoppelten Vanadiumzentren eines  $V^{IV}$ - $V^{IV}$ -Paares betragen  $2,87$  Å, die übrigen  $V \cdots V$ -Abstände  $3,02$ – $3,05$  Å (nach Lit. [165, 168]).

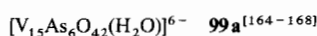
je sechs  $V^{IV}$ -Atomen erhält, zwischen denen sich ein zentrales Dreieck von drei  $V^{IV}$ -Zentren befindet. Aus dieser Anordnung resultiert eine sandwichartige Struktur mit drei Ebenen unterschiedlicher Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ( $<100$  K). Während zwischen den  $V^{IV}$ -Atomen in den beiden  $V_6$ -Hexagonen jeweils Spinpaarung vorliegt, sind die Spins in der zentralen  $V_3$ -Ebene nicht korreliert und zeigen damit – wie erwartet – eine „Spinfrustration“, so daß die Spins des Wirt-Gast-Systems **99a** formal einem Selbstorganisationsprozeß unterliegen, d.h. einer Art von reversibler Selbststrukturierung (Spinorganisation)<sup>[165, 168]</sup>.

Wichtig ist dabei, daß sich durch die Synthesestrategie der gezielten Vorgabe des jeweiligen  $V^{IV}/V^V$ -Verhältnisses und eines Templats sowohl das Verhältnis von para- zu diamagnetischen Zentren einstellen läßt (dies ermöglicht die Planung von Frustrationseffekten durch die Vorgabe einer ungeraden Zahl von  $V^{IV}$ -Zentren) als auch die Topologie und Struktur des Clusters im voraus festgelegt werden kann. Diese Möglichkeit zur Kontrolle magnetischer Eigenschaften von hochnuclearen Spinclustern macht man sich zunutze, um Wirt-Gast-Systeme mit unterschiedlichsten Nuancen hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens zu generieren<sup>[165–170]</sup>.

Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang große Clusteroberflächen, die mit verschiedenen paramagnetischen Zentren bestückt werden können. Beispiele hierfür sind die Riesencluster **93** und **94** und deren Derivate: Hier wurden einerseits ungewöhnlich starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen beobachtet, andererseits aber auch ferrimagnetische Eigenschaften. Die Möglichkeit der Feinabstimmung ist dabei stets gegeben.

### 4.2. Molekulare Anionenkäfige

Die Eigenschaften von Ionen im festen wie gelösten Zustand können wegen des Prinzips der Elektroneutralität nur in Anwesenheit der entsprechenden Gegenionen ermittelt werden. Dabei ist es überaus schwierig, von den so erhaltenen spektroskopischen Daten die Eigenschaften des freien Ions abzuleiten. Helfen könnte hier, daß man z.B. ein Anion als Gast in einen starren, ebenfalls negativ geladenen Wirt, z.B. ein Isopolyvanadat,



einschließt. In einer solchen speziellen Wirtstruktur mit einem zentrierten, schwach nucleophilen (und basischen) Anion als Gast halten sich abstoßende ( $O \cdots \text{Anion}$ ) und anziehende ( $V^{n+} \cdots \text{Anion}$ ) Kräfte etwa annähernd die Waage (vgl. hierzu die Ausführungen in Abschnitt 3.2.2). Dies führt zu einer relativ schwachen Wechselwirkung und damit zu ziemlich großen Abständen zwischen Anion und Clusterschale. Die resultierende pseudomechanische Fixierung des Gastes durch den Wirt bietet die Chance, ein nahezu isoliertes Anion, das im Zentrum seines Wirtes förmlich zu schwimmen scheint, zu studieren. Dabei befindet sich das „Gegenion“ weit, weit weg außerhalb des Wirt-Gast-Systems, d.h. im Kationengitter, und übt somit keinen merklichen Einfluß mehr auf das zwar eingeschlossene, aber im Hinblick auf die oben diskutierte Wechselwirkung doch quasi „freie“ Anion aus.

Ein Beispiel für eine solche Wirt-Gast-Verbindung ist z.B. das Clusteranion  $[\text{HV}_{18}\text{O}_{44}(\text{NO}_3)]^{10-}$  **68a** (Abb. 38

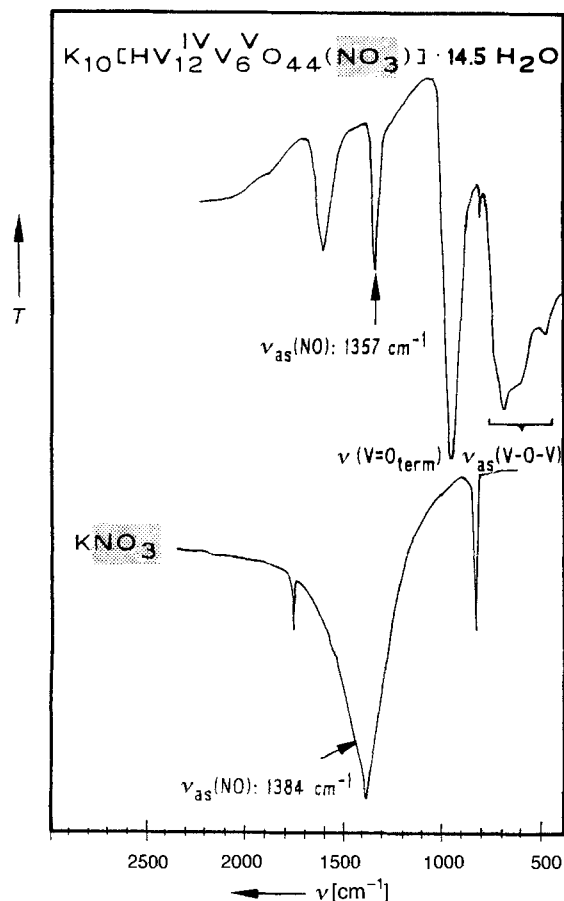
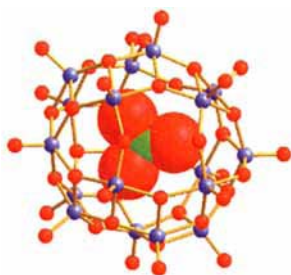


Abb. 38. Oben: Struktur des Clusteranions  $[\text{HV}_{18}\text{O}_{44}(\text{NO}_3)]^{10-}$  **68a**; unten: IR-Spektren der Clusterverbindung  $\text{K}_{10}[\text{HV}_{18}\text{O}_{44}(\text{NO}_3)] \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$  **68** und von Kaliumnitrat (jeweils KBr-Preßlinge).  $T$  = Transmission.

oben)<sup>[106, 107, 120]</sup>. Mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Kaliumsalzes von **68a** läßt sich die schwache Wechselwirkung zwischen Gast und Wirtschale beweisen. Zu diesem Zweck wurde die IR-Absorptionsbande, die durch die asymmetrische N-O-Streckschwingung des  $\text{NO}_3^-$ -Ions hervorgerufen wird, in unterschiedlichen Umgebungen (zum einen in der Wirtschale von **68a** und zum anderen in kristallinem  $\text{KNO}_3$ ) untersucht. Die Halbwertsbreite der entsprechenden Schwingungsbande ist im Spektrum von **68a** um einen Faktor von mehr als fünf gegenüber derjenigen der Absorptionsbande der  $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ -Valenzschwingung des Nitrat-Ions in  $\text{KNO}_3$  kleiner (Abb. 38 unten). Dies beweist deutlich, daß die Wechselwirkungen des  $\text{NO}_3^-$ -Ions mit der Clusterschale in **68a** schwach sind<sup>[120]</sup>.

## 5. Anorganische Wirt-Gast-Chemie und Bioanorganik

Die früher in Abschnitt 3.6 diskutierten doppelten Wirt-Gast-Systeme existieren auch im Bereich bioanorganischer Verbindungen, so z.B. in Gestalt des MoFe-Proteins des Nitrogenase-Enzymsystems mit „fixiertem“ Stickstoff<sup>[171]</sup>. Auch hier greifen zum Teil die gleichen Wirt-Gast-Beziehungen wie bei den Riesenclustern, allerdings in etwas anderer Ausprägung: Der Eisen-Molybdän-Cofaktor im erwähnten Protein wird offensichtlich auf dem Wege templatgesteuerter Synthesen von Proteinen, die gewissermaßen als vorgelagerte Zwischenwirte fungieren, hergestellt, und schließlich (bei formaler Betrachtungsweise) als Gast in den MoFe-Apoprotein-Wirt eingebaut<sup>[171]</sup>. Dieses intermediäre Wirt-Gast-System interagiert wiederum als Wirt mit dem  $\text{N}_2$ -Gast zum bioanorganischen doppelten Wirt-Gast-System: Das Protein beherbergt also den Cofaktor, der einen Hohlraum enthält, in welchem wiederum ein Gast, nämlich Stickstoff, als Substrat aufgenommen werden kann (Abb. 39)<sup>[171]</sup>. Im Gegensatz zu den anorganischen Wirt-Gast-Systemen **56a**, **90a**, **91a**, **93a** und **94a** (vgl. Abschnitte 3.2.1, 3.5 und 3.6) existieren die Bestandteile dieses doppelten bioanorganischen Wirt-Gast-Gefüges auch unabhängig voneinander, weshalb das Nitrogenase-Enzymsystem im Hinblick auf die den wirksamen Wirt-Gast-Wechselwirkungen wahrscheinlich zugrundeliegenden Synergieeffekte wohl eher einem einfachen Wirt-Gast-System vom Typ  $[(\text{SCN})_9\text{W}_3\text{S}_4\text{SnCl}_3]^{6-}$  **78a** (vgl. Abschnitt 3.2.2) ähnelt (zu beachten sind aber auch die kovalenten Verknüpfungen des FeMo-Cofaktors mit dem Apoprotein über Cystein und Histidin). Man erkennt, wie die Konzepte der anorganischen Wirt-Gast-Chemie und die dort gewonnenen Erkenntnisse durch die Anwendung auf biochemische Reaktionsprozesse Ansätze zum Verständnis von bioanorganischen Wirt-Gast-Systemen liefern können.

