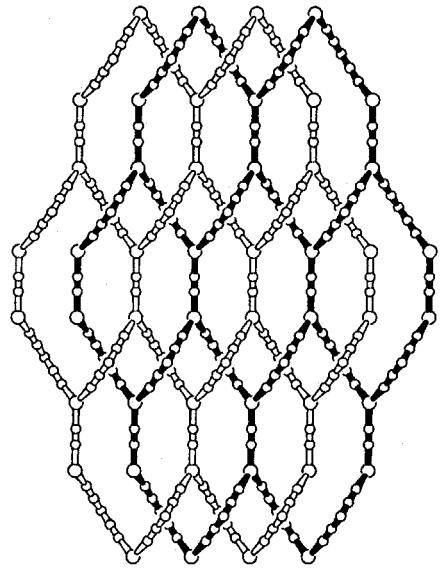
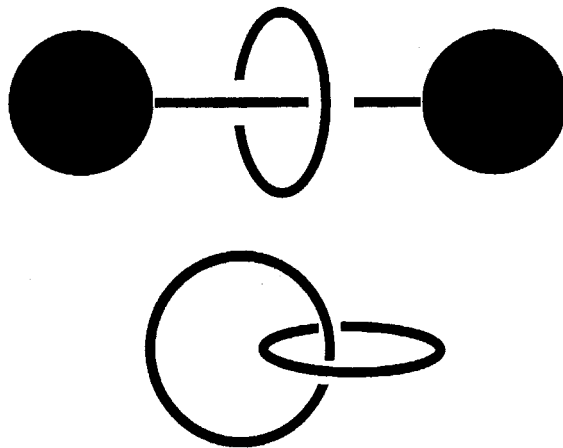


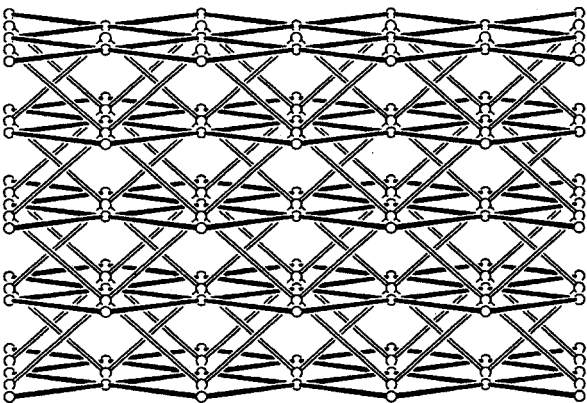
eindimensional



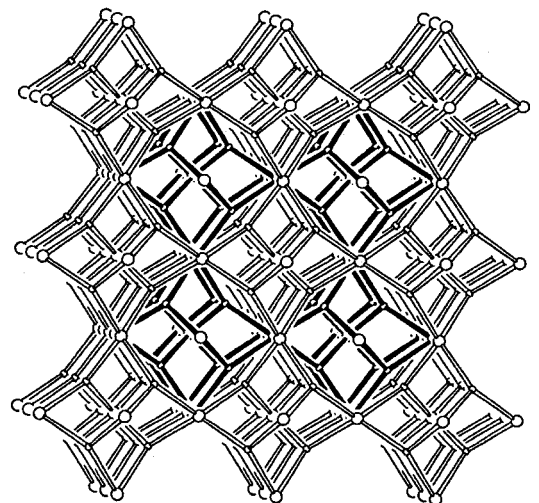
zweidimensional
parallel



nulldimensional



zweidimensional
schiefwinklig



dreidimensional

Einander durchdringende Netze: geordnete, periodische Verschlingung

Stuart R. Batten und Richard Robson*

Inspiziert durch Beispiele aus der Biologie, wo durch die Organisation von einfachen Einheiten eine Vielzahl von komplizierten und schönen Strukturen mit komplexen und wunderbar effizienten Funktionen entsteht, haben viele Chemiker ihre Aufmerksamkeit auf das Design von selbstaggregierten Strukturen aus molekularen Baueinheiten mit spezifischen strukturellen oder funktionellen Eigenschaften gerichtet. Dies ist supramolekulare Chemie. Sie umfaßt Systeme, die in Größe und Komplexität bis hin zu unendlich ausgedehnten Anordnungen in Festkörpern reichen. In der Biologie ist die molekulare Verschlingung ein übliches Phänomen. Die unentwirrbare Verschlingung in dem Sinne, daß sie nur durch das Brechen innerer Verbindungen aufgelöst werden kann, ist eines der Hauptthemen der supramolekularen Chemie. Solche unentwirrbaren

Verschlingungen, wie man sie in Catenanen, Rotaxanen und molekularen Knoten findet, faszinieren Chemiker seit langem, und viele schöne Beispiele für ihre Konstruktion durch kunstvolles Design sind bekannt. Im Bereich der Festkörper ist die bewußte Kontrolle über die Struktur und damit über Eigenschaften und Funktionen, ein langfristig angestrebtes Ziel, das von vielen Gruppen energisch verfolgt wird. In zunehmendem Maße werden Strukturen fester Körper daher eher erfunden und gestaltet als nur entdeckt. Das Potential für technisch nützliche elektronische, optische, elektrochemische und katalytische Anwendungen ist hier offensichtlich die treibende Kraft für viele Arbeiten. Die Arbeiten sind aber auch von großer Bedeutung für die Grundlagenforschung. Festkörperverbindungen mit Gerüststruktur, die häufig durch

Selbstaggregation unter sehr milden Bedingungen zugänglich sind, sind besonders reizvoll wegen ihrer chemischen und strukturellen Vielfalt sowie ihrer ästhetischen Wirkung, aber auch weil es prinzipiell möglich sein sollte, ihren Aufbau gezielt zu kontrollieren. Ein polycatenan- oder polyrotaxanartiger Aufbau kennzeichnet diese Strukturen. Beispiele für gegenseitige Durchdringung waren bis vor kurzem recht selten, jetzt aber wird über solche Strukturen mit zunehmender Häufigkeit berichtet. Der Zeitpunkt erscheint geeignet, einen Überblick über dieses rasch wachsende Gebiet zu geben.

Stichwörter: Durchdringungsstrukturen • Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

1. Einleitung

1.1. Gerüststrukturen

Die Synthese und Charakterisierung unendlich ausgedehnter zwei- und dreidimensionaler Netze war in den letzten Jahren ein rasch wachsendes Gebiet.^[1-3] Die Motivation, die viele dieser Aktivitäten antrieb, war die Möglichkeit, durch zielgerichtetes Design eine große Vielfalt von zweckdienlichen Materialien mit vorherbestimmten Strukturen und

nützlichen Eigenschaften, z. B. elektronischen, magnetischen, optischen und katalytischen, herzustellen. Stillschweigend oder ausdrücklich basieren viele dieser Arbeiten auf der Idee der Selbstorganisation von spezifisch vorgefertigten Baueinheiten. Das Gebiet bedarf sicherlich noch einer längeren Entwicklung bis man sagen kann, daß die ehrgeizigen Ziele vollständig erreicht worden sind. Es finden sich hier aber großartige Gelegenheiten, aufregende Fortschritte zu erzielen. Dabei wird ein enorm weiter Bogen über die Chemie gespannt, der die Koordinations-, die Organische und die Hauptgruppenchemie umfaßt, deren Methoden uns für den kreativen, gezielten Aufbau von Gerüsten zur Verfügung stehen.

1.2. Der auf Netzen basierende Ansatz zum Aufbau von Gerüsten

Ein Konzept zum Aufbau von Gerüsten basiert auf der Vorstellung von Netzen. Bei Netzen handelt es sich eigentlich

[*] Dr. R. Robson
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australien)
Fax: (+ 61) 3-9347-5180
E-mail: richard_robson@muwayf.unimelb.edu.au
Dr. S. R. Batten
Chemistry Department, Monash University
Clayton, Victoria 3168 (Australien)
Fax: (+ 61) 3-9905-4597

um abstrakte mathematische Gebilde, die aus einer Ansammlung von Punkten oder Knoten mit einer eindeutig definierten Konnektivität oder Topologie bestehen. Ein sehr nützlicher Katalog von in der Chemie wichtigen Netzen wurde vor über zwanzig Jahren von Wells zusammengestellt.^[4] Beispiele einfach aufgebaut, unendlicher zweidimensionaler Netze sind jene mit den Symbolen (6,3) und (4,4), die in Abbildung 1 bzw. 2 gezeigt sind. Eine Möglichkeit, die

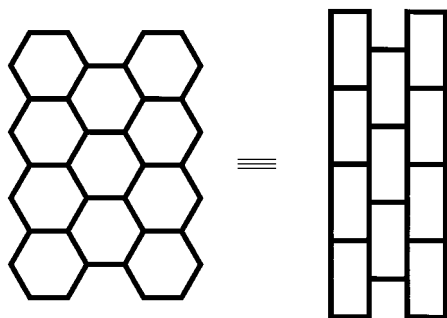


Abb. 1. Zwei geometrisch unterschiedliche Formen des (6,3)-Netzes.

Topologie oder Konnektivität eines Netzes zu beschreiben, ist der allgemeine Term (n,p) . Dabei ist p die Zahl der Verknüpfungen zu Nachbarknoten, die strahlenförmig um den zentralen Knoten angeordnet sind, und n gibt die Zahl der Knoten im kürzesten geschlossenen Umlauf in diesem Netz an. Die 6 im Symbol (6,3) zeigt also an, daß der kürzeste geschlossene Umlauf in diesem

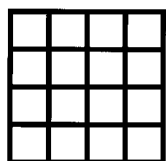


Abb. 2. Das (4,4)-Netz.

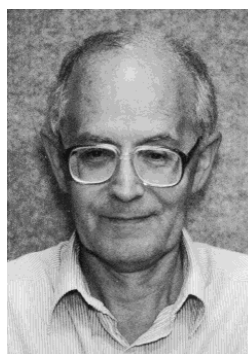
Netz einem Sechseck entspricht, und die 3, daß jeder Knoten mit drei anderen verknüpft ist. Die (n,p) -Notation darf strenggenommen nur auf Netze angewendet werden, in

denen alle kürzesten $p(p-1)/2$ -Umläufe, die von jedem Knoten ausgehen, n -Ecke sind; andernfalls muß die vollständige Schläfli-Notation der Form $n^{p(p-1)/2}$ benutzt werden. Zwei der sechs kürzesten Umläufe um jeden Knoten des in Abbildung 2 gezeigten Netzes, das nicht ganz korrekt als (4,4) bezeichnet wurde, weisen tatsächlich sechs Knoten auf und das vollständige Schläfli-Symbol sollte 4^6 lauten; dieses wurde von Wells zu 4^4 oder (4,4) vereinfacht, indem Umläufe, die colineare Verbindungen enthalten, einfach fortgelassen wurden.

Abbildung 1 zeigt zwei Varianten des (6,3)-Netzes, die geometrisch unterschiedlich, aber topologisch identisch sind. Dieses Beispiel illustriert die wichtige Tatsache, daß Netze beliebig geometrisch verformt werden können und daß trotzdem – vorausgesetzt, daß keine Verknüpfungen gebrochen werden – die Topologie unverändert bleibt. Einige Beispiele für einfache, dreidimensional-unendliche Netze sind

- das α -Polonium- (oder NaCl-) Netz mit sechsfach verknüpften oktaedrischen Knoten,
- die Diamant-, Lonsdalit-, Quarz- und Feldspat-verwandten sowie die Zeolith-verwandten Netze, die alle vierfach verknüpfte tetraedrische Knoten aufweisen,
- das NbO-Netz, das aus quadratisch-planaren Knoten aufgebaut ist, die entlang jeder Verbindung um 90° gedreht werden,^[5]
- eine Reihe faszinierender und wenig bekannter Netze mit dreifacher Verknüpfung, die von Wells^[4] beschrieben wurden,
- einige Netze mit mehr als einem Knotentyp, wie das PtS-Netz, das gleiche Mengen an tetraedrischen und quadratisch-planaren Knoten aufweist, das Rutil-Netz, das aus oktaedrischen und trigonalen Knoten besteht, das „Pt₃O₄“-Netz mit quadratisch-planaren und trigonalen Knoten sowie das Ge₃N₄-Netz mit tetraedrischen und trigonalen Knoten.

Richard Robson, geboren in Yorkshire (Großbritannien), studierte und promovierte an der University of Oxford. Nach Postdoc-Aufenthalten am Californian Institute of Technology und an der Stanford University (USA) ging er an die Chemistry School an der University of Melbourne (Australien). Im Mittelpunkt seiner Forschungsinteressen steht die gezielte Organisation auf molekularer Ebene. Frühere Arbeiten befaßten sich mit Komplexverbindungen von Liganden, die dazu konzipiert waren, zwei, vier und sechs Metallzentren zu binden. In den letzten Jahren dehnten sich diese Arbeiten auf unendliche zwei- und dreidimensionale Koordinationsnetze aus.



R. Robson



S. Batten

Stuart Batten, geboren 1969 in Moyhu (Australien), studierte Chemie an der University of Melbourne, wo er 1996 promovierte. In seiner Dissertation, die er bei Richard Robson und Bernard Hoskins anfertigte, beschäftigte er sich mit der Synthese von Koordinationspolymeren und ihrer Charakterisierung mit röntgenkristallographischen Methoden, insbesondere im Hinblick auf die Vorherbestimmung der Topologie durch geschickte Wahl der Liganden und Metallionen. Besondere Beachtung wurde dabei den trigonalen Liganden Tricyanmethanid (tcm) und 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) geschenkt. Nach Postdoc-Aufenthalten an der University of Bristol und an der Monash University arbeitet er jetzt in der Gruppe von Richard Robson an Themen, die denen seiner Dissertation verwandt sind.

Alle diese Netze sind für „Kristall-Ingenieure“ realistische Ziele.

Ein Ansatz zum gezielten Aufbau von Gerüsten beruht auf der Erwartung, daß, wenn man molekulare Baueinheiten mit der für eines der oben beschriebenen Netze geeigneten chemischen Funktionalität und Konfiguration ausstattet, die einfache Reaktion dieser vororganisierten Komponenten in den richtigen Mengenverhältnissen durch spontane Selbstorganisation zur Bildung des gewünschten Netzes führen kann.^[1, 6] Zur Veranschaulichung dieses Vorgehens diene folgendes Beispiel: Hätten wir uns vorgenommen, ein Netz vom Ge_3N_4 -Typ aufzubauen, so bräuchten wir Bausteine mit vorgegebener tetraedrischer und trigonaler Koordinationsgeometrie, die zueinander komplementären funktionellen Gruppen tragen. Dieser Ansatz wurde bereits einige Male erfolgreich durchgeführt, z.B. beim gezielten Aufbau von Diamant-,^[6-8] PtS-^[9, 10] und α -Polonium-Netzen,^[11, 12] aber die Ergebnisse solcher Versuche des Gerüstaufbaus werden häufig von einem sehr empfindlichen, komplexen Zusammenspiel kleinerer Effekte bestimmt. Die Vorhersage der Produkte solcher Reaktionen, basierend nur auf dem Wissen über die in der Reaktionsmischung vorhandenen Reaktanten, ist eine große Herausforderung für die Theoretiker. Bis zu einer umfassenden theoretischen Beschreibung hat der empirische, experimentelle Ansatz, der hauptsächlich auf Planung und chemischer Intuition beruht, einiges zu bieten. Er hat bislang zu vielen neuen chemischen Entdeckungen geführt, unter anderem zu bisher unbekannten Strukturtypen, und wird dies sicher auch in Zukunft tun.

Die Idee der *topologischen Äquivalenz* ist bei der Beschreibung von Netzen sehr nützlich. Das zweidimensionale Netz, das sich z.B. bildet, wenn sich eine große Zahl von Benzol-1,3,5-tricarbonsäure(Trimesinsäure)-Molekülen über H-Brücken nach Art des Essigsäure-Dimers aggregiert (Abb. 3), wird als topologisch äquivalent zum (6,3)-Netz

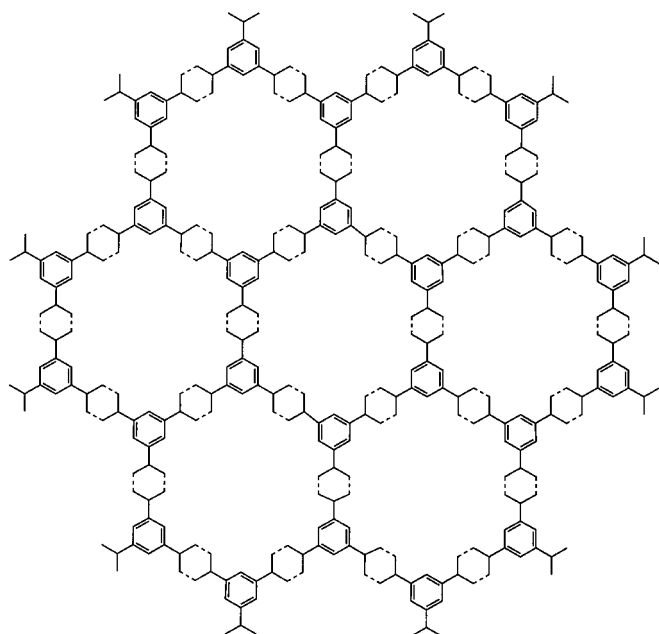


Abb. 3. Eine durch H-Brücken gebildete Schicht von Trimesinsäuremolekülen mit der (6,3)-Topologie.

bezeichnet; man sagt auch, es hat dessen Topologie.^[13] Die Lagen der Knoten eines Netzes müssen nicht unbedingt mit den Lagen von Atomen übereinstimmen. In den Schichten der Trimesinsäure befinden sich die Knoten in den Mittelpunkten der Benzolringe. Der nur in der Vorstellung ablaufende Prozeß der Zurückführung einer realen chemischen Struktur auf ihr Verknüpfungsmuster ist nützlich, weil man damit einen grundlegenden Aspekt ihrer Natur aufklärt. Er ist, wie wir im weiteren sehen werden, besonders vorteilhaft für das Verständnis von Durchdringungsstrukturen und für die Aufklärung der Beziehungen zwischen ihnen.

1.3. Hohlräume, gegenseitige Durchdringung und das Thema dieses Aufsatzes

Die Untersuchung einer Reihe von Gerüststrukturen aus molekularen Bausteinen, die sehr wahrscheinlich in der Praxis angewendet werden könnten, führt zu der Erkenntnis, daß stäbchenartige Verbindungseinheiten bei vielen einfachen Netzen gar nicht besonders lang sein müssen, um Strukturen mit verhältnismäßig großen Kanälen, Hohlräumen und Fenstern zu ergeben. In den letzten Jahren wurde eine große Zahl von Festkörpern mit Gerüststrukturen strukturell beschrieben; bei den meisten von diesen beruht der Zusammenhalt der einzelnen Komponenten entweder auf Wasserstoffbrückenbindungen^[3] oder auf koordinativen Ligand-Metall-Bindungen.^[2] In einigen Fällen weisen die Gerüste geräumige Hohlräume, Käfige und Kanäle auf, die bis zur Hälfte des Volumens des Kristalls ausmachen können.^[6, 7, 10, 14] Diese großen Hohlräume werden gewöhnlich von hochgradig fehlgeordnetem, nahezu flüssig vorliegendem Lösungsmittel ausgefüllt. In einigen Fällen aber bilden sich bemerkenswerte Durchdringungsstrukturen, in denen die Hohlräume, die zu einem Gerüst gehören, von einem oder mehreren anderen, unabhängigen Gerüsten besetzt werden; solche ineinander verwobene Strukturen sind dadurch charakterisiert, daß sie nur durch das Brechen innerer Verknüpfungen voneinander gelöst werden können.

Solche einander durchdringende Gerüststrukturen sind das Thema dieses Artikels; bis vor kurzem gab es nur wenige Beispiele,^[15] aber mittlerweile wird über sie mit zunehmender Häufigkeit berichtet. Wir haben den Umfang dieses Übersichtsartikels auf Durchdringungsstrukturen beschränkt, in denen die Bausteine der einzelnen unendlichen Netze oder Ketten entweder über Ligand-Metall- oder Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Eine weitere Einschränkung besteht darin, daß nur geordnete, strukturell reguläre und kristallographisch charakterisierte Systeme behandelt werden. Die einander durchdringenden Polymer-Netze (interpenetrating polymer networks, IPNs),^[16] bei denen es sich um nichtkristalline Materialien mit gummiartigen und plastischen Eigenschaften handelt, werden deshalb hier nicht erfaßt.

1.4. Molekulare Verschlingung

Unendlich ausgedehnte Durchdringungsstrukturen bilden eine Untergruppe in der größeren Klasse der ineinander

verschlungenen Systeme, die gegenwärtig intensiv erforscht werden.^[17] Ein bekanntes Beispiel sind die miteinander verschlungenen Stränge der DNA-Doppelhelix. Diese und andere helicale biologische Moleküle inspirierten Syntheschemiker zur Herstellung einer sich rasch entwickelnden Vielfalt von doppel- und tripelhelicalen Koordinationsverbindungen.^[18] Dendrimere sind eine andere Gruppe von ineinander verschlungenen Verbindungen, denen gegenwärtig großes Interesse entgegengebracht wird.^[19] Catenanen, Rotaxanen und molekularen Knoten^[20] aber kommt innerhalb des Gebietes der molekularen Verschlingung besondere Bedeutung zu, denn diese können nur durch den Bruch von Verknüpfungen in ihre Komponenten zerlegt werden (im Unterschied zum Beispiel zur DNA-Doppelhelix, bei der es nicht notwendig ist, die einzelnen Stränge zu brechen, um sie voneinander zu lösen). Catenane bestehen aus voneinander unabhängigen Ringen, die ineinander greifen (Abb. 4a). In

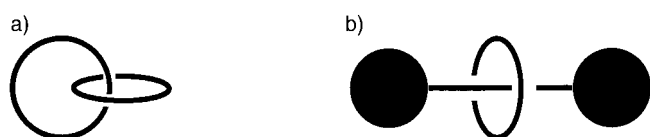


Abb. 4. Schematische Darstellung a) eines Catenans und b) eines Rotaxans.

den Rotaxanen umfaßt eine ringförmige Einheit den Stiel einer unabhängigen hantelförmigen Einheit (Abb. 4b). Die beiden „Stopper“ an den Enden der hantelförmigen Einheit verhindern das Abgleiten des Ringes. In Pseudorotaxanen sind einer oder mehrere Ringe auf einen molekularen Faden aufgefädelt, aber die Stopper, die für echte Rotaxane charakteristisch sind, fehlen. Molekulare Knoten zeichnen sich durch „Selbstverschlingung“ aus.

1.5. Einige allgemeine Gesichtspunkte zur gegenseitigen Durchdringung

Einige allgemeine Aspekte über einander durchdringende Netze lassen sich gut am Beispiel von Zinkcyanid erklären, dessen Struktur vor über einem halben Jahrhundert bestimmt wurde.^[6, 21, 22] Sie besteht aus zwei unabhängigen unendlichen Gerüsten, die beide diamantartige Topologie aufweisen. Das Punktsymbol des Diamantnetzes ist 6^6 -a; die hochgestellte Zahl gibt die Zahl der verschiedenen Paare von Verknüpfungen eines Knotens zu seinen umgebenden Nachbarn, $(4 \times 3)/2$, an. Die kürzesten Umläufe, an denen die Paare beteiligt sind, sind Sechsecke, was durch das Hauptsymbol angezeigt wird. In $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ stellen die Metallzentren die tetraedrischen Knoten, und die Cyanidgruppen fungieren als lineare Brücken zwischen den Metallatomen. Ein für das Diamantnetz charakteristisches Strukturmotiv ist die „Adamantaneinheit“ (Abb. 5a). Dabei durchdringen die beiden unabhängigen Netze einander so, daß ein jeder tetraedrischer Knoten sich im Mittelpunkt einer Adamantaneinheit des anderen Gerüsts befindet, wobei die vier Verbindungen zu den nächsten Nachbarn durch die vier Cyclohexan-förmigen Fenster der umgebenden Adamantaneinheit ragen (Abb. 5b).

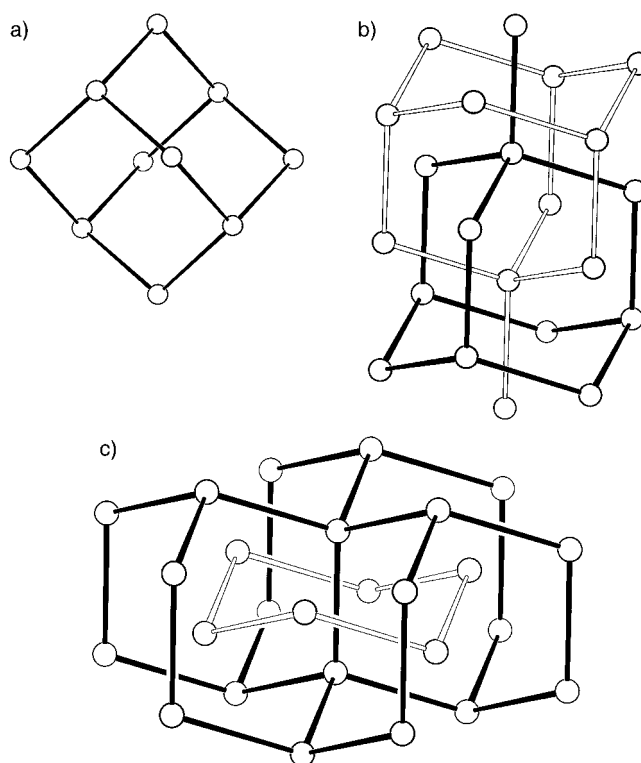


Abb. 5. a) Eine Adamantaneinheit eines diamantartigen Netzes; b) einander durchdringende Adamantaneinheiten zweier unabhängiger diamantartiger Netze; c) ein cyclohexanartiger Ring eines Netzes, durch den ein Verbindungsstab verläuft, der zu sechs verschiedenen Sechsecken gehört.

Wir werden die Verbindungen zwischen den Knoten innerhalb der Netze im allgemeinen als Stäbe bezeichnen. Jeder Stab in $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ gehört sechs unterschiedlichen cyclohexanartigen Ringen an und ist nur mit einem cyclohexanartigen Ring des anderen Gerüsts assoziiert, durch den er hindurchgeht (Abb. 5c). Dies kann man als unendliche Verkettung (Catenation) bezeichnen. Wie man deutlich erkennt, können die beiden Gerüste nur durch vielfachen Bruch der Verknüpfungen voneinander getrennt werden. Die Bereiche der engsten Wechselwirkung zwischen den beiden unabhängigen Gerüsten befinden sich an den Mittelpunkten der Cyanideinheiten. Die nächstgelegenen Teile des jeweils anderen Gerüsts sind die Mittelpunkte sechs äquivalenter Cyanideinheiten.

In diesem Beitrag benutzen wir den Begriff der n -fachen gegenseitigen Durchdringung, um Systeme mit n unabhängigen Netzen zu beschreiben; $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ z.B. weist eine zweifache gegenseitige Durchdringung auf.

Alle Netzstrukturen mit gegenseitiger Durchdringung können als unendliche geordnete Polycatenane oder Polyrotaxane angesehen werden. Eines ihrer charakteristischen Merkmale ist das Vorliegen von sich geordnet wiederholenden Ringen, die zu einem Gerüst oder einer Kette gehören, durch die hindurch die davon unabhängige Komponente unauflösbar hineingewoben ist. Die sehr interessante, derzeit noch nicht realisierte Möglichkeit, bei der die individuellen Ringe eines unendlichen Polycatenans selbst endlich und molekular wären, würde nicht in die Kategorie der einander gegenseitig durchdringenden Gerüste fallen, da nach unserer Definition

die an der gegenseitigen Durchdringung beteiligten Einheiten nicht unendlich wären.

Ein Material der Zusammensetzung $[\text{IAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuI}]_n$ ist ein Beispiel für eine Struktur, die nicht in die Kategorie der einander gegenseitig durchdringenden Gerüste fällt, obwohl die Teilnetze unendlich miteinander verwoben sind. Es enthält polymere eindimensionale Zickzackketten, in denen die neutralen Digold-Monomere über schwache Gold-Gold-Wechselwirkungen aneinander gebunden sind.^[23] Diese eindimensionalen Aggregate sind wie Kett- und Schußfäden eines Gewebes miteinander verwoben, so daß eine tuchähnliche zweidimensionale Schicht entsteht, wobei jede Kette abwechselnd ober- und unterhalb einer unendlich großen Zahl von anderen Ketten durchgeführt wird (Abb. 6). Diese interessante Struktur ist im Sinne

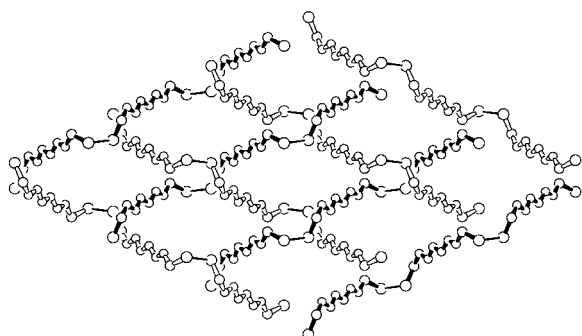
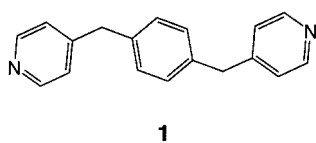


Abb. 6. Die nach dem Muster von Kett- und Schußfäden eines Gewebes aufgebaute Struktur von $[\text{IAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuI}]_n$. Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe Au-, P- und C-Atome. Die Phenylgruppen und die Iodatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

unserer Definition keine Durchdringungsstruktur, weil es im Prinzip nicht notwendig ist, Verknüpfungen innerhalb der Ketten zu lösen, um die Verschlingung aufzuheben, und weil keine der Komponenten Ringe enthält, durch die andere Komponenten hindurchtreten können, wodurch diese Strukturen miteinander verwoben werden könnten. Aus denselben Gründen schließen wir mikroporöse Strukturen, die in ihren Kanälen lineare Polymere enthalten, aus der Klasse der einander durchdringenden Gerüste aus.

2. Einander durchdringende eindimensionale Polymere

Wir kennen nur zwei Beispiele, die in diese Kategorie einzuordnen sind. Der Ligand **1** baut ein Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[\text{Cd}_2(\mathbf{1})_3(\text{NO}_3)_4]$ auf, das unendliche eindimensionale leiterartige Ketten des in Abbildung 7 gezeigten Typs enthält.^[24] Im Rahmen der topologischen Betrachtungsweise ist jedes Cd-Atom ein T-förmiges,



1

dreifach verknüpftes Zentrum; durch zwei zweizählige Nitratliganden, die nicht zum Netz gehören, wird die Koordination zu einer siebenfachen ergänzt.

Jede leiterartige Kette enthält eine unendlich große Zahl von Ringen, die einander alle äquivalent sind; sie bestehen aus zwei „Leiterspinnen“ und aus Segmenten zweier Leiterständer. Die in Abbildung 7 gezeigte gegenseitige Durchdringung besteht darin, daß die Leiterständer von vier verschiedenen Leitern durch jeden solchen Ring verlaufen.