Bemerkenswert ist nun, daß der isolierte Cofaktor im Gegensatz zum „vollständigen“ Nitrogenase-Enzymsystem keinen molekularen Luftstickstoff mehr zu  $\text{NH}_4^+$ -Ionen zu reduzieren vermag. Wird er allerdings wieder in das Apoprotein integriert, so erlangt er seine volle katalytische Aktivität zurück (Rekonstitutionstest), die Stickstoff-Fixierung kann von neuem beginnen. Diese katalytische Aktivität ist somit eine neue Qualität des Nitrogenase-Enzyms, d.h. des Wirt-Gast-Systems und nicht etwa die Eigenschaft einer der isolierten Komponenten dieses

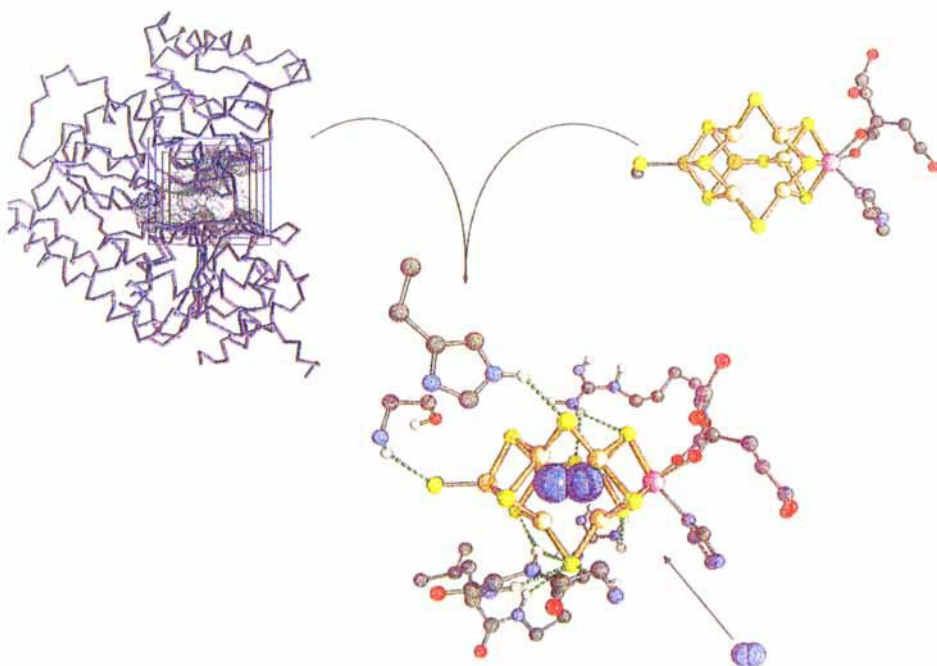


Abb. 39. Verdeutlichung der Wirt-Gast-Beziehungen im Nitrogenase-Enzymsystem, einem doppelten anorganischen Wirt-Gast-Gefüge: Der FeMo-Cofaktor, d. h. der  $\text{MoFe}_7\text{S}_9/\text{Homocitrat}$ -Cluster, fungiert gegenüber  $\text{N}_2$  als Wirt und ist zugleich formal als Gast in das Apoprotein inkorporiert.

Wirt-Gast-Systeme. Durch die Interaktion biosynthetisch hergestellter Informationsträger können in Selbstorganisationsprozessen auf der Grundlage der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile – sozusagen im Sinne emergenter Phänomene – komplexere Wirt-Gast-Systeme mit neuen Qualitäten und neuem Informationsgehalt entstehen.

Ein anderes interessantes Beispiel für ein bioanorganisches Wirt-Gast-System ist das Ferritin<sup>[172]</sup>, ein in vielen höheren Lebewesen vorkommendes Eisen-Speicherprotein. Ferritin hat einen Kern von bis zu 4500 Eisenatomen, eine dem metastabilen Mineral Ferrihydrit ähnelnde Struktur, die Zusammensetzung eines  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroxydihydrogenphosphats –  $\text{Fe}_9\text{O}_9(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{PO}_4)$  – und einen Durchmesser von etwa 7.5 nm. Dieser eisenhaltige Kern ist von einer Proteinhülle umschlossen, die aus 24 gleichen Untereinheiten besteht (Durchmesser der Gesamtstruktur etwa 12 nm). Diese bauen eine Anordnung auf, welche von Kanälen, die dem Transport des Eisens dienen und damit eine *Selektionsfunktion* wie bei Zeolithen ausüben, durchzogen ist. Die Keimbildung, d. h. die Nucleationsphase, wird wahrscheinlich durch bestimmte Aminosäurereste der Untereinheiten des Apoferritins katalysiert und könnte ihren Ausgang von einem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxid/Hydroxid-Aggregat nehmen<sup>[172]</sup>. Diesem hypothetischen „Eisenkeim“ käme somit eine *Templatfunktion* zu. Die anschließende Wachstumsphase, die den Aufbau eines quasikristallinen Verbandes einem konservativen Selbstorganisationsprozeß zur Folge hat, kommt durch die endliche Größe des Hohlraums „zum Stehen“. Das Ferritin ist damit formal ein ungewöhnliches Wirt-Gast-System aus einem organischen Wirt (dem Apoprotein) und einem veränderlichen anorganischen Gast oder Gastsystem (dem „Eisenkern“), aus dem je nach Bedarf „Eisen“ entnommen oder in das „Eisen“ eingelagert werden kann.

## 6. Von der Topologie zum Design supramolekularer Verbindungen

Die templatgesteuerte Verknüpfung einfachster anorganischer Basiseinheiten kann zu einer extremen Strukturvielfalt führen, so auch im Fall der hier diskutierten Wirt-Gast-Systeme. Um diesen Formenreichtum zu erfassen, benötigt man aber nicht nur eine eingehende Kenntnis aller Wechselwirkungen, die das Zusammenspiel der Wirt- und Gastfragmente regeln. Man sollte bei der Analyse von Strukturen auch die Randbedingungen berücksichtigen, die von deren metrischen und nicht-metrischen Eigenschaften herrühren und deshalb versuchen, mit Methoden der kombinatorischen Topologie und der Gruppentheorie herauszufinden, welche Struktur- und Schalengebilde grundsätzlich möglich sind und welche nicht<sup>[173]</sup>. So konnte gezeigt werden, daß mit der  $\alpha$ -Keggin-Struktur der Schale des  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}(\text{PO}_4)]^{3-}$ -Clusteranions **80a** (Abb. 40 links) das einzige Polyeder vorliegt, welches sich aus sechs Achtecken und acht Sechsecken aufbaut und Tetraedersymmetrie hat<sup>[174]</sup>. Aus acht Sechsecken und vierundzwanzig Vierecken läßt sich, um ein weiteres Beispiel anzuführen, ebenfalls nur ein einziges Polyeder

mit Tetraedersymmetrie konstruieren, eine Struktur, die in der Clusterschale des Anions **100a**<sup>[174, 175]</sup> (Abb. 40 rechts) realisiert wird. Aus sechs Vierecken, vierzehn Sechsecken und drei Achtecken können aber z. B. 539 Polyeder mit der niedrigeren Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks ( $D_{3h}$ ) zusammengesetzt werden<sup>[174]</sup>.

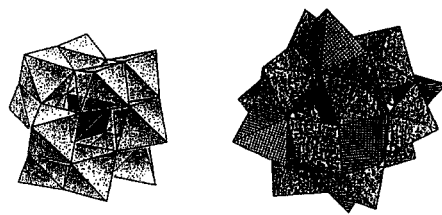


Abb. 40. Polyederdarstellungen von Clusteranionen mit hoher Symmetrie, die aus  $\text{MO}_6$ -Oktaedern aufgebaut sind und dabei ein zentrales  $\text{O}_4$ -Tetraeder aufweisen. Links:  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}(\text{PO}_4)]^{3-}$  **80a**; rechts:  $[\text{H}_9\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{VO}_4)]^{6-}$  **100a**.

mit Tetraedersymmetrie konstruieren, eine Struktur, die in der Clusterschale des Anions **100a**<sup>[174, 175]</sup> (Abb. 40 rechts) realisiert wird. Aus sechs Vierecken, vierzehn Sechsecken und drei Achtecken können aber z. B. 539 Polyeder mit der niedrigeren Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks ( $D_{3h}$ ) zusammengesetzt werden<sup>[174]</sup>.



Es versteht sich von selbst, daß eine derartige Verbindung von chemischem Wissen, mathematischem Denken und rechtechnischer Methodik auch für die Syntheseplanung von Bedeutung ist. So ist es möglich, durch die bemerkenswerte Beziehung zwischen bestimmten Segmenten der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichtstruktur und den Oberflächen der Clusterschalen einiger Polyoxovanadate

(Abb. 41)<sup>[105, 143]</sup> die Oberflächenorganisation von Wirt-Gast-Systemen verstehen zu lernen und so neue Anhaltspunkte zur Prognose und Entdeckung neuer supramolekularer Verbindungen zu gewinnen. Die Anwendung der entsprechenden mathematischen Verfahren wird auch dazu beitragen, daß nicht nur die Entstehung von Metall-Sauerstoff-Polyedern, sondern auch diejenige anderer Oberflächenstrukturen, z.B. der Fullere, verstanden werden kann.