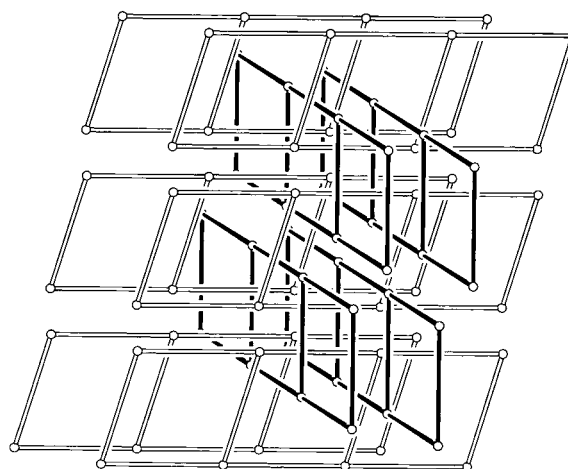
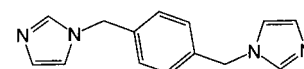


Abb. 7. Einander durchdringende leiterartige Ketten in $[\text{Cd}_2(\mathbf{1})_3](\text{NO}_3)_4$. Die T-förmig dreifach verknüpften Zentren werden von Cd-Atomen gestellt. Durch jeden Ring verlaufen die Seitenteile von vier dazu senkrechten Leitern.

Der Ligand **2** liefert ein Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_3](\text{NO}_3)_2$, das eindimensionale Ketten des in Abbildung 8 gezeigten Typs enthält.^[25] Später werden wir einander durchdringenden Strukturen begegnen, die richtigerweise als Polyrotaxane oder als Polycatenane bezeichnet werden können.



2

Die Entscheidung darüber, welches die zutreffendere Beschreibung ist, ist nicht einfach. Die Art der gegenseitigen Durchdringung in $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_3](\text{NO}_3)_2$ (schematisch dargestellt in Abb. 8c) gehört jedoch unzweifelhaft zum Polyrotaxan-Typ; catenanartige Verknüpfungen treten nicht auf. Jede Kette ist mit einer unendlich großen Zahl anderer Ketten durch vielfache rotaxanartige Anordnungen verzahnt, wobei jedes der stäbchenförmigen Segmente durch einen Ring einer anderen Kette hindurchtritt und jeder der Ringe einen Stab einer anderen Kette umfaßt (Abb. 8c).

Die gegenseitige Durchdringung in dem ersten oben angeführten Beispiel, $[\text{Cd}_2(\mathbf{1})_3](\text{NO}_3)_4$, liefert eine dreidimensional verwobene Struktur, während sich in $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_3](\text{NO}_3)_2$ eine zweidimensional verknüpfte Struktur ergibt.

3. Sich gegenseitig durchdringende zweidimensionale Netze

Man unterscheidet zwei Hauptarten einander durchdringender zweidimensionaler Netze: die eine bezeichnen wir als „parallele“ und die andere als „schiefwinklige“ gegenseitige Durchdringung.

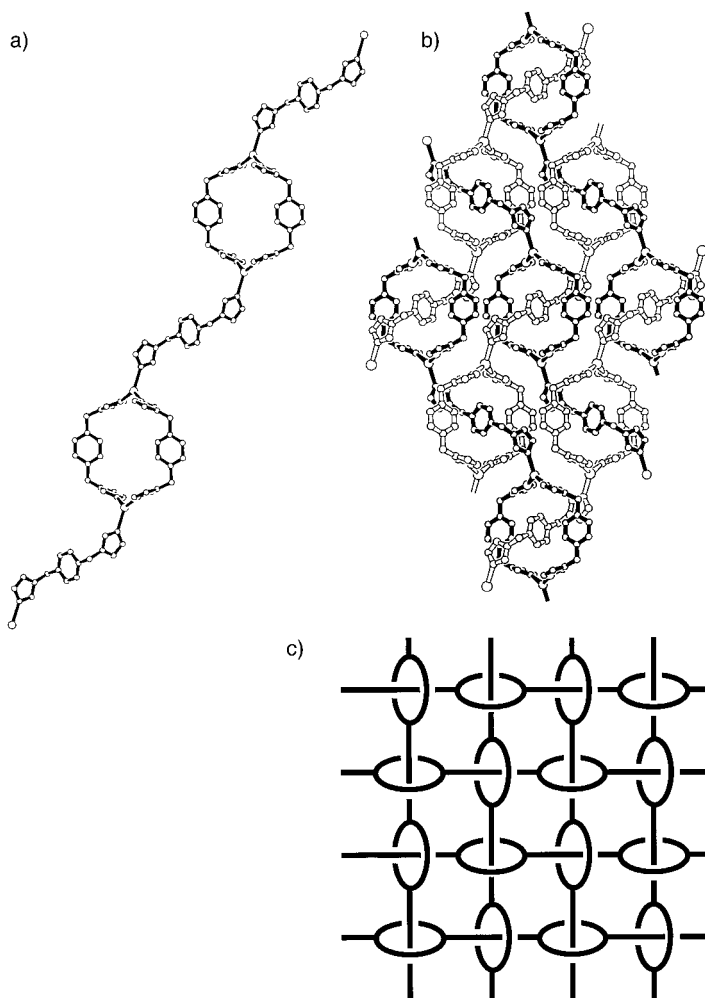


Abb. 8. a) Eine einzelne Kette in $[\text{Ag}_2(2)_3](\text{NO}_3)_2$. Die großen Kreise stellen Ag-, die kleineren C- und N-Atome dar. b) Eine polyrotaxanartige Schicht in $[\text{Ag}_2(2)_3](\text{NO}_3)_2$. c) Schematische Darstellung mehrfacher rotaxanartiger Durchdringung.

Um die parallele gegenseitige Durchdringung zu ermöglichen, müssen zweidimensionale Netze gerieft oder gewellt sein. Im allgemeinen werden zwei, manchmal auch mehrere solcher gewellter Schichten bezüglich ihrer mittleren Ebenen parallel gestapelt; in allen bisher bekannten Beispielen sind die Schichten so angeordnet, daß jede unzählige Male durch die andere hindurch passieren kann (schematisch in Abb. 9

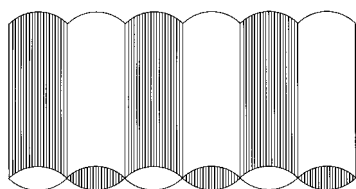


Abb. 9. Parallele Durchdringung gewellter paralleler Schichten.

dargestellt). Die aus dieser Art der gegenseitigen Durchdringung resultierende Kompositstruktur ist ebenfalls zweidimensional. Solche Kompositstrukturen werden dann aufeinander gestapelt.

Bei der gewinkelten gegenseitigen Durchdringung gibt es zwei verschiedene Schichtstapel, wobei der eine gegenüber dem anderen geneigt ist (Abb. 10; häufig stehen die beiden Stapel senkrecht zueinander). Eine jede zweidimensionale Netzschrift wird dann von einer unendlich großen Zahl ihr gegenüber geneigter durchstoßen. Im Unterschied zur parallelen gegenseitigen Durchdringung wird jede Schicht nur einmal von einer bestimmten geneigten Schicht durchstoßen, und zwar entlang der Schnittlinie der beiden Ebenen. Auch

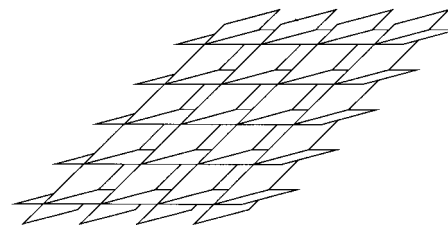


Abb. 10. Durchdringung gegeneinander geneigter Schichten.

liefert die gewinkelte gegenseitige Durchdringung im Unterschied zur parallelen eine dreidimensional ineinander verschachtelte Struktur. Mit nur einer Ausnahme basieren die einzelnen Netze, die sich an zweidimensionalen Durchdringungsstrukturen beteiligen – unabhängig davon, ob es sich um solche vom parallelen oder vom gewinkelten Typ handelt, – entweder auf der (4,4)- oder der (6,3)-Topologie.

3.1. Parallele Durchdringung zweier zweidimensionaler Gerüste

3.1.1. Zwei parallele, einander durchdringende Netze auf der Basis der (6,3)-Topologie

Auf der Basis von (6,3)-Netzen gibt es vier topologisch unterscheidbare Möglichkeiten der parallelen gegenseitigen Durchdringung, die im kristallographischen Sinne regulär aufgebaut sind und in denen alle Ringe äquivalent sind (Abb. 11). Unser Begriff „topologisch unterscheidbar“ beruht auf der Tatsache, daß ein solches Durchdringungsnetz nur durch Bindungsbruch und -neubildung in ein anderes überführt werden kann. Wenn wir die Bedingung, daß alle Ringe äquivalent sein sollen, fallen lassen (z.B. wenn durch einige Ringe kein Teil des anderen Netzes hindurchgeht), so wird die Zahl unterschiedlicher Durchdringungsweisen unendlich groß.

Die Verbindung $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ ($\text{tcm}^- = \text{Tricyanmethanid}$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$) enthält (6,3)-Netze, deren dreifach verknüpfte Knoten abwechselnd von den zentralen Kohlenstoffatomen der tcm-Ionen und den dreifach koordinierten Ag^+ -Zentren besetzt werden.^[26, 27] Die beiden unabhängigen und identischen (6,3)-Netze sind wellblechartig gerieft, so daß jedes unendlich viele Male durch das andere hindurchgeführt werden kann (Abb. 12). Dies entspricht topologisch der in Abbildung 11a gezeigten Durchdringungsweise. Die Wellung der Schichten, die die gegenseitige Durchdringung ermöglicht, beruht auf der Kombination einer deutlich nicht-planaren, pyramidalen Koordinationsgeometrie an den Sil-

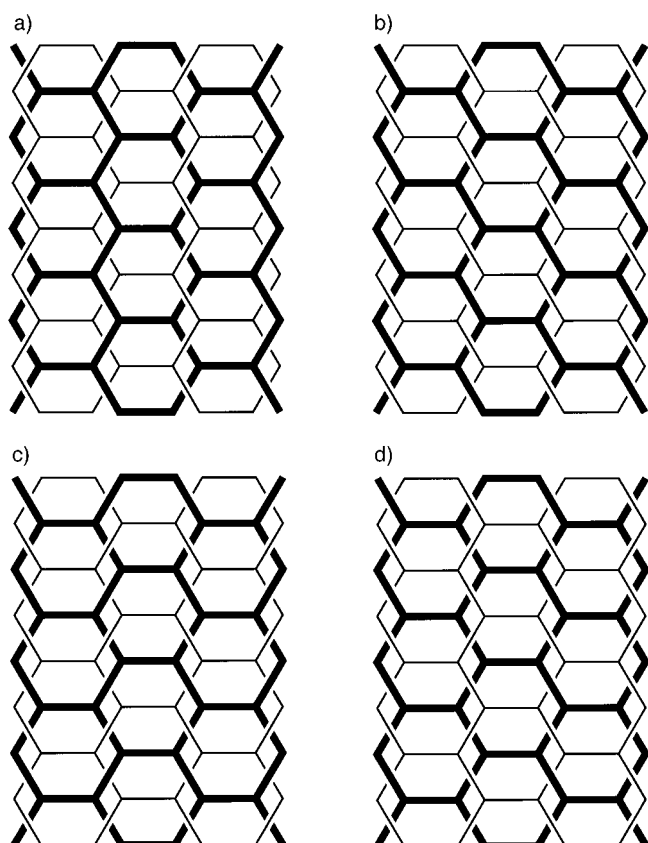


Abb. 11. a)–d) Vier topologisch unterschiedliche Arten der parallelen Durchdringung von (6,3)-Netzen.

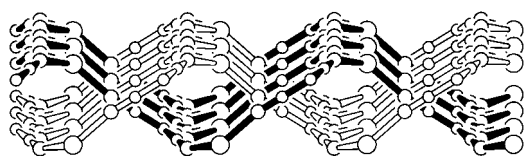


Abb. 12. Einander durchdringende gewellte (6,3)-Netze in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{tcm})]$. Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe Ag-, N- und C-Atome.

berzentren und einer nichtlinearen Geometrie an den Stickstoffzentren.

Es wurden mit $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ verwandte Verbindungen hergestellt, die ebenfalls die Doppelschichtstruktur mit paralleler Durchdringung aufweisen. Die Struktur der Kompositschicht in $[\text{Ag}(\text{tcm})(\text{CH}_3\text{CN})]$ ist der in $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ sehr ähnlich bis auf die Tatsache, daß das Acetonitrilmolekül das Metallzentrum koordiniert, so daß dieses eine tetraedrische Geometrie aufweist.^[28] Die Methylgruppen der Acetonitrilmoleküle zeigen im allgemeinen fort von der Mitte der Kompositschicht in Richtung der benachbarten Schichten, so daß der Abstand zwischen den Kompositschichten größer ist als in $[\text{Ag}(\text{tcm})]$. Auch in $[\text{Ag}(\text{tcm})(\text{L})_{1/2}]$ (L = Phenazin) liegt nahezu die gleiche Durchdringungsdoppelschicht aus $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ -Schichten vor; die Doppelschichten sind hier allerdings über Phenazinmoleküle miteinander verknüpft, die die Silberatome aus einer Kompositschicht mit solchen aus einer benachbarten Kompositschicht verbrücken.^[27] So werden zwei unabhängige, aber einander durchdringende dreidimensionale Netze gebildet.

Zwei Beispiele für die gegenseitige Durchdringung von dreidimensionalen Netzen werden bereits hier beschrieben, da sie, wie unten gezeigt wird, mit den oben beschriebenen tcm-Verbindungen strukturell eng verwandt sind. $[\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_2\text{NO}]]$ enthält gewellte Schichten von (6,3)-Netzen, die denen in $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ sehr ähnlich sind. Beide Nitril-Stickstoffatome und das Nitroso-Sauerstoffatom jedes Liganden bilden dative Bindungen zum Silberatom.^[29] Die gewellten Schichten bauen eine zweifache parallele Durchdringungsstruktur in einer Weise auf, die der in $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ sehr ähnlich sind. Dative Bindungen zwischen den Nitroso-Stickstoffatomen in einer Kompositschicht und den Silberatomen in einer benachbarten Kompositschicht führen dann zu zwei einander durchdringenden dreidimensionalen Netzen (Abb. 13).

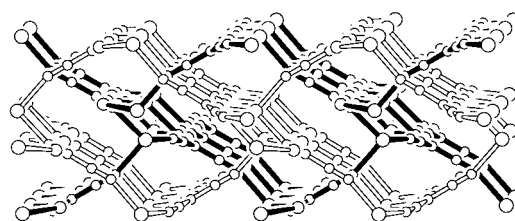


Abb. 13. Struktur von $[\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_2\text{NO}]]$, in der einander parallel durchdringende (6,3)-Netze durch Bindungen zwischen den Ag-Atomen einer Schicht und den Nitroso-N-Atomen einer anderen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft sind. Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe Ag-, O- sowie C- und N-Atome.

Die Reihe der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{py})\text{Ag}_{3-x}\text{Cu}_x(\text{CN})_5] \cdot \text{py}$ (py = Pyridin) mit variabler Zusammensetzung bildet Kompositschichten zweier einander durchdringender (6,3)-Schichten (siehe Abb. 11 a).^[30] Die dreifach verknüpften Knoten der Schichten sind abwechselnd die Cu^{II} -Zentren (deren Koordination durch anhängende Pyridin- und Ammoniakmoleküle zu einer fünffachen ergänzt wird) und die Ag^{I} -Zentren. Sie werden durch CN^- - und $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Brücken verknüpft. Die dreifach verknüpften Ag^{I} -Atome und die Ag^{I} -Atome einer der beiden kristallographisch unabhängigen $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Brücken sind teilweise durch Cu^{I} -Zentren substituiert.

Auch hier bestehen Verknüpfungen zwischen den Schichten. Zu jedem Paar aus einem trigonal koordiniertem Ag^{I} / Cu^{I} -Atom und einem Kohlenstoffatom, das an ein solches Metallzentrum gebunden ist, gibt es einen zentrosymmetrisch angeordneten Partner aus einem entsprechenden Atompaar in einer benachbarten Schicht. Die tetraedrische Koordinationsgeometrie des Metallatoms wird durch ein Kohlenstoffatom aus der benachbarten Schicht ergänzt; man findet auch kurze Metall-Metall-Abstände (2.641(1) und 2.791(3) Å in den untersuchten Verbindungen). Diese Wechselwirkungen führen zu zwei einander durchdringenden dreidimensionalen Netzen mit einer Topologie, die der von $[\text{Ag}(\text{tcm})(\text{L})_{1/2}]$ (L = Phenazin) ähnelt.

$[\text{Ag}[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{CN})_2]]$, das sich bei der unerwarteten Reaktion von Tetracyanethylen mit $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$ bildet, weist zwei Schichten zweier einander durchdringender (6,3)-Netze auf, in denen jeder Ligand über seine Nitrilstickstoffatome dreifach verknüpfte Silberatome

koordiniert.^[31] Die gegenseitige Durchdringung der Schichten entspricht topologisch der in Abbildung 11 a gezeigten.

Die halbleitende Verbindung θ -(BEDT-TTF)₂[Cu₂(CN)₂][N(CN)₂]₂ (BEDT-TTF = Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen) enthält anionische [Cu₂(CN)₂][N(CN)₂]₂⁻-Schichten, zwischen denen die [(BEDT-TTF)₂]⁺-Ionen intercaliert sind.^[32] Die anionischen Schichten bestehen aus zwei unabhängigen und einander durchdringenden (6,3)-Netzen mit Cu^I-Atomen als dreifach und CN⁻- sowie N(CN)₂⁻-Ionen als zweifach verknüpfenden Knoten. Ein deutliches Abknicken am zentralen Stickstoffatom in N(CN)₂⁻ sorgt für die Wellung der einzelnen Schichten, das die gegenseitige Durchdringung ermöglicht (Abb. 14). Diese Art der gegenseitigen Durchdringung ist topologisch identisch zu jener, die in Abbildung 11 b dargestellt ist. Sie unterscheidet sich eindeutig von den zuvor beschriebenen Beispielen.

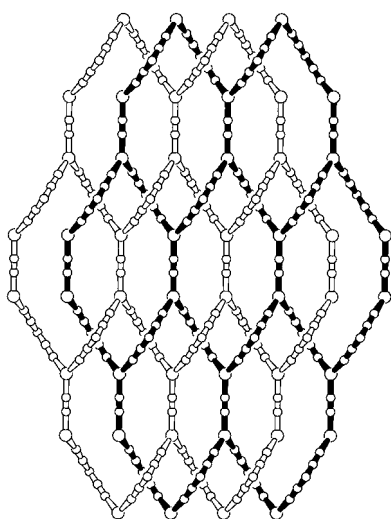


Abb. 14. Parallele gegenseitige Durchdringung von (6,3)-Netzen im [Cu₂(CN)₂][N(CN)₂]₂⁻-Polyanion. Diese Art der Durchdringung ist zu der schematisch in Abb. 11 b gezeigten topologisch identisch. Die großen Kreise repräsentieren Cu-, die kleinen C- und N-Atome.

Der Bis(imidazol)-Ligand **2** liefert mit Zinknitrat ein Koordinationspolymer der Zusammensetzung [Zn(2)₂](NO₃)₂ · 4.5H₂O, das Schichten enthält, die aus zwei unabhängigen zweidimensionalen Netzen bestehen, die einander parallel durchdringen;^[33] die einzelnen Netze, die in Abbildung 15 a schematisch dargestellt sind, basieren auf der (6,3)-Topologie. Zwischen verschiedenen Paaren von Zinkknoten befindet sich aber eine zweite Sorte von verbrückenden Liganden. Die entsprechenden Zinkatome erhalten dadurch eine vierfache Koordination. Zwei solcher Netze durchdringen einander dann auf die in Abbildung 15 b schematisch dargestellte Weise und bilden so Polyrotaxansäulen (Abb. 15 c). Diese Struktur weist eine enge Verwandtschaft zu der von [Ag₂(2)₃](NO₃)₂ (Abb. 8) auf, die unzweifelhaft als ein Polyrotaxan identifiziert wurde; [Zn(2)₂](NO₃)₂ · 4.5H₂O kann aber ebenso gut als ein Polycatenan angesehen werden, weil die kleinsten Ringe des einen Netzes an Durchdringungen mit den zweitkleinsten Ringen (Zn₆) des anderen Netzes beteiligt sind. Es macht wenig Sinn, darüber zu diskutieren, welche

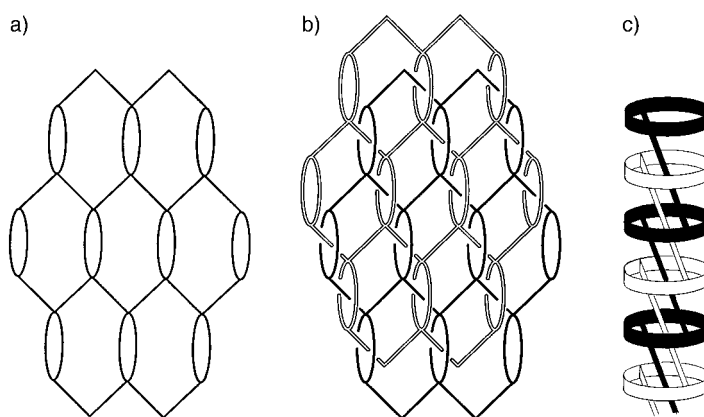


Abb. 15. a) Schematische Darstellung eines einzelnen zweidimensionalen Netzes in [Zn(2)₂](NO₃)₂ · 4.5H₂O. Zn-Atome stellen die vierfach verknüpften Knoten, 2-Moleküle die Verbindungen zwischen ihnen. b) Schematische Darstellung zweier einander durchdringender Netze in [Zn(2)₂](NO₃)₂ · 4.5H₂O. c) Schematische Darstellung einer „Polyrotaxan-Säule“.

Beschreibung geeigneter ist; die Struktur weist sowohl Polyrotaxan- und Polycatenan-Charakter auf.

3.1.2. Zwei einander parallel durchdringende (4,4)-Netze

Ganz ähnlich wie in [Ag(tcm)] erfolgt die Durchdringung in [Cd(4-pic)₂][Ag(CN)₂]₂(4-pic) (4-pic = 4-Methylpyridin), nur daß statt zweier (6,3)-Netze wie in [Ag(tcm)] (Abb 12) zwei gewellte (4,4)-Netze beteiligt sind (Abb. 16).^[34] Die Cadmiumzentren, die alle äquivalent zueinander sind, sind vierfach verknüpfte Knoten; sie werden von zwei zueinander *trans*-ständigen Picolinmolekülen, die nicht zu den zweidimensionalen Netzen gehören, und von einem angenähert

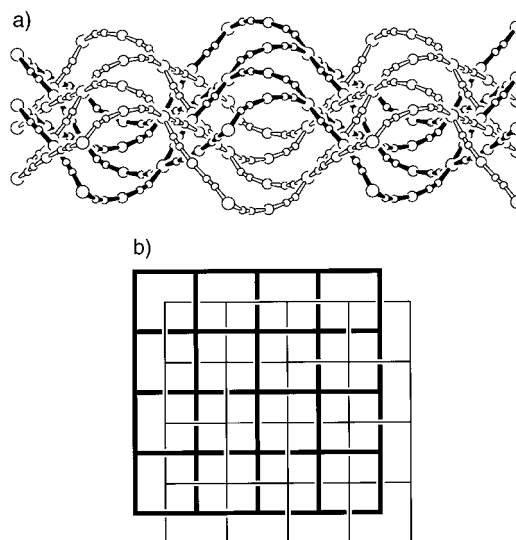


Abb. 16. a) Parallel durchdringende (4,4)-Netze in der Struktur von [Cd(4-pic)₂][Ag(CN)₂]₂(4-pic) (4-pic = 4-Methylpyridin). Das nicht zum Netz gehörende 4-pic-Molekül ist weggelassen. Damit erscheinen die tatsächlich sechsfach koordinierten Cd-Atome in der Abbildung als vierfach verknüpfte Zentren. Jedes Cd-Atom ist mit vier anderen durch verbrückende Ag(CN)₂⁻-Liganden verknüpft. Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe Cd-, Ag- sowie C- und N-Atome. b) Schematische Darstellung der Durchdringungsweise.

quadratisch-planar angeordnetem Satz von Stickstoffatomen, die von den vier zweifach verknüpfenden $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Einheiten stammen, koordiniert. Jedes (4,4)-Netz ist gewellt, wobei, in der Projektion betrachtet, die Wellentäler und -berge parallel zu einer Diagonalen der Cd_4 -Rhomben innerhalb des Netzes angeordnet sind. Zwei solcher Netze durchdringen einander wie in Abbildung 16 dargestellt.

Eine topologisch andere Art der parallelen Durchdringung zweier (4,4)-Netze findet man in $[\text{Cu}(\text{tcm})(\text{bipy})]$ ($\text{bipy} = 4,4'$ -Bipyridin), in dem die tcm-Liganden als gebogene zweifach verknüpfende Einheiten agieren (Abb. 17).^[28]

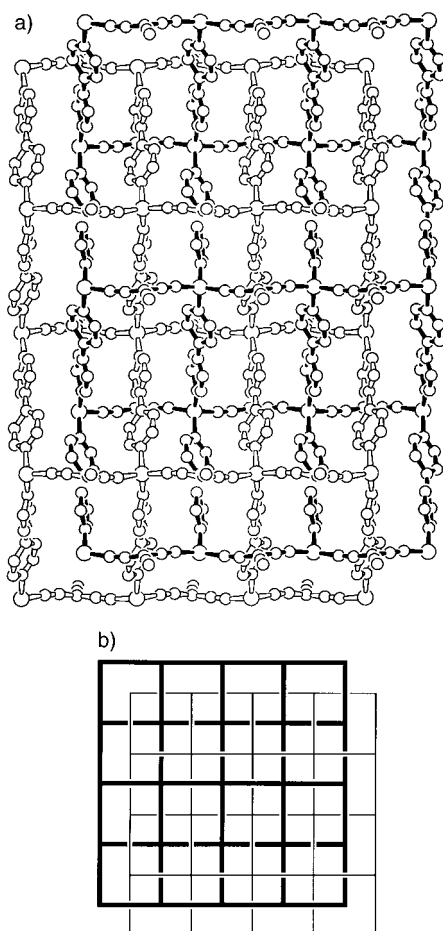


Abb. 17. a) Zwei einander parallel durchdringende (4,4)-Netze in der Struktur von $[\text{Cu}(\text{tcm})(\text{bipy})]$. Die großen Kreise repräsentieren Cu-, die kleinen C- und N-Atome. b) Schematische Darstellung der Durchdringungsweise.

Cluster der Zusammensetzung $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{OH})_4]$ mit einer cubanartigen Anordnung von vier $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Einheiten und vier μ_3 -OH-Gruppen an abwechselnden Würfecken kristallisieren mit 4,4'-Bipyridin zu Kristallen der Zusammensetzung $\text{Z} \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{Z} = [\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{OH})_4]$), die über H-Brücken gebundene (4,4)-Netze enthalten.^[35] Die vierfach verknüpften Knoten des Netzes werden von den Z-Einheiten gestellt, die untereinander über ihre OH-Gruppen durch das Wasserstoffbrückensystem $\text{Z}(\text{OH})/\text{CH}_3\text{OH}/\text{bipy}/(\text{HO})\text{Z}$ verbunden sind. Zwei solcher (4,4)-Netze durchdringen einander in der in Abbildung 18 schematisch gezeigten Weise. Diese Art der Durchdringung unterscheidet sich topologisch von

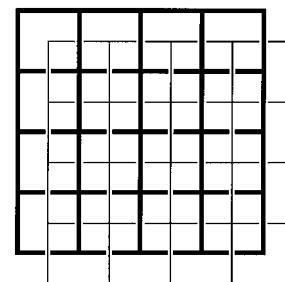


Abb. 18. Schematische Darstellung der einander parallel durchdringenden, über H-Brücken verknüpften (4,4)-Netze in der Struktur von $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{MeOH}$. Die gezeigten vierfach verknüpften Knoten repräsentieren die Re_4 -Cluster.

der in $[\text{Cd}(\text{4-pic})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2](\text{4-pic})$ und der in $[\text{Cu}(\text{tcm})(\text{bipy})]$, wie man bei einem Vergleich der Abbildung 18 mit den Abbildungen 16b und 17b erkennt; in allen diesen Abbildungen wurden die Strukturen auf ihre Topologie zurückgeführt. Die Frage, wieviele unterschiedliche Arten der parallelen Durchdringung von zwei (4,4)-Netzen es theoretisch gibt, kann erst beantwortet werden, wenn eine systematische mathematische Beschreibung der Topologie der Durchdringung vorliegt. Eine solche Betrachtung ist sehr wünschenswert, nicht nur im Hinblick auf (4,4)-Netze, sondern ganz allgemein.

4,4'-Sulfonyldiphenol kristallisiert in Form über H-Brücken gebundener (4,4)-Netze, die sich in der in Abbildung 19 gezeigten Weise parallel durchdringen.^[36] Diese Art der Durchdringung ist topologisch mit der in $[\text{Cu}(\text{tcm})(\text{bipy})]$ (Abb. 17) identisch.

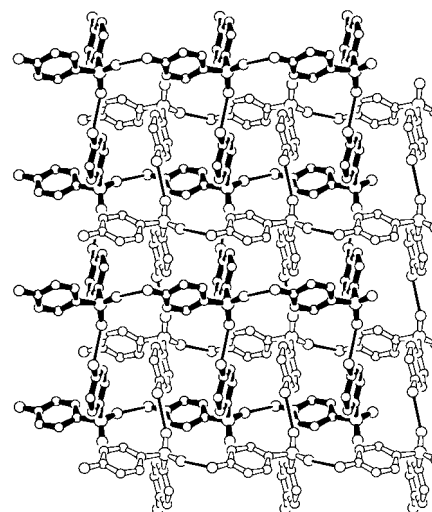
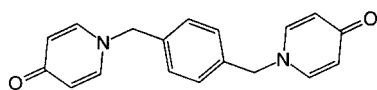


Abb. 19. Zwei einander parallel durchdringende, durch H-Brücken gebildete (4,4)-Netze in der Struktur von 4,4'-Sulfonyldiphenol. Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe S-, O- und C-Atome.

Das vom Liganden N,N' -*p*-Phenylendimethylenbis(pyridin-4-on) **3** gebildete Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\mathbf{3})_3](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus zwei (4,4)-Netzen, die einander parallel durchdringen.^[37] Wie im in Abschnitt 3.1.1 besprochenen Falle von $[\text{Zn}(\mathbf{2})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ befindet sich zwischen bestimmten Metallatom-Knoten ein zweiter verbrückender Ligand, wodurch die Metallzentren sechsfach



3

verknüpft werden und $\text{Mn}_2(\mathbf{3})_2$ -Ringe entstehen. Eine schematische Darstellung der Polyrotaxan-/Polycatenan-artigen Durchdringung ist in Abbildung 20 gezeigt. Die Verbindungen $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(\mathbf{2})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}(\mathbf{3})_3](\text{ClO}_4)_2$ können als Mitglieder einer Reihe angesehen werden, in der die Konnektivität des Metallzentrums von drei- über vier- auf sechsfach ansteigt, wobei in allen Fällen die $(\text{Metall})_2(\text{Ligand})_2$ -Ringe an rotaxanartig aufgebauten Strukturen beteiligt sind.

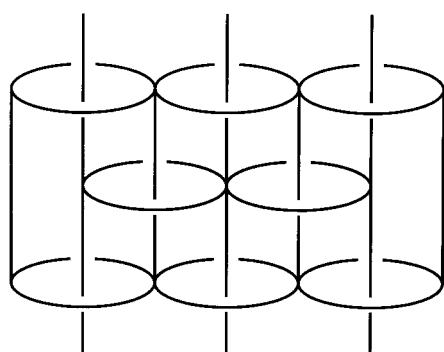


Abb. 20. Schematische Darstellung zweier einander parallel durchdringender $(4,4)$ -Netze in $[\text{Mn}(\mathbf{3})_3](\text{ClO}_4)_2$, die die polyrotaxan- und polycatenanartigen Beziehungen verdeutlicht. Sechsfach verknüpfte Knoten werden vom sechsfach koordinierten Mn-Atom, die Verbindungen zwischen den Knoten werden vom Ligand **3** gestellt.

3.1.3. Zwei einander durchdringende zweidimensionale $8^2 10$ -Netze: Hittorf-Phosphor

Die als Hittorf-Phosphor bekannte allotrope Form dieses Elements ist das einzige Beispiel für eine zweidimensionale parallele Durchdringung, die auf anderen als auf $(6,3)$ - oder $(4,4)$ -Netzen beruht. Zwei zweidimensionale $8^2 10$ -Netze durchdringen einander in der schematisch in Abbildung 21a gezeigten Weise.^[38] Die dreifach verknüpften Knoten des Netzes befinden sich an bestimmten Phosphoratomen. Alle diese Knoten sind zueinander äquivalent. Ein jeder ist über eine direkte P-P-Bindung (die kurzen Verbindungen zwischen den Knoten in Abbildung 21a) an einen anderen und über säulenartige Stäbe mit in etwa fünfeckigem Querschnitt (Abb. 21b) an zwei weitere Knoten gebunden.

3.1.4. Drei einander parallel durchdringende zweidimensionale Netze

Natürlich gibt es keinen Grund, warum die parallele Durchdringung auf zwei unabhängige Netze beschränkt sein sollte. Eine Reihe von Beispielen für dreifache parallele Durchdringung sind gegenwärtig bekannt, die alle auf $(6,3)$ -Netzen beruhen.

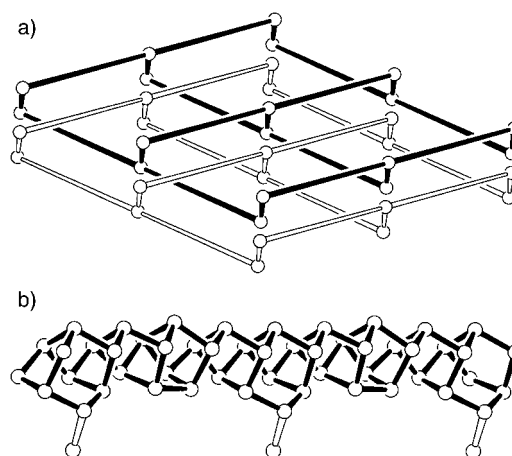


Abb. 21. a) Schematische Darstellung der gegenseitigen Durchdringung zweier zweidimensionaler $8^2 10$ -Netze im Hittorf-Phosphor. b) Darstellung der säulenförmigen Stäbe, die die langen Verbindungen zwischen den dreifach verknüpften Phosphorknoten in a) stellen. Nicht ausgefüllte gezeichnete Bindungen entsprechen direkten kovalenten P-P-Bindungen zwischen den dreifach verknüpften Phosphorknoten des gezeigten Stabs zu drei benachbarten Stäben, die im rechten Winkel zu diesem verlaufen.

Trimesinsäure kristallisiert mit 4,4'-Bipyridin zu über H-Brücken gebundenen $(6,3)$ -Netzen, die so große Hohlräume aufweisen, daß drei identische aber unabhängige Netze dieses Typs eine Struktur mit paralleler Durchdringung aufbauen können (Abb. 22).^[39] Diese Art der dreifachen Durchdringung ist eng mit der hypothetischen Möglichkeit der zweifachen Durchdringung verwandt, wie sie in Abbildung 11c gezeigt ist. Dies wird deutlich wenn man einfach eines der drei Netze in Abbildung 22 gedanklich entfernt, so daß ein System mit zweifacher Durchdringung verbleibt, das topologisch identisch zu dem in Abbildung 11c ist.

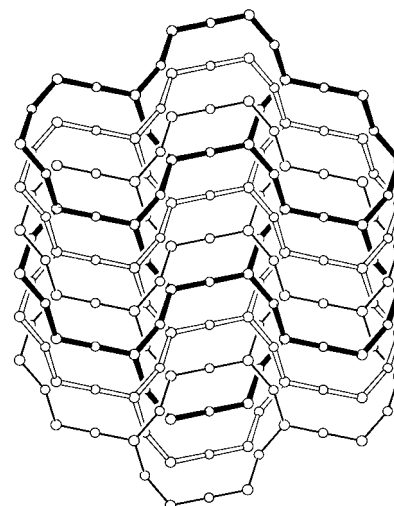
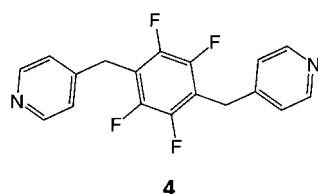


Abb. 22. Schematische Darstellung der dreifachen parallelen Durchdringung von $(6,3)$ -Netzen im Cokristall aus Trimesinsäure und bipy. Dreifach verknüpfte Knoten repräsentieren die Mittelpunkte der Trimesinsäuremoleküle, zweifach verknüpfte Zentren der bipy-Moleküle.

$[\text{Cd}_2(\mathbf{4})_3](\text{NO}_3)_4$ enthält drei unabhängige $(6,3)$ -Netze, in denen die dreifach verknüpften Knoten von den Cd-Atomen gestellt werden, die durch die verbrückenden Liganden **4**



verknüpft werden.^[24] Durch jeden $\text{Cd}_6(\mathbf{4})_6$ -Ring verläuft je ein Stab der beiden anderen Netze (Abb. 23). Diese Art der Durchdringung ähnelt der zweifachen Durchdringung in $[\text{Ag}(\text{tcm})]$, wie ein Vergleich der Abbildung 23

mit den Abbildungen 12 und 11a zeigt. Tatsächlich erhält man nach dem Entfernen eines der drei Netze in Abbildung 23 ein System mit zweifacher Durchdringung, das topologisch zu dem in Abbildung 11a gezeigten identisch ist.

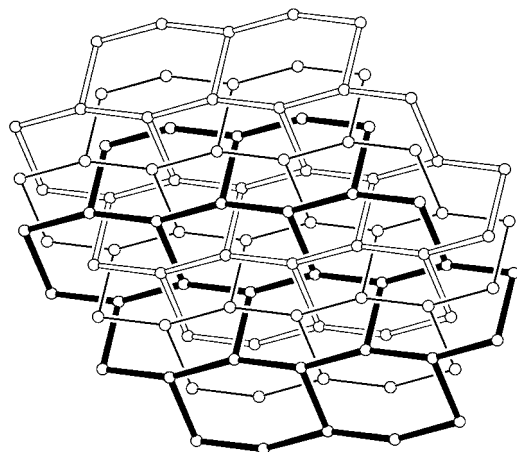
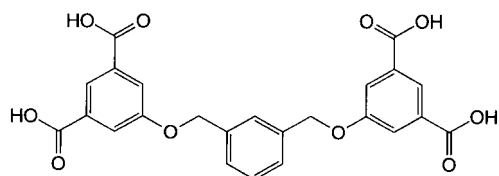
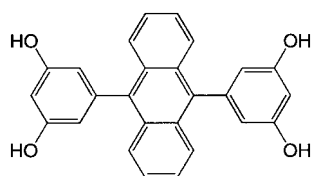


Abb. 23. Drei einander parallel durchdringende (6,3)-Netze in der Struktur von $[\text{Cd}_2(\mathbf{4})_3(\text{NO}_3)_4]$. Die dreifach verknüpften Knoten werden vom Cd gestellt, und der Ligand **4** bildet die Verknüpfungen zwischen den Knoten.

Die Kristallstruktur von **5** enthält drei einander durchdringende (6,3)-Netze, wobei die Knoten dieser Netze die Mittelpunkte der beiden Isophthalsäuregruppen in jedem Molekül bilden.^[40] Eine der beiden Brücken, die von



einem jeden dreifach verknüpften Knoten ausgehen, ist der kovalent gebundene Spacer zwischen den beiden Isophthalsäuregruppen jedes Moleküls, die anderen beiden sind über H-Brücken gebildete Wechselwirkungen mit benachbarten



Molekülen. Die Art der Durchdringung ist schematisch in Abbildung 24 gezeigt. Beim Vergleich der Abbildungen 23 und 24 erkennt man, daß sie zu der in $[\text{Cd}_2(\mathbf{4})_3(\text{NO}_3)_4]$ identisch ist.

Auf ähnliche Weise weist auch $\mathbf{6} \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = 1,4\text{-Benzo-}$

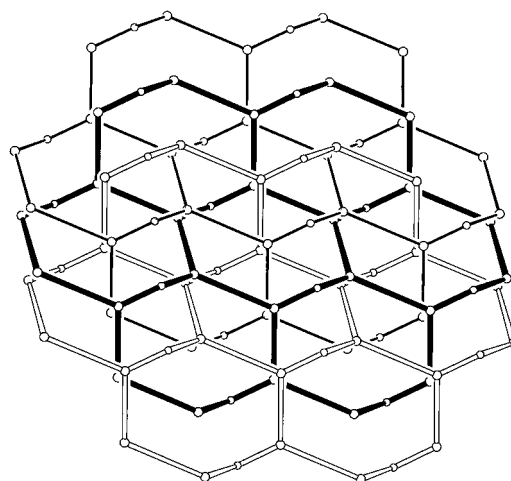


Abb. 24. Schematische Darstellung dreier einander parallel durchdringender (6,3)-Netze in der Kristallstruktur von **5**. Die dreifach verknüpften Zentren entsprechen den Mittelpunkten der Isophthalsäuregruppen von **5**; die kleineren zweifach verknüpften den Mittelpunkten der zentralen C_6 -Ringe von **5**.

chinon) drei einander durchdringende (6,3)-Schichten auf. Hier stellen die Resorcinolgruppen des Liganden die dreifach verknüpften Knoten.^[41] Die kovalente Verknüpfung durch die Anthraceneinheit zwischen den beiden Resorcingruppen ist eine der Brücken zu einem jeden Knoten; die anderen beiden bestehen in H-Brücken, wobei die Resorcingruppen zweier Moleküle über difunktionelle 1,4-Benzochinonmoleküle miteinander verknüpft werden. Diese Art der Durchdringung ist schematisch in Abbildung 25 gezeigt. Würde man auch hier

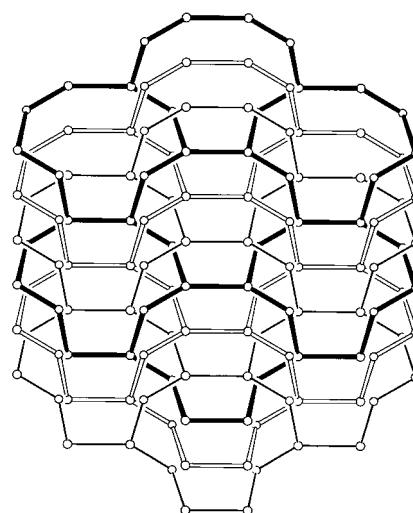
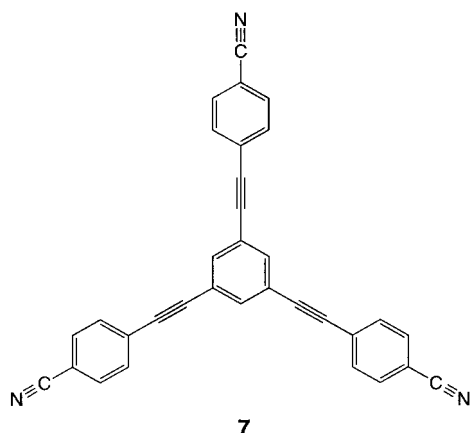


Abb. 25. Schematische Darstellung der drei einander parallel durchdringenden (6,3)-Netze in der Kristallstruktur von $\mathbf{6} \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = 1,4\text{-Benzochinon}$). Die größeren dreifach verknüpften Kreise entsprechen den Resorcinolgruppen von **6**, die kleineren zweifach verknüpften Kreise stellen die 1,4-Benzochinonmoleküle dar.

eines der Netze entfernen, so erhielte man ein System aus zwei einander durchdringenden Netzen, das topologisch zu dem in Abbildung 11c gezeigten identisch ist.

3.1.5. Sechs einander parallel durchdringende (6,3)-Schichten findet man in der Struktur des solvatisierten $[\text{Ag}(\text{teb})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (teb = 1,3,5-Benzoltris(4-ethinylbenzonitril) **7**).^[42] Die dreifach verknüpften Knoten sind abwechselnd von Ligand- und



Silberzentren besetzt. Die Silberatome werden zusätzlich von den nicht zum Netz gehörenden Triflat-Ionen koordiniert und sind insgesamt tetraedrisch umgeben. Die Netze durchdringen einander auf eine solche Weise, daß jeweils zwei Netze zueinander die in Abbildung 11a gezeigte topologische Beziehung aufweisen.

3.2. Schiefwinklige Durchdringung zweidimensionaler Gerüste

Bei der gegenseitigen Durchdringung gegeneinander geneigter zweidimensionaler Gerüste führen durch jede Schicht unendlich viele andere Schichten (siehe Abb. 10). Wie bereits angemerkt, führt die schiefwinklige gegenseitige Durchdringung zweidimensionaler Schichten zu einer ineinander verzahnten dreidimensionalen Struktur und unterscheidet sich damit von der parallelen Durchdringung, die eine zweidimensionale Kompositstruktur liefert. Jedes Paar gegeneinander geneigter Schichten durchstößt sich gegenseitig entlang der Schnittlinie der beiden Ebenen. In einigen Fällen führt durch jeden Ring einer Schicht nur ein Stab einer gegenüber dieser geneigten Schicht, aber es gibt auch Beispiele, bei denen die Ringe groß genug und die Stäbe schlank genug sind, so daß es mehr als einer Schicht möglich ist, durch einen Ring hindurchzutreten. Alle bekannten Fälle der gegenseitigen Durchdringung zueinander schiefwinklig angeordneter zweidimensionaler Schichten beruhen auf (4,4)- oder (6,3)-Netzen.

3.2.1. Schiefwinklige Durchdringung von (4,4)-Netzen

Kristalline Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$) und $[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})](\text{PF}_6)$ weisen die ineinander verzahnte senkrechte quadratische Gitterstruktur auf, die in Abbildung 26 gezeigt

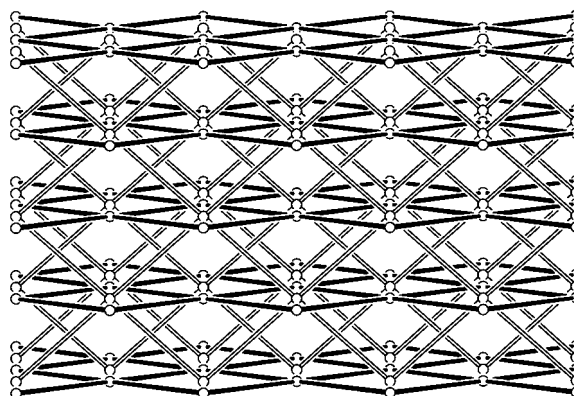


Abb. 26. Gegenseitige Durchdringung zweier gegeneinander geneigter (in diesem Falle senkrecht aufeinander stehender) (4,4)-Netze in $[\text{M}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)$. Die vierfach verknüpften Knoten werden von M gestellt, das zusätzlich zwei nicht zum Netz gehörende, zueinander *trans*-ständige H_2O -Liganden aufweist, die hier nicht gezeigt sind.

ist.^[43, 44] Die verbrückenden bipy-Liganden sind quadratisch-planar um das Metallatom herum angeordnet, wobei zwei Wasserliganden (bzw. ein Wasser- und ein Hydroxidligand im Cd/PF_6 -Fall) auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene die oktaedrische Koordinationsumgebung vervollständigen. Das $\text{Cd}(\text{PF}_6)_2/\text{bipy}$ -System ist aus folgendem Grund besonders interessant: Wird das Lösungsmittelgemisch, das beim Aufbau der Durchdringungsstruktur verwendet wurde, nur geringfügig verändert, so entsteht $[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{bipy}$,^[44] dessen Struktur keine Durchdringung aufweist; diese Struktur enthält sehr ähnliche Quadratgitterschichten, wobei jeder Ring wie ein Zaun zwei nicht an Metallatome koordinierte bipy-Moleküle umgibt. Dieses Beispiel zeigt, wie empfindlich die Gleichgewichte sind, die darüber entscheiden, ob eine Durchdringungsstruktur gebildet wird oder nicht.

$[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, in der bpe das „verlängerte“ Bipyridin-Analogon *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen bezeichnet, hat eine Struktur, die der in Abbildung 26 gezeigten geometrisch sehr ähnlich und topologisch zu ihr identisch ist, wobei bipy durch bpe und die beiden *trans*-ständigen Wasserliganden durch Thiocyanatliganden ersetzt wurden.^[45]

Ein noch weiter verlängertes Bipyridin-Analogon als bpe, 1,4-Bis(4-pyridyl)butadiin (bpb), liefert Kristalle der Zusammensetzung $[\text{M}_2(\text{OH})(\text{bpb})_4](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}$), die Schichten eines „verdoppelten“ Quadratgitters enthalten, welche sich gegenseitig durchdringen (Abb. 27); diese Art der Durchdringung ähnelt stark der in Abbildung 26 gezeigten, tatsächlich ist sie topologisch identisch zu ihr.^[46] $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2]$ besitzt ebenfalls eine Struktur aus einander durchdringenden Schichten, die topologisch zu der in Abbildung 26 gezeigten identisch ist, wobei verbrückende $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Liganden an die Stelle der bipy-Liganden treten und zwei *trans*-ständige Amin-Liganden die beiden Wasserliganden ersetzen.^[47]

Eine zweite, realistische Möglichkeit, nach der zwei gegeneinander geneigte (4,4)-Netze sich gegenseitig durchdringen, ist in Abbildung 28 gezeigt. Das einzige Beispiel für diese Form der Durchdringung ist die Struktur von $[\text{Cd}(4\text{-ampy})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2] \cdot [[\text{Cd}(\text{mea})(4\text{-ampy})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]_2]$

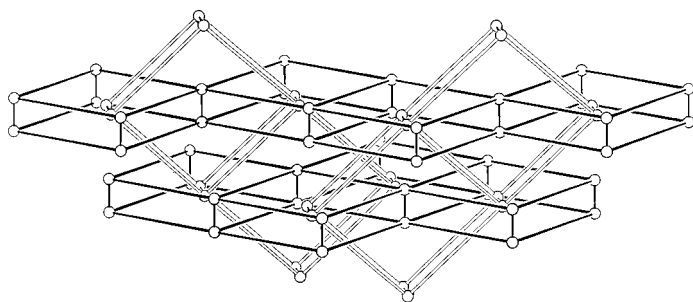


Abb. 27. Gegeneinander geneigte, einander durchdringende Doppelschichten in der Struktur von $[M_2(OH)(bpb)_4](BF_4)_3 \cdot H_2O \cdot EtOH$ ($bpb = 1,4\text{-Bis}(4\text{-pyridyl})\text{butadiin}$). Die Kreise repräsentieren M-Atome. Die „kurzen“ Verbindungen werden hier von $\mu_2\text{-OH}^-$ - und die „langen“ von $\mu_2\text{-bpb}$ -Liganden gestellt. Die Gesamttopologie der Doppelschichten ist (4,4), wobei sich die Knoten an den Mittelpunkten der kurzen Verbindungsstücke befinden.

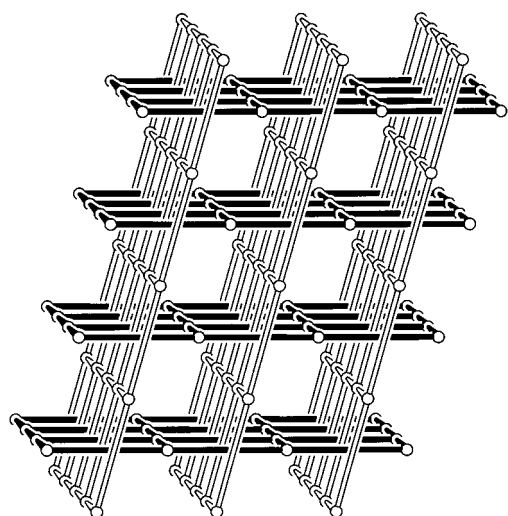


Abb. 28. Eine alternative Art der gegenseitigen Durchdringung zweier gegeneinander geneigter (4,4)-Netze.

(4-ampy = 4-Aminopyridin, mea = 2-Aminoethanol).^[48] Sie enthält zweidimensionale (4,4)-Schichten aus oktaedrisch koordinierten Cadmiumatomen, die an zwei endständige 4-ampy-Liganden gebunden sind und durch lineare $Ag(CN)_2^-$ -Einheiten verbrückt werden. In der Struktur gibt es noch einen Schichttyp aus linearen Ketten von Cadmiumatomen, die über $Ag(CN)_2^-$ -Gruppen verbrückt sind. Diese Ketten werden untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den nichtkoordinierten Stickstoffatomen der einzähligen $Ag(CN)_2^-$ -Liganden, die auch an die Cadmiumatome gebunden sind, und über die Sauerstoffatome der mea-Liganden verknüpft, die an die Cadmiumatome benachbarter Ketten koordiniert sind (Abb. 29). Ein besonders interessantes Merkmal dieser Struktur ist die Tatsache, daß durch die Fenster der beiden unterschiedlichen Schichttypen eine jeweils unterschiedliche Zahl von Netzen verläuft. Bei dem zuerst beschriebenen Netz treten durch jedes Fenster zwei Schichten des zweiten Typs hindurch, während durch jedes Fenster des zweiten Netztyps nur ein Netz des ersten Typs hindurchtritt.

Die Struktur des solvatisierten $[Cd(py)_2\{Ag(CN)_2\}_2]$ ($py = \text{Pyridin}$) enthält (4,4)-Schichten aus oktaedrisch koordinier-

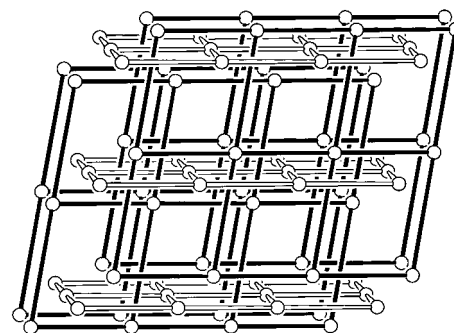


Abb. 29. Schematische Darstellung der zweidimensionalen gegenseitigen Durchdringung von gegeneinander geneigten (4,4)-Schichten in der Struktur von $[Cd(4\text{-ampy})_2\{Ag(CN)_2\}_2] \cdot \{[Cd(mea)(4\text{-ampy})\{Ag(CN)_2\}_2]_2\}$ (4-ampy = 4-Aminopyridin; mea = 2-Aminoethanol). Die unausgefüllt gezeichneten Bindungen stellen das Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[Cd(4\text{-ampy})_2\{Ag(CN)_2\}_2]$ dar, während die schwarzen Bindungen die Schichten repräsentieren, die sich durch die Querverknüpfung der Ketten des Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[Cd(mea)(4\text{-ampy})\{Ag(CN)_2\}_2]$ über H-Brücken ergeben. Die H-Brücken sind durch die annähernd vertikalen schwarzen Bindungen dargestellt. Die Kreise entsprechen Cd-Atomen.

ten Cadmiumatomen, die an zwei nicht zum Netz gehörende Pyridinliganden gebunden und durch lineare $Ag(CN)_2^-$ -Brücken verknüpft sind.^[49] Jeder Ring einer Schicht enthält Teile zweier anderer, die durch sie hindurch verlaufen (Abb. 30). Diese Art der gegenseitigen Durchdringung unterscheidet sich von den beiden oben (Abb. 26 und 28) für (4,4)-Netze diskutierten.

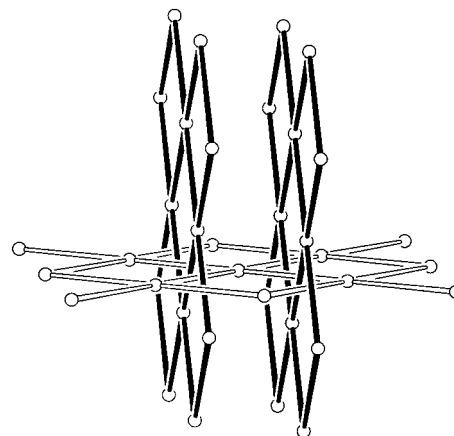


Abb. 30. Schematische Darstellung der zweidimensionalen gegenseitigen Durchdringung gegeneinander geneigter (4,4)-Schichten in der Struktur von $[Cd(py)_2\{Ag(CN)_2\}_2]$ ($py = \text{Pyridin}$). Durch jedes Fenster einer jeden Schicht, die alle zueinander äquivalent sind, ragen Teile zweier anderer Schichten. Die Kreise repräsentieren Cd-Atome.

Im Prinzip ist auch die Durchdringung dreier gegeneinander geneigter (4,4)-Netze in drei zueinander senkrechten Ebenen möglich (Abb. 31). Für eine solche Struktur gibt es aber bisher keine Beispiele.

3.2.2. Schiefwinklige Durchdringung von (6,3)-Netzen

Zwei gegeneinander geneigte (6,3)-Netze können einander, wie in Abbildung 32 gezeigt, auf zwei topologisch unter-

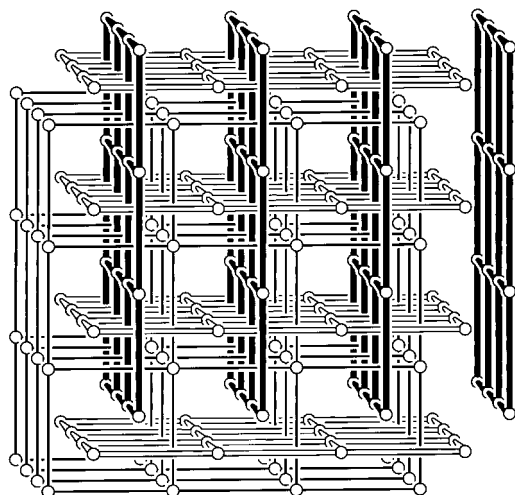


Abb. 31. Hypothetische Durchdringungsweise von (4,4)-Netzen in drei zueinander senkrechten Ebenen.

schiedliche Weisen durchdringen. $[\text{Cu}_2(\text{pz})_3](\text{SiF}_6)$ (pz = Pyrazin) enthält (6,3)-Netze, in denen die dreifach verknüpften Zentren stellen, die jeweils über Pyrazinbrücken an drei benachbarte Cu^{I} -Zentren gebunden sind. Die in Abbildung 33 dargestellte Art der gegenseitigen Durchdringung ist topologisch identisch zu der in Abbildung 32a gezeigten.^[50]

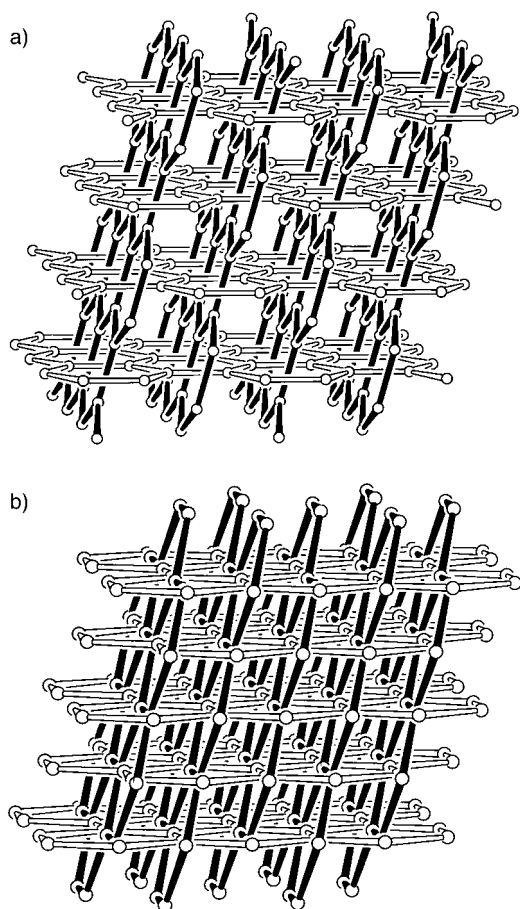


Abb. 32. a), b) Zwei topologisch unterschiedliche Arten, auf die gegeneinander geneigte (6,3)-Netze einander durchdringen können.

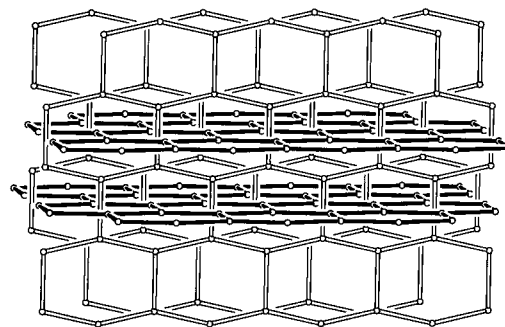
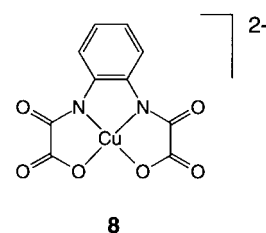
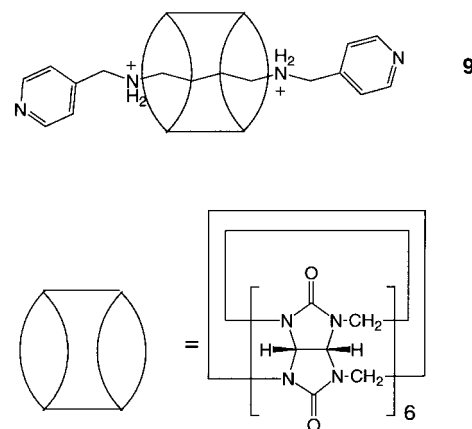


Abb. 33. Gegenseitige Durchdringung gegeneinander geneigter (6,3)-Netze in der Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{pz})_3](\text{SiF}_6)$ (pz = Pyrazin). Die Kreise repräsentieren Cu-Atome.

Der anionische Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{opba})]^{2-}$ **8** (opba = *o*-Phenylenbis(oxamat)) kann selbst als verbrückende Struktureinheit dienen. Mit Mn^{II} -Ionen ergibt sich ein (6,3)-Netz der Zusammensetzung $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{8})_3]^{2-}$, in dem das dreifach chelatisierte Mn^{II} -Zentrum als dreifach verknüpfender Knoten agiert. Die negative Ladung des zweidimensionalen Netzes wird durch das organische Radikalkation 2-(4-*N*-Methylpyridinium)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid ausgeglichen. Durch jedes (6,3)-Netz verläuft eine unendlich große Zahl von identischen Schichten, die um einen Winkel von 72.7° gegenüber der ersten geneigt sind, wobei jeweils ein Stab einer geneigten Schicht durch jedes Sechseck verläuft (Abb. 32a). Die Radikalkationen spielen in der Gesamtstruktur eine wichtige Rolle, da sie über ihre Sauerstoffatome schwache „axiale“ dative Bindungen zu Kupferzentren in voneinander unabhängigen, geneigten Schichten bilden und somit als schwache verbrückende Einheiten zwischen den Schichten agieren. In dieser Verbindung sind drei paramagnetische Zentren vorhanden: das Radikalkation, die Kupfer- und die Manganionen; unterhalb von 22.5 K ist diese Verbindung infolge von Kopplungen zwischen diesen Zentren magnetisch.^[51]



Vor kurzem wurde über ein Beispiel berichtet,^[52] bei dem jeder Ring von Teilen zweier unabhängiger geneigter (6,3)-Netze durchstoßen wird. In diesem Fall sind die dreifach



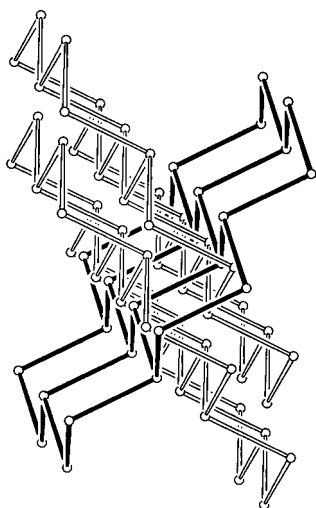


Abb. 34. Darstellung der gegenseitigen Durchdringung der Netze in der Struktur von $[\text{Ag}_2(\mathbf{9})_3]$. Durch jedes Sechseck eines Netzes verlaufen Teile von zwei gegenüber diesem geneigten (6,3)-Netzen. Die Kreise repräsentieren Ag-Atome.

verknüpften Knoten Ag^{I} -Ionen. Sie werden über die Einheiten **9** miteinander verknüpft. Diese ästhetisch ansprechende Struktur ist ein Beispiel für ein zweidimensionales Polyrotaxan, wobei die perlenartige Komponente, die das zweifach protonierte Diamin in **9** in rotaxanartiger Manier umschließt, das Cucurbituril ist. Die Weise der gegenseitigen Durchdringung ist schematisch in Abbildung 34 dargestellt. Alle Ringe sind äquivalent, und durch jeden Ring verläuft ein Stab von jeder der beiden geneigten Schichten.