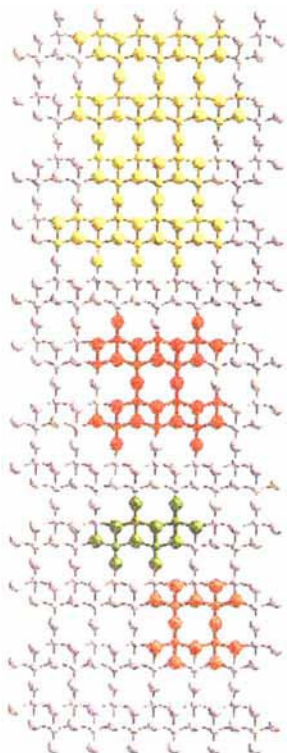


Abb. 41. Ausschnitt aus einer Schicht des  $V_2O_5$ -Gitters ohne terminale Sauerstoffatome (kleine Kugeln Vanadium-, große Kugeln Sauerstoffatome). Die  $\{V_{30}O_{74}\}^{10-}$ -Clusterschale von **90a** läßt sich vom gelb markierten Ausschnitt, die  $\{V_4O_{16}\}^{13-}$ -Schale von **82** und **83** vom orange markierten Segment, die  $\{V_{12}O_{32}\}^{4-}$ -Einheit aus **81** vom rot gekennzeichneten und die  $\{V_4O_{14}\}^{11-/12-}$ -Gruppierung [177] vom in grüner Farbe gehaltenen Segment einer Schicht des  $V_2O_5$ -Gitters durch Herauslösen der farbigen V-O-Einheiten aus dem Kristallverband und die entsprechende Verknüpfung jener V-O-Fragmente ableiten (nach Lit. [143]). Auch die Clusterschalen  $\{V_{15}O_{21}\}$ ,  $\{V_{18}O_{24}\}$  und  $\{V_{18}O_{28}\}$  können als Segmente der  $V_2O_5$ -Schichtstruktur interpretiert werden [105].

Fullerene sind  $sp^2$ -Kohlenstoffnetzwerke, die aus 12 Pentagonen und  $n$  Hexagonen ( $n > 1$ ; z.B. hat  $C_{60}$  20 und  $C_{70}$  25 Hexagone) aufgebaut sind und mit den Polyoxovanadaten hinsichtlich strukturellem Aufbau und Cryptandenfunktion verglichen werden können. Es liegt auf der Hand, die Fullerene mit ihren großen Hohlräumen zum vielversprechenden Ausgangspunkt einer noch weitgehend unbekannten, präparativ zugänglichen Wirt-Gast-Chemie zu machen. Die Synthese und Charakterisierung endohedraler Fullerenkomplexe, wie  $Na_{12}C_{60}$ ,  $MC_{60}$ ,  $MC_{70}$ ,  $MC_{74}$ ,  $MC_{82}$ ,  $M_2C_{82}$  ( $M = Y, Sc, La; Ce$  und andere Lanthanoide), weisen auf ein großes Entwicklungspotential hin<sup>[176]</sup>.

Die Vielfalt der Körper, die aus den Sauerstoffatomen und/oder Metallzentren gebildet werden, ist extrem<sup>[132b, 174]</sup>. Besonders bemerkenswert ist, daß die 24 verbrückenden Sauerstoffatome zweier Clusterschalen mit genau der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung  $\{V_{18}O_{42}\}$  sowohl in Form eines Archimedischen Körpers (als  $O_{24}$ -Rhombenkuboktaeder in  $[H_9V_{18}O_{42}(VO_4)]^{6-}$  **100a**) als auch in Gestalt des sogenannten „14. Archimedischen Körpers“ (als  $O_{24}$ -Pseudo-Rhombenkuboktaeder in  $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$  **66a-c**<sup>[119]</sup> vorkommen (vgl. auch Lit. [8]). Die beiden Clusterschalen lassen sich formal durch Drehung einer Schalenhälfte um  $45^\circ$  ineinander überführen

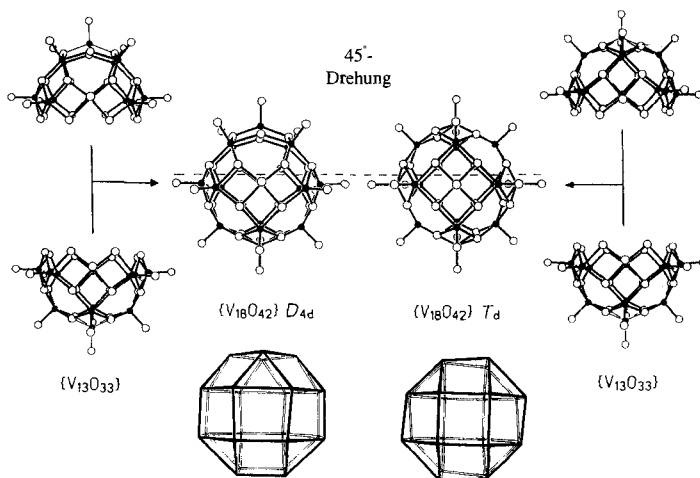


Abb. 42. Die  $\{V_{18}O_{42}\}$ -Clusterschalen in  $[H_9V_{18}O_{42}(VO_4)]^{6-}$  **100a** (rechts) und  $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$  **66a-c** (links) mit Strichbindungen (schwarze Kugeln V, weiße Kugeln O) [119, 132a]. Durch eine Drehung einer Schalenhälfte (des „Deckels“ der im Text erwähnten japanischen Keksdose) um  $45^\circ$  erhält man aus dem  $O_{24}$ -Rhombenkuboktaeder (ein Archimedischer Körper) der verbrückenden Sauerstoffatome von **100a** das  $O_{24}$ -Pseudo-Rhombenkuboktaeder (der „14. Archimedische Körper“) der Brücksauerstoffatome von **66a** (**81a** enthält eine VO-Gruppe weniger als das  $\{V_{13}\}$ -Fragment [8]).

(siehe Abb. 42). Beide Polyedertypen sind auch bei einer japanischen Keksdose möglich<sup>[132a]</sup>.

Topologische Gesichtspunkte spielen auch eine große Rolle bei der Erforschung der Templاتفunktion von mehrdimensionalen Wirtstrukturen, welche, wie die Zeolithe, die Generierung bestimmter Gastteilchen katalysieren (vgl. Abschnitt 2.1.5). Dabei wäre es natürlich von Vorteil zu wissen, wie und warum diese Reaktionsprozesse aufgrund welcher Wirt-Gast-Beziehungen ablaufen, um ein für das jeweilige Syntheseproblem maßgeschneidertes Design der zu verwendenden Wirtstrukturen zu ermöglichen.

## 7. Epilog

Die einzige Aufgabe des Naturwissenschaftlers ist: die Materie zu konstruieren.

(...) Wäre die Absicht einer allgemeinen Theorie der Natur die: die unendliche Mannichfaltigkeit und Tiefe der Erscheinungen (...) mit Bewußtsein zu erwecken, so müßte sie freilich unter die Unmöglichkeiten gerechnet werden.

F. W. J. Schelling<sup>[178]</sup>

Heutzutage wird viel zu selten die fundamentale Bedeutung der Chemie für fast alle Wissenschaftsbereiche deutlich. Allerdings scheint die Verknennung der Bedeutung der Wissenschaften und speziell der Chemie auch ein historisches Phänomen zu sein, das bei einer gleichzeitigen „rebelión de las masas“ eine ungeheure Tragweite zu entfalten vermag. Mit den folgenden Worten entschied Jean Baptiste Coffinhal, der Vizepräsident des Revolutionstribunals, am 8. Mai 1794 das Los des Chemikers Antoine Laurent Lavoisier, der noch am selben Tage unter der Guillotine starb: „La République n'a besoin ni de savants ni de chimistes. Le cours de la justice ne sera pas interrompu“<sup>[\*]</sup>. Des-

[\*] „Die Republik braucht weder Gelehrte noch Chemiker. Der Lauf der Gerechtigkeit wird nicht aufgehalten werden“ [179].

halb erscheint es angebracht, sich der Ideen z.B. eines Aristoteles, Schellings oder Heisenbergs zu erinnern. Würden in der Öffentlichkeit die Bedeutung und Allgegenwart der Chemie erkannt, so wären die Akzeptanzprobleme, mit denen diese Naturwissenschaft heute zu kämpfen hat, obsolet. Erinnern wir uns also wieder an den Hylemorphismus<sup>[180]</sup> von Aristoteles und an die sich auf ihn beziehenden Scholastiker, aber auch an die romantischen Naturvorstellungen von Schelling und anderen<sup>[180b]</sup>. Wir sollten versuchen, Potentialitäten, Propensitäten oder Prinzipien materieller Systeme (z.B. im Sinne der hier vorgestellten Ergebnisse) aufzuspüren, um so nachvollziehen zu können, wie eine komplexe Mannigfaltigkeit aus der Verknüpfung von miteinander wechselwirkenden Basisstrukturen entsteht, z.B. auf der Grundlage von Reaktionstypen, die für die biologische und materielle Welt von fundamentaler Bedeutung sind. Für die chemische Forschung sollten Prinzipien und Begriffe, die für das Verständnis von Ursache und Wirkung in der Biosphäre von grundlegender Bedeutung sind, bedacht werden: Komplementarität<sup>[181]</sup>, Emergenz versus Reduktion<sup>[182]</sup>, intrinsische Information und Struktur, inhärente Eigenschaften materieller Systeme, Steuerung, vielleicht sogar Autopoiesis. Oftmals haben auch Chemiker einfach vergessen, daß die Chemie eine Basisnaturwissenschaft ist. Denn „wer sein Leben für die Aufgabe bestimmt, einzelnen Zusammenhängen der Natur nachzugehen, der wird von selbst immer wieder vor die Frage gestellt, wie sich jene einzelnen Zusammenhänge harmonisch dem Ganzen einordnen, als das sich uns das Leben oder die Welt darbietet“<sup>[183]</sup>. Von Naturprozessen können und müssen wir daher lernen (wollen), auch im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Materialien. Gefragt sind Substanzen mit mesoskopischen und supramolekularen Strukturen – die übrigens auch Informations- und Funktionsträger der Natur sind – mit neuartigen komplexen Wechselwirkungen zwischen ihren einzelnen Bausteinen, die zu unvorhergesehenen emergenten Eigenschaften führen. Dabei folgt nicht wie im Falle der klassischen Synthesen „einfacher“ Verbindungen (die ja höchst kompliziert sein können) nur ein Reaktionsprozeß dem anderen im Stile einer schlichten Wachablösung, sondern im Sinne emergenter Entwicklungsphänomene geht der eine aus dem anderen allmählich hervor. Der Wissenschaftler ist dann hinsichtlich der Reduktionsmöglichkeit gefragt. Diese *Dialektik von Emergenz und Reduktion* ist ein materiell-geistiges Wirkprinzip, das als unabdingbare Grundlage des Forschens, Denkens und Begreifens im Bereich der empirischen und semiempirischen Wissenschaften akzeptiert werden sollte. Auch in unserem Fall des Werdens und willentlichen Entstehenlassens supramolekularer anorganischer Systeme vermag dieser Antagonismus als Leitidee zu dienen: Aus kleineren Basisfragmenten mit bekannten Eigenschaften entstehen im Zuge solcher Reaktionsprozesse sehr große, komplexe (Wirt-Gast-)Aggregate mit völlig neuen Qualitäten.