Verschiedene Formen und Derivate von Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (Trimesinsäure) enthalten über H-Brücken verknüpfte (6,3)-Netze des in Abbildung 3 gezeigten Typs, die einander so durchdringen, daß jeder hexagonale Ring von Teilen dreier geneigter Schichten durchstoßen wird.^[13] Die gegenseitige Durchdringung, die mit der in Abbildung 32a gezeigten verwandt ist, ist in Abbildung 35 dargestellt.

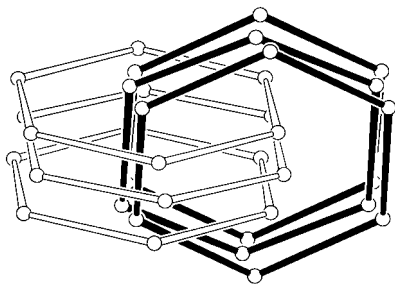


Abb. 35. Schematische Darstellung der gegenseitigen Durchdringung gegeneinander geneigter (6,3)-Netze, wie sie bei einigen Trimesinsäure-Derivaten auftritt. Durch jedes Sechseck ragen Teile von drei davon unabhängigen, dagegen geneigten Netzen in der in Abb. 32a gezeigten Weise. Die Kreise stellen die Mittelpunkte der zentralen C_6 -Ringe der Trimesinsäuremoleküle dar.

Ein anderes Beispiel für die gegenseitige Durchdringung zueinander schiefwinklig angeordneter (6,3)-Netze, bei denen durch jeden Ring Teile dreier unabhängiger geneigter Schichten verlaufen, ist $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[53, 54] Zweikernige halogenidverbrückte $(\text{CuX})_2$ -Einheiten agieren als dreifach verknüpfte Knoten; jeder wird an benachbarte $(\text{CuX})_2$ -Knoten über zwei Fläche-auf-Fläche-angeordnete bipy-Liganden und an zwei andere Nachbarn über jeweils eine bipy-Einheit gebunden. Diese Art der gegenseitigen

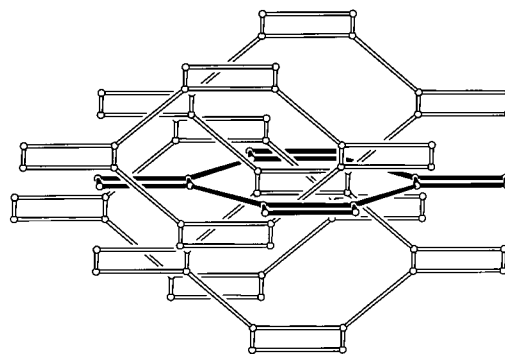


Abb. 36. Struktur von $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Kreise repräsentieren die Cu-Atome. Jedes „kurze“ hier gezeigte Verbindungsstück wird von zwei $\mu_2\text{-X}^-$ -Brücken gestellt. „Lange“ Verbindungsstücke entsprechen bipy-Molekülen, von denen einige in Fläche-auf-Fläche-angeordneten Paaren auftreten. Die dreifach verknüpften Knoten des (6,3)-Netzes befinden sich an den Mittelpunkten der $\text{Cu}(\text{X})_2\text{-Cu}$ -Vierecke, also an den Mittelpunkten der „kurzen“ Verbindungsstücke.

Durchdringung ist schematisch in Abbildung 36 dargestellt, in der die aus den Fläche-auf-Fläche-angeordneten bipy-Liganden bestehenden Verknüpfungen durch zwei parallele Linien dargestellt sind. Dieses Beispiel ist aus topologischer Sicht besonders interessant, weil die mittlere der drei unabhängigen Schichten der in Abbildung 32b dargestellten gegenseitigen Durchdringung entspricht, während die beiden anderen, die zueinander äquivalent sind, sich auf andere Weise durchdringen (Abb. 36).

4. Einander durchdringende dreidimensionale Netze

Theoretisch gibt es unendlich viele verschiedene dreidimensionale Netze. Trotzdem gehören die individuellen dreidimensionalen Netze der bislang bekannten Durchdringungsstrukturen mit wenigen Ausnahmen zu einer eng beschränkten Zahl topologischer Klassen. Diese Situation kann sich allerdings in naher Zukunft radikal ändern. Das Diamantnetz ist derzeit der in Durchdringungsstrukturen am häufigsten vorkommende Netztyp. Wir klassifizieren im folgenden die Arten der dreidimensionalen gegenseitigen Durchdringung auf der Basis der Topologien der individuellen Netze.

4.1. Sich gegenseitig durchdringende dreifach verknüpfte dreidimensionale Netze

Alle bekannten Beispiele für einander durchdringende dreifach verknüpfte dreidimensionale Netze gehören mit einer Ausnahme, die den (8,3)-c-Typ aufweist, entweder zum (10,3)-a- oder zum (10,3)-b-Typ. Angesichts der großen Zahl theoretisch möglicher dreifach verknüpfter dreidimensionaler Netze – Wells^[4] führt nicht weniger als 30 topologisch einheitliche Beispiele auf – ist es überraschend, daß nur sehr wenige Typen vorkommen. Wir befinden uns aber erst am Anfang der Erforschung und des Aufbaus solcher Gerüststrukturen, und vielleicht wird diese Situation sich in Folge weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet ändern.

4.1.1. Einander durchdringende (10,3)-a-Netze

Abbildung 37 zeigt eine Darstellung des (10,3)-a-Netzes (das manchmal auch als von SrSi_2 abgeleitetes Netz bezeichnet wird) in seiner höchstsymmetrischen (kubischen) Form. Es sei daran erinnert, daß jedes Netz, wie stark es auch geometrisch verzerrt sein mag, stets seine topologische Identität behält, solange keine Verknüpfungen gebrochen werden. In dem in Abbildung 37 gezeigten Netz ist jeder

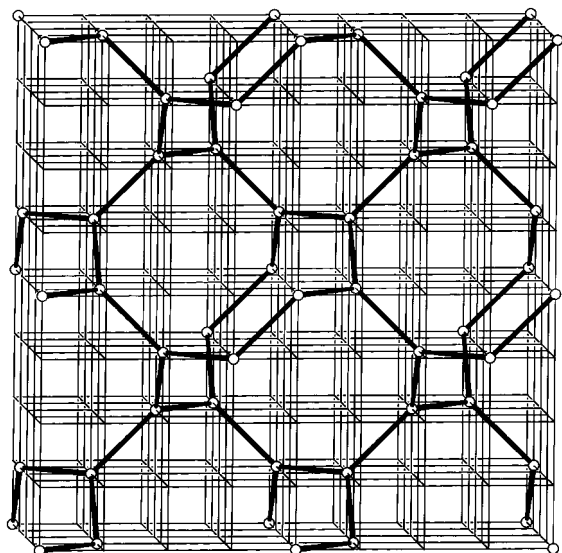


Abb. 37. Das (10,3)-a-Netz in seiner höchstsymmetrischen, kubischen Form, dargestellt auf einem kubischen Gitter.

Knoten exakt trigonal-planar umgeben. Ein charakteristisches Merkmal des (10,3)-a-Netzes ist das Vorliegen vierzähliger Helices gleicher Händigkeit, die parallel zu den drei kubischen Achsen angeordnet sind (Abb. 37). Das gesamte Netz ist daher chiral. In der folgenden Diskussion werden wir (10,3)-a-Netze, die rechtshändige vierzählige Helices enthalten, einfach als „rechtshändige Netze“ bezeichnen.

Mit bemerkenswertem Einblick schlug Wells,^[4] lange bevor Beispiele entdeckt wurden, vor, daß das (10,3)-a-Netz im Prinzip nicht nur in der Lage ist, sich mit einem identischen Netz derselben Händigkeit zu durchdringen, sondern daß auch eine gegenseitige Durchdringung mit einem Netz der entgegengesetzten Händigkeit möglich ist. Dieser Fall, von ihm als ein „dreidimensionales Racemat“ bezeichnet, war zu jener Zeit rein hypothetisch. Die in Abbildung 38 gezeigte Kristallstruktur von Cyanamid H_2NCN ist, auch wegen der Einfachheit seiner Komponenten, der Prototyp für die gegenseitige Durchdringung racemisch vorliegender Netze.^[55] Die beiden Sorten von Stickstoffzentren stellen die dreifach verknüpften Knoten des über H-Brücken gebildeten (10,3)-a-Netzes. Zwei solcher Netze entgegengesetzter Händigkeit durchdringen sich dann auf die in Abbildung 38 gezeigte Weise. $[\text{Ag}_2(2,3\text{-Me}_2\text{-pz})_3](\text{SbF}_6)_2$, in dem die Silberatome alle dreifach verknüpften Zentren stellen, ist topologisch identisch.^[56]

Beide Arten der von Wells vorgeschlagenen gegenseitigen Durchdringung, die simultane Durchdringung eines gegebenen (10,3)-a-Netzes mit Netzen sowohl der gleichen als auch

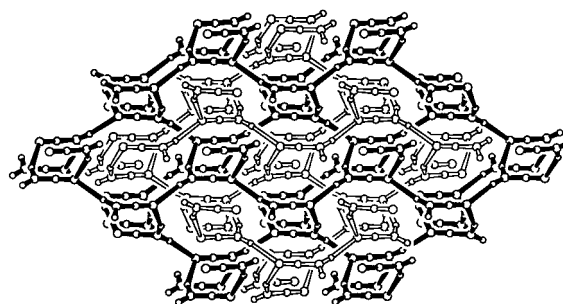
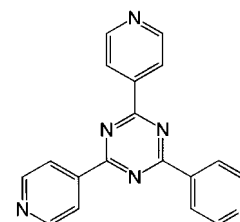


Abb. 38. Zwei einander durchdringende, enantiomorphe (10,3)-a-Netze in der Kristallstruktur von Cyanamid H_2NCN . Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe N-, C- und H-Atome.

der entgegengesetzten Händigkeit, weisen kubische Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{tpt})_{2/3}(\text{SiF}_6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ auf ($\text{tpt} = 2,4,6\text{-Tris}(4\text{-pyridyl})\text{-}1,3,5\text{-triazin } \mathbf{10}$).^[57] Die dreifach verknüpften Knoten sind die Triazinmoleküle. Die Zinkzentren, deren koordinative Umgebung aus zwei *trans* angeordneten tpt-Pyridinmolekülen, einem über ein Fluoratom gebundenen SiF_6^{2-} -Ion, zwei Wasser- und einem Methanolliganden besteht, fungieren als lineare zweifach verknüpfende Einheiten. In Abbildung 39a ist ein einzelnes der acht vorhandenen (10,3)-a-Netze dargestellt. Die genauere Betrachtung zeigt, daß dieses linkshändig ist; in der Struktur treten drei weitere linkshändige und vier weitere rechtshändige Netze auf. Jedes Netz steht zu den drei anderen derselben Händigkeit über Translationen um die Länge der halben Elementarzellenkanten parallel zu den drei kubischen Achsen in Beziehung. Somit entstehen Paare von Helices, die die helicale Achse gemeinsam haben; ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 39b gezeigt. Jede Doppelhelix weist mehrere enge Triazin-Triazin- π -Wechselwirkungen zu vier Doppelhelices der anderen Händigkeit auf, wobei alle helicalen Achsen parallel verlaufen; ein Paar solcher über π -Wechselwirkungen verknüpfter Doppelhelices ist in Abbildung 39c gezeigt. tpt-Einheiten treten in Form enger, in zentrosymmetrischer Beziehung zueinander stehender Paare auf, die in Abbildung 39c durch Pfeile gekennzeichnet sind.



10

Das Mineral Eglestonit der Zusammensetzung $[(\text{Hg}_2)_3\text{O}_2\text{H}]\text{Cl}_3$ wurde als aus vier $[(\text{Hg}_2)_3\text{O}_2^{2+}]_n$ -Netzen mit der (10,3)-a-Topologie bestehend beschrieben.^[58, 59] Die Sauerstoffzentren fungieren als dreifach verknüpfte Knoten, und die Diquecksilber-Einheiten dienen als zweifach verknüpfende Brücken, die ein Oxidion mit dem anderen verbinden. Die O-O-O-Winkel sind mit 102.1° nahezu so groß wie der Tetraederwinkel. Dieser Befund brachte uns auf die Idee, daß es möglich sein sollte, spannungsfreie (10,3)-a-Netze aus pyramidalen dreifach verknüpften Knoten aufzubauen, vorausgesetzt, diese behalten eine dreizählige Symmetrieachse bei und entsprechen somit, wie die trigonalen Knoten des ursprünglichen (10,3)-a-Netzes, der kubischen Symmetrie (tatsächlich kann die Struktur von H_2O_2 basierend auf einer (10,3)-a-Topologie mit pseudo-tetraedrischen Zen-

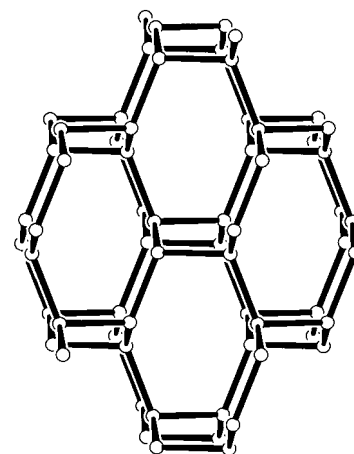
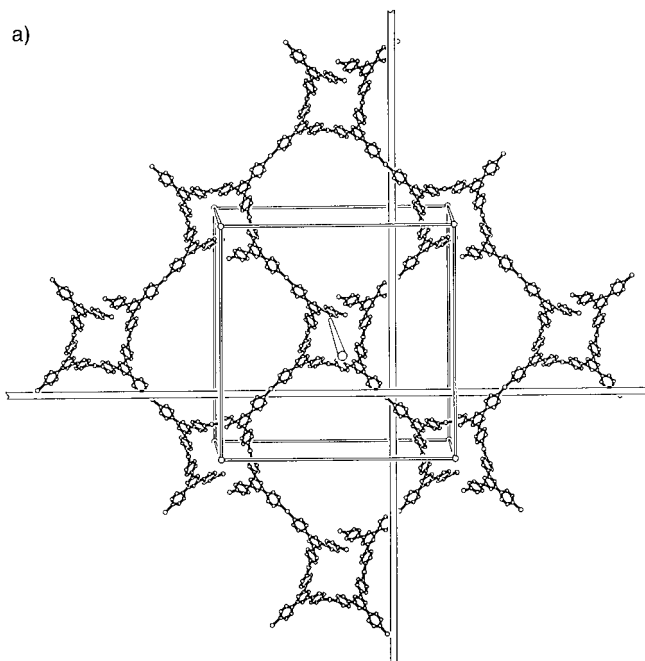


Abb. 40. Ein (10,3)-a-Netz, das aus pyramidalen Knoten mit Tetraederwinkeln aufgebaut ist.

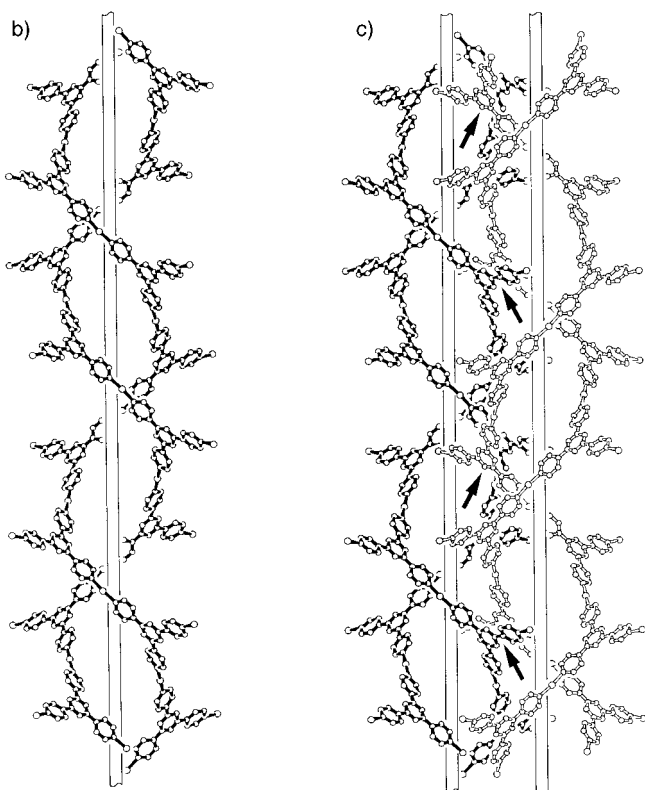


Abb. 39. a) Ein einzelnes der acht (10,3)-a-Netze von $[\text{Zn}(\text{tpt})_{23}(\text{SiF}_6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ ($\text{tpt} = 10$). Die größeren Kreise repräsentieren Zn-, die kleineren C- und N-Atome. b) Eine Doppelhelix. c) Ein über π -Wechselwirkungen verknüpft Paar von Doppelhelices entgegengesetzter Händigkeit. Die Pfeile weisen auf die zentrosymmetrisch zueinander angeordneten Paare.

tren beschrieben werden, und SrSi_2 selbst weist eine leichte pyramidale Verzerrung an jedem dreifach verknüpften Knoten auf).^[4] Ein solches Netz aus pyramidalen Knoten mit Tetraederwinkeln (109.45°) ist in Abbildung 40 gezeigt. Der

leichteren Beschreibung wegen bezeichnen wir im folgenden (10,3)-a-Netze, die aus trigonal oder pyramidalen Knoten aufgebaut sind, als „trigonale“ bzw. „pyramidale Netze“. Wie ein Vergleich der Abbildungen 37 und 40 zeigt, unterscheiden sich das trigonale und das pyramidale (10,3)-a-Netz deutlich in ihrer Geometrie und Erscheinungsform. Eine der Konsequenzen der Substitution der trigonal-planaren Zentren durch pyramidale ist die Tatsache, daß die vierzähligen Helices deutlich abgeflacht werden. Einige dieser abgeflachten Helices kann man in Abbildung 40 erkennen; ihre Achsen verlaufen etwa senkrecht zur Papierebene. Da die Struktur kubische Symmetrie aufweist, verlaufen entsprechende abgeflachte Helices auch von links nach rechts und von oben nach unten. Die in Eglestonit auftretenden (10,3)-a-Netze – wie Abbildung 41 zeigt, handelt es sich um zwei rechts- und zwei linkshändige – sind dem in Abbildung 40 gezeigten idealisierten Netz sehr ähnlich. Die abgeflachten Helices der beiden Netze derselben Händigkeit teilen sich eine gemeinsame Achse. Sie stehen zueinander über eine Translation entlang dieser gemeinsamen Achse um die halbe Länge der Wiederholungseinheit der Helix und eine 90° -Drehung in Beziehung

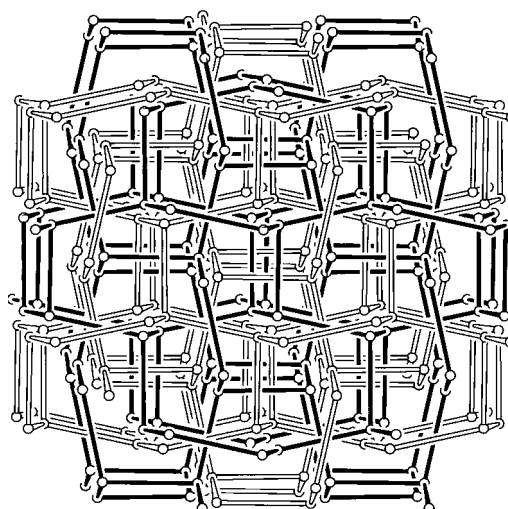


Abb. 41. Vier „pyramidale“ (10,3)-a-Netze, zwei rechts- und zwei linkshändige, in Eglestonit. Die Kreise repräsentieren O-Atome.

(Abb. 41). Zwei pyramidale Netze derselben Händigkeit kann man von einem einzelnen trigonalen Netz gleicher Händigkeit ableiten. Dazu wird jeder einzelne Knoten senkrecht zur trigonalen Ebene entlang einer entsprechenden, geeigneten Richtung zur pyramidalen Geometrie hin verzerrt (Abb. 42); da es zwei solche Verzerrungsrichtungen gibt, gibt es auch zwei verschiedene, davon abgeleitete pyramidale Netze. Wie Abbildung 42 ebenfalls zeigt, kann auch das

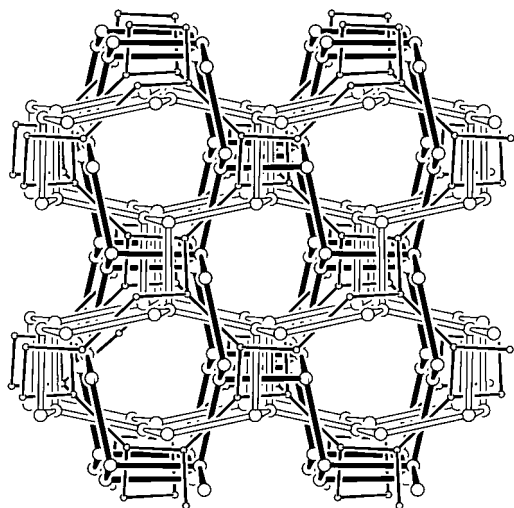


Abb. 42. Zusammenhang zwischen einem „trigonalen“ (10,3)-a-Netz und den beiden daraus ableitbaren „pyramidalen“ (10,3)-a-Netzen.

trigonale Netz ausgehend von den beiden pyramidalen Netzen abgeleitet werden, indem trigonale Knoten jeweils auf die Mittelpunkte zwischen zwei direkt benachbarten pyramidalen Knoten unabhängiger Netze, die eine gemeinsame dreifache Achse aufweisen, gesetzt werden. Im Eglestonit befinden sich dann die Helices des zweiten Paares von Netzen mit der zum ersten Paar entgegengesetzten Händigkeit in den Kanälen, die das erste Paar bildet (Abb. 41).

Bei vielen der hier behandelten Strukturen läßt sich darüber diskutieren, inwieweit die verschiedenen Netze wirklich unabhängig voneinander sind. So ist es naheliegend, die Struktur von Eglestonit auf der Basis von vier „unabhängigen“ (10,3)-a-Netzen zu beschreiben, wie wir dies oben getan haben (und wie andere dies vorher getan haben, wenn auch weniger detailliert). Tatsächlich aber bilden die pyramidalen Sauerstoffzentren benachbarter Netze kurze H-Brücken (O-O ca. 2.5 Å).^[58] Man beachte, daß in der Formel ein Proton auf zwei Oxidionen kommt.

Im kubischen RhBi_4 sind alle Rh-Zentren äquivalent. Sie bilden die Knoten eines vierfach verknüpften dreidimensionalen Netzes.^[60] Bi_2 -Einheiten verknüpfen die Rhodiumatome miteinander, so daß jedes Rhodiumatom von vier Bi_2 -Paaren umgeben ist. Das so gebildete vierfach verknüpfte Netz ist bereits korrekterweise als chirales Netz mit 3^210^4 -Topologie beschrieben worden. In RhBi_4 durchdringen sich zwei solcher Netze entgegengesetzter Händigkeit (Abb. 43). Man erkennt, daß es sich bei den miteinander verknüpften Einheiten um dreieckige Rh_3 -Gruppen handelt, wobei jedes Dreieck über gemeinsame Rh-Ecken mit drei anderen verknüpft ist. Im Rahmen unseres Konzeptes ist es hilfreich,

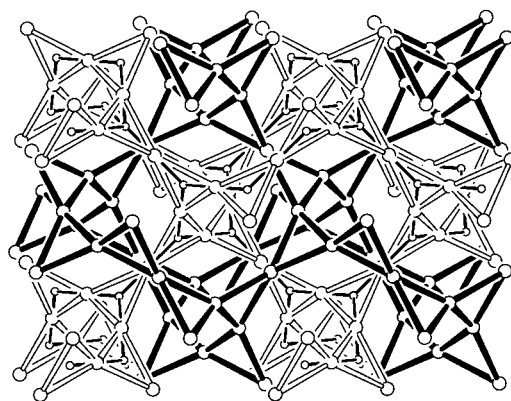


Abb. 43. Zwei einander durchdringende 3^210^4 -Netze entgegengesetzter Händigkeit in der Struktur von RhBi_4 . Kreise repräsentieren Rh-Atome. Die Mittelpunkte der Rh_3 -Dreiecke in einem 3^210^4 -Netz bilden ein (10,3)-a-Netz. Das (10,3)-a-Netz, das sich aus dem mit nicht ausgefüllt gezeichneten Bindungen dargestellten 3^210^4 -Netz ergibt, ist mit dünnen Linien und kleinen Kreisen eingezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber ist das sich aus dem anderen (10,3)-a-Netz ergebende Netz weggelassen.

diese Netze zur (10,3)-a-Form zu vereinfachen, in dem die Mittelpunkte der Rh_3 -Dreiecke die dreifach verknüpften Knoten bilden (Abb. 43). RhBi_4 , das in der gleichen Raumgruppe vorliegt wie Eglestonit ($Ia3d$), ist somit als ein weiteres Beispiel für die von Wells vorhergesagten dreidimensionalen Racemate.

4.1.2. Einander durchdringende (10,3)-b-Netze

Das in Abbildung 44 dargestellte (10,3)-b-Netz (das bisweilen auch als von ThSi_2 abgeleitetes Netz bezeichnet wird) ist in seiner höchstsymmetrischen Form tetragonal. Wie im (10,3)-a-Netz treten an den Knoten 120° -Winkel auf. Jeder Knoten ist nach Art einer eindimensionalen ebenen Zickzackkette mit zwei Nachbarn verbunden. Die dritte Verknüpfung eines jeden Knotens führt zu einem Knoten, der zu

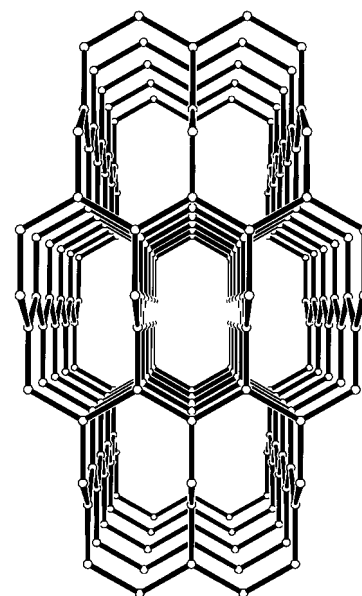


Abb. 44. Das (10,3)-b-Netz in seiner höchstsymmetrischen, tetragonalen Form.

einem senkrecht zur ersten Kette verlaufenden Zickzackstreifen gehört. Innerhalb einer Kette sind die Knoten immer abwechselnd mit einem oberen und einem unteren Streifen verknüpft. Ein interessantes Merkmal dieses Netzes ist die Tatsache, daß es durch Drehung gestört werden kann. Diese Drehung findet konzertiert so statt, daß sich alle Streifen in der einen Richtung relativ zu denen in der anderen Richtung um die Verbindungen zwischen den Streifen verdrehen. Diese Störung hat keinen Einfluß auf die trigonale Geometrie der einzelnen Knoten, sondern führt lediglich zu einer Verkleinerung des Winkels zwischen den verknüpften Zickzackstreifen. In realen Strukturen ist diese Störung jeweils so stark ausgeprägt, daß sich die optimale Packung ergibt.

Ein charakteristisches Strukturmotiv des (10,3)-b-Netzes, das in einer ähnlichen Beziehung zu diesem Netz steht wie das Adamantanmotiv zum Diamantnetz, ist die in Abbildung 45a gezeigte käfigartige Einheit. Tatsächlich sind das (10,3)-b-Netz und das Diamantnetz eng verwandt. Das erste kann über

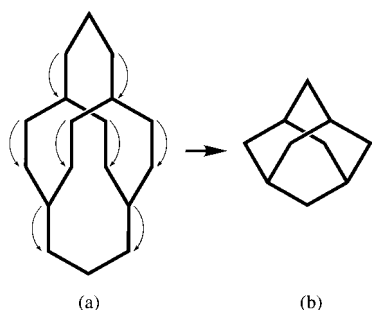


Abb. 45. Der hypothetische Kontraktions- und Verschmelzungsprozeß, der einen Käfig (a) des (10,3)-b-Netzes in einen Adamantankäfig (b) des diamantartigen Netzes überführt.

einen hypothetischen Prozeß in das zweite überführt werden, wobei die Verbindungen zwischen den Zickzackstreifen (also die Verbindungsstücke, die in der höchstsymmetrischen Form des (10,3)-b-Netzes parallel zur tetragonalen Achse verlaufen) so weit verkürzt werden, daß die beiden dreifach verknüpften Knoten verschmelzen und einen einzigen vierfach verknüpfenden Knoten ergeben. Die Abbildung 45 illustriert die hypothetische Umwandlung eines Käfigs des (10,3)-b-Netzes in einen Adamantankäfig. So wie man die Art und Weise der gegenseitigen Durchdringung von Diamantnetzen am einfachsten verstehen kann, wenn man nachvollzieht, wie eine Adamantaneinheit von anderen durchdrungen wird (wir haben dies in Abschnitt 1.5 am Beispiel von $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ gezeigt und werden ähnlich bei der Behandlung komplizierterer Beispiele in Abschnitt 4.2.1 vorgehen), läßt sich die gegenseitige Durchdringung von (10,3)-b-Netzen am besten begreifen, wenn man die Durchdringung eines Käfigs des (10,3)-b-Netzes durch andere solche Käfige betrachtet.

Es gibt Beispiele, in denen sich zwei, drei oder sechs unabhängige (10,3)-b-Netze durchdringen. Das Mineral Neptunit, $\text{M}_4\text{M}'_2(\text{TiO})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}; \text{M}' = \text{Alkalimetall}$), enthält zwei unendliche Polysilicat-(10,3)-b-Netze, von denen eines in Abbildung 46a gezeigt ist und die sich in der in Abbildung 46b gezeigten Weise durchdringen.^[61] Die dreifach verknüpften Knoten werden von den SiO_4 -Tetra-

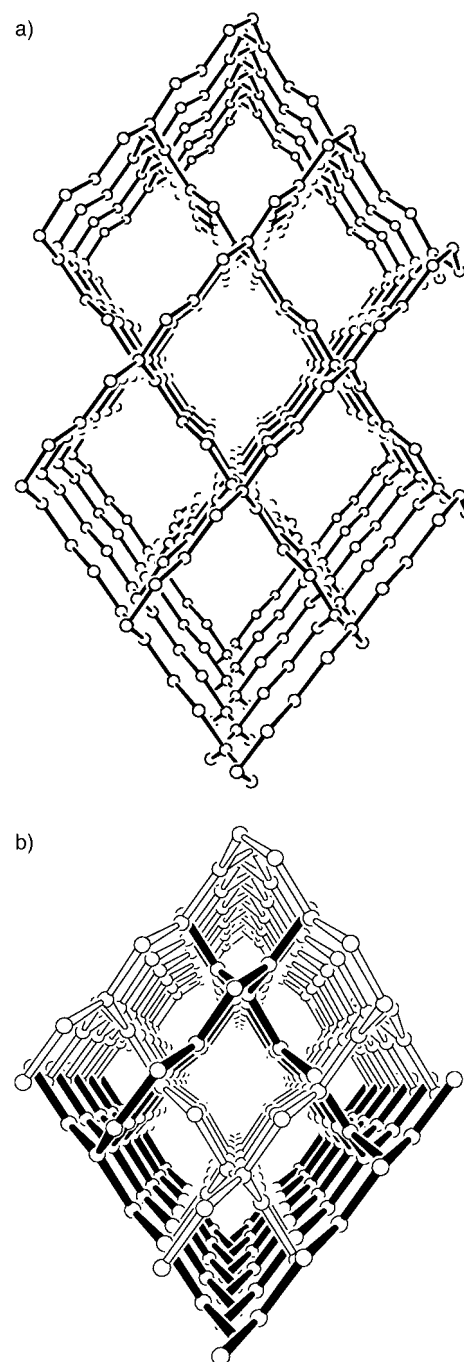


Abb. 46. a) Ein einzelnes (10,3)-b-Netz in Neptunit. Die Kreise repräsentieren Si-Atome. b) Zwei einander durchdringende Netze in Neptunit.

edern gestellt, die jeweils eine terminale, nicht verbrückende SiO^- -Gruppe tragen und im folgenden als Si^3 bezeichnet werden. In gleicher Zahl finden sich in der Struktur zweifach verknüpfende SiO_4 -Tetraeder, die jeweils zwei terminale SiO^- -Gruppen aufweisen (im weiteren als Si^2 bezeichnet). Die für das (10,3)-b-Netz charakteristischen Zickzackstreifen bestehen in Neptunit abwechselnd aus langen und kurzen Verbindungen zwischen den dreifach verknüpfenden Knoten. Die kurzen sind direkte Verbindungen zwischen den Si^3 -Zentren, bei den längeren sind zwei Si^2 -Zentren zwischen Si^3 -Knoten eingefügt; somit ergibt sich innerhalb eines Streifens eine Folge $\cdots \text{Si}^3\text{Si}^3\text{Si}^2\text{Si}^2\text{Si}^3\text{Si}^3\text{Si}^2\text{Si}^2\cdots$ (Abb. 46a). Sie ver-

laufen von oben rechts nach unten links und auch von oben links nach unten rechts. Man erkennt in Abbildung 46a auch Kanäle, die senkrecht zur Zeichenebene verlaufen, also parallel zu der Richtung, in der die tetragonale Achse verlief, wäre das Netz nicht verformt worden. Die gegenseitige Durchdringung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen zwischen den Zickzackketten eines Netzes sich in den Mitten der Kanäle des anderen Netzes befinden (Abb. 46b).

Zwei einander durchdringende (10,3)-b-Netze liegen in Kristallen von solvatisiertem $[(\text{ZnCl}_2)_3(\text{tpt})_2]$ ($\text{tpt} = 2,4,6$ -Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin **10**) vor.^[28] Die Triazinmoleküle stellen die dreifach verknüpften Knoten. Die Zinkzentren weisen eine angenähert tetraedrische Koordinationsumgebung aus zwei tpt-Pyridin- und zwei Chlorliganden auf und fungieren so als gewinkelt zweifach verknüpfende Einheiten. Das resultierende (10,3)-b-Netz (Abb. 47a) ist dementsprechend erheblich verzerrt. Abbildung 47b zeigt die beiden einander durchdringenden (10,3)-b-Netze.

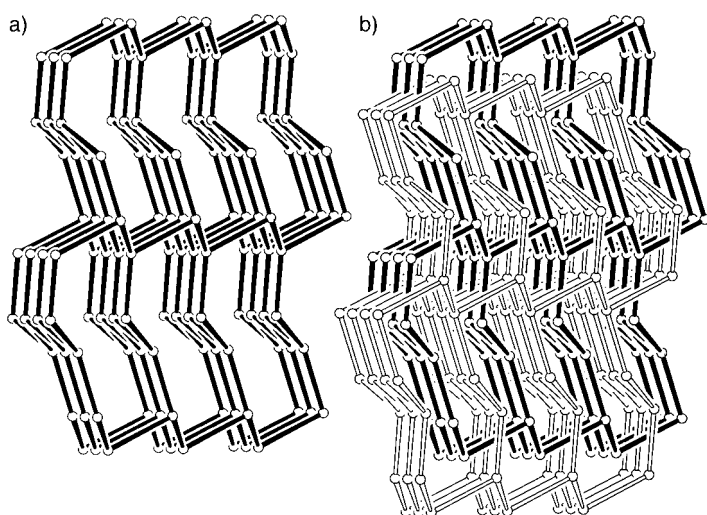


Abb. 47. a) Ein einzelnes der beiden (10,3)-b-Netze in der Struktur des $[(\text{ZnCl}_2)_3(\text{tpt})_2]$ ($\text{tpt} = \mathbf{10}$). Die Kreise repräsentieren die Mitten der Triazinringe. b) Zwei einander durchdringende (10,3)-b-Netze.

Drei unabhängige, identische, einander durchdringende (10,3)-b-Netze erkennt man in $[\text{Ag}_2(\text{pz})_3](\text{BF}_4)_2$.^[62] Silberatome stellen die dreifach verknüpfenden Knoten, die über verbrückende Pyrazinmoleküle miteinander verbunden sind. Die Netze sind durch Drehung gestört, so daß der Winkel zwischen den Zickzackstreifen 55.4° beträgt. In Abbildung 48a sind drei entlang der *a*-Richtung übereinander gestapelte Elementarzellen dargestellt. Ein Netz läßt sich dabei aus einem anderen durch eine Translation um $(1,0,0)$ ableiten, aber die Netze stehen auch noch über eine kürzere Verschiebung $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ miteinander in Beziehung. Durch jedes Zehneck verläuft jeweils ein Stab von jedem der beiden anderen Netze. Drei einander durchdringende Käfige des (10,3)-b-Typs, die von verschiedenen Netzen stammen, sind in Abbildung 48b gezeigt.

Im Hinblick auf die allgemeine Frage, unter welchen Umständen sich eine Durchdringungsstruktur oder eine

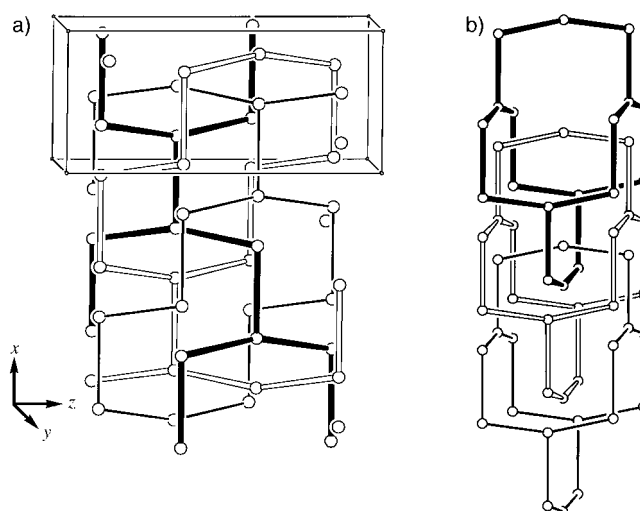
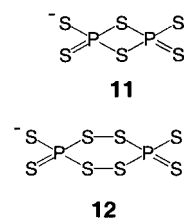


Abb. 48. a) Drei Elementarzellen in der Struktur von $[\text{Ag}_2(\text{pz})_3](\text{BF}_4)_2$. Die Kreise entsprechen Ag-Atomen. b) Drei einander durchdringende „(10,3)-b-Käfige“ von verschiedenen Netzen.

alternative Struktur ohne Durchdringung bildet, ist es interessant, daß aus derselben Reaktionsmischung eine weitere Sorte von Kristallen erhalten werden kann, in denen das Gerüst dieselbe $[\text{Ag}_2(\text{pz})_3]^{2+}$ -Zusammensetzung, aber eine andere, nicht durchdringende Struktur aufweist: das zweidimensionale (6,3)-Netz. Dieses kann man sich aus denselben Zickzackstreifen aufgebaut denken, die aber hier in einer coplanaren Anordnung miteinander verknüpft werden und so die zweidimensionale Struktur geben, anstatt daß sie unter einem Winkel zum dreidimensionalen (10,3)-b-Netz aneinander gefügt werden.

Ein zweites Beispiel für eine dreifache gegenseitige Durchdringung von (10,3)-b-Netzen ist eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{CrP}_3\text{S}_{9+x}]$ ($x \approx 0.25$),^[63] die sich aus Cr^{III} -Zentren aufbaut, die durch verbrückende $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ -Liganden **11** miteinander verknüpft werden, von denen ein kleiner Teil (etwa ein Zwölftel) durch $\text{P}_2\text{S}_8^{2-}$ -Brücken **12** ersetzt ist. Beide fungieren mit ihren beiden Enden als zweizählige chelatisierende Liganden. Die Cr^{III} -Zentren befinden sich somit in einer dreifach chelatisierten, pseudo-oktaedrischen Koordinationsumgebung aus sechs Schwefelatomen und dienen so als dreifach verknüpfte trigonale Knoten der (10,3)-b-Netze. Die drei unabhängigen Netze durchdringen sich auf topologisch identische Weise wie die in der Struktur von $[\text{Ag}_2(\text{pz})_3](\text{BF}_4)_2$.



Eine andere Verbindung, die als Durchdringungsstruktur dreier Netze mit dreifach verknüpften Knoten beschrieben wurde, ist $[\text{Ag}(\text{bipy})]\text{NO}_3$.^[64] Wir stellten fest, daß es sich hierbei um Netze mit der (10,3)-b-Topologie handelt. Lineare polymere Ketten, die aus abwechselnd angeordneten verbrückenden bipy-Einheiten und linear koordinierten Silberzentren aufgebaut sind, sind über Ag-Ag-Wechselwirkungen mit einem Abstand von $2.977(1) \text{ \AA}$ miteinander verknüpft und geben so ein dreidimensionales (10,3)-b-Netz, in dem die T-förmig koordinierten Metallatome die dreifach verknüpften

Knoten stellen. Drei solcher Netze durchdringen einander (Abb. 49a). Zum Vergleich sind in Abbildung 49b drei topologisch identische, sich durchdringende (10,3)-b-Netze in ihrer idealisierten, höchstsymmetrischen Form dargestellt. Diese Abbildung dient auch zum Vergleich mit Abbildung 48b; die Durchdringungsweisen sind in diesen beiden Fällen eindeutig unterschiedlich.

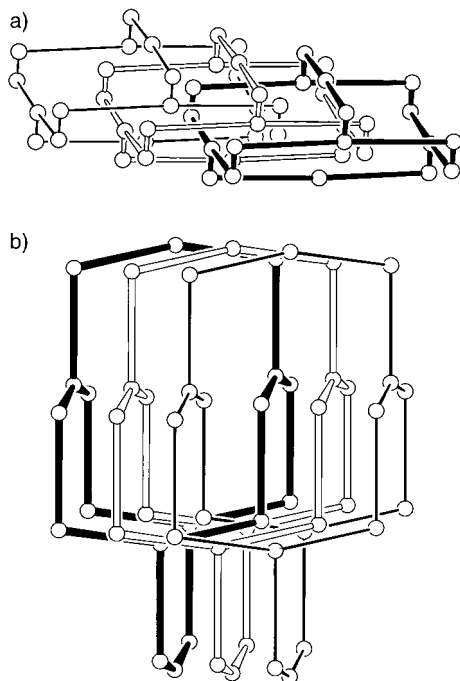


Abb. 49. a) Drei ineinander durchdringende (10,3)-b-Netze mit T-förmig dreifach verknüpften Knoten in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{bipy})]\text{NO}_3$. Die Kreise repräsentieren Ag-Atome. Die „langen“ Verbindungsstücke entsprechen verbrückenden bipy-Einheiten und die „kurzen“ direkten Ag-Ag-Wechselwirkungen. b) Eine idealisierte Darstellung der gegenseitigen Durchdringung von drei (10,3)-b-Netzen, wie sie in $[\text{Ag}(\text{bipy})]\text{NO}_3$ auftreten.

Für die sechsfache Durchdringung von (10,3)-b-Netzen sind drei Beispiele bekannt. Eines davon ist das solvatisierte $[\text{Ag}(\text{teb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{teb} = 7$),^[65] das zwei Arten von dreifach verknüpften Knoten enthält, die sich abwechseln: **7** und Silberatome. In Abbildung 50 ist dargestellt, wie die Käfige

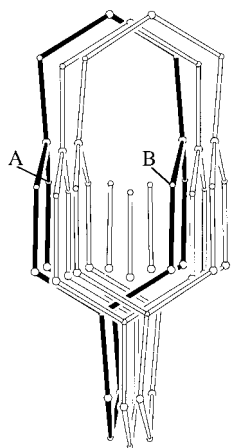


Abb. 50. Darstellung von sechs unabhängigen, ineinander durchdringenden „(10,3)-b-Käfigen“ in $[\text{Ag}(\text{teb})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{teb} = 7$). Die kleineren Kreise repräsentieren die Mittelpunkte der teb-Liganden **7**, größere stellen Ag-Atome dar. Einander entsprechende Ligandenknoten verschiedener Netze sind (mit geringen Abweichungen) entlang der Linie AB übereinander gestapelt. Der Übersichtlichkeit halber ist in der Mitte jeweils nur ein Stab von drei weiteren Netzen gezeigt.

von fünf unabhängigen (10,3)-b-Netzen einen derartigen Käfig durchdringen. Die zentralen C_6 -Ringe der Einheiten **7** von unabhängigen Netzen sind mit geringen Abweichungen entlang der in Abbildung 50 gezeigten Richtung AB, die der kristallographischen *a*-Achse entspricht, übereinander gestapelt.

Das zweite Beispiel für eine sechsfache gegenseitige Durchdringung von (10,3)-b-Netzen, $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$,^[66] unterscheidet sich von dem eben beschriebenen dadurch, daß alle dreifach verknüpften Knoten von derselben Art sind. Es handelt sich um Cu^{I} -Ionen. Die Topologie der gegenseitigen Durchdringung unterscheidet sich deutlich vom vorher behandelten Fall, wie man in Abbildung 51 erkennen kann, die für das (10,3)-b-Netz typische Käfige von sechs unabhängigen Netzen zeigt. Die Netze treten in eng benachbarten Paaren auf, wobei jedes Paar von zwei anderen auf eine Weise durchdrungen wird, die derjenigen sehr ähnelt, nach der ein einzelner Käfig des (10,3)-b-Typs von zwei anderen solcher Käfige durchdrungen wird. Dieser Fall wurde bei den Beispielen für die dreifache gegenseitige Durchdringung, wie sie in Abbildung 48b dargestellt ist, behandelt. Der Vergleich zwischen der sechsfachen Durchdringung in $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ und der dreifachen in $[\text{Ag}_2(\text{pz})_3](\text{BF}_4)_2$ ist interessant, weil beide trigonal umgebene Metallzentren enthalten, die durch linear verbrückende Liganden mit sehr ähnlichem Umfang verbunden werden, wobei aber das längere bipy-Molekül einen weitaus höheren Grad der gegenseitigen Durchdringung ermöglicht.

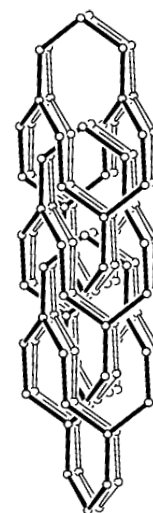


Abb. 51. Sechs ineinander durchdringende „(10,3)-b-Käfige“ von verschiedenen Netzen in der Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$. Die Kreise entsprechen Cu-Atomen.

4.1.3. Einander durchdringende (8,3)-c-Netze

Abbildung 52 zeigt eine Darstellung des (8,3)-c-Netzes in seiner höchstsymmetrischen Form mit einer hexagonalen Elementarzelle. Alle Knoten, von denen es zwei Typen gibt, weisen 120° -Winkel auf. Die Ebene der einen Knotensorte steht senkrecht zur hexagonalen Achse, und die zweite Knotensorte, von der dreimal so viele vorkommen, bildet planare Zickzackstreifen, die parallel zur hexagonalen Achse verlaufen. Es war bisher noch nicht bekannt, daß $\text{Na}[\text{Ti}_2(\text{PS}_4)_3]$ ^[67] solche (8,3)-c-Netze enthält. Die Ti^{IV} -Zentren werden von drei zweizähligen PS_4^{3-} -Liganden chelatisiert, die als zweifach zweizählig koordinierende μ_2 -Liganden jeweils zwei Metallatome verknüpfen. Die Metallzentren stellen hierbei die trigonalen Knoten des (8,3)-c-Netzes. Zwei Netze dieses Typs durchdringen sich dann auf die in Abbildung 53 gezeigte Weise. Ein wesentliches Merkmal ist, daß jene Knoten der beiden Netze, die senkrecht zur hexagonalen Achse stehen, auf einer Geraden in regelmäßigem Abstand angeordnet sind. Lägen die Netze in ihrer höchstsymmetri-

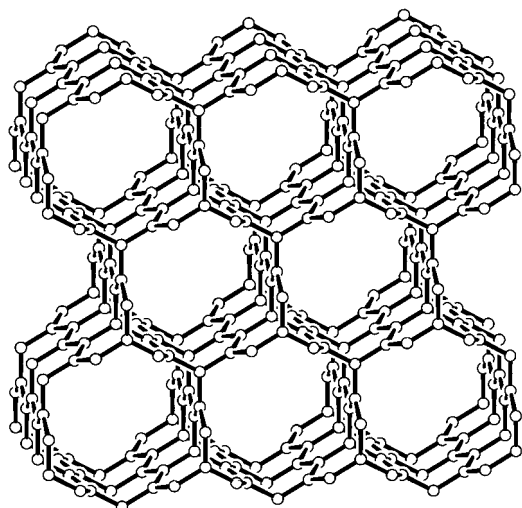


Abb. 52. Das (8,3)-c-Netz in seiner geometrisch höchstsymmetrischen, hexagonalen Form.

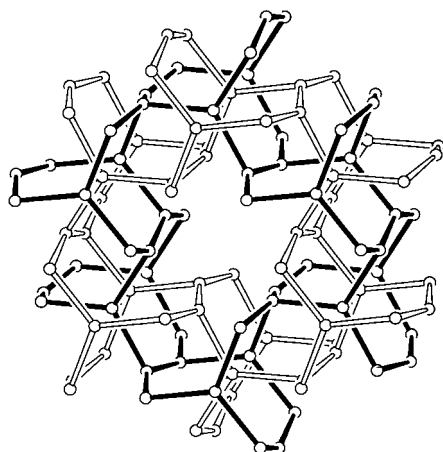


Abb. 53. Zwei einander durchdringende (8,3)-c-Netze in der Struktur des $\text{Na}[\text{Ti}_2(\text{PS}_4)_3]$. Dreifach verknüpfte Knoten befinden sich an den Ti-Zentren, die hier als Kreise dargestellt sind. Die PS_4^{3-} -Ionen fungieren als μ_2 -verbrückende, doppelt zweizählige Liganden, die die Ti-Knoten miteinander verknüpfen.

schen Form vor, so würde diese Art der gegenseitigen Durchdringung zu einem „Zusammenstoß“ der Zickzackstreifen der beiden Netze führen. Wegen der aus Abbildung 53 ersichtlichen Verformung der Netze können die Zickzackketten einander ausweichen.

4.2. Einander durchdringende dreidimensionale Netze mit vierfachen Knoten

4.2.1. Einander durchdringende diamantartige Netze

Die weitaus größte Klasse von Durchdringungsstrukturen basieren auf diamantartigen Netzen. Die zweifache Durchdringung in der Struktur von $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ wurde bereits in Abschnitt 1.5 beschrieben.^[6, 21, 22] Es sind Beispiele bekannt mit Durchdringungsgraden von zwei- bis neunfach (Tabelle 1). Nach unserem Wissen sind die Durchdringungsarten in all diesen Beispielen mit einer Ausnahme, die unten näher

beschrieben wird, eng verwandt. In einem undeformierten (kubischen) diamantartigen Netz weist jede Adamantaneinheit drei senkrecht aufeinander stehende zweizählige Drehachsen auf, die parallel zu den kubischen Achsen verlaufen. Eine dieser zweizähligen Achsen verläuft in Abbildung 54 von oben nach unten. Die gegenseitige Durchdringung erfolgt so, daß die Knoten unabhängiger Netze an einer dieser zweizähligen Drehachsen ausgerichtet sind und gleichen Abstand voneinander haben. Um diese häufige Art der gegenseitigen Durchdringung zu illustrieren, zeigen wir in Abbildung 55 eine Darstellung des Systems mit neunfacher Durchdringung. Hierin sind die Knoten acht weiterer Netze zwischen dem obersten und dem untersten Ende der Adamantaneinheit des „ersten“ Netzes in gleichen Abständen platziert.^[68] Man erkennt, daß – wie es des öfteren der Fall ist – die einzelnen Netze in einer Weise verzerrt sind, daß die Adamantaneinheiten entlang der zweizähligen Achse verlängert werden. Im allgemeinen Fall der n -fachen Durchdringung entspricht die Translation um $1/n$ der Länge der Adamantaneinheit entlang der Richtung der gemeinsamen zweizähligen Achse einer der Elementarzellenabmessungen (meist der kürzesten).

Die einzige Ausnahme von diesem allgemeinen Muster findet man in der ungewöhnlichen fünffachen Durchdringung, die in kristalliner Adamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure auftritt.^[69] Diese ist in Abbildung 56 der „üblichen“ Art der fünffachen Durchdringung gegenübergestellt. In diesem Ausnahmefall sind die unabhängigen Netze nicht über die übliche Translation um $1/n$, in diesem Falle also um $1/5$, der Länge einer Adamantaneinheit entlang der zweizähligen Achse verschoben (Abb. 56a), sondern über die in Abbildung 56b gezeigte Translation.

Die Durchdringung kann als Mittel angesehen werden, den Raum zu füllen, aber in manchen Fällen bleiben auch nach der optimalen Durchdringung noch recht große Hohlräume zwischen den einzelnen Gerüsten. Dies gilt auch für die gewöhnliche Art der Durchdringung diamantartiger Netze. Abbildung 57 zeigt ein Beispiel für die gewöhnliche fünffache Durchdringung, die Struktur von $[\text{Cu}(\text{L})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = 1,4\text{-Dicyanbenzol}$),^[44] aus einer gegenüber der zweizähligen Achse, die den Netzen

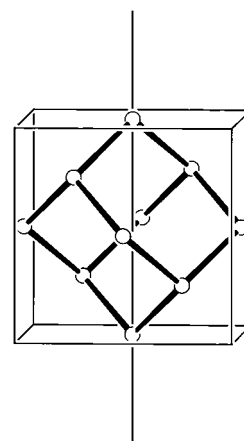


Abb. 54. Eine der zweizähligen Drehachsen einer Adamantanuntereinheit eines diamantartigen Netzes.

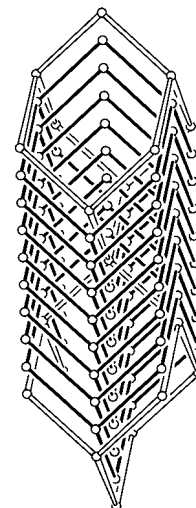


Abb. 55. Darstellung der Struktur von $[\text{Ag}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{L} = 4,4'\text{-Biphenyldicarbonitril}$), die aus neun einander durchdringenden diamantartigen Netzen besteht. Die Kreise stellen Ag-Atome dar. Der Dinitrilligand verknüpft die Ag-Atome untereinander.

Tabelle 1. Einander durchdringende diamantartige Netze. n = Zahl der Netze.

Verbindung ^[a]	n	Bemerkungen	Lit.
einige organische Polymere	2 oder 3		[81]
zwei Lipid/Wasser-Phasen	2		[82]
M ₂ O (M = Cu, Ag, Pb)	2		[58, 84, 85]
CaWO ₄ (Scheelit) und verwandte Strukturen (z. B. [NH ₄][ReO ₄]), ZrSiO ₄ (Zirkon) und verwandte Strukturen	2	es können Diamantnetze aufgestellt werden	[85–87]
MO · 2B ₂ O ₃ (M = Li ₂ , Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Hg), α -Na ₂ O · 3B ₂ O ₃ , MO · 4B ₂ O ₃ (M = Ag ₂ , Na ₂ , Ba), MO · 5B ₂ O ₃ (M = K ₂ (α -, β -Form), Rb ₂ , Tl ₂), Cs ₂ O · 9B ₂ O ₃	2	Diamantnetze werden von den Boratgerüsten gebildet, wobei Cluster innerhalb dieser Gerüste als tetraedrische Knoten fungieren, intercalierte M-Atome verknüpfen in vielen Fällen die Netze über M-O-Wechselwirkungen	[88]
K ₂ [PdSe ₁₀]	2	die beiden Netze haben unterschiedliche Zusammensetzungen	[80]
einige Hochdruckformen von Eis (Eis VII und VIII)	2	Eis VII ist orientierungsfehlgeordnet, Eis VIII nicht	[89]
2,6-Dimethylidenadamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure	2	über H-Brücken gebunden; vier Strukturen mit unterschiedlichen Gästen	[71]
[M ₂ (C ₆ H ₂ O ₄) ₃] · 24H ₂ O (M = Lanthanoid, Y)	2	Diamantnetz, eine der Verknüpfungen ist ein über H-Brücken gebundener Wassercluster; H-Brücken zwischen den Netzen	[79]
K ₂ [M{NC ₃ H ₃ (CO ₂) ₂ }] ₂ (M = Mn, Zn)	2		[78]
[HN(CH ₃) ₃] ₂ [Sn ₅ S ₉ O ₂]	2	über S verknüpfte tetraedrische Sn ₁₀ S ₂₀ O ₄ -Cluster	[90]
[Si(NCN) ₂]	2		[91]
CBr ₄ · hmta	2	Netze mit N-Br-Wechselwirkungen	[92]
[Si(C ₃ H ₄ NO) ₄]	2	über H-Brücken gebundene Netze, die verschiedene Gäste enthalten	[72, 73]
[M(CO) ₃ (μ_3 -OH)] ₄ · 2L (M = Mn, Re; L = über H-Brücken gebundener, verbrückender Ligand)	2, 3 oder 4	Wasserstoffbrückenbindungen zwischen tetraedrischen Clustern	[8, 93]
[SCd ₈ {SCH(CH ₃)C ₂ H ₅ }] ₁₂ (CN) ₂	2	Cluster bilden die Knoten der Netze	[94]
[Cd ₁₇ S ₄ (SCH ₂ CH ₂ OH) ₂₆]	2	Cluster bilden die Knoten der Netze	[95]
[M(CN) ₂] (M = Zn, Cd)	2		[6, 21, 22, 76]
[Cu(L) ₂](ClO ₄) (L = 4-Cyanpyridin)	2		[96]
[Cd(en)Cd(CN) ₄]	2	Netz mit vierfacher Verknüpfung, das mit dem Diamantnetz verwandt ist; die Knoten sind Cd(CN) ₄ -Quadrate	[71, 97]
Li ₃ B ₇ S ₁₃ , Li ₉ B ₁₉ S ₃₃	2	die Knoten sind Borsulfid-Cluster	[98]
Tetranatrium-1,3,5,7-adamantanetracarboxylat-Tetrahydrat	3	über H-Brücken gebunden	[99]
2,6-Dioxoadamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäurehydrat	3	über H-Brücken gebunden; enthält Essigsäuremoleküle als Gastspezies	[70]
3,3-Bis(carboxymethyl)glutarsäure („Methantetraessigsäure“)	3	über H-Brücken gebunden	[87]
all- <i>trans</i> -Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure	3	über H-Brücken gebunden	[71]
4,4',4'',4'''-Tetraphenylmethan-carbonsäure	3	über H-Brücken gebunden	[100]
[Cu(CN)(L)] (L = 4-Cyanpyridin)	3		[101]
[Ag ₂ {OOC(CH ₂) ₂ COO}]	3	über chelatisierende Liganden verbrückte Ag ₄ -Cluster	[102]
[Cd(me _a)(dah _{xn}){Ni(CN) ₄ }] · H ₂ O	3		[103]
[Cu(dmt _{pn}) ₂](X)(dmt _{pn})(THF) (X = BF ₄ , ClO ₄)	3		[104]
Dinatrium- und Dikaliumdiwasserstoff-1,3,5,7-adamantan-tetracarboxylat	4	über H-Brücken gebunden	[99]
[Cu(Hcmp) ₄](X) (X = PF ₆ , CF ₃ SO ₃)	4	Netze durch H-Brücken zwischen CuL ₄ -Molekülen gebildet	[105]
[Cu(bipy) ₂](PF ₆)	4		[50, 106]
[M(bipy) ₂](CF ₃ SO ₃) (M = Ag, Cu)	4		[107]
[Ag(L) ₂](BF ₄) (L = 4-Cyanpyridin)	4		[107]
Adamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure	5	über H-Brücken gebunden; verschiedene Arten der gegenseitigen Durchdringung	[69]
[Cu(L) ₂](BF ₄) (L = 1,4-Dicyanbenzol)	5		[44]
[Cu(bpe) ₂](BF ₄)	5	CH ₃ CN- oder CH ₂ Cl ₂ -Gastmoleküle	[54, 108]
[Zn(L) ₂](ClO ₄) ₂ (L = ⁻ O ₂ CCH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₂) ₃ N ⁺ CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻)	6		[109]
[Cu{NC(CH ₂) ₄ CN}](NO ₃)	6		[110]
[Cu(bpb) ₂](X) (X = ClO ₄ , BF ₄)	6		[46]
[Cu(R ¹ ,R ³ -dcnqi) ₂] und deuterierte Derivate (R ¹ , R ³ = CH ₃ , OCH ₃ , Cl, Br, I)	7	mit Li, Ag statt Cu: isomorphe Strukturen; mit Na, K, NH ₄ , Rb, Tl statt Cu: sehr eng verwandte Strukturen, allerdings ohne getrennte, durchdringende Gerüste über H-Brücken verknüpfte Netze, die verschiedene Gäste enthalten	[83]
[C(C ₆ H ₅ C≡CC ₃ H ₄ NO) ₄]	7		[73, 74]
[Si(C ₆ H ₅ C≡CC ₃ H ₄ NO) ₄] · 2G (G = Valeriansäure)	8	über H-Brücken gebunden	[73, 75]
[Ag(4,4'-NCC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ CN)](XF ₆) (X = P, As, Sb)	9		[68]

[a] Verwendete Abkürzungen: hmta = Hexamethylentetramin; en = Ethylendiamin; mea = 2-Aminoethanol; dah_{xn} = 1,6-Diaminohexan; dmt_{pn} = 2,3-Dimethylterephthalonitril; bipy = 4,4'-Bipyridin; Hcmp = 3-Cyan-6-methyl-2(1*H*)-pyridinon; bpe = *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen; bpb = 1,4-Bis(4-pyridyl)-butadiin; dcnqi = N,N'-Dicyaninchodiimin.