Der *Informationsbegriff* Carl Friedrich von Weizsäckers („Information ist das Maß einer Menge von Form. (...) Materie hat Form (...)“<sup>[184a]</sup>) kann in diesem Zusammenhang für die Klassifizierung von Selbstorganisationsprozessen benutzt werden. Die Reaktionsprozesse beruhen auf der Information, die – wie es bereits Monod formulierte<sup>[184b]</sup> – in den Edukten gespeichert ist und auf der Art der Wechselwirkung zwischen diesen Informationsträgern. Dabei erzeugt vorhandene Information

wieder neue Information: Bei chemischen Reaktionen kann beispielsweise nach einer Nucleations- eine Wachstumsphase ablaufen (wie beim Tabakmosaikvirus). Dabei besteht die Möglichkeit, große Intermediate, die in der Reaktionslösung gebildet worden sind, entsprechend der in ihnen enthaltenen Information zu Riesensystemen wie **93a** und **94a** (vgl. Abschnitt 3.6) weiter zu verknüpfen. Wir erleben eine simultane Zunahme von Information, Komplexität und Differenziertheit auf nanodimensionaler Ebene. Im Sinne der Gültigkeit eines Algorithmus „aus Kleinheit werde Größe und aus Einfachheit werde Komplexität“ entspräche dies evolutionären Naturprozessen.

Konservative Selbstorganisationsprozesse<sup>[137]</sup> spielen bei der Ontogenese als nicht gesteuerte Reaktionen eine entscheidende Rolle. Nur durch das ausgeklügelte Wechselspiel von dissipativer und konservativer Selbstorganisation konnte im Möglichkeitsfeld materieller Systeme über das dialektische Paar von Zufall und Notwendigkeit die Evolution in Gang gesetzt werden. Die realen Möglichkeiten resultieren jeweils aus der vorhergehenden Entwicklung mit der Konsequenz, daß es keinen absoluten, sondern nur einen bedingten Zufall gibt<sup>[185]</sup>. Die immense Bedeutung der konservativen Prozesse, die letzten Endes zur Vielfalt der Erscheinungsformen führen, wurde im angesprochenen Zusammenhang bisher offensichtlich nicht erkannt. So vermißt man z.B. in den ausgezeichneten Werken von Eigen, Haken und Prigogine detaillierte Aussagen zum Dualismus von konservativer Selbstorganisation und dissipativen Entwicklungsprozessen<sup>[186]</sup>.

Die Allgegenwärtigkeit chemischer Prozesse in unserer Lebenswelt ist für die gesamte Wissenschaft von Bedeutung. Diesen Sachverhalt hat nicht nur der seinem Spezialistentum verfallene Naturwissenschaftler, sondern auch der Geisteswissenschaftler zur Kenntnis zu nehmen. So kommt es beispielsweise nicht von ungefähr, daß einerseits Chemiker philosophische Probleme, die dem Begriff der Materie entspringen, nicht registrieren (möchten) und andererseits Philosophen glauben, den Materiebegriff ohne jedwede Kenntnis der Chemie ergründen zu können. (Hierbei reicht es nicht aus, sich ausschließlich auf den Konstruktivismus zu beschränken.) Ähnlich hat sich schon Boltzmann zum Verhältnis von Philosophie zu Naturwissenschaft geäußert<sup>[187]</sup>. Eine *Philosophie der Chemie* würde als Weggefährtin einer experimentellen Chemie, die sich stets um wie auch immer geartete Wechselwirkungen – vielleicht als *causa finalis* – kümmert, solche Mängel beheben helfen. Denn nur durch gegenseitige Wechselwirkungen entsteht das, was hier lediglich an einfachen Beispielen untersucht werden konnte: die für den Menschen trotz des ungeheuren, explosionsartigen Wissenszuwachses der vergangenen Jahrzehnte noch immer nicht annähernd verstandene Komplexität der Natur.

*Dialogue poli entre un énergumène et un philosophe*<sup>[188]</sup>

L'Énergumène: *Qu'est-ce que la matière?*

Le Philosophe: *Je n'en sais pas grand'chose. Je la crois étendue, solide, résistante, gravitante, divisible, mobile; Dieu peut lui avoir donné mille autres qualités que j'ignore.*<sup>[\*]</sup>

Voltaire

[\*] Höfliches Gespräch zwischen einem Besessenen und einem Philosophen.

Der Besessene: *Was ist die Materie?*

Der Philosoph: *Davon weiß ich auch nicht viel. Meiner Ansicht nach ist sie ausgedehnt, fest, widerstandsfähig, schwer, teilbar und beweglich. Gott kann ihr noch tausend andere Eigenschaften gegeben haben, von denen ich nichts weiß* [189].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Land Nordrhein-Westfalen (Bennigsen-Foerder-Preis) für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. R. Hundt (Bonn) sind wir für zahlreiche Diskussionen im Zusammenhang mit der graphischen Darstellung von Kristallstrukturen<sup>[190]</sup> und für sein stetes Engagement bei der Anpassung seines Programms KPLLOT an die aktuellen Diskussionsergebnisse zu herzlichem Dank verpflichtet. Unser Dank (A. M. und S. D.) gilt weiterhin Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Westphal für die Anfertigung einiger Abbildungen, Herrn Dipl.-Chem. E. Krahn für seine wertvolle Mitarbeit bei der Abfassung von Abschnitt 5 und den in den Literaturzitaten erwähnten Mitarbeitern.

Eingegangen am 28. Oktober 1994,  
veränderte Fassung am 22. Juni 1995 [A 92]