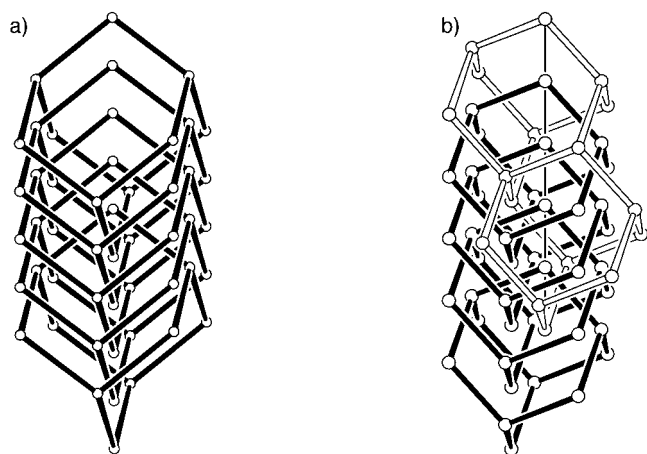


Abb. 56. a) Die „normale“ fünffache gegenseitige Durchdringung diamantartiger Netze, wie sie in $[\text{Cu}(\text{L})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = 1,4\text{-Dicyanbenzol}$) auftritt. Die Kreise entsprechen Cu-Atomen. b) Die „anomale“ fünffache gegenseitige Durchdringung, wie sie bei Adamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure beobachtet wird. Es sind auch die Translationsbeziehungen zwischen unabhängigen Netzen gezeigt. Zwei Adamantaneinheiten des einen Netzes, die einen Stab gemeinsam haben, sind hier mit nicht ausgefüllten Verbindungsstäben gezeichnet. Die Knoten der vier weiteren Netze befinden sich mit gleichen Abständen aneinander gereiht entlang des Vektors, der den obersten mit dem untersten Knoten der Adamantaneinheiten des ersten Netzes verbindet und der hier mit einer dünnen Linie angedeutet ist. Die Kreise repräsentieren die Schwerpunkte der Moleküle.

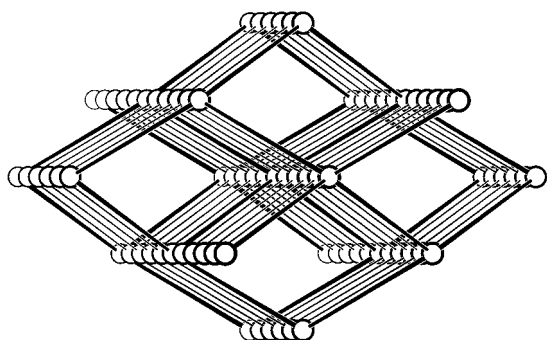


Abb. 57. Ansicht der gegenseitigen Durchdringung von fünf diamantartigen Gerüsten in $[\text{Cu}(\text{L})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = 1,4\text{-Dicyanbenzol}$) aus einer Blickrichtung, die gegenüber der gemeinsamen zweizähligen Drehachse der Netze etwas gekippt ist. Die Kreise stellen Cu-Atome dar.

gemeinsam ist, etwas gekippten Blickrichtung. Wie man erkennt, werden Kanäle mit rautenförmigem Querschnitt gebildet, die parallel zur zweizähligen Achse verlaufen. In $[\text{Cu}(\text{L})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = 1,4\text{-Dicyanbenzol}$) befinden sich in diesen Kanälen BF_4^- -Ionen, aber wenn die Netze elektrisch neutral sind, können die Kanäle mit Lösungsmittelmolekülen in erheblicher Menge gefüllt sein.^[70–73]

Bei vielen der in Tabelle 1 gezeigten Beispiele befinden sich die vierfach verknüpften Knoten der diamantartigen Netze in den Mittelpunkten von komplexen Clustern von Atomen. Aus Platzgründen ist eine ausführliche Diskussion hier nicht möglich.

Derivate von $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ sind abgesehen davon, daß sie viele interessante Gerüststrukturen einnehmen können, im Zusammenhang mit der gegenseitigen Durchdringung von besonderer Bedeutung, weil sich an ihnen zeigen läßt, wie die Durchdringung durch den Einschluß von Gästen verhindert

werden kann. $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ ist isostrukturell mit $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$, besteht also aus zwei einander durchdringenden diamantartigen Netzen.^[6, 22, 76] Kristallisiert man es allerdings in Gegenwart bestimmter organischer, z. B. chlorierte, Lösungsmittel, so enthalten die Kristalle ein einzelnes diamantartiges Gerüst mit Lösungsmittelmolekülen als Gästen, die die Hohlräume besetzen, in denen sich in der ursprünglichen Struktur das zweite Netz befindet.^[22, 77] $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CuZn}(\text{CN})_4]$, dessen Struktur sich aus einem echten Ansatz zum Kristall-Engineering ergab, enthält ein einzelnes diamantartiges anionisches $[\text{CuZn}(\text{CN})_4]^-$ -Netz, in dem NMe_4^+ -Gegenionen die Hälfte der adamantanartigen Hohlräume besetzen und so die Durchdringung verhindern.^[6] Bezüglich der allgemeinen Frage, ob in einem bestimmten Fall die gegenseitige Durchdringung stattfindet oder nicht, ist das Beispiel des stark solvatisierten $[\text{Cu}^I\{(4\text{-NCC}_6\text{H}_4)_4\text{C}\}](\text{BF}_4)$ von Interesse. Hier findet, obwohl das Gerüst nur etwa ein Drittel des Volumens des Kristalls ausfüllt und somit ausreichend Platz für ein zweites Netz zur Durchdringung vorhanden ist, keine Durchdringung statt.^[6, 7]

Kristalle der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; $\text{L} = \text{Pyridin-2,3-dicarboxylat}$) sind insofern bemerkenswert, als daß sie zwei chirale, einander durchdringende diamantartige Netze mit entgegengesetzter Händigkeit enthalten.^[78] Die Liganden verbrücken die Metallzentren, indem sie eines chelatisieren und das andere über den 3-Carboxylat-Donor koordinieren. Die koordinative Umgebung eines jeden Metallzentrums bilden somit zwei chelatisierende N,O-Einheiten und zwei zueinander *cis*-ständige einzählige Carboxylat-Donoren. Dabei weisen sämtliche Metallatome eines Netzes die *A*- und die des anderen die *A*-Konfiguration auf.

Die Netze der meisten in den in Tabelle 1 aufgelisteten Systeme werden entweder durch H-Brücken oder durch Metall-Ligand-Wechselwirkungen gebildet. Beide Arten der Wechselwirkung findet man in den zwei diamantartigen Netzen von $[\text{Ce}_2^{\text{III}}(\text{dhhbq})_3] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ^[79] ($\text{dhhbq}^{2-} = \text{Dianion von 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon H}_2\text{dhhbq}$). Diese Verbindung ist ein weiteres Beispiel, bei dem man über die Unabhängigkeit der beiden Netze diskutieren kann, weil zwischen ihnen Wasserstoffbrückenbindungen bestehen.

$\text{K}_2[\text{PdSe}_{10}]$, das in Abschnitt 4.5.1 behandelt wird, ist insofern ungewöhnlich, als daß es zwei unterschiedliche diamantartige Netze enthält, die einander durchdringen.^[80]

Zwei- und dreifach einander durchdringende diamantartige Strukturen wurden für einige organische Polymere^[81] vorgestellt, und eine „Struktur“ mit einer zweifachen gegenseitigen Durchdringung von diamantartigen Netzen wurde für zwei Lipid/Wasser-Phasen vorgeschlagen.^[82]

Eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{R}^1, \text{R}^2\text{-dcnqi})_2]$ ($\text{dcnqi} = N, N'\text{-Dicyanchinondiimin}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) besteht jeweils aus sieben einander durchdringenden diamantartigen Netzen.^[83] Als Folge der gegenseitigen Durchdringung bilden die planaren aromatischen Ringe unendliche Stapel, in denen starke π - π -Wechselwirkungen auftreten, von denen man annimmt, daß sie für die metallische elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Dieses Beispiel deutet das Potential des Phänomens der gegenseitigen Durchdringung als Quelle für interessante oder nützliche physikalische Eigenschaften an.

4.2.2. Einander durchdringende quarzartige Netze

Die Strukturen der Verbindungen $[M\{Au(CN)_2\}_2]$ ($M = Zn, [^{111}] Co^{[112]}$) setzen sich aus sechs einander durchdringenden dreidimensionalen Netzen mit der Verknüpfungsweise von Quarz zusammen. Das Quarznetz weist wie das unten behandelte NbO-Netz eine 6^48^2 -Topologie auf (Wells bezeichnet das NbO-Netz als 6^48^2 -a und das Quarznetz als 6^48^2 -b). Die Struktur eines einzelnen, chiralen Netzes ist in Abbildung 58a gezeigt, und die Art und Weise, wie die sechs Netze, die sämtlich die gleiche Händigkeit aufweisen, einander durchdringen, ist in Abbildung 58b dargestellt. Die

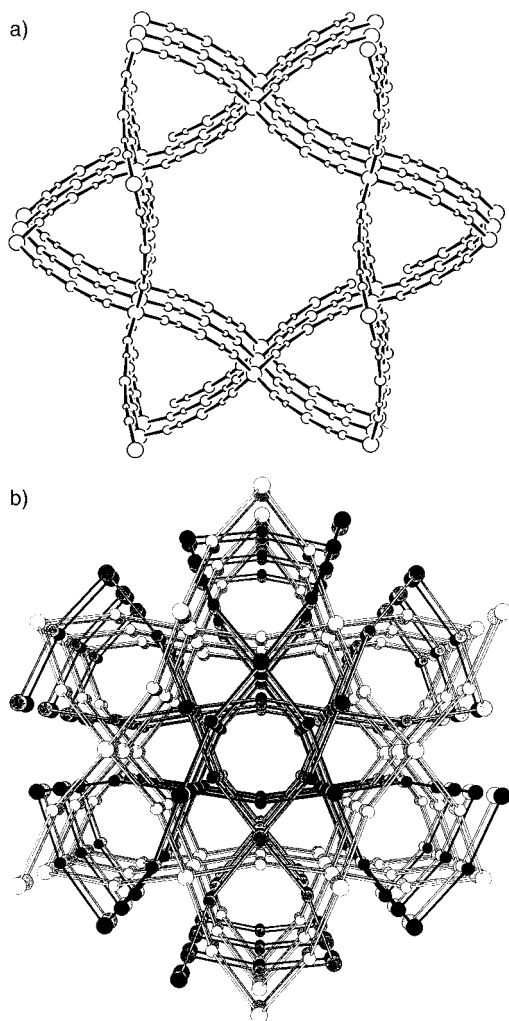


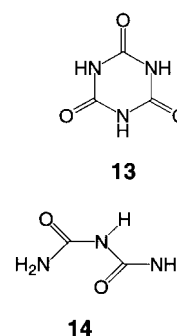
Abb. 58. a) Ein einzelnes quarzartiges Netz in der Struktur von $[Zn\{Au(CN)_2\}_2]$. Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Zn-, Au-, N- und C-Atome. b) Sechs einander durchdringende quarzartige Netze in $[Zn\{Au(CN)_2\}_2]$. Es sind nur die Zn- (große Kreise) und die Au-Zentren (kleine Kreise) gezeigt.

Metallzentren stellen die vierfach verknüpften pseudo-tetraedrischen Knoten; die Verbindungen zwischen ihnen liefern näherungsweise lineare $Au(CN)_2^-$ -Brücken, die wegen ihrer beträchtlichen Länge und ihres geringen Durchmessers den recht hohen Durchdringungsgrad ermöglichen. Einander durchdringende Netze mit vierfacher Verknüpfung und tetraedrischen Knoten bevorzugen offensichtlich die Dia-

mant- gegenüber der Quarztopologie. Dies wird bereits deutlich, wenn man nur die Zahl der bis heute bekannten Beispiele betrachtet. Diese Vorliebe läßt sich möglicherweise darauf zurückführen, daß bei einem idealisierten Quarznetz mit linearen Verbindungsstäben erhebliche Verzerrungen der regulären Tetraedergeometrie an den vierfach verknüpfenden Knoten notwendig sind, während im Falle der Diamanttopologie lineare Stäbe und reguläre tetraedrische Knoten genau zueinander passen. Weisen die Verbindungsstäbe bereits eine geeignete Abwinklung auf, so kann sich die Situation umkehren. So hat möglicherweise die Abknickung am gewinkelt koordinierten Sauerstoffatom in SiO_2 einen bedeutenden Einfluß darauf, daß in diesem Fall die Quarztopologie bei niedrigen Temperaturen bevorzugt wird. Warum im Falle von $[M\{Au(CN)_2\}_2]$ die Quarztopologie bevorzugt wird, ist nicht bekannt, aber hier könnten Au-Au-Wechselwirkungen zwischen den Netzen eine wichtige Rolle spielen.

4.2.3. Einander durchdringende NbO-artige Netze

Das NbO-Netz (6^48^2 -a) ist aus topologischer Sicht von grundlegender Bedeutung, denn es handelt sich um ein sehr einfaches Netz mit vierfacher Verknüpfung. In seiner geometrisch höchstsymmetrischen kubischen Form besteht es aus quadratisch-planaren Knoten, die alle an vier äquivalente Nachbarn geknüpft sind, wobei zwischen den Bindungen jeweils ein Winkel von 90° auftritt. Es wurde von Chemikern kaum beachtet, da nur recht wenige Beispiele bekannt sind, in denen es auftritt. Wir haben festgestellt, daß die für den 1:1-Cokristall aus Cyanursäure **13** und Biuret **14** beschriebene Struktur aus zwei über H-Brücken gebildeten, einander durchdringenden NbO-artigen Netzen besteht.^[113] Jedes der Cyanursäuremoleküle, die alle zueinander äquivalent sind, ist über H-Brücken an vier andere entweder direkt oder über zweifach verknüpfende Biuretmoleküle gebunden, und es entsteht so ein etwas verzerrtes NbO-artiges Netz. Die Knoten des Netzes befinden sich an den Mittelpunkten der Cyanursäuremoleküle. Zwei unabhängige Netze durchdringen sich wie in Abbildung 59 gezeigt.



4.2.4. Einander durchdringende 4^28^4 -Netze

Eine einfache Möglichkeit, um gleiche Mengen an tetraedrischen und quadratisch-planaren Zentren kombinieren zu können, bietet das dreidimensional-unendliche Netz, das in PtS vorkommt und nach dieser Verbindung benannt werden soll. Jeder Knoten ist an vier Zentren des anderen Koordinationstyps gebunden, wie dies Abbildung 60 zeigt. So ergibt sich ein 4^28^4 -Netz, das in seiner höchstsymmetrischen Form eine tetragonale Elementarzelle aufweist.

Ließ man die Porphyrine **15a** und **15b**, die gewählt wurden, um die quadratisch-planare Komponente eines PtS-artigen Netzes zu liefern, mit Cu^I reagieren, das als die entsprechende tetraedrische Komponente agieren sollte, so bildeten sich tatsächlich spontan PtS-artige Netze.^[10] Im Falle des pyridyl-

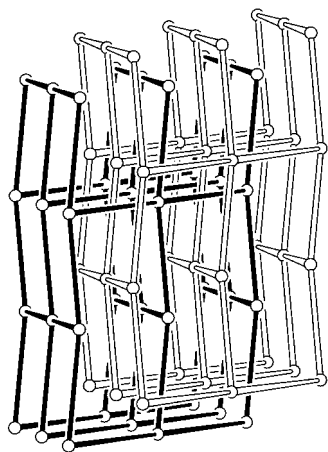


Abb. 59. Zwei einander durchdringende NbO-artige Netze in der durch H-Brücken gebildeten Struktur des Cokristalls aus Cyanursäure und Biuret. Die Kreise repräsentieren vierfach verknüpfte Knoten, die sich in den Mittelpunkten der Cyanursäuremoleküle befinden.

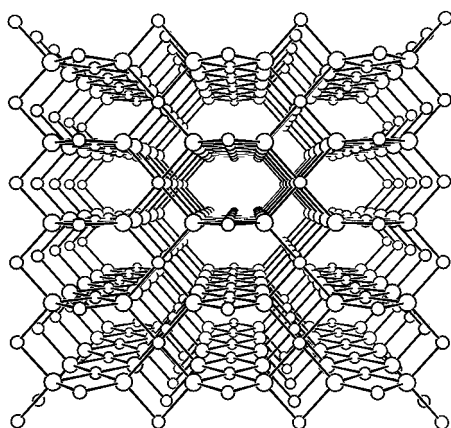
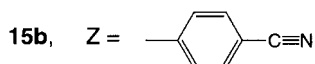
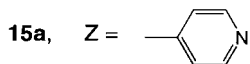
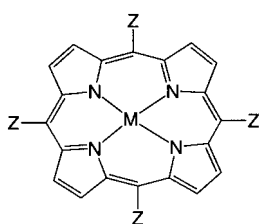


Abb. 60. Das PtS-artige Netz.

substituierten Derivats **15a** bildet sich ein einzelnes, nicht durchdrungenes Netz, während sich für **15b**, mit etwas



längeren 4-Cyanphenylsubstituenten am Porphyrinring, eine zweifache Durchdringungsstruktur ergibt (Abb. 61). Wiederum aber gibt es ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Netzen. Die Porphyrinmoleküle treten in Paaren aus zwei zueinander zentrosymmetrisch angeordneten Molekülen auf, von denen eines zum einen und das andere zum anderen Netz

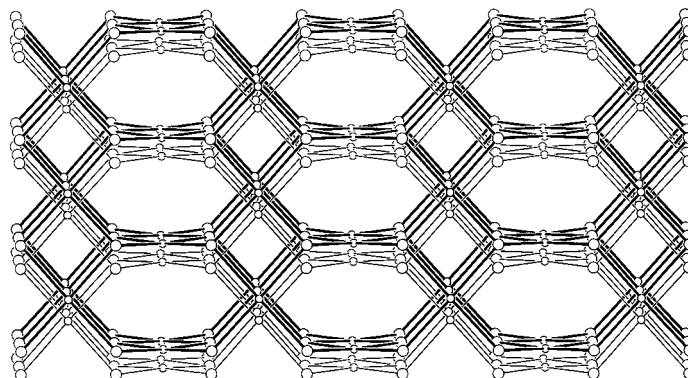
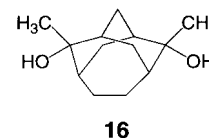


Abb. 61. Zwei einander durchdringende PtS-artige Netze in der Struktur von solvatisiertem $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{15b})](\text{BF}_4)$. Die tetraedrisch umgebenen Zentren entsprechen Cu^{I} -Ionen und die quadratisch-planar umgebenen Zentren Cu^{II} -Ionen in der Mitte der Liganden **15b** ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$).

gehört. In dem von **15a** gebildeten Netz ohne Durchdringung gibt es große, mit Lösungsmittelmolekülen gefüllte Hohlräume im Gerüst, die über 50% des Kristallvolumens ausmachen; aber auch in der in Abbildung 61 gezeigten Durchdringungsstruktur sind die beiden unabhängigen Netze so eng umschlungen, daß trotz der gegenseitigen Durchdringung sehr große, mit Lösungsmittel gefüllte Hohlräume verbleiben.

$[\text{Ag}(\text{tcnq})]$ ($\text{tcnq} = \text{Tetracyanquinodimethan}$)^[115] besteht aus zwei einander durchdringenden, PtS-verwandten Netzen.^[114]

Das Diol **16** gibt bei der Kristallisation aus Benzol $(\mathbf{16})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.^[116] Die OH-Gruppen vier verschiedener Diole sind über H-Brücken zu $(\text{O}-\text{H} \cdots)_4$ -Ringen verbunden. Aus topologischer Sicht lassen sich diese Ringe als vierfach verknüpfte Knoten betrachten, wobei die Knoten in den Mitten der Ringe zu lokalisieren sind. Das Molekül **16** fungiert somit als zweifaches Verbindungsstück, das die Knoten zu dem ungewöhnlichen Netz mit vierfacher Verknüpfung verbindet (Abb. 62a). Dieses Netz wird wie das PtS-Netz mit dem 4^28^4 -Punktsymbol beschrieben, unterscheidet sich von diesem aber geometrisch und topologisch sehr stark. Zwei über Inversionssymmetrie miteinander in Beziehung stehende Netze dieses Typs durchdringen sich dann wie in Abbildung 62b gezeigt. Diese Struktur wurde auch auf der Basis einander durchdringender Diamantnetze beschrieben, wobei die Zentren der Viererringe aus Abbildung 62 die Knoten des Netzes bilden.^[70]



4.3. Einander durchdringende Netze mit sechsfacher Verknüpfung

Alle bekannten Beispiele für einander durchdringende Netze mit sechsfacher Verknüpfung gehören – bis auf eines – zur vom α -Polonium abgeleiteten $4^{12}6^3$ -Topologie. In seiner geometrisch höchstsymmetrischen Form weist dieses Netz wie α -Polonium selbst eine primitive kubische Elementarzelle auf. Es besteht aus Knoten mit oktaedrischer Geometrie.

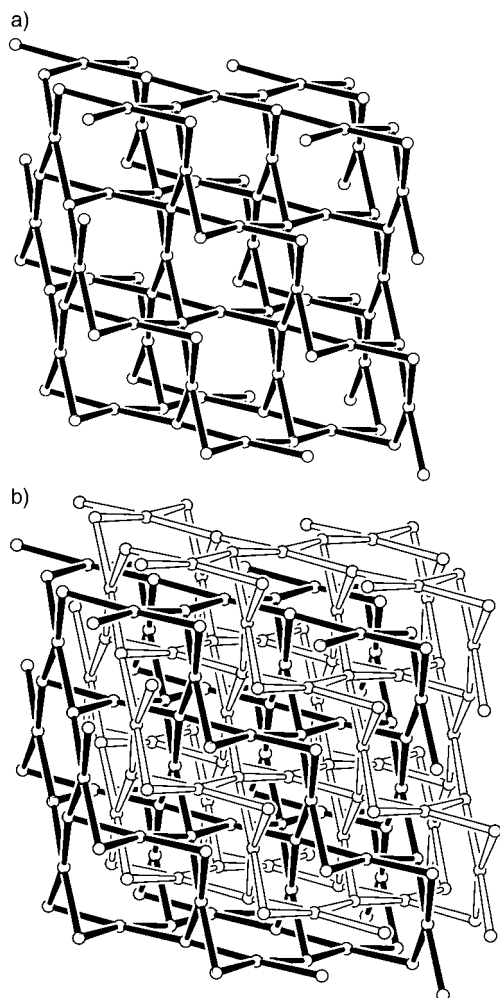


Abb. 62. a) Ein einzelnes Netz des ungewöhnlichen 4^28^4 -Typs, wie es in $(16)_4 \cdot C_6H_6$ auftritt. Die Kreise repräsentieren die vierfach verknüpften Knoten, die sich in den Mittelpunkten der $(O-H\cdots)_4$ -Ringe befinden. b) Zwei einander durchdringende 4^28^4 -Netze in der Struktur von $(16)_4 \cdot C_6H_6$.

4.3.1. Einander durchdringende α -Polonium-artige Netze

Von α -Polonium-artigen Netzen sind Beispiele mit zweifacher und mit dreifacher Durchdringung bekannt. Nb_6F_{15} enthält Nb_6F_{12} -Cluster, die aus Niobzentren an den Spitzen eines regulären Oktaeders und gewinkelt μ_2 -verbrückenden Fluoridionen entlang der zwölf Kanten des Oktaeders bestehen.^[117] Jeder Cluster ist an sechs weitere linear μ_2 -verbrückende Fluoridionen gebunden. So ergibt sich ein α -Polonium-Netz der Zusammensetzung $(Nb_6F_{12})(\mu_2-F)_{6/2}$ (Abb. 63 a). Die sechsfach verknüpften Knoten befinden sich an den Zentren der Nb_6 -Oktaeder. Zwei unabhängige Netze dieses Typs durchdringen einander auf die in Abbildung 63 b dargestellte Weise, so daß die Knoten eines Netzes sich in den Mitten der Würfel befinden, die vom anderen Netz gebildet werden. Die Strukturen von $Zr_6Cl_{15}M$ ^[118] ($M = Li_2Mn, LiFe, Co, Ni$), und $Th_6Br_{15}M$ ^[119] ($M = H_7$,^[120] Mn, Fe, Co, Ni) sind sehr ähnlich aufgebaut, wobei in den M_6X_{12} -Clustern Metallatome als Gäste enthalten sind.

Solvatisiertes $[Cu_3(tpt)_4](ClO_4)_3$ ($tpt = 10$) hat ebenfalls, trotz seiner sehr unterschiedlichen Zusammensetzung, die-

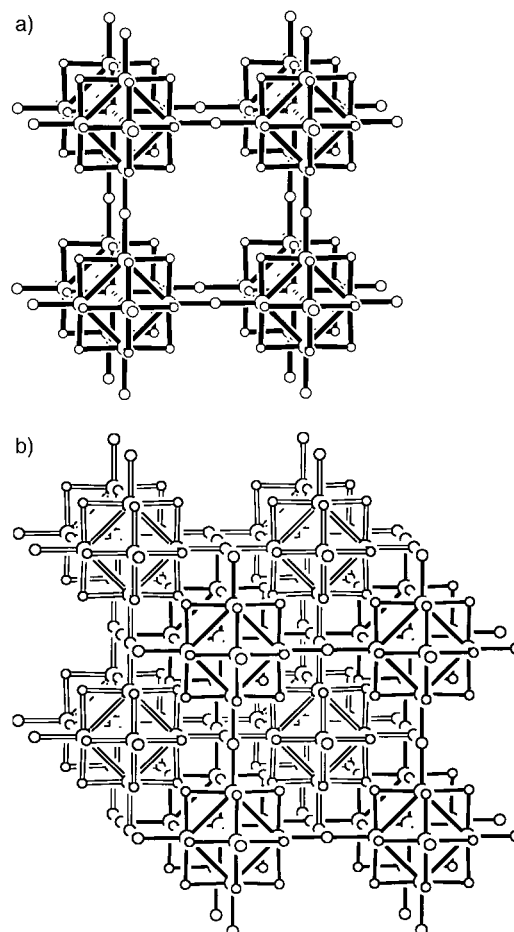


Abb. 63. a) Ein einzelnes α -Polonium-artiges Netz in der Struktur von Nb_6F_{15} . Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Nb-Atome, zwischen den Clustern verbrückende F-Atome und andere F-Atome. b) Zwei einander durchdringende Netze in Nb_6F_{15} .

selbe, auf zweifacher Durchdringung von α -Polonium-Netzen beruhende Struktur wie Nb_6F_{15} .^[121] In diesem Fall befinden sich Cu^I -Zentren an den Spitzen eines regulären Oktaeders, und μ_3 -verbrückende tpt -Liganden besetzen jede zweite Oktaederfläche; die anderen Flächen bleiben unbesetzt. Jedes Kupferzentrum gehört zu zwei Oktaedern und verknüpft diese somit (Abb. 64 a). Auf diese Weise wird jeder $Cu_6(tpt)_4$ -Oktaeder über vier gemeinsame Kupfer-Spitzen an sechs andere gebunden, um ein α -Polonium-Netz zu bilden, dessen Knoten an den Zentren der Oktaeder lokalisiert sind. Zwei unabhängige Netze dieses Typs durchdringen einander auf die in Abbildung 64 b gezeigte Weise, die der des Nb_6F_{15} entspricht. Eine zusätzliche, besondere Eigenschaft ist die, daß zwischen den tpt -Einheiten voneinander unabhängiger Netze paarweise starke π -Wechselwirkungen bestehen; die beiden Bestandteile dieser Paare sind zueinander zentrosymmetrisch angeordnet. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, daß die eingenommene Struktur maßgeblich von den Wechselwirkungen zwischen den Netzen bestimmt wird.

Ein weiteres hochsymmetrisches kubisches Koordinationspolymer von tpt mit einer anderen Art der zweifachen gegenseitigen Durchdringung, die zu der oben beschriebenen in enger Beziehung steht, ist das solvatisierte $[Zn(CN)(NO_3)(tpt)_{2/3}]$.^[122] Ein einzelnes Netz dieser Verbin-

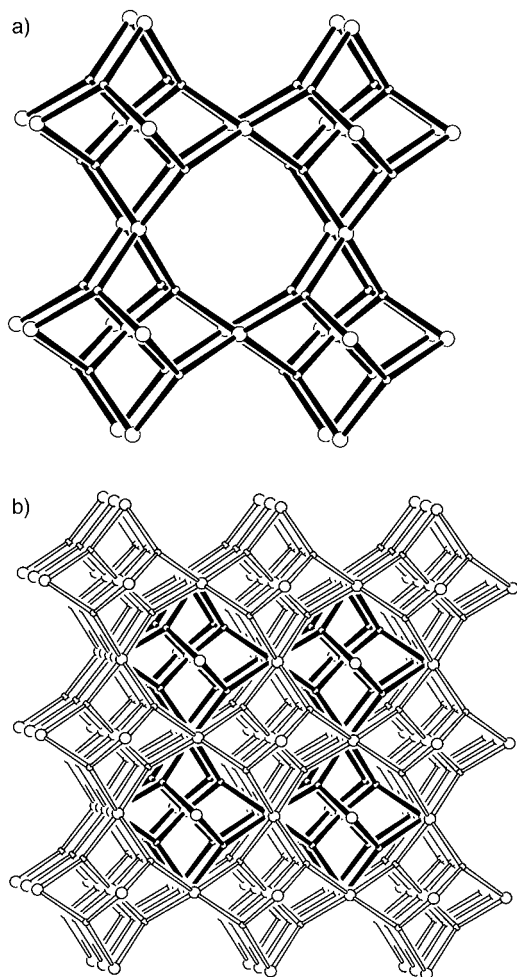


Abb. 64. a) Ein einzelnes α -Polonium-artiges Netz in der Struktur von solvatisiertem $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{tpt} = 10$). Die größeren Kreise stehen für Cu-Atome, die kleineren repräsentieren die Mittelpunkte der tpt-Liganden. b) Zwei einander durchdringende Netze.

dung ist in Abbildung 65a dargestellt. $[\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{2/3}]$ kann wie das zuvor erwähnte $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ als ein Netz mit drei- und vierfacher Verknüpfung beschrieben werden; wenn es aber um die Natur der gegenseitigen Durchdringung geht, so ist es besser, diese Verbindung auf der Basis eines α -Polonium-Netzes zu beschreiben, in dem die sechsfach verknüpften Knoten sich in den Mitten der großen Hohlräume befinden. Die so definierten Netze durchdringen sich dann auf eine Weise, die topologisch zu jener identisch ist, wie sie oben für Nb_6F_{15} und solvatisiertes $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ beschrieben wurde (Abb. 65b). Wie auch in $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ bestehen starke π -Wechselwirkungen zwischen den tpt-Einheiten unabhängiger Netze, und es kommt zur Bildung von Paaren, in denen die Moleküle in zentrosymmetrischer Beziehung zueinander stehen.

Eine der Hochdruckmodifikationen des Eises, Eis VI,^[123] besteht aus zwei unabhängigen, über H-Brücken gebildeten Netze, die man ähnlich wie oben beschrieben vorteilhaft auf der Basis von einander durchdringenden α -Polonium-artigen Netzen beschreiben kann. Es treten zwei Sorten von Sauerstoffatomen auf. Die der ersten Sorte sind mit drei anderen Sauerstoffatomen desselben Clusters und mit einem Sauer-

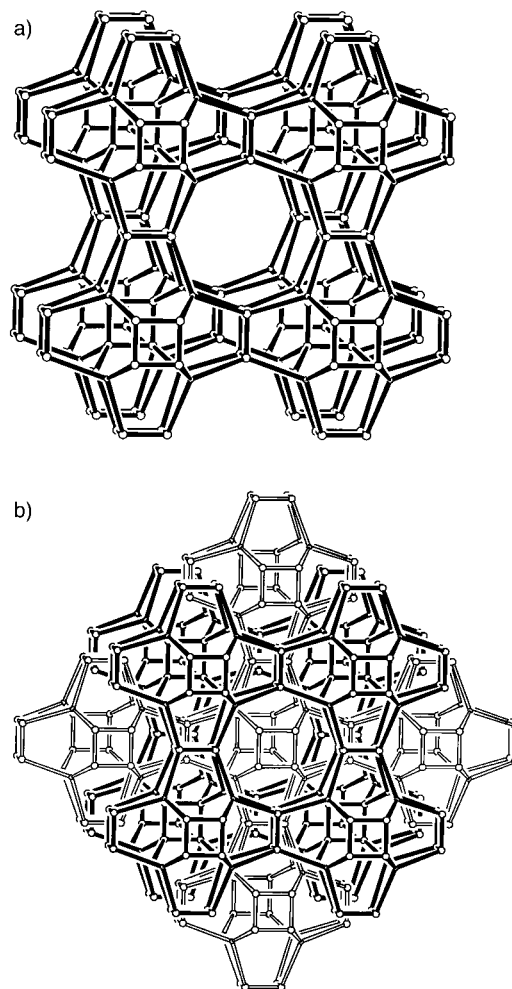


Abb. 65. a) Ein einzelnes α -Polonium-artiges Netz in der Struktur von solvatisiertem $[\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{2/3}]$ ($\text{tpt} = 10$). Die größeren Kreise stehen für Zn-Atome, die kleineren repräsentieren die Mittelpunkte der tpt-Liganden. Kurze Zn-Zn-Verbindungsstücke entsprechen ZnCNZn-Gruppen. b) Darstellung der beiden einander durchdringenden Netze in $[\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{2/3}]$. Die Käfige des mit nicht ausgefüllten Bindungen gezeichneten Netzes, die durch die vorder- und die rückseitige Fläche des schwarz dargestellten Netzes ragen, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

stoffatom eines anderen Clusters verbunden; die zweite Sorte ist an zwei Sauerstoffatome desselben Clusters und an zwei Sauerstoffatome eines anderen Clusters gebunden. Wie aus Abbildung 66 hervorgeht, weisen die einzelnen Netze tetragonale Symmetrie und damit dieselbe Topologie auf wie das Alumosilicatnetz im Mineral Edingtonit.^[58] Wenn man jedes Zentrum eines $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Clusters als einen sechsfach verknüpften Knoten betrachtet, so können die einzelnen Netze als tetragonal verzerrte α -Polonium-Netze betrachtet werden. In der Mitte jedes tetragonal verzerrten Würfels des einen Netzes befindet sich ein sechsfach verknüpfter Knoten des anderen.

$[\text{Co}(\text{Hdcbpy})_3]$ (Hdcbpy^- = Monoanion von 2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarbonsäure H_2dcbpy) bildet ein kristallines Hydrat, in dem die Metallkomplexmoleküle durch H-Brücken zu einem α -Polonium-artigen Netz verbunden sind; zwei von diesen Netzen durchdringen einander wie in den vorher beschrie-

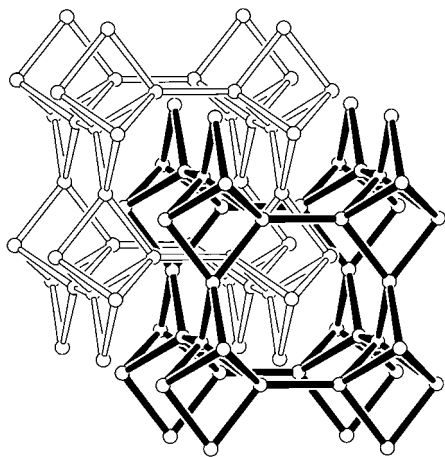


Abb. 66. Zwei einander durchdringende α -Polonium-artige Netze in der Struktur von Eis VI. Die Kreise entsprechen O-Atomen. Die sechsfach verknüpften Knoten des Netzes befinden sich in den Mittelpunkten der $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Cluster.

benen Beispielen.^[124] Das Kristallwasser bildet zwischen den Netzen ein drittes, über H-Brücken verknüpftes Netz.

Ein weiteres Beispiel für denselben Typ der zweifachen Durchdringung von α -Polonium-artigen Netzen bietet die aus $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ und dem zweifach verbrückenden Liganden N,N' -Butylenbis(imidazol) erhaltene Verbindung.^[125]

Die Struktur von β -Chinol, das von Powell vor einem halben Jahrhundert entdeckt wurde,^[126a] ist eines der klassischen Beispiele für die zweifache Durchdringung.^[126] Die phenolischen OH-Gruppen von sechs 1,4-Dihydroxybenzolkolekülen sind so über H-Brücken miteinander verknüpft, daß sich hexagonale (O—H \cdots)₆-Ringe ergeben (Abb. 67a).

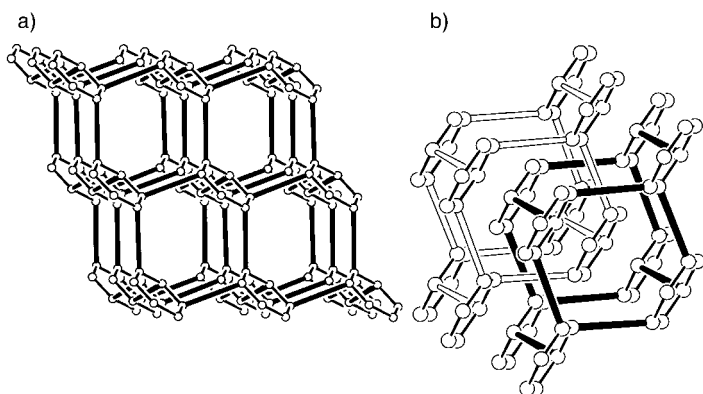


Abb. 67. a) Ein einzelnes α -Polonium-artiges Netz in der Struktur von β -Chinol. Die Kreise entsprechen O-Atomen. Die O-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen sind durch dünne, die OC₆H₄O-Brücken durch dicke Linien dargestellt. Sechsfach verknüpfte Knoten des Netzes befinden sich an den Zentren der (O)₆-Ringe. b) Die beiden einander durchdringenden Netze.

Ein jeder dieser Ringe ist über C_6H_4 -Brücken an sechs andere gebunden, an drei auf der einen und an drei auf der anderen Seite, was zu einer pseudo-oktaedrischen Geometrie führt. So ergibt sich ein dreidimensional-unendliches Netz, das man als eines mit α -Polonium-Topologie beschreiben kann, wobei die Zentren der Ringe die sechsfach verknüpften Knoten bilden.

Zwei solche α -Polonium-Netze durchdringen sich dann auf die übliche Weise, wobei sich die Knoten des einen Netzes in den Mitten der Würfel (tatsächlich handelt es sich um Rhomboeder) befinden, die von den Knoten des anderen Netzes gebildet werden (Abb. 67b). In die zwischen den $(\text{O}-\text{H}\cdots)_6$ -Ringen der beiden Netze freibleibenden Hohlräume werden Gastmoleküle eingebaut.

Mehrere Beispiele für dreifach durchdringende α -Polonium-Netze finden sich bei den Cyanometallaten des Typs $[\text{A}_3\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{A} = \text{Ag}$ und $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}},^{[127]} \text{Cr}^{\text{III}},^{[128]} \text{Cr}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}^{[128]}$ oder $\text{A} = \text{H}$ und $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}},^{[127, 129]} \text{Fe}^{\text{III}}^{[129]}$) und $\text{K}[\text{Co}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]^{[130]}$, $\text{Rb}[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3]^{[111]}$, $\text{K}[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3]^{[114]}$ und $\text{K}[\text{Cd}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]^{[114]}$. Diese Netze bestehen aus oktaedrischen M-Zentren, die mit linearen Stäben der Art $\text{M}-\text{NC}-\text{A}-\text{CN}-\text{M}$ oder $\text{M}-\text{CN}-\text{H}-\text{NC}-\text{M}$ untereinander verknüpft sind, die ausreichend lang und dünn sind, um eine dreifache gegenseitige Durchdringung des in Abbildung 68 gezeigten Typs zu ermöglichen. Diese Systeme sind häufig zur

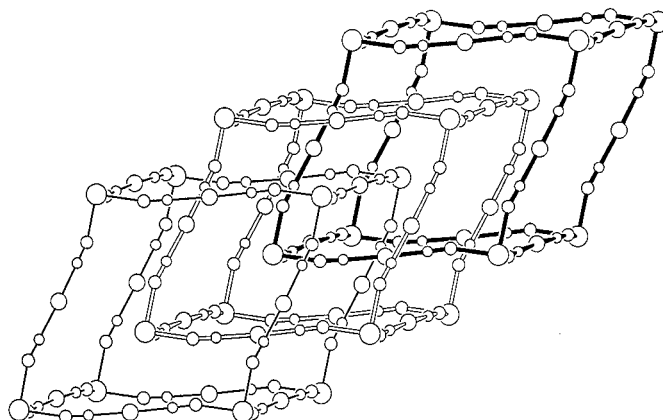


Abb. 68. Dreifache gegenseitige Durchdringung der α -Polonium-artigen Netze in der Struktur von $\text{Rb}[\text{Cd}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3]$. Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Cd-, Ag-, N- und C-Atome. Die intercalierten Rb-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

rhomboedrischen Geometrie hin verzerrt. Die Durchdringung besteht darin, daß sich die Knoten des zweiten und des dritten Netze mit gleichen Abständen entlang der rhomboedrischen Raumdiagonale des verzerrten Würfels des ersten Netzes aneinanderreihen. Jedes quadratische bzw. rautenförmige Fenster wird von jeweils einem Stab von jedem der beiden anderen Netze durchstoßen. Im Falle der oben aufgeführten Alkalimetallverbindungen, bei denen das oktaedrische Metallzentrum die Oxidationsstufe II aufweist, besetzen die Alkalimetall-Gegenionen Hohlräume zwischen den Gerüsten. Die verwandten α -Polonium-Netze der Preußischblau-Verbindungen, bei denen die oktaedrisch koordinierten Metallknoten nur über Cyanidionen verknüpft sind, zeigen das Phänomen der gegenseitigen Durchdringung nicht. Es ist bemerkenswert, daß die Öffnungen von Sechseringen des $M_6(CN)_6$ -Typs, wie sie in $[Zn(CN)_2]$ auftreten, groß genug sind, um einen Stab eines unabhängigen Netzes durchzulassen, während dies bei den entsprechenden $M_4(CN)_4$ -Viererringen, wie sie in den Preußischblau-Verbindungen vorkommen, nicht der Fall ist.

Der Bis(imidazol)-Ligand **2** gibt mit Cadmiumperchlorat ein kationisches Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[\text{Cd}(\mathbf{2})_3]^{2+}$, in dem die Cadmiumatome oktaedrisch von Imidazoldonoren koordiniert sind. Es handelt sich um sechs verschiedene, verbrückende Liganden. Von den so gebildeten, α -Polonium-artigen Netzen durchdringen sich drei auf eine Weise, die topologisch identisch ist zu der oben für die Cyanometallate beschrieben.^[131]

In $[\text{Cd}(\text{pz})\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$ (pz = Pyrazin) sind die α -Polonium-Netze, in denen die oktaedrischen Cd^{2+} -Zentren durch drei verschiedene Arten von Stäben (pz, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ und $\text{Ag}_2(\text{CN})_3^-$) miteinander verknüpft sind, dreifach gegenseitig durchdrungen.^[132]

4.3.2. Einander durchdringende Netze mit sechsfacher Verknüpfung, die keinen Bezug zum α -Polonium-Netz haben

Ebenso wie sechsfach verknüpfte Knoten mit oktaedrischer Geometrie auf natürliche Weise ohne Verzerrung das α -Polonium-Netz bilden, lassen sich sechsfach verknüpfte Zentren mit trigonal-prismatischer Geometrie spannungsfrei zu einem einfachen dreidimensionalen Netz (Abb. 69 a) zusammenfügen. Die dreizähligen Achsen dieses Netzes sind zueinander parallel. $[\text{Eu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{[133]}$ enthält neun-

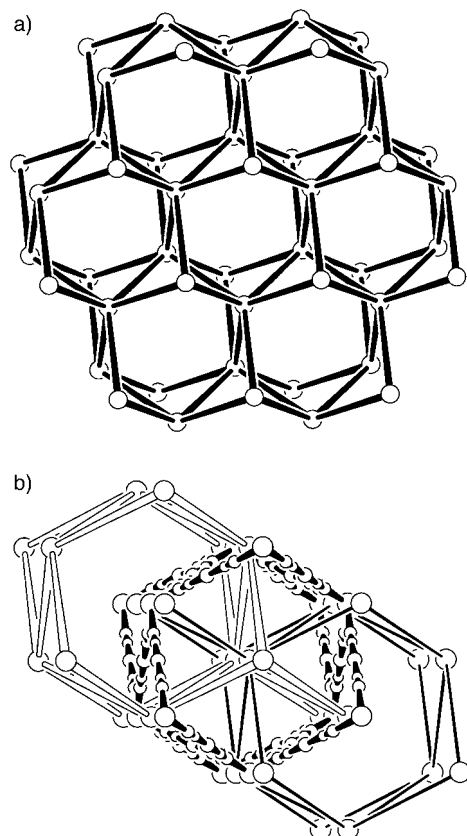


Abb. 69. a) Ein einfaches dreidimensionales Netz mit sechsfacher Verknüpfung, das sich aus der Verbindung von Knoten mit trigonal-prismatischer Geometrie ergibt. Die einzelnen Netze in $[\text{Eu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ weisen diese Topologie auf. b) Drei Netze des in a) gezeigten Typs, wie sie sich in $[\text{Eu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ durchdringen. Die Kreise entsprechen Eu-Atomen. Lineare Verbindungsstücke entsprechen EuNCaGNEu -Gruppen (für das mittlere Netz sind diese vollständig eingezeichnet).

fach koordinierte Eu-Zentren, um die trigonal drei Wasserliganden wie ein „äquatorialer Gürtel“ angeordnet sind. Die Koordination wird ergänzt durch sechs N-Donoren von verbrückenden $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Liganden, jeweils drei ober- und unterhalb des Gürtels, womit sich für diese Liganden eine trigonal-prismatische Anordnung ergibt. Erst spät wurde erkannt, daß diese Struktur eine dreifache gegenseitige Durchdringung aufweist (Abb. 69 b), wobei die einzelnen Netze wie in Abbildung 69 a gezeigt verknüpft sind. Auch hier bestehen zwischen den Netzen starke Ag-Ag-Wechselwirkungen mit kurzen Abständen.

4.4. Einander durchdringende Netze aus zwei Arten von Knoten mit unterschiedlichen Konnektivitäten

4.4.1. Einander durchdringende Netze mit 3,6-Verknüpfung

Die Strukturen der isostrukturellen „binären“ Metall-tcm-Verbindungen $[\text{M}(\text{tcm})_2]$ ($\text{tcm}^- = \text{C}(\text{CN})_3^-$; M = Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) bestehen aus zwei rutilartigen Netzen, die einander in der in Abbildung 70 gezeigten Weise durchdringen.^[28, 44, 134]

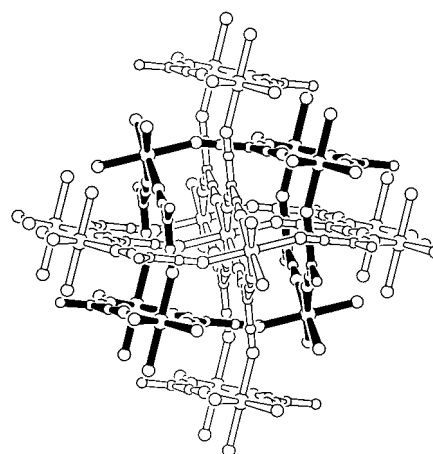


Abb. 70. Zwei einander durchdringende rutilartige Netze in der Struktur von $[\text{Hg}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$. Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Hg-, N- und C-Atome.

$[\text{Cd}(\text{bipy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ besteht aus zwei einander durchdringenden dreidimensionalen Netzen mit 3,6-Verknüpfung, die man als quadratisches Schichtgitter beschreiben kann. Sie bestehen aus Cd^{II} -Zentren, die durch annähernd linear verbrückende $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Liganden verbunden sind, wobei bipy-Liganden die Silberatome der einen Schicht mit den Cd-Atomen der benachbarten Schicht verbrücken.^[132] Es gibt doppelt so viele Silber- wie Cadmiumatome; jedes Silberatom ist an einen und jedes Cadmiumatom an zwei bipy-Liganden gebunden. Die Silberatome sind somit dreifach und die Cadmiumatome sechsfach verknüpft. Zwei dreidimensionale Netze dieses Typs durchdringen einander dann auf die in Abbildung 71 gezeigte Weise.

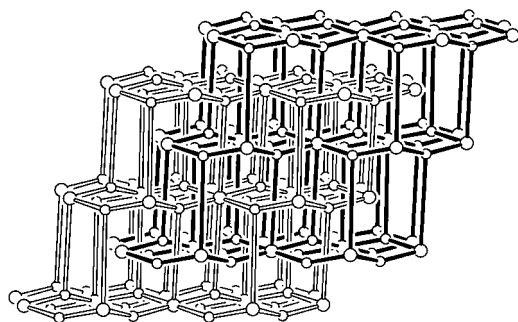


Abb. 71. Zwei einander durchdringende Netze mit 3,6-Verknüpfung in der Struktur von $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$. Die größeren Kreise stellen Cd-, die kleineren Ag-Atome dar. Diese beiden Atomsorten sind über bipy-Moleküle verknüpft.

4.4.2. Einander durchdringende Netze mit 3,5-Verknüpfung

Die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{tcm})(\text{L})]$ (L = Pyrazin, 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan (dabco), 4,4'-Bipyridin) bestehen aus $[\text{Ag}(\text{tcm})]$ -Schichten in Form planarer hexagonaler Gitter, die durch die verbrückenden Liganden L , die die Silberatome in benachbarten Schichten verbinden, zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft werden.^[27, 28] Die Silberzentren sind darin fünffach gebunden, während die dreifache Verknüpfung der zentralen Kohlenstoffatome der tcm-Moleküle erhalten bleibt. Zwei solcher Netze mit 3,5-Verknüpfung durchdringen einander auf die in Abbildung 72 am Beispiel der dabco-Verbindung gezeigte Weise.

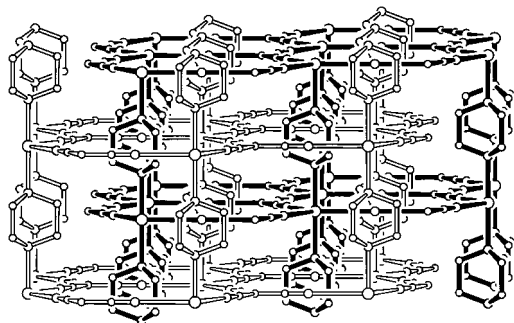


Abb. 72. Zwei einander durchdringende Netze mit 3,5-Verknüpfung in der Struktur des $[\text{Ag}(\text{tcm})(\text{dabco})]$. Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Ag-, N- und C-Atome.

4.5. Einander durchdringende Netze mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen

4.5.1. Einander durchdringende Netze derselben Topologie

Es erscheint recht erstaunlich, daß sich Kristalle bilden, die aus zwei unabhängigen und einander durchdringenden Netzen mit derselben Topologie und exakt gleichen Abständen zwischen ihren Knoten bestehen, aber eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Nichtsdestoweniger gibt es sehr wohl Beispiele hierfür.

Kristalle der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{PdSe}_{10}]$ bestehen aus zwei einander durchdringenden diamantartigen Netzen unterschiedlicher Zusammensetzung (Abb. 73).^[80] In beiden

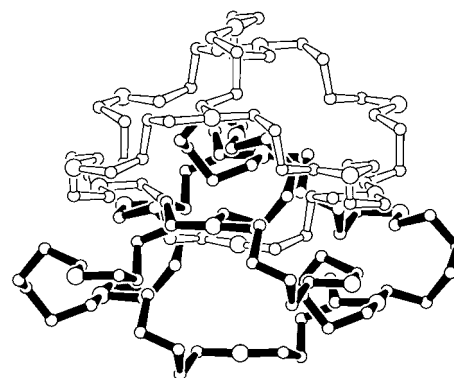


Abb. 73. Zwei einander durchdringende Adamantaneinheiten aus den beiden verschiedenen diamantartigen Netzen der Struktur von $\text{K}_2[\text{PdSe}_{10}]$. Im schwarz dargestellten Netz sind die Pd-Atome über Se_6^{2-} -Einheiten verknüpft. Die großen Kreise entsprechen Pd-, die kleinen Se-Atomen.

Netzen stellen Pd^{II} -Atome die vierfach verknüpften Zentren. Sie befinden sich dabei jeweils in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung aus vier anionischen Se-Donoren. In einem der Netze sind die Metallzentren durch verbrückende Se_4^{2-} -Liganden miteinander verknüpft, im anderen sind Se_6^{2-} -Ionen die verbrückenden Liganden. Obwohl die erste Koordinationssphäre der Metallatome quadratisch-planar ist, können sie infolge der Verdrehung innerhalb der verbrückenden Liganden als pseudo-tetraedrische, vierfach verknüpfte Knoten fungieren, wie sie für das Diamantnetz erforderlich sind. Daß die Pd-Pd-Abstände in beiden Netzen gleich sind, wird dadurch erreicht, daß die Se_6^{2-} -Liganden eine wesentlich stärker verdrehte Konformation einnehmen als die Se_4^{2-} -Liganden.

Einige Oxide vom Pyrochlorit-Typ können auf der Basis zweier verschiedener einander durchdringender diamantartiger Netze beschrieben werden.^[58, 135] Die allgemeinen Merkmale dieses Typs der gegenseitigen Durchdringung seien hier anhand der Verbindung $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ erklärt. In dieser Verbindung liegen getrennte $[\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{O}^{2+}]_n$ - und $[\text{Nb}_2^{\text{V}}\text{O}_6^{2-}]_n$ -Netze vor. Das Hg-Diamantnetz ist verhältnismäßig einfach aufgebaut: Die tetraedrischen Knoten sind die Oxidionen, die wie in Cu_2O durch linear koordinierte Metallzentren verknüpft werden. Die tetraedrischen Einheiten des diamantartigen $[\text{Nb}_2^{\text{V}}\text{O}_6^{2-}]_n$ -Netzes sind „ Nb_4O_6 “-Käfige von der in Abbildung 74a gezeigten Art; interessanterweise sind diese selbst adamantanartig. Käfige dieses Typs werden durch Niobzentren miteinander verknüpft. Die Zusammensetzung eines jeden Käfigs ist somit genau genommen $[(\text{Nb}_{1/2})_4\text{O}_6]^{2-}$. Die Niobzentren sind somit oktaedrisch an drei Sauerstoffatome eines Käfigs und an drei seines Nachbarkäfigs gebunden. Jeder Käfig ist damit tetraedrisch mit vier anderen verknüpft und bildet so ein Diamantnetz. Abbildung 74b zeigt eine Adamantaneinheit dieses Diamantnetzes, dessen Knoten sich in den Zentren der „ Nb_4O_6 “-Käfige befinden. Der Abstand zwischen diesen Knoten ist genauso groß wie der zwischen den Sauerstoffknoten des $[\text{Hg}_2\text{O}^{2+}]_n$ -Netzes, so daß die beiden unterschiedlichen Netze einander durchdringen können (Abb. 74b).

$[\text{Ag}(\text{hmta})](\text{PF}_6)(\text{H}_2\text{O})$ (hmta = Hexamethylentetramin) enthält zwei einander durchdringende (10,3)-a-Netze.^[136]

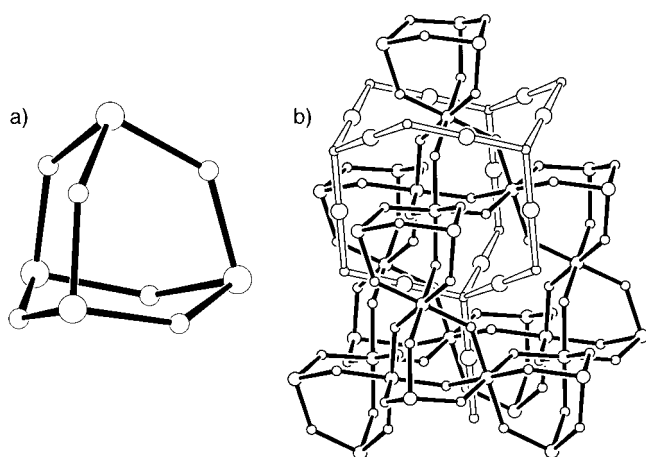


Abb. 74. a) „Nb₄O₆“-Käfig in der Pyrochloritstruktur von Hg₂Nb₂O₇. Große Kreise entsprechen Nb-, kleine O-Atomen. b) Einander durchdringende Adamantaneinheiten der [Nb₂O₆]ⁿ⁻ (schwarz dargestellte Bindungen) und [Hg₂O₂]ⁿ⁻-Netze (nicht ausgefüllt gezeichnete Bindungen) in der Pyrochloritverbindung. Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Hg-, Nb- und O-Atome.

Eines ist ein Ag(hmta)-Koordinationspolymer, bei dem die dreifach verknüpften Knoten abwechselnd von dreifach koordinierten Silberatomen und von Hexamethylentetraminmolekülen gestellt werden, die jeweils nur über drei ihrer vier Stickstoffatome Donorbindungen zum Metallzentrum bilden. Das zweite (10,3)-a-Netz, das die entgegengesetzte Händigkeit aufweist, besteht aus einem über H-Brücken vernetzten System aus PF₆⁻·H₂O, in dem die PF₆⁻-Ionen dreifach verknüpfte Knoten bilden.

Die vorher bereits erwähnte Struktur von [Cd(4-ampy)₂][Ag(CN)₂]₂·[Cd(me a)(4-ampy)₂][Ag(CN)₂]₂ (4-ampy = 4-Aminopyridin; mea = 2-Aminoethanol) enthält zwei Sätze von zweidimensionalen (4,4)-Netzen, die sich schiefwinklig gegenseitig durchdringen.^[48] Bei dem einen Satz von Schichten handelt es sich um ein [Cd(4-ampy)₂][Ag(CN)₂]₂-Koordinationspolymer, die anderen sind aus linearen Ketten-Koordinationspolymeren zusammengesetzt, die über H-Brücken miteinander wechselwirken.

4.5.2. Einander durchdringende Netze unterschiedlicher Topologie

Kristalle der Zusammensetzung [H₃₁O₁₄][CdCu₂(CN)₇] enthalten ein kristallographisch wohldefiniertes, anionisches Koordinationspolymer der Zusammensetzung [CdCu₂(CN)₇]³⁻, das die Pyrit-Topologie aufweist.^[137] Dieses wird von einem strukturell weniger gut definierten, durch H-Brücken gebildeten Netz der ungefähren Zusammensetzung (H₃O⁺)₃(H₂O)₁₁ durchdrungen (einige O-O-Abstände in diesem Netz sind unrealistisch kurz, und die thermischen Verschiebungsparameter sind extrem klein). Im Netz des Koordinationspolymers finden sich (CN)₃CuNCu(CN)₃⁻-Bausteine, in denen die CuNCu-Einheit linear ist. Jede dieser linearen Einheiten wird rotaxanartig von (H₂O)₁₂-Ringen umfaßt (Abb. 75). Diese Ringe sind untereinander über H-Brücken durch dazwischenliegende und strukturell

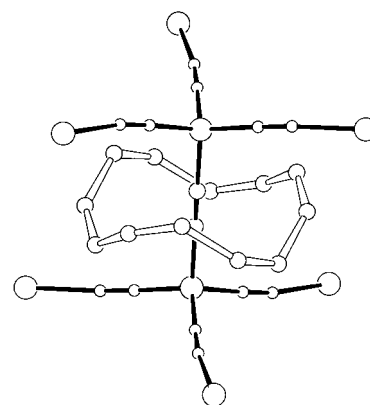
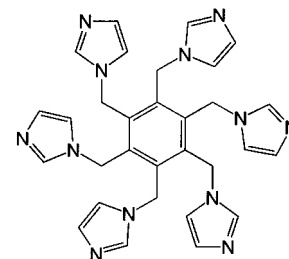


Abb. 75. Ein (H₂O)₁₂-Ring des dreidimensionalen [H₃₁O₁₄]ⁿ⁻-Netzes, das eine (CN)₃CuNCu(CN)₃⁻-Einheit des pyritartigen [CdCu₂(CN)₇]ⁿ⁻-Netzes in [H₃₁O₁₄][CdCu(CN)₇] umschreibt. Die Kreise stehen mit abnehmender Größe für Cd-, O- sowie C- und N-Atome.

schlecht definierte H₂O- und H₃O⁺-Einheiten unter Bildung eines komplizierten dreidimensionalen Netzes verbunden.

Hexakis(imidazol-1-ylmethyl)benzol **17** liefert mit Cadmiumfluorid hochgradig hydratisierte Kristalle der Zusammensetzung [Cd(**17**)F₂]·14H₂O, die ein rhomboedrisches α-Polonium-artiges Netz aufweisen (Abb. 76a). In diesem Netz sind die Cd^{II}-Zentren jeweils oktaedrisch von Imidazoldonoren sechs verschiedener Liganden **17** koordiniert, und jeder Ligand ist an sechs Cadmiumatome gebunden.^[138] Zwei Arten von durch H-Brücken gebildeten Schichten mit (6,3)-Topologie, von denen eine ausschließlich aus Wassermolekülen und die andere aus F⁻-Ionen und Wassermolekülen besteht, durchdringen das Netz des Koordinationspolymers (aber nicht einander, weil sie parallel zueinander sind), wobei ihre mittleren Ebenen senkrecht zur Rhomboederachse sind (Abb. 76b).



17

Die Struktur von Bi₃GaSb₂O₁₁ kann auf der Basis dreier einander durchdringender Netze beschrieben werden: eines mit NbO-artiger und zweier mit diamantartiger Topologie (Abb. 77).^[139] Das NbO-artige Netz besteht aus (Ga_{1/3}-Sb_{2/3})₄O₆-Clustern, die untereinander über gemeinsame Metallatome miteinander verknüpft sind. Die vierfach verknüpften Knoten des NbO-Netzes können in die Mitten dieser Cluster gesetzt werden. Die beiden diamantartigen Netze enthalten würfelförmige Cluster der Zusammensetzung Bi₄O₄, wobei die Ecken der Würfel abwechselnd mit Bismut- und Sauerstoffatomen besetzt sind. Diese Cluster sind miteinander über zweifach verknüpfte Bismutatome verbunden, die an tetraedrisch umgebene Sauerstoffatome der Cluster koordinieren. Die Knoten der Diamantnetze befinden sich somit in den Mitten der würfelförmigen Cluster. Zwischen den zweifach verknüpften Bismutatomen der diamantartigen Netze und den Sauerstoffatomen des NbO-Netzes bestehen Wechselwirkungen; die Bi-O-Abstände zwischen den Schichten sind aber deutlich größer als die innerhalb der Netze.