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495, 7017; b) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16.
- [3] a) J.-M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849; b) *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49; c) *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871.
- [4] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1039; b) *Host Guest Complex Chemistry I (Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*; Hrsg.: F. Vögtle); c) *Host Guest Complex Chemistry – Macrocycles – Synthesis, Structures, Applications* (Hrsg.: F. Vögtle, E. Weber), Springer, Berlin, 1985.
- [5] W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 714.
- [6] J. Simon, J.-J. André, A. Skoulios, *New J. Chem.* **1986**, *10*, 295.
- [7] Vgl. G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 21.
- [8] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959.
- [9] In Erweiterung des Konzepts von R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 983.
- [10] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 455; S. Warren, *Designing Organic Syntheses – A Programmed Introduction to the Synthon Approach*, Wiley, Chichester, 1978.
- [11] Der Begriff wurde ursprünglich von Simard et al. zur Bezeichnung von Molekülen geprägt, die wie H<sub>2</sub>O zur Netzbildung fähig sind (M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696). Nach der hier von uns vorgeschlagenen Definition ist H<sub>2</sub>O das Äquivalent für ein <sup>tert</sup>T<sub>4</sub>-4P-Tekton, das zudem stabil ist und daher auch als Reagens zum Einsatz kommen kann.
- [12] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19. Wird der Begriff in der Folgezeit noch in seinem ursprünglichen Sinn benutzt (vgl. D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239), so erfährt er später eine allgemeinere Anwendung (vgl. E. J. Corey, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 111; D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320).
- [13] Bei vielen Tektonen wird man aus der Strukturchemie bekannte Baueinheiten wiederfinden. Beide Begriffe sollten jedoch streng voneinander getrennt werden, wobei der eine (Tekton) nur im Bereich der Retrosynthese, der andere (strukturelle Baueinheit) nur im Umfeld der Strukturbeschreibung zur Anwendung kommen sollte. Der Begriff Tekton ist im Aufsatz selbst kaum verwendet worden, da die Beschreibung vieler hier angesprochener Strukturen im Zusammenhang mit der Syntheseplanung beim heutigen Kenntnisstand noch nicht möglich ist.
- [14] Einer der Autoren (H. R.) führt zur Zeit Untersuchungen zu dieser Frage durch.
- [15] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312; b) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.
- [16] a) G. A. Jeffrey in Lit. [16b], Kap. 5, S. 135; b) *Inclusion Compounds, Vol. 1, Structural Aspects of Inclusion Compounds Formed by Inorganic and Organometallic Host Lattices* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, 1984.
- [17] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. (London)* **1811**, *101*, 155 (nach Lit. [16a]).
- [18] M. Faraday, *Quant. J. Sci. Lit. Aris* **1823**, *15*, 71 (nach Lit. [16a]).
- [19] a) M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Naturwissenschaften* **1951**, *38*, 456; b) H. R. Müller, M. von Stackelberg, *ibid.* **1952**, *39*, 20.
- [20] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, 1991, S. 653.
- [21] a) R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2725; b) F. Hollander, G. A. Jeffrey, *ibid.* **1977**, *66*, 4699.
- [22] T. C. W. Mak, R. K. McMullan, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2732.
- [23] In enger chemischer wie topologischer Beziehung zu den Gas- und Flüssigkeitshydraten stehen die Alkylamin-Hydrate mH<sub>2</sub>O · n Amin. In den wenigen bisher strukturell aufgeklärten Verbindungen kann die Wirtstruktur in weiten Grenzen in Analogie zu den Gas- und Flüssigkeitshydraten mit dem Konzept der flächenverknüpften Wasser-Polyeder beschrieben werden, wobei diese jedoch sehr viel stärker variiert werden und häufig das bei den beiden anderen Verbindungsklassen charakteristische Pentagondodekaeder völlig fehlt. Nur selten handelt es sich wie im Falle des *tert*-Butylamin-Hydrats 156 H<sub>2</sub>O · 16 *t*BuNH<sub>2</sub> (R. K. McMullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1218) um echte Clathrate mit nur schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt. Meistens ist das in einem Hohlraum befindliche Amin (beispielsweise im Propylamin-Hydrat 26 H<sub>2</sub>O · 4 *n*PrNH<sub>2</sub>; siehe hierzu: C. S. Brickenkamp, D. Panke, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5284) über Wasserstoffbrücken an das Gerüst aus Wasser-Molekülen gebunden.
- [24] J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbach, G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Nature* **1981**, *294*, 340.
- [25] B. Kamb, *Science* **1965**, *148*, 232.
- [26] J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 665.
- [27] a) J. S. Kasper, P. Hagenmüller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, *150*, 1713; b) C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 570.
- [28] H. Menke, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *395*, 223.
- [29] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates – Structure, Bonding, and Classification*, Springer, Berlin, 1985, S. 243.
- [30] a) H. Gies, *Z. Kristallogr.* **1983**, *164*, 247; b) H. Gerke, H. Gies, *ibid.* **1984**, *166*, 11.
- [31] F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* **1986**, *4*, 373.
- [32] a) H. Gies in Lit. [32b], Kap. 1, S. 1; b) *Inclusion Compounds, Vol. 5, Inorganic and Physical Aspects of Inclusion* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [33] C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, C. Pasztor, H. Strobl, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2470.
- [34] H. Gies, *Z. Kristallogr.* **1986**, *175*, 93.
- [35] J. M. Newsam in *Solid State Chemistry – Compounds* (Hrsg.: A. K. Cheetham, P. Day), Clarendon, Oxford, 1992, Kap. 7, S. 234.
- [36] A. Tiffler, U. Müller, K. K. Unger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 624.
- [37] a) W. M. Meier, D. A. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, London, 1987; b) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [38] a) L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117; b) F. Schüth, *ibid.* **1995**, *29*, 42.
- [39] J. Caro, F. Marlow, M. Wübbenhorst, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 413.
- [40] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [41] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
- [42] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213.
- [43] H. Bode, G. Teufel, *Acta Crystallogr.* **1995**, *8*, 611.
- [44] Neuere Untersuchungen (A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, H. Bögge, C. Menke, C. Kuhlmann, *Monatsh. Chem.*, im Druck) an ionisch aufgebauten Verbindungen des Typs A<sub>3</sub>X mit großen Kationen A zeigen, daß diese Ionen sehr dicht gepackte, im wesentlichen durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehaltene Wirtstrukturen bilden, die topologisch/strukturell zwar nicht mit den klassischen Clathraten vergleichbar sind, die aber dennoch das im Vergleich zum Kation kleine Anion dazu zwingen, seine Struktur der kationischen Wirtmatrix anzupassen.
- [45] a) W. Hesse, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 115; b) R. K. McMullan, T. C. W. Mak, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2338.
- [46] J. Fuhrhop, *Bioorganische Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1982.
- [47] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1992.
- [48] M. D. Baker, J. Godber, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2299.
- [49] N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 530.
- [50] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612.
- [51] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- [52] Eine noch mannigfaltigere Strukturvielfalt erhält man, wenn anstelle der Phosphate Phosphonate oder Diphosphonate eingesetzt werden: Vgl. hierzu V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 223.
- [53] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289.
- [54] L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, D. P. Goshorn, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8182.
- [55] R. C. Haushalter, Z. Wang, M. E. Thompson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3700.
- [56] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610.
- [57] T. Iwamoto in Lit. [32b], Kap. 6, S. 177.
- [58] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [59] a) T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1988**, *1729*; b) *ibid.* **1988**, 459.

- [60] T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413.
- [61] Vgl. F. Hulliger in *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 5 (Hrsg.: F. Lévy), Reidel, Dordrecht, **1976**.
- [62] Vgl. neuere Übersichtsartikel zu dieser Verbindungsklasse: R. Csuk, B. I. Glänzer, A. Fürstner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 85; H. Selig, L. B. Ebert, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1980**, 23, 281.
- [63] a) D. O'Hare in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, Kap. 4, S. 166; b) A. J. Jacobson in *Solid State Chemistry – Compounds* (Hrsg.: A. K. Cheetham, P. Day), Clarendon, Oxford, **1992**, Kap. 6, S. 182; c) R. Schöllhorn in Lit. [16b], Kap. 7, S. 249.
- [64] a) J. M. Thomas, C. R. Theocharis in Lit. [32b], Kap. 4, S. 104; b) R. W. McCabe in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, Kap. 6, S. 296.
- [65] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1673.
- [66] a) M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, 12, 41; b) G. V. Subba Rao, M. W. Shafer in Lit. [66d], S. 99; c) J. Rouxel in Lit. [66d], S. 201; d) *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 6, *Intercalated Layered Materials* (Hrsg.: F. Lévy), Reidel, Dordrecht, **1979**.
- [67] W. Rüdorff, *Chimia* **1965**, 19, 489.
- [68] L. F. Nazar, A. J. Jacobson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 570.
- [69] a) M. B. Dines, *Science* **1975**, 188, 1210; b) R. P. Clement, W. B. Davies, K. A. Ford, M. L. H. Green, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2754.