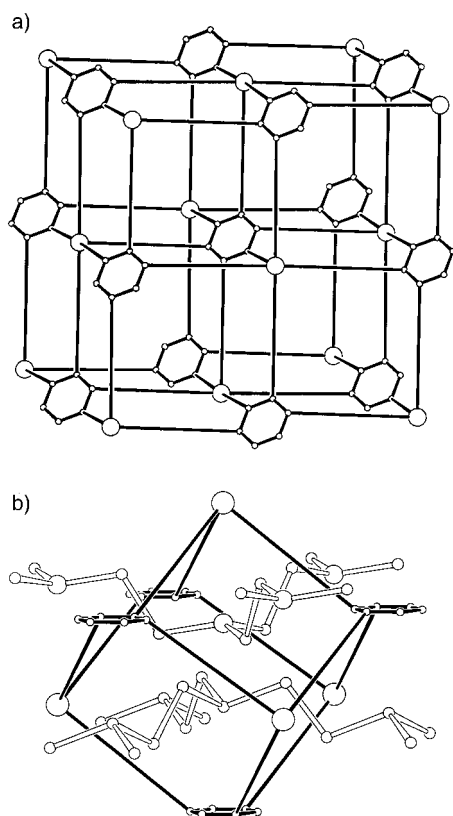


Abb. 76. a) Das rhomboedrische α -Polonium-artige $[\text{Cd}(\mathbf{17})^{2+}]_n$ -Netz in $[\text{Cd}(\mathbf{17})\text{F}_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Die kleinen Kreise stehen für die C'-Atome des mittleren C_6 -Rings von $\mathbf{17}$, die großen entsprechen Cd-Atomen. Lange Verbindungslinien zwischen C und Cd repräsentieren die Imidazolylmethyl-Seitenketten von $\mathbf{17}$. b) Eine Raute aus dem α -Polonium-artigen $[\text{Cd} \cdot \mathbf{17}^{2+}]_n$ -Netz, die von zwei, durch H-Brücken (nicht ausgefüllt gezeichnete Bindungen) gebildeten Schichten durchdrungen wird. Die Kreise stehen mit abnehmendem Größe für Cd-, F-, O- und C-Atome.

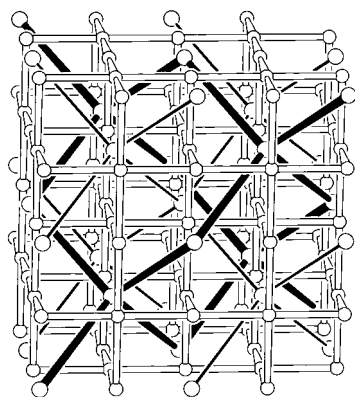


Abb. 77. Die drei einander durchdringenden Netze (ein NbO-artiges und zwei diamantartige) aus der Struktur von $\text{Bi}_3\text{GaSbO}_{11}$. Ein diamantartiges Netz ist mit dicken, das andere mit dünnen Linien gezeichnet. Das NbO-artige Netz ist mit nicht ausgefüllt gezeichneten Linien dargestellt. Die größeren Kreise repräsentieren die Mittelpunkte der Bi_4O_4 -Cluster, die kleineren stehen für die Mittelpunkte der $(\text{Ga}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_4\text{O}_6$ -Cluster.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es gibt keinen Zweifel darüber, daß in naher Zukunft viele neue Festkörper mit Gerüststrukturen gebildet werden und neue Arten der gegenseitigen Durchdringung den oben

beschriebenen hinzugefügt werden müssen. Nützliche Eigenschaften und Anwendungen, die sich direkt aus dem Phänomen der Durchdringung ergeben, müssen erst noch entdeckt werden, aber wir sind davon überzeugt, daß dieses Gebiet reif ist für solche Entdeckungen. Die geordnete Anordnung der Komponenten unabhängiger Netze unmittelbar nebeneinander schreit geradezu nach Nutzungen, z. B. im Hinblick auf die elektronischen Wechselwirkungen oder auf chemische Folgereaktionen wie die Polymerisation. Hoffmann et al. haben vorgeschlagen, daß ein möglicher Weg zu Materialien, die härter sind als Diamant, in der Nutzung einander durchdringender Gerüste bestehen könnte.^[140] Bei einem Koordinationspolymer mit metallischer elektrischer Leitfähigkeit, das aus sieben einander durchdringenden diamantartigen Netzen besteht, nimmt man an, daß die Leitfähigkeit ein Ergebnis der Durchdringung ist.^[83] Es ist auch interessant, daß eines der vielversprechenden Systeme, das auf der Suche nach neuen magnetischen Materialien entdeckt wurde, zufälligerweise eine Durchdringungsstruktur aufweist.^[51]

Inwieweit die Netze, die wir bei unseren Strukturbeschreibungen als getrennt voneinander betrachten, wirklich unabhängig sind, ist fraglich und nicht immer eindeutig zu klären. Nichtsdestoweniger bleibt der hier verwendete Ansatz, komplizierte Durchdringungsstrukturen auf Netze zurückzuführen, die wir als „unabhängig“ voneinander betrachten, auch wenn zwischen ihnen zumindest in einigen Fällen ganz offensichtlich Wechselwirkungen bestehen, eine nützliche, leistungsfähige und vereinfachende Hilfe, um diese Strukturen zu verstehen.

In zwei Bereichen, in denen Durchdringungsstrukturen eine Rolle spielen, besteht Bedarf nach grundlegend neuen theoretischen Ansätzen. Unser Unvermögen, die Struktur eines Kristalls auf der Basis der Zusammensetzung des Mediums, aus dem sich dieser Kristall bildet, vorherzusagen, wurde bereits 1988^[141] – unserer Meinung nach zu Unrecht – als der „Skandal“ des Kristall-Engineerings bezeichnet, und dieser „Skandal“ besteht auch heute noch. Hierbei handelt es sich um ein schwieriges Problem, und bei Festkörpern mit Gerüststruktur erscheint schon die bloße Vorhersage der Verknüpfungsweise eines Netzes, die aus heutiger, rein empirischer Sichtweise entscheidend von recht subtilen und nicht leicht modellierbaren Faktoren, wie von Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen und der Art der Gegenionen, abhängt, nahezu unmöglich. Die Art einer Durchdringungsstruktur vorherzusagen erscheint noch schwieriger. Der empirische, experimentelle Ansatz wird, wenn er auf gesunder chemischer Intuition und vernünftiger Planung beruht, sehr wahrscheinlich noch geraume Zeit ein sehr fruchtbarer bleiben.

Das zweite Gebiet, auf dem theoretische Arbeiten erforderlich sind, betrifft die mathematische Theorie, die der Topologie der zwei- und dreidimensionalen Netze zugrunde liegt. Wells' Zusammenstellung der Netze^[4] ist für Syntheschemiker wie uns außerordentlich nützlich. Wells hat allerdings auch nicht versucht, die Tatsache zu verschleiern, daß seine Ableitungen intuitiv waren, nicht streng gelten und wahrscheinlich nicht vollständig sind. Eine vollständige Theorie der Topologie der Netze ist eine große Herausforderung.

rung, eine Theorie der Topologie der gegenseitigen Durchdringung vermutlich eine noch größere.^[142]

Wir danken dem Australian Research Council und dem American Chemical Society Petroleum Research Fund für die Unterstützung sowie Dr. Bernard Hoskins und Dr. Brendan Abrahams für viele wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 17. Juli 1997 [A244]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, Gilching

- [1] R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 733–755.
- [2] Einige Beispiele für Koordinationspolymere ohne gegenseitige Durchdringung: a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 60–61; b) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 884–886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 820–822; c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3045–3051; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *ibid.* **1991**, 113, 3606–3607; e) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 652–653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 636–637; f) B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10641–10643; g) B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1049–1050; h) B. F. Abrahams, S. J. Egan, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1099–1100; i) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129; j) P. Losier, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1996**, 35, 2779–2782; k) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; l) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2037–2040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1895–1898; m) D. M. L. Goodgame, D. A. Katahira, S. Menzer, D. J. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 77–80; n) D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. T. Ross, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, 251, 141–149; o) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807–808; p) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *ibid.* **1996**, 118, 9096–9101; q) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *ibid.* **1997**, 119, 2861–2868; r) L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1997**, 631–632; s) S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1714–1717; t) S. Kawata, S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi, M. Munakata, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1851–1854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1759–1761; u) S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4790–4796; v) L. P. Wu, Y. Yamaguchi, T. Kuroda-Sowa, T. Kamikawa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 155–159; w) S. Decurtins, H. W. Schmalke, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gülich, A. Hauser, *ibid.* **1994**, 216, 65–73; x) T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1964–1969; y) G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 408–411; z) C. L. Bowes, G. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13–28.
- [3] Einige Beispiele für durch H-Brücken gebildete Netze ohne gegenseitige Durchdringung: a) C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397–407; b) O. Ermer, A. Eling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 925–944; c) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737–2738; d) D. S. Reddy, D. C. Craig, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 339–340; e) V. A. Russell, M. D. Ward, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1654–1666; f) K. Kobayashi, K. Endo, Y. Aoyama, H. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7929–7932; g) K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8341–8352; h) M. Mitsumi, J. Toyoda, K. Nakasuji, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3367–3370; i) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 357–401.
- [4] a) A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley-Interscience, New York, **1977**; b) *Further Studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No. 8, American Crystallographic Association, **1979**.
- [5] Auch wenn quadratisch-planare und tetraedrische Zentren im topologischen Sinne identisch und ununterscheidbar (vierfach verknüpft) sind, so gibt es offensichtliche chemische Gründe, sie getrennt zu behandeln.
- [6] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546–1554.
- [7] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5962–5964.
- [8] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 283–288.
- [9] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 762–763.
- [10] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727–729.
- [11] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2025–2026.
- [12] P. C. M. Duncan, D. M. L. Goodgame, S. Menzer, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 2127–2128.
- [13] a) D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5–19; b) F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *ibid.* **1985**, 41, 348–354; c) F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1981**, 376, 301–318; d) F. H. Herbstein, *Isr. J. Chem.* **1968**, 6, IVp; e) J. E. Davies, P. Finocchiaro, F. H. Herbstein in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, Kap. 11; f) F. H. Herbstein, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 140, 108–139.
- [14] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11600–11601.
- [15] Einen ersten bedeutsamen Einblick in das Phänomen der gegenseitigen Durchdringung und seine Beziehung zur Clathratbildung publizierte Powell im Jahre 1948: H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61–73.
- [16] a) L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum, New York, **1981**; b) *Interpenetrating Polymer Networks* (Hrsg.: D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki), American Chemical Society, Washington DC, **1994**.
- [17] a) D. H. Busch in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbri, A. Poggi), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 55–79; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828.
- [18] Siehe z.B.: a) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013–10059; b) *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1482–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1450–1451; c) C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropaini, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7440–7451; d) J. M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095–1097; e) K. T. Potts, C. P. Horwitz, A. Fessak, M. Keshavarz-K, K. E. Nash, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10444–10445.
- [19] Siehe z.B.: a) C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638–7647; b) C. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013; c) S. C. Zimmerman, F. Zheng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, 271, 1095–1098.
- [20] Siehe z.B.: a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; b) P. R. Ashton, R. A. Bissell, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 1–16; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; d) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.*, **1993**, 165, 131–162; e) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319–327; f) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 259–277; g) *Bioorg. Chem. Front.* **1991**, 2, 195–247; h) *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795–810; i) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196; j) M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4175–4176; k) S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1767–1770, zit. Lit.; l) F. Vögtle, T. Dunnwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 451–460; m) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 829–830; n) Y. Zhang, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1661–1669; o) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133–137; p) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietrasz-

- kiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218; q) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1316–1319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286–1290.
- [21] H. S. Zhdanov, *C. R. Acad. Sci. URSS* **1941**, *31*, 352–354.
- [22] T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1029–1036.
- [23] P. M. Van Calcar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1773–1774.
- [24] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287–7288.
- [25] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2952–2953.
- [26] J. Konnert, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1193–1196.
- [27] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 173–175.
- [28] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] Y. M. Chow, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1117–1118.
- [30] M. Schwarten, J. Chomic, J. Cernak, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1449–1456.
- [31] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1170–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1088–1090.
- [32] a) G. Saito, H. Yamochi, T. Nakamura, T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, H. Ito, T. Ishiguro, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, T. Mori, *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 2883–2890; b) T. Komatsu, H. Sato, N. Matsukawa, T. Nakamura, H. Yamochi, G. Saito, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, S. Kagoshima, *ibid.* **1995**, *70*, 779–780; c) T. Komatsu, H. Sato, T. Nakamura, N. Matsukawa, H. Yamochi, G. Saito, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, S. Kagoshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2233–2244.
- [33] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2430–2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2336–2338.
- [34] T. Soma, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 821–824.
- [35] S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 755–758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 706–709.
- [36] a) C. Glidewell, G. Ferguson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2528–2530; b) C. Davies, R. F. Langer, C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1997**, 567–568.
- [37] D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 605–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 574–575.
- [38] V. H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125–135.
- [39] C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1996**, 2655–2656.
- [40] A. Zafar, J. Yang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2327–2330.
- [41] Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5562–5571.
- [42] D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, A. C. Covey, C. L. Prentice, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2030–2040.
- [43] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678.
- [44] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein), American Chemical Society, Washington DC, **1992**, S. 256–273.
- [45] J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, *268*, 265–267.
- [46] B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] T. Soma, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 271–272.
- [48] T. Soma, T. Iwamoto, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1200–1203.
- [49] a) T. Soma, T. Iwamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *276*, 19–24; b) T. Soma, T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *26*, 161–173.
- [50] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325–1326.
- [51] a) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447–449; b) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3866–3874.
- [52] D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451–452.
- [53] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207–209.
- [54] S. R. Batten, J. C. Jeffery, M. D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] M. A. Brook, R. Faggiani, C. J. L. Lock, D. Seebach, *Acta Cryst. Sect. C* **1988**, *44*, 1981–1984.
- [56] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1996**, 1393–1394.
- [57] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1313–1314.
- [58] a) K. Mereiter, J. Zemann, A. W. Hewat, *Am. Miner.* **1992**, *77*, 839–842; b) K. Mereiter, J. Zemann, *Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt.* **1976**, *23*, 105–115.
- [59] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, **1983**.
- [60] Y. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204–1206, zit. Lit.
- [61] E. Cannillo, F. Mazzi, G. Rossi, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 200–208.
- [62] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562–4569.
- [63] P. Fragnaud, M. Evain, E. Prouzet, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 390–399.
- [64] a) F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413–2414; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [65] a) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795; b) G. B. Gardner, Y.-H. Kiang, S. Lee, A. Asgaonkar, D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6946–6953.
- [66] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [67] X. Cieren, J. Angenault, J.-C. Courtier, S. Jaumes, M. Quarton, F. Robert, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 230–235.
- [68] K. A. Hirsch, D. Venkataraman, S. R. Wilson, J. S. Moore, S. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2199–2200. Kürzlich schlugen Moore et al. ein Packungsmodell für einander durchdringende diamantartige Strukturen vor: K. A. Hirsch, S. C. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 765–771.
- [69] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747–3754.
- [70] O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1084–1093.
- [71] O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825–877.
- [72] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119–12120.
- [73] D. Su, X. Wang, P. Deschatelets, L. Vaillancourt, M. Simard, J. D. Wuest, *Polymer Prepr.* **1995**, *36*, 554–555.
- [74] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696–4698.
- [75] D. Su, X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *Supramol. Chem.* **1995**, *6*, 171–178.
- [76] H. S. Zhdanov, *C. R. Acad. Sci. URSS* **1941**, *31*, 352–354.
- [77] a) T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1729–1732; b) T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413–415; c) T. Iwamoto in *Chemistry of Microporous Crystals* (Hrsg.: T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi), Kodansha-Elsevier, Tokyo, **1991**, S. 3–10; d) T. Iwamoto in *Inclusion Compounds, Vol. 5* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 177; e) S. Nishikiori, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2270–2273; f) T. Kitazawa, T. Kikuyama, M. Takeda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3715–3720; g) E. Ruiz, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5845–5851.
- [78] S. O. H. Gutschke, A. M. Z. Slawin, P. T. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2197–2198.
- [79] a) B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 603–604; b) B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, unveröffentliche Ergebnisse.
- [80] K. W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4878–4883.
- [81] a) D. B. Alward, D. J. Kinning, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 215–224; b) H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, T. Hashimoto, *ibid.* **1987**, *20*, 1651–1662; c) D. M. Anderson, E. L. Thomas, *ibid.* **1988**, *21*, 3221–3230; d) E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. Handlin, Jr., L. J.

- Fetters, *ibid.* **1986**, 19, 2197–2202; e) E. L. Thomas, D. M. Anderson, C. S. Henke, D. Hoffman, *Nature* **1988**, 334, 598–601; f) Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, Y. Noda, *Macromolecules* **1992**, 25, 5412–5415; g) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *ibid.* **1992**, 25, 5408–5411; h) Y. Matsushita, M. Tamura, I. Noda, *ibid.* **1994**, 27, 3680–3682.
- [82] W. Longley, T. J. McIntosh, *Nature* **1983**, 303, 612–614.
- [83] a) O. Ermer, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 608–611; b) K. Sinzger, S. Hünig, M. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J. U. von Schütz, H. C. Wulf, R. K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S. I. Khan, A. Lindbaum, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7696–7705; c) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 759–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 740–741; d) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1987**, 1579–1582; e) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5224–5232; f) A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1987**, 64, 45–51; g) S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J. U. von Schütz, H.-J. Gross, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, C. Burschka, G. Klebe, K. Peters, H. G. von Schnering, *Synth. Met.* **1988**, 27, B181–B188; h) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *ibid.* **1988**, 27, B263–B268; i) A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato, H. Kobayashi, *ibid.* **1988**, 27, B275–B280; j) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J.-U. von Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, G. Klebe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 156, 215–221; siehe auch k) S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1469–1479; l) S. Hünig, P. Erk, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 225–236; m) S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 395–406.
- [84] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* **1922**, 57, 253.
- [85] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, 2. Aufl., Wiley, New York, **1963**.
- [86] G. J. Kruger, E. C. Reynhardt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 259–261.
- [87] O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 829–833.
- [88] a) J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 190–193; b) J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 179–181; c) M. Natarajan, R. Faggiani, I. D. Brown, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, 8, 367–370; d) H. Bartl, W. Schuckmann, *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* **1966**, 142–148; e) E. Ecker, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, **1966**; f) M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 672–677; g) M. Ihara, J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 132–134; h) J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 747–752; i) *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 77–81; j) A. Hyman, A. Perloff, F. Mauer, S. Block, *ibid.* **1967**, 22, 815–821; k) J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 2153–2154; l) *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 1088–1089; m) *Ark. Kemi* **1959**, 14, 439–448; n) M. Touboul, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **1973**, 277, 1025–1027; o) J. Krogh-Moe, M. Ihara, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 427–430; p) J. Krogh-Moe, *Ark. Kemi* **1959**, 14, 451–459.
- [89] a) B. Kamb, B. L. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1964**, 52, 1433–1439; b) A. J. Brown, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4360–4361; c) E. Whalley, D. W. Davidson, J. B. R. Heath, *ibid.* **1966**, 45, 3976–3982; d) C. Weir, S. Block, G. Piermarini, *J. Res. Natl. Bur. St. Ser. C* **1965**, 69, 275; e) B. Kamb, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 3917–3924; f) J. D. Jorgensen, T. G. Worlton, *ibid.* **1985**, 83, 329–333.
- [90] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 718–720.
- [91] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 657–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 603–606.
- [92] D. S. Reddy, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1737–1739.
- [93] a) S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8719–8720; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1078–1079; c) M. J. Zaworotko, S. Subramanian, L. R. MacGillivray, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 107–112; d) S. B. Copp, K. T. Holman, J. O. S. Sangster, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2233–2243.
- [94] I. G. Dance in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. Merbach), Helvetica Chimica Acta, Basel, Schweiz, **1992**, S. 165–181.
- [95] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, 267, 1476–1479.
- [96] B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] a) S. Nishikiori, T. Iwamoto, Y. Yoshino, *Chem. Lett.* **1979**, 1509–1512; b) S. Nishikiori, T. Iwamoto, *J. Incl. Phenom.* **1985**, 3, 283–295.
- [98] F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 293–302.
- [99] O. Ermer, L. Lindenberg, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1111–1118.
- [100] B. F. Hoskins, A. Liang, R. Robson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [101] D. T. Cromer, A. C. Larson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1052–1058.
- [102] A. Michaelides, V. Kiritis, S. Skoulia, A. Aubry, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1525–1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1495–1497. Die drei voneinander unabhängigen diamantartigen Netze schienen sich, so wie sie in der Originalliteratur beschrieben wurden, auf ungewöhnliche Weise gegenseitig zu durchdringen; aus einer anderen Darstellung der Daten wurde allerdings klar, daß die Durchdringung auf die übliche Art erfolgt.
- [103] H. Yuge, S. Nishikiori, T. Iwamoto, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 575–578.
- [104] T. Kuroda-Sowa, M. Yamamoto, M. Munakata, M. Seto, M. Maekawa, *Chem. Lett.* **1996**, 349–350.
- [105] M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3117–3124.
- [106] O. M. Yaghi, D. A. Richardson, G. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Adv. in Porous Materials)* **1993**, 371, 15–19.
- [107] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755–2756.
- [108] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schroder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005–1006.
- [109] P.-R. Wei, B.-M. Wu, W.-P. Leung, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1996**, 15, 4041–4046. Die Struktur wurde in der Originalliteratur als aus zwei einander durchdringenden Netzen bestehend beschrieben; unsere Analyse der Struktur ergab allerdings, daß sie sechs einander durchdringende diamantartige Netze enthält.
- [110] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 1221–1226.
- [111] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1317–1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1203–1204.
- [112] S. C. Abrahams, L. E. Zyontz, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5458–5462.
- [113] N. M. Stainton, K. D. M. Harris, R. A. Howie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1781–1784.
- [114] B. F. Hoskins, N. V. Y. Scarlett, R. Robson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [115] L. Shields, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1985**, 81, 1–9.
- [116] a) S. C. Hawkins, R. Bishop, I. G. Dance, T. Lipari, D. C. Craig, M. L. Scudder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1729; b) R. Bishop, I. G. Dance, S. C. Hawkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 889.
- [117] H. Schäfer, H.-G. Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* **1965**, 9, 95–104.
- [118] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 431–435.
- [119] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermanns, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 589–599, 25–44.
- [120] A. Simon, F. Böttcher, J. K. Cockcroft, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 79–80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 101–102.
- [121] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1794–1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1690–1692.
- [122] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5385–5386.
- [123] B. Kamb, *Science* **1965**, 150, 205–209.
- [124] P. G. Desmartin, A. F. Williams, G. Bernardinelli, *New J. Chem.* **1995**, 19, 1109–1112.
- [125] P. C. M. Duncan, D. M. L. Goodgame, S. Menzer, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 2127–2128.
- [126] a) D. E. Palin, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1947**, 208–221; b) H. M. Powell in *Non-Stoichiometric Compounds* (Hrsg.: L. Mandelcorn), Academic Press, New York, **1964**, Kap. 7, S. 438; c) D. D. MacNicol in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, Kap. 1, zit. Lit.; d) T. C. W. Mak, J. S. Tse, C.-S. Tse, K.-S. Lee, Y.-H. Chong, *J. Chem.*

- Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1169–1172; e) J. C. A. Boeyens, J. A. Pretorius, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 2120–2124; f) T. C. Mak, K.-A. Lee, *ibid.* **1978**, 34, 3631–3634; g) H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1950**, 300–301.
- [127] a) L. Pauling, P. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, 60, 362–367; siehe auch b) A. Ludi, H. U. Gudel, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1762–1765; c) H. U. Gudel, A. Ludi, P. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 674–675; d) H. U. Gudel, A. Ludi, P. Fischer, W. Halg, *ibid.* **1970**, 53, 1917–1923; e) H. U. Gudel, A. Ludi, H. Burki, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1383–1389; f) A. Ludi, H. U. Gudel, V. Dvorak, *ibid.* **1967**, 50, 2035–2039.
- [128] A. D. Kirk, H. L. Schlafer, A. Ludi, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 1065–1072.
- [129] R. Haser, C. E. de Broin, M. Pierrot, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2530–2537.
- [130] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, R. Liminga, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4585–4590.
- [131] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [132] T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1746–1748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1665–1666.
- [133] Z. Assefa, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, 51, 2527–2529.
- [134] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 445–447. Eine frühere, unvollständige Untersuchung der Struktur von $\text{Cu}(\text{tcm})_2$, bei der die gegenseitige Durchdringung nicht erkannt wurde, wurde beschrieben: C. Biondi, M. Bonamico, L. Torelli, A. Vaciago, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 191–192.
- [135] A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1704–1708.
- [136] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861–12862.
- [137] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1555–1556.
- [138] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2861–2863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2752–2755.
- [139] A. W. Sleight, R. J. Bouchard, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2314–2316.
- [140] D. M. Proserpio, R. Hoffmann, P. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9634–9637.
- [141] J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201.
- [142] Seit dem Einreichen dieses Übersichtsartikels wurden eine Reihe von Strukturuntersuchungen veröffentlicht, in denen einander durchdringende Netze beschrieben werden: a) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{bipy}$: zwei einander durchdringende, durch H-Brücken gebildete α -Polonium-Netze (L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1997**, 1801–1803); b) $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_4(\text{CN})_8] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: zwei einander durchdringende enantiomere dreidimensionale Netze mit 3,4-Verknüpfung (S. Nishikiori, *J. Coord. Chem.* **1996**, 37, 23–38); c) $[\text{Cd}(1,3\text{-bppn})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]]_2$ (1,3-bppn = 1,3-Bis(4-pyridyl)propan): zwei einander durchdringende dreidimensionale Netze, deren Topologie identisch ist zu dem in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen bipy-Analogon (T. Soma, T. Iwamoto, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, 53, 1819–1821); d) $[\text{Ag}(3,3'\text{-dcpa})_2]\text{X}_6$ (X = P, As, Sb; 3,3'-dcpa = 3,3'-Dicyandiphenylacetylen): Strukturen mit doppelter paralleler Durchdringung von (4,4)-Schichten mit einer Topologie, die identisch ist zu der in Abb. 18 gezeigt; $[\text{Ag}(3,3'\text{-dcpa})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: acht einander durchdringende diamantartige Netze (K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2960–2968); e) $(\text{NH}_4)[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$: zwei einander durchdringende, durch H-Brücken gebildete dreidimensionale Netze mit 3,4-Verknüpfung (R. Gilardi, J. Flippen-Anderson, C. George, R. J. Butcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9411–9416); f) $\text{MGA}(\text{CN})_4$ (M = Li, Cu) (L. C. Brousseau, D. Williams, J. Kouvetaakis, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6292–6296) und $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* **1984**, 167, 275–286); diese Verbindungen sind zu $\text{Zn}(\text{CN})_2$ isomorph (das kürzlich auch durch Neutronenbeugung charakterisiert wurde: D. J. Williams, D. E. Partin, F. J. Lincoln, J. Kouvetaakis, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 164–169); g) $[\text{Cu}(\text{dmtpn})_2](\text{X})(\text{dmtpn})(\text{THF})$ (dmtpn = 2,5-Dimethylterephthalonitril; X = BF_4^- , ClO_4^-): drei einander durchdringende diamantartige Netze (T. Kuroda-Sowa, T. Horino, M. Yamamoto, Y. Ohno, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6382–6389); h) $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{SCN})_6$: drei einander durchdringende α -Polonium-artige Netze (E. Siebel, R. D. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1987–1991); i) $[\text{Cu}(3,3'\text{-bipy})_2](\text{X})$ (X = BF_4^- , PF_6^-): zweifach einander durchdringende diamantartige Netze (S. Lopez, M. Kahraman, M. Harmata, S. W. Keller, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6138–6140); j) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_6\text{In}_{10}\text{S}_{18}$: zwei einander durchdringende diamantartige Netze mit $[\text{In}_{10}\text{S}_{20}]^{10-}$ -Clustern als tetraedrischen Knoten (C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 19–21); k) $[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{eg})_6] \cdot x\text{eg} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (btc = 1,3,5-Benzotricarboxylat, py = Pyridin, eg = Ethylenglycol): vier einander durchdringende (10,3)-a-Netze gleicher Händigkeit (C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31–32); l) $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)_2$ (L = 1,4-Bis(4-pyridyl)butadiin): eindimensionale leiterartige Ketten, die einander in einer Fläche-auf-Fläche-Anordnung unter Bildung zweidimensionaler Schichten durchdringen und sich damit topologisch von den Beispielen für eine eindimensionale Durchdringung (siehe Abschnitt 2) unterscheiden (A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schroder, *Chem. Commun.* **1997**, 2027–2028); jede Leiter wird von vier anderen durchdrungen; m) $[\text{Ag}(\text{L})_2]\text{SbF}_6$ (L = 3-Cyanphenyl-4-cyanbenzoat): In dieser bemerkenswerten Struktur treten sowohl schiefwinklige als auch parallele zweidimensionale Durchdringung auf: Schichten aus zweidimensionalen, parallelen, einander zweifach durchdringenden (4,4)-Netzen durchdringen einander schiefwinklig (K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **1998**, 13–14). n) Das 1:1-Addukt aus Hexamethylenetetraamin und 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan enthält über H-Brücken gebildete (6,3)-Netze, die einander zweifach zweidimensional parallel durchdringen wie in $[\text{Ag}(\text{tcm})]$, im Unterschied hierzu aber über C–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind (P. J. Coupar, G. Ferguson, C. Glidewell, P. R. Meehan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, 53, 1978–1980). Mit 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan statt 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan durchdringen die (6,3)-Netze einander wegen des größeren sterischen Anspruchs nicht (P. R. Meehan, R. M. Gregson, C. Glidewell, G. Ferguson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, 53, 1637–1640). o) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$: über H-Brücken verknüpfte (6,3)-Netze, die einander wie im Beispiel in Abb. 32a gezeigt zweidimensional schiefwinklig durchdringen (A. C. Benyei, C. Glidewell, P. Lightfoot, B. J. L. Royles, D. M. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 177–186); p) $\text{Co}(4,4'\text{-dipyridylsulfid})_2\text{Cl}_2$: einander zweifach zweidimensional parallel durchdringende (4,4)-Schichten eines Motivs, das im vorliegenden Beitrag nicht besprochen wurde (O.-S. Jung, S. H. Park, D. C. Kim, K. M. Kim, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 610–611); q) $[\text{Ag}_2\text{Si}(\text{p-C}_6\text{H}_5\text{CN})_4](\text{OTf})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (Tf = CF_3SO_2): vier einander durchdringende 3,4-verknüpfte dreidimensionale Netze (die den einzelnen Netzen von $[\text{Ag}(\text{tcm})(\text{L})_{1/2}]$ (L = Phenazin) ähneln; siehe Abschnitt 3.1.1), die durch Ag–Ag-Wechselwirkungen zu einem sich selbst durchdringenden dreidimensionalen Netz verknüpft sind. $[\text{Ag}_3\{\text{Si}(\text{p-C}_6\text{H}_5\text{CN})_4\}_2](\text{PF}_6)_3 \cdot 1.6\text{THF} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ enthält zweidimensionale Doppelschichten mit zweidimensionaler paralleler Durchdringung. Jede Doppelschicht wird durch vier andere durchdrungen, so daß eine dreidimensionale statt der gewöhnlichen zweidimensionalen Struktur resultiert. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß die mittleren Ebenen der Doppelschichten zwar parallel zueinander sind, aber nicht zusammenfallen (F.-Q. Liu, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5090–5096). r) Auch wenn wir versucht haben, diesen Übersichtsartikel so umfassend wie möglich zu gestalten, haben wir sicherlich einige Strukturen übersehen. Wir würden uns daher sehr über Mitteilungen über weitere bekannte Durchdringungsstrukturen freuen.