- [70] R. Brec, *Solid State Ionics* **1986**, 22, 3.
- [71] G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **1985**, 20, 1181.
- [72] a) R. Clement, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1566; b) R. Clement, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 647; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6998; d) R. Clement, O. Garnier, J. Jegoudez, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1404; e) R. Clement, J.-P. Audiere, J.-P. Renard, *Rev. Chim. Miner.* **1982**, 19, 560.
- [73] a) T. Iwamoto in Lit. [32b], Kap. 6, S. 177; b) Lit. [16b], Kap. 2, S. 29.
- [74] K. A. Hofmann, F. Küspert, *Z. Anorg. Chem.* **1897**, 15, 204.
- [75] J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
- [76] K.-M. Park, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 884.
- [77] D. D. DesMarteau, T. Grelbig, S.-H. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1448.
- [78] G. Alberti, U. Costantino in Lit. [32b], Kap. 5, S. 136.
- [79] a) A. Clearfield, G. D. Smith, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 431; b) J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3311.
- [80] A. Nørlund Christensen, E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, G. Alberti, M. Nielsen, M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 865.
- [81] G. Alberti, M. Casciola, R. Vivani, R. K. Biswas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4600.
- [82] G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1357.
- [83] E. W. Corcoran, Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 157.
- [84] R. C. Haushalter, Z. Wang, M. E. Thompson, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3966.
- [85] T. Okada, *Proc. Phys. Soc. Jpn.* **1949**, 4, 140. [*Chem. Abstr.* **1950**, 44, 10434].
- [86] E. Cannillo, F. Mazzi, G. Rossi, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 200.
- [87] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 125.
- [88] Vgl. hierzu: O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 825.
- [89] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Scarlett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1203.
- [90] S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 706.
- [91] S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8719.
- [92] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 1545.
- [93] L. A. Mundi, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6340.
- [94] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Science* **1993**, 259, 1596.
- [95] R. Blachnik, M. Lytze, H. Reuter, unveröffentlicht.
- [96] K. L. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 1413.
- [97] J. Andersson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1975**, 29, 956.
- [98] Vgl. die Definition für „mesoskopisch“ z.B. bei R. Siegel, *Phys. Today* **1993**, 46, Nr. 10, S. 64.
- [99] Vgl. die Definitionen der in jüngerer Zeit in die Wirt-Gast-Chemie eingeführten Begriffe *Container*, *Carcerand* und *Cavitand* bei D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29, sowie bei F. Vögtle (siehe Lit. [47]). Hier genügen allerdings Begriffsdefinitionen, welche auf die von F. Vögtle (Lit. [47], S. 48) nach topologischen Gesichtspunkten vorgenommene Klassifizierung organischer Neutralliganden zurückgreifen: Monocyclische Liganden sollen daher als *Coronanden* (*Kronenether* sind Coronanden, die ausschließlich Ether-Sauerstoffatome enthalten) und oligocyclische, sphärische Liganden als *Cryptanden* bezeichnet werden.
- [100] M. I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1780.
- [101] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- [102] Dabei weisen die berechneten Bindungswertsummen die zwölf  $\mu_2$ -O-Atome, von denen jedes zwei  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren zweier benachbarter  $\text{Mo}_2^{\text{V}}$ -Einheiten miteinander verknüpft, als  $\mu_2$ -verbrückende Hydroxygruppen aus, welche zu den Sauerstoffatomen der  $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3\}$ -Einheiten intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit einem mittleren Abstand von 2.7 Å ausbilden. Dies zeigt, daß die hoch negativ geladene, nucleophile, zentrale  $\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\}^{20-}$ -Einheit durch ein Zusammenspiel von Protonierung und Aggregation mit elektrophilen  $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3\}$ -Gruppen stabilisiert wird, wobei die erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen offensichtlich eine wesentliche Rolle zu spielen scheinen.
- [103] M. I. Khan, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10058.
- [104] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1482; *ibid.* **1992**, 104, 1210 bzw. **1992**, 31, 1185.
- [105] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 909. In dieser Arbeit wurden auch die Grenzen des Komplementaritätsprinzips diskutiert.
- [106] A. Müller, *Nature* **1991**, 352, 115.
- [107] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674.
- [108] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 588.
- [109] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192.
- [110] A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 453.
- [111] a) J.-F. You, B. S. Snyder, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1067; b) J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *ibid.* **1992**, 114, 2697. Es wäre interessant, detaillierte Untersuchungen im Hinblick auf einen möglichen Austausch der eingeschlossenen  $\text{Na}^+$ -Ionen in den Anionen **59a**, **59b** und **60a** anzustellen, um die von uns getroffene Klassifizierung „geschlossene Wirt“ zu verifizieren oder falsifizieren zu können.
- [112] M. Leyrie, G. Hervé, *New J. Chem.* **1978**, 2, 233.
- [113] M. Leyrie, R. Thouvenot, A. Tézé, G. Hervé, *New J. Chem.* **1992**, 16, 475.
- [114] F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé, A. Tézé, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1746.
- [115] J. Fischer, L. Ricard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3050.
- [116] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalkar, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2662; I. Creaser, M. C. Heckel, J. R. Neitz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1573.
- [117] A. Müller, H.-J. Westphal, K. Hovemeier, E. Krickemeyer, H. Bögge, nicht publizierte Ergebnisse. Vgl. hierzu ein ähnliches Oxovanadiumphenylphosphonat, siehe Lit. [177].
- [118] F. W. J. Schelling, *Ideen zu einer Philosophie der Natur (1797)*, zitiert nach *Schellings Werke* (Hrsg.: M. Schröter), Erster Ergänzungsband zur Naturphilosophie 1792–1803, Becksche Verlagbuchhandlung, München, **1956**, S. 77.
- [119] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 926.
- [120] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 77.
- [121] Dabei scheint auch der Anteil von  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren eine Rolle zu spielen, was entsprechend größerer Attraktion zwischen Schale und zentralem Anion zur Synthese kleinerer Schalen wie  $\{\text{V}_7^{\text{V}}\text{V}_3^{\text{V}}\text{O}_{36}\}^{5-}$  mit inkorporiertem  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$ -Ion führt; vgl. hierzu: A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1045.
- [122] a) A. Müller, E. Diemann, C. Menke, unveröffentlicht; b) A. Müller, D. Sölter, unveröffentlicht.
- [123] Hierbei ist allerdings vornehmlich die Art der Reaktionsführung entscheidend. Beispielsweise werden die Clusteranionen  $[\text{V}_{18}^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$  **72a** [124] und  $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{9-}$  **66a–c** [119] ( $\text{X} = \text{Cl}$ , **66a**;  $\text{Br}$ , **66b**;  $\text{I}$ , **66c**) bei unterschiedlichen pH-Werten gebildet: Während  $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{Cl})]^{9-}$  **66a** bei pH 8 als einziges Produkt anfällt, entsteht bei pH 14 aus dem gleichen Ansatz (d. h. trotz der Gegenwart von Chlorid-Ionen) nur **72a**. Dieser Sachverhalt legt die Frage nahe, ob es sich bei **72** nicht eher um die gemischvalente Spezies  $[\text{V}_{17}^{\text{V}}\text{V}_1^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{OH})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  mit eingeschlossenen  $\text{OH}^-$ -Ion handeln könnte als um die Verbindung  $\text{K}_{12}[\text{V}_{18}^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  **72**. Dabei ist zu beachten, daß auf Grundlage der Röntgenstrukturanalyse und manometrischen Titration der  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren nicht zwischen  $\{\text{V}_{18}^{\text{V}}\text{O}_{42}\}$ - und  $\{\text{V}_{17}^{\text{V}}\text{V}_1^{\text{V}}\text{O}_{42}\}$ -Wirtschalen unterschieden werden kann (offensichtlich ist aber die Inkorporation eines negativ geladenen Gastes in eine  $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ -Schale bei alleiniger Anwesenheit von  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren erschwert). Verbindungen mit unterschiedlicher Protonenzahl, aber ansonsten gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, wie beispielsweise  $\text{K}_9[\text{H}_3\text{V}_{18}^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{Cl})]$ ,  $\text{K}_9[\text{H}_3\text{V}_{17}^{\text{V}}\text{V}_1^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{Cl})]$  und  $\text{K}_9[\text{H}_2\text{V}_{16}^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{Cl})]$ , sind nach unserem heutigen Kenntnisstand am besten durch ESR- und magnetische Suszeptibilitätsmessungen voneinander unterscheidbar und deuten auf das Vorliegen von  $\text{V}_{16}^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{V}}$ -Schalen für **66a–c** hin. Mittlerweile ist es uns über röntgenstrukturanalytische Untersuchungen gelungen, zumindest die exakte Zahl der Kationen der Verbindung **72a** – eine Voraussetzung zur Lösung des angesprochenen Problems – zu bestimmen. Dies war früher (vgl. Lit. [124]) nicht möglich gewesen. Die (korrekten) Formeln **72a** und **72** wurden bisher geraten [124] und erst jetzt bewiesen [125] (Annahme des auszuschließenden Vorliegens von  $\text{V}^{\text{V}}$  in [124]).

- [124] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3645.
- [125] a) A. Müller, H.-J. Westphal, J. Meyer, H. Bögge, D. Gatteschi, unveröffentlicht; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, unveröffentlicht.
- [126] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507.
- [127] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 380.
- [128] Die Umsetzung von **76** mit  $[(C_6H_5)_4As]Cl$  führt nicht zu einem Austausch der Halogenid-Ionen, sondern zur Bildung der Verbindung **77** [127]. Allerdings deuten  $^{199}Hg$ -NMR-spektroskopische Experimente darauf hin, daß **74a** in Aceton durch Zugabe von  $nBu_4N$  I in das Anion **76a** überführt werden kann.  $[(C_6H_5)_4As]_2[(HgC_2B_{10}H_{10})_4I_2]$  **77**
- [129] A. Müller, V. P. Fedin, E. Diemann, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Sölter, A. M. Giuliani, R. Barbieri, P. Adler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243.
- [130] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Stammler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2539.
- [131] a) Siehe hierzu M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**; b) Das Clusteranion **79a** läßt sich im übrigen vom  $O_{24}$ -Rhombenkuboktaeder, einem der 13 Archimedischen Körper (vgl. auch Lit. [132]), ableiten, indem man dessen zwölf  $[110]_O$ -Flächen mit vier  $VO^{2+}$ -, sechs  $MoO_4^{4-}$ - sowie zwei  $As_2O_4^{4-}$ -Einheiten und drei seiner sechs  $[100]_O$ -Flächen mit  $VO^{2+}$ -Gruppen überdeckt (Abb. 27). Formal betrachtet ist das hochnegativ geladene Pseudo- $\alpha$ -Keggin-Ion  $\{Mo_8^{VI}V^{IV}(As_2^{III}O_2)_2O_{34}(SO_4)\}^{10-}$  **79c** von den die  $[100]_O$ -Flächen besetzenden  $VO^{2+}$ -Einheiten in Lösung stabilisiert worden (vgl. hierzu auch Lit. [133]).
- [132] a) A. Müller, M. Penk, *Chem. Unserer Zeit* **1990**, *24*, 258; b) A. Müller, M. Penk, J. Döring, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4935, und Lit. [8].
- [133] In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß in den Wirt-Gast-Systemen  $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$  **66a-c** [119] die  $V^{IV}$ -Zentren ausschließliche quadratische  $VO_3$ -Pyramiden bilden, während im Clusteranion  $[Mo_{12}O_{36}(PO_4)_3]^{3-}$  **80a** die  $Mo^{VI}$ -Atome durchweg in Form von  $MoO_6$ -Oktaedern vorliegen. Darüber hinaus ist in **80a** die Wechselwirkung der Sauerstoffatome des eingeschlossenen  $PO_4^{3-}$ -Tetraeders mit den benachbarten  $Mo^{VI}$ -Zentren so stark, daß prinzipiell von keiner Wirt-Gast-Wechselwirkung mehr gesprochen werden kann. Auf diesem gedanklichen Hintergrund nimmt das eingeschlossene Sulfat-Ion von **79a** hinsichtlich seiner Nucleophilie und Basizität eine Mittelstellung zwischen den Halogenid-Ionen von **66a** und dem Phosphat-Ion von **80a** ein. Dies korreliert mit der Tatsache, daß die in dem Wirt-Gast-System **66a** und dem Anion **80a** extrem unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen der jeweiligen Isopolyoxometallat-Schale und dem zentralen Baustein im Clusteranion **79a** nicht zu ihrer reinsten Ausprägung gelangen können, sondern nur noch der Tendenz nach erkennbar sind. **79a** nimmt in dieser Hinsicht eine „Zwisterstellung“ zwischen den Anionen **66a** und **80a** ein. Dabei führt die starke Wechselwirkung der  $Mo^{VI}$ -Zentren  $Mo5$  und  $Mo6$  mit den Sauerstoffatomen  $O42$  und  $O43$  (vgl. Abb. 27) des zentralen Sulfat-Ions dazu, daß die Elektronendichte an den beiden anderen Sauerstoffatomen  $O40$  und  $O41$  reduziert wird. Auch aus diesem Grunde können  $O40$  und  $O41$  nur noch schwache Wechselwirkungen mit den  $V^{IV}$ -Zentren eingehen. Dieses Wechselspiel von schwacher und starker Wechselwirkung scheint erst die Bildung von **79a** mit der ungewöhnlich niedrigen  $C_2$ -Symmetrie zu ermöglichen.
- [134] W. Priebsch, D. Rehder, M. von Oeynhausen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 761. Die Verbindung **82** wurde in dieser Publikation fälschlicherweise als  $(V^{IV})_4$ -Cluster mit einer  $V_4(\mu_2-O)_4$ -Zentraleinheit beschrieben. Tatsächlich handelt es sich aber um einen  $V^{IV}(V^{IV})_3$ -Cluster mit einer zentralen  $V_4(\mu_2-O)_3(\mu_3-OH)$ -Gruppierung. Vgl. hierzu die Korrektur der Autoren in Lit. [135].
- [135] D. Rehder in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [136] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
- [137] In diesem Fall wird der Begriff „Selbstorganisation“ auf das Phänomen der spontanen Bildung von „geordneten“ Strukturen im Gleichgewicht oder in Gleichgewichtsnähe übertragen, was gemeinhin als „konservative Selbstorganisation“ bezeichnet wird. So entstehen beispielsweise bei den Synthesen der Clusteranionen **84a** oder  $[V_3O_{82}]^{10-}$  **90a** (siehe Abschnitt 3.5) die „geordneten“ Clusterstrukturen vermutlich dadurch, daß eine in der Reaktionslösung primär gebildete Einheit, z.B. das Kationen/Anionen-Aggregat  $(2NH_4^+, 2Cl^-)$  aus **84a** oder der zentrale  $\{V_4O_{20}\}(O_{term})_4$ -Kubus in **90a**, einen „verstärkenden“ und dirigierenden Einfluß auf die nachfolgenden Kondensationsprozesse ausübt. Oftmals führen schwache Wechselwirkungen dazu, daß die zentralen Einheiten der noch zu generierenden geschlossenen V-O-Wirt-Gast-Systeme als Template über eine „molekulare Erkennung“-Symmetrie, Form und Struktur der Clusterschalen bestimmen (siehe Abschnitte 3.2.2, 3.3 und 3.5). Diesen speziellen Fall eines konservativen Selbstorganisationsprozesses kann man daher als templatgesteuerte oder „induzierte Selbstorganisation“ bezeichnen. Der Terminus „konservative Selbstorganisation“ läßt sich sehr formal auch auf magnetische Systeme anwenden, die – wie das Wirt-Gast-System  $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$  **99a** (siehe Abschnitt 4.1) – bei tiefen Temperaturen Ebenen verschiedener Magnetisierung aufweisen. Interessant im Zusammenhang mit konservativen Selbstorganisationsprozessen ist auch folgender Aspekt: Durch das Steuerungsagens werden die Fragmente korreliert oder auch „versklavt“ in ein bestimmtes System gezwungen. Der Begriff der „Korrelation“ wird oft auf dissipative Strukturen bezogen und zwar im Sinne von Prigogine: „Der Gleichgewichtszustand gilt als singulärer Zustand, in welchem die Korrelationen zwischen verschiedenen Systemteilen gleich Null sind“ (aus I. Prigogine, I. Stengers in *Selbstorganisation*, Bd. 1 (Hrsg.: U. Niedersen, L. Pohlmann), Duncker & Humblot, Berlin, **1990**, S. 3). Im Vergleich zu konservativer Selbstorganisation versteht man unter „dissipativer Selbstorganisation“ einen nichtlinearen, irreversiblen Prozeß, der fernab vom Gleichgewicht durch das kooperative Zusammenwirken von Teilsystemen zu komplexeren Strukturen des Gesamtsystems führt. Ein bekanntes Beispiel aus der Chemie für einen solchen dissipativen Selbstorganisationsprozeß ist die Belousov-Zhabotinskij-Reaktion.
- [138] M. I. Khan, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 760.
- [139] Der Austausch des Inhalts der beiden Kegelstümpfe findet auf folgende Weise statt: **86** weist einen geschlossenen Nanometer-dimensionierten Hohlraum und zwei aufgesetzte offene Kegelstümpfe (Ionenkanäle) auf, die von den Phenylringen gebildet werden. In den beiden Kegelstümpfen befinden sich jeweils ein Natrium-Kation mit zwei koordinierten Wasser- und einem Dimethylformamid-Molekül, wobei die verzerrt oktaedrische Umgebung des  $Na^+$ -Ions durch zwei Sauerstoffatome des jeweiligen Coronanden (ein aus vier  $(PhPO_3)$ -Einheiten sowie vier Vanadium-Atomen aufgebautes, nucleophiles Schalenfragment von  $[16]Krone-8$ -Typ) sowie von einem in dessen Zentrum positionierten Wasser-Molekül vervollständigt wird. Setzt man nun **86** mit Rubidiumbromid (dreizehnfacher Überschuß) in einem 1:1.3-Gemisch aus Wasser und Dimethylformamid um, so erhält man die Clusterverbindung **87** (Schreibweise entsprechend unten angegebener Literatur). Im Zentrum der Coronanden von **87** befindet sich nun anstelle des Wasser-Moleküls in **86** ein  $Rb^+$ -Ion, das im Gegensatz zum  $Na^+$ -Ion genau in den Coronanden paßt. Dieser Austausch der Gäste in den Kegelstümpfen von **86** führt zu einer signifikanten Umorganisation/Wanderung der Teilchen im zentralen Hohlraum: Bei der Reaktion „wandert“ ein Wasser-Molekül aus seiner Position in **86** in die Position mit Brückenfunktion zwischen jeweils zwei Vanadiumzentren in **87**. Das Azid-Ion „richtet sich“ zwischen den elektrophilen Zentren ( $V^V$ -Atom der  $\{V_5O_{13}\}^{3+}$ -Einheit und  $Rb^+$ -Ion im Zentrum des Coronanden) aus. Die Reaktion **86**  $\rightarrow$  **87** findet somit unter Erhaltung des Wirtgerüsts statt (A. Müller, K. Hovemeier, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 779). Ein weiteres Indiz für die Stabilität der von  $[V_{14}O_{22}(OH)_4(H_2O)_2(PhPO_3)_8]^{6-}$  **84b** abgeleiteten Clusteranionen liefert auch die Isolierung des phosphorierten Anions  $[2Rb^+, 2Cl^- \subset V_{12}O_{20}(OH)_4(H_2O)_2(PhPO_3)_8]^{4-}$  **88a**
- Man erhält **88a** durch Luftoxidation einer Lösung der zu **88a** analogen Spezies  $[2Rb^+, 2Cl^- \subset V_{14}O_{22}(OH)_4(H_2O)_2(PhPO_3)_8]^{6-}$  **89a**
- 89a**, wobei alle  $V^{IV}$ -Atome der elektrophilen  $\{V_5O_{13}\}^{3+}$ -Einheit aus **89a** zu  $V^V$ -Zentren oxidiert wurden und die in **89a** enthaltenen  $\{V^V=O\}^{3+}$ -Polkapen abgespalten worden sind (A. Müller, K. Hovemeier, H. Bögge, unveröffentlicht).
- [140] M. L. Connolly, *Science* **1983**, *221*, 709; M. L. Connolly, *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 548.
- [141] Zitiert bei Aristoteles, *De generatione animalium*, V 8, 789 b 2f. Vgl. auch F. Jürß, *Griechische Atomisten*, Reclam, Leipzig, **1977**, S. 129 mit Bezug zu den aristotelischen Werken *De generatione animalium* und *Physica* (siehe hier besonders II 4, 195 b 36ff.).
- [142] Die Bezeichnung „Cluster im Cluster“ erscheint uns im Falle von **90a** wegen der Anwesenheit von  $V=O_{term}$ -Gruppen im zentralen  $\{V_4^IVO_4\}(O_{term})_4$ -Kubus (mit der Zusammensetzung  $V^{IV}O_2$ ; vgl. Lit. [108]) durchaus gerechtfertigt. Der hier benutzte Clusterbegriff entspricht der üblichen Vorgehensweise hinsichtlich der topologischen und elektronischen Erfordernisse, wobei die Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen schwach und stark variieren können. Das dunkelblaue  $VO_2$  läßt sich übrigens aus wäßriger Lösung nach Einstellung des entsprechenden pH-Werts ausfällen (vgl. Lit. [108]).
- [143] W.G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49.
- [144] Ähnliches gilt auch für das Anion  $[Na(H_2O)_3Mo_4O_{10}(OCH_2)_3(CCH_2OH)]^{7-}$  **56a** [103], dessen Struktur sich von der von **91a** dadurch unterscheidet, daß alle sieben  $[(CH_2)_3CCH_2OH]^{3+}$ -Gruppen durch die entsprechende Anzahl von  $[(CH_2)_3CCH_2OH]^{3+}$ -Einheiten ersetzt worden sind und die noch zum ursprünglichen  $\{Mo_{16}O_{52}\}$ -Gerüst von **54a** gehörige faciale  $\{Mo^VI O_3\}$ -Gruppe durch eine  $\{Na(H_2O)_3\}^+$ -Einheit substituiert wurde (vgl. hierzu auch: H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 209). Die Clusteranionen **54a** und **55a** sind wiederum aus  $\{Mo_5^VI O_3\}$ -Hexagonen aufgebaut, die durch entsprechende Reaktionsführung (Vorgabe der erforderlichen Template und des jeweiligen  $Mo^V/Mo^{VI}$ -Verhältnisses) „abgefangen“ werden können, wie die Synthese der Clusterverbindungen beweist. Die Verbindungen **54**, **55** und **92** enthalten dabei formal dieselben  $\{(Mo_2^VI O_4)_3(\mu_2-OH)_3\}^{3+}$ -Einheiten [145].
- $Na_7(N_2H_4)_2[Na\{(Mo_2^VI O_4)_3(\mu_2-OH)_3(PhPO_3)_3(PhPO_3H)_2\} \cdot 26H_2O]$  **92**

- [145] A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, unveröffentlicht. Die in **92** enthaltene Clustergruppierung  $[\text{Na}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3(\text{O}_2)(\mu_2\text{-OH})_3(\text{PhPO}_3)_3(\text{PhPO}_3\text{H})_2]^{7-}$  **92a** weist zwei  $(\text{Mo}_2)_3$ -Einheiten auf, die im Kristallverband über ein  $\text{Na}^+$ -Ion verknüpft sind; vgl. hierzu auch die ähnlich strukturierte sandwichartige Verbindung  $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NEt}_4)_2[\text{Na}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3(\text{PhPO}_3)_3(\text{PhPO}_3\text{H})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; G. Cao, R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 127. Die Phenylphosphonsäure (Komponente 1) steuert dabei in einem direkten Selbstorganisationsprozeß unter reduzierenden Bedingungen ( $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}} = 12:0$ ) im Zusammenspiel mit  $\text{Na}^+$ -Ionen (Komponente 2) die Synthese von **92**. Fehlt eine dieser beiden Komponenten, entsteht, nach Einstellung des korrekten  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Verhältnisses von 3:1, das Anion **54a**.
- [146] A. Müller, H. Bögge, E. Krickemeyer, S. Dillinger, *Bull. Pol. Acad. Sci. (Chem.)* **1994**, *42*, 291.
- [147] 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.
- [148] A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 849.
- [149] A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, C. Beugholt, U. Bergmann, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 525.
- [150] A. Müller, W. Plass, *J. Mol. Struct.* **1994**, *321*, 215.
- [151] S.-W. Zhang, G.-Q. Huang, M.-S. Shao, Y.-Q. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *37* (falsche Daten).
- [152] G.-Q. Huang, S.-W. Zhang, M.-S. Shao, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2067 (falsche Daten).
- [153] S.-W. Zhang, D.-Q. Liao, M.-S. Shao, Y.-Q. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 835 (falsche Daten).
- [154] Formal betrachtet lassen sich die  $\{\text{Mo}_7\}$ -Einheiten von heptamolybdatähnlichen  $\{\text{Mo}_7\}$ -Fragmenten, welche zwei  $(\text{MoNO})^{3+}$ -Gruppen statt  $(\text{MoO})^{4+}$ -Einheiten aufweisen, ableiten. Eine geeignetere Strukturbeschreibung liefert aber sicherlich der Bezug zu zwei über ein O-Atom verknüpfte  $\{\text{Mo}_6\}$ -Einheiten, die als Strukturelemente in den Riesenclustern vorkommen.
- [155] Die im Hohlraum von **93a** und **94a** befindlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Sechsringe gibt es in ähnlicher Form in einer Eismodifikation. Diesen sechsgliedrigen Ringen könnte daher prinzipiell eine Templاتفunktion für die Ausbildung der Clusterschalen dieser Riesenanionen zukommen. Von Relevanz sind die geschilderten Befunde hinsichtlich des „Wasserkäfigs“ auch bezüglich der Möglichkeit des Studiums von Wechselwirkungen mit eingeschlossenen kleinen Teilchen.
- [156] G. W. F. Hegel, *Gesammelte Werke*, Bd. 20, Meiner, Hamburg, **1992**, S. 238.
- [157] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634; G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1028.
- [158] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 779.
- [159] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. A. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikovskiy, K. I. Zamarayev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 937; G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, *34*, 249.
- [160] G. Schmid, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 85; *Endeavour, New Ser.* **1990**, *14*, 172; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- [161] G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 922.
- [162] H. Fraenkel-Conrat, R. C. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1955**, *41*, 690.
- [163] A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 251.
- [164] A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1721.
- [165] D. Gatteschi, L. Pardi, A.-L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature* **1991**, *354*, 463.
- [166] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 273.
- [167] A.-L. Barra, D. Gatteschi, B. Tsukerblatt, J. Döring, A. Müller, L.-C. Brunel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5132.
- [168] A.-L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi, A. Müller, J. Döring, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8509.
- [169] D. Gatteschi, B. Tsukerblatt, A.-L. Barra, L.-C. Brunel, A. Müller, J. Döring, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2114.
- [170] A. Müller, R. Rohlfing, A.-L. Barra, D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 915.
- [171] D. C. Rees, M. K. Chan, J. Kim, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 89. zit. Lit.; vgl. auch A. Müller, E. Krahn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1071.
- [172] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 171.
- [173] Mit der Kongruenz metrischer Merkmale, wie Winkel oder Abstände, beschäftigt sich die *Geometrie*. Dagegen werden in der *Topologie*, einem anderen Zweig der Mathematik, die nicht-metrischen Eigenschaften behandelt, die bei bijektiven und stetigen Abbildungen invariant bleiben.
- [174] O. Delgado, A. Dress, A. Müller, M. T. Pope in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [175] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1719. Mittlerweile haben sich neue Erkenntnisse ergeben, die darauf hinweisen, daß die früher publizierte Formel  $[\text{H}_9\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{VO}_4)]^{6-}$  **100a** (mit 18  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren und einem tetraedrisch koordinierten, zentralen  $\text{V}^{\text{V}}$ -Atom) bezüglich des Protonierungsgrades nicht unbedingt korrekt sein muß. Es ist trotz Kenntnis aller Daten äußerst schwierig – bei relevanter Fehlordnung verschiedener Anionen im Kristall ist es sogar unmöglich –, zwischen den Spezies  $[\text{H}_{9-x}\text{V}_{18-x}^{\text{IV}}\text{V}_x^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{VO}_4)]^{6-}$  ( $x = 0-2$ ) zu unterscheiden (vgl. hierzu auch Lit. [123]).
- [176] F. T. Edelman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981; T. Yildirim et al. *Nature* **1992**, *360*, 568; T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11006; A. Hirsch, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 79.
- [177] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
- [178] F. W. J. Schelling, *Allgemeine Deduktion des dynamischen Prozesses oder der Kategorien der Physik (1800)* in *Schellings Werke* (Hrsg.: M. Schröter), Zweiter Hauptband (Schriften zur Naturphilosophie 1799–1801), Becksche Verlagsbuchhandlung, München, **1927**, S. 635. Nach Schelling bedeutet Konstruieren „ein begreifendes Einholen des Evolutionsprozesses“.
- [179] Zum Justizmord an Lavoisier siehe: J. B. von Weiss, *Die Französische Revolution, Bd. 4*, Styria, Graz, **1930**, S. 294. Lavoisier stand zusammen mit 31 Generalpächtern wegen angeblichen Betrugs während seiner Tätigkeit als Aufseher Lothringens und Flanderns vor Gericht. Er „sah das Urteil voraus und bat nur um einen Aufschub der Hinrichtung auf 14 Tage, da er eine wichtige Arbeit vollenden wolle, an welcher er schon viele Jahre gearbeitet habe; er werde dann gern sterben, da er sein Leben dem Vaterland geopfert habe“ (*ibid.*, S. 295). Coffinhal hatte für diese Bitte kein Verständnis und gab dem genialen Forscher die schon zitierte Antwort.
- [180] a) Der Hylemorphismus basiert auf der Annahme, daß jedes natürliche Objekt auf irgendeine Weise aus (unstrukturierter) Materie (gr. hylè) und Form (gr. morphè) zusammengesetzt ist. b) Wichtig sind die arabischen Naturforscher des Mittelalters Averroës und Avicenna (aristotelische Linke).
- [181] Komplementarität steuert wesentliche biologische (beispielsweise immunologische) Prozesse. So konnte mit Hilfe von Computermodellen die gefundene Komplementarität zwischen der Protease, die für die Vermehrung des HI-Virus unerlässlich ist, und dem Fulleren  $\text{C}_{60}$  bestätigt werden. Siehe hierzu: S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506.
- [182] In der Philosophie bezeichnet man das Auftauchen neuer Qualitäten und Stufen der Entwicklung durch evolutionäre Prozesse als Emergenz (lat. emergere = auftauchen, sichtbar werden, sich zeigen, entstehen). Emergente Entwicklungsphänomene sind gekennzeichnet durch die plötzliche oder auch allmähliche Entstehung von etwas Neuem im Sinne des Auftauchens neuer Qualitäten. Emergente Eigenschaften komplexer Systeme können nicht mehr allein mit Hilfe derjenigen Theorien, die das Verhalten der einzelnen, isolierten Komponenten, welche ein derartiges komplexes System aufbauen, erklärt werden. Der Emergenzbegriff schließt dabei nicht nur dissipative, sondern auch konservative Selbstorganisationsprozesse mit ein. Das ist beispielsweise dann der Fall, wenn die Aggregation kleiner Bausteine (z.B.  $\text{MoO}_4^{2-}$ - und  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ionen) durch konservative Selbstorganisation zu extrem großen Clusterspezies (z.B. **93a**) führt, die neue Qualitäten aufweisen, welche nicht mehr aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten erklärbar sind, aber dennoch nur in Abhängigkeit von den gegenseitigen Wechselwirkungen (z.B. magnetische Austauschwechselwirkungen) dieser Systembestandteile zu existieren vermögen; vgl. A. Müller, *J. Mol. Struct.* **1994**, *325*, 13.
- [183] W. Heisenberg, *Gesammelte Werke, Abt. C, Bd. 1* (Hrsg.: W. Blum, H.-P. Dürr, H. Rechenberg), Piper, München, **1984**, S. 218.
- [184] a) C. F. von Weizsäcker, *Aufbau der Physik*, 1. Aufl., dtv, Stuttgart, **1988**, S. 167. b) Vgl. hierzu auch Monods Äußerungen „Wie bei einem Kristall bildet eigentlich die Struktur der aggregierten Moleküle die Informationsquelle für den Aufbau des Ganzen.“ in: J. Monod, *Zufall und Notwendigkeit*, 8. Aufl., dtv, München, **1988**, S. 87.
- [185] Vgl. beispielsweise H. Hörz, *Zufall. Eine philosophische Untersuchung*, Akademie Verlag, Berlin, **1980**.
- [186] Vgl. beispielsweise H. Haken, A. Wunderlin, *Die Selbststrukturierung der Materie*, Vieweg, Braunschweig, **1991**.
- [187] a) Müller, H. Hörz in *From Simplicity to Complexity in Chemistry and Beyond* (Hrsg.: A. Müller, A. Dress, F. Vögtle), Vieweg, Wiesbaden, **1995**; b) A. Müller, H. Hörz, S. Dillinger, *Brit. J. Phil. Sci.*, zum Druck eingereicht.
- [188] Voltaire, *Questions sur l'Encyclopédie, 8e partie (1771)* (Œuvres Complètes de Voltaire, Vol. 20, Dictionnaire Philosophique IV), Garnier Frères, Paris, **1879**, S. 49.
- [189] Voltaire *Aus dem Philosophischen Wörterbuch* (Hrsg.: K. Stierle), Insel, Frankfurt am Main, **1967**, S. 128.
- [190] Wir haben zu diesem Zweck folgende Zeichenprogramme verwendet: a) „KPLLOT“ von R. Hundt – *Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn, **1969**; b) „ORTEP“ von C. K. Johnson – *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures*, Oak Ridge, TN, USA, **1965**; c) „SCHAKAL 92“ von E. Keller – *A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, **1993**.