

$V=1129.8(8)$ Å³, $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}=1.444$ g cm⁻³; $F(000)=510$; $\mu_{\text{Mo}}=1.021$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}}=59.99$; 3304 gemessene, 3304 unabhängige, 1813 beobachtete Reflexe ($F_{\text{o}}^2 > 2\sigma F_{\text{o}}^2$); $R1=0.0496$, $wR2=0.1234$, GOF (F^2)=0.908 für 339 Parameter, max./min. Restelektronendichte 0.297/-0.216 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-102195 (**1a**), -102194 (**1b**) und -102196 (**1·PF₆**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [17] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 62, 181–199.
- [18] N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, K. Bechgaard, *Acta Crystallogr. Ser. B* **1981**, 37, 1236–1240.
- [19] J. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1996–8001.
- [20] K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1768–1774.
- [21] W. Geuder, S. Hünig, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665–1677.
- [22] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* **1964**, 68, 441–451.
- [23] A. Petr, L. Dunsch, A. Neudeck, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 412, 153–158.
- [24] A. Neudeck, L. Kress, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 437, 141–156.

Metallzentrum drei Liganden dieses Typs, wird das Metallzentrum zu einem dreifach verknüpfenden Knoten, der den Zugang zu einer Reihe von noch immer wenig bekannten dreifach verknüpften Netzen eröffnet. Unserer Einschätzung nach werden in naher Zukunft viele Beispiele dreifach verknüpfter Netze bekannt werden. Mit dem Symbol (n,3) lässt sich die Topologie von Netzen beschreiben, in denen alle Knoten dreifach verknüpft sind und bei denen die kleinsten Schlaufen, die alle drei verschiedenen Verknüpfungspaare enthalten, die von jedem Knoten ausgehen, n-gonal sind. Eine interessante Frage, die sich im Hinblick auf die (n,3)-Netze aufdrängt, ist die nach dem größtmöglichen Wert für n; mit anderen Worten: Bei welchem dreidimensionalen dreifach verknüpften Netz sind die kürzesten Schlaufen so lang wie möglich? Das (12,3)-Netz ist dasjenige mit dem größten Wert für n, der von Wells berücksichtigt wurde.^[1, 5] Wir beschreiben hier das unseres Wissens nach erste reale chemische Beispiel für ein (12,3)-Netz.

Abbildung 1 zeigt ein (12,3)-Netz mit planaren Knoten. Das Netz, das intrinsisch chiral ist, setzt sich aus „doppelten“ sechszähligen Helices zusammen, die alle den gleichen

Ni(tpt)(NO₃)₂ – ein dreidimensionales, selbstverkettetes Netz mit der ungewöhnlichen (12,3)-Topologie**

Brendan F. Abrahams, Stuart R. Batten,
Martin J. Grannas, Hasan Hamit, Bernard F. Hoskins
und Richard Robson*

In memoriam George Winter

Festkörper mit ausgedehnten Gerüsten sind von erheblichem aktuellen Interesse, weil sie viele Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Materialien mit einem breiten Spektrum potentiell nützlicher Eigenschaften bieten.^[1] Ein wertvolles Konzept zum Aufbau und zur Beschreibung ausgedehnter Strukturen, insbesondere jener mit einander durchdringenden Teilstrukturen,^[2] basiert auf der Idee eines Netzes; Wells hat eine Sammlung derartiger Netze zusammengestellt.^[3]

In aktuellen Untersuchungen beschäftigt man sich mit verbrückenden Liganden, die zwei oder mehr zweizähnige Metallbindungsstellen aufweisen^[4] und als Bausteine für Koordinationspolymere besonders reizvoll sind, weil sie robuste Netze mit guter elektronischer Verbindung zwischen den Metallzentren versprechen. Koordiniert ein oktaedrisches

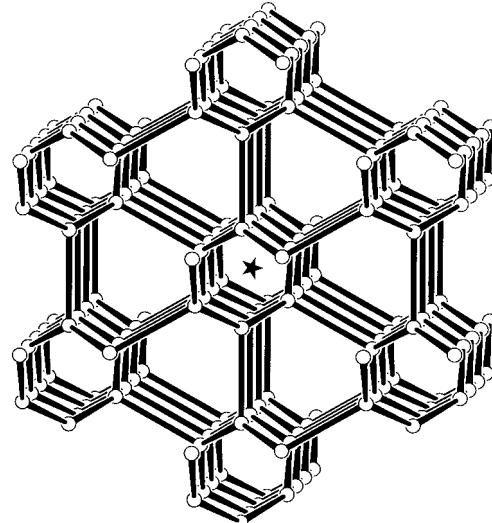


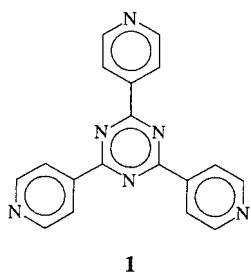
Abbildung 1. Darstellung eines (12,3)-Netzes, in dem alle Knoten planar und äquivalent sind. Eine sechszählige Doppelhelix ist durch einen Stern gekennzeichnet.

Drehsinn haben, parallel sind und miteinander über Bindungen verknüpft sind, die senkrecht zur helikalen Achse stehen. Die Streckung des (12,3)-Netzes in Richtung der Helixachse wird durch den Winkel an jedem Knoten innerhalb der Helix bestimmt, der prinzipiell jeden Wert zwischen 120° (regelmäßige trigonale Knoten) und 180° (T-förmige Knoten) annehmen kann – je größer dieser Wert ist, desto größer ist die Ganghöhe der Helices und umso weiter ist die Struktur entlang der Helixachse gestreckt.

Das (12,3)-Netz lässt sich weder ausschließlich aus trigonalen Knoten noch ausschließlich aus streng T-förmigen Knoten aufbauen; alternierende T- und trigonale Knoten ermöglichen hingegen einen vollkommen spannungsfreien Aufbau. Genau das haben wir bei der Struktur des kristallinen Koordinationspolymers^[6] aus Nickelnitrat und dem trigonalen, dreifach

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Abrahams, Dr. S. R. Batten, Dr. M. J. Grannas, H. Hamit, Dr. B. F. Hoskins
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australia)
Fax: (+61) 3-9347-5180
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.



verknüpfenden Liganden Tri-4-pyridyl-1,3,5-triazin (tpt) **1** gefunden. Es sind bereits viele ungewöhnliche und symmetrische dreidimensionale Koordinationsnetze dieses geometrisch einfachen Liganden bekannt.^[7] Im Kristall liegt ein wohldefiniertes Koordinationspolymer-Gerüst mit (12,3)-Topologie vor, das gleich viele tpt- und Ni^{2+} -

Zentren enthält. Fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle besetzen die chiralen Tunnel, die parallel zu den Helixachsen verlaufen. Die wesentlichen Aspekte in bezug auf die Verknüpfungen innerhalb des Netzes sind in Abbildung 2 dargestellt. Der für die Untersuchungen verwendete Kristall hatte die in Abbildung 2 gezeigte absolute Konfiguration, ein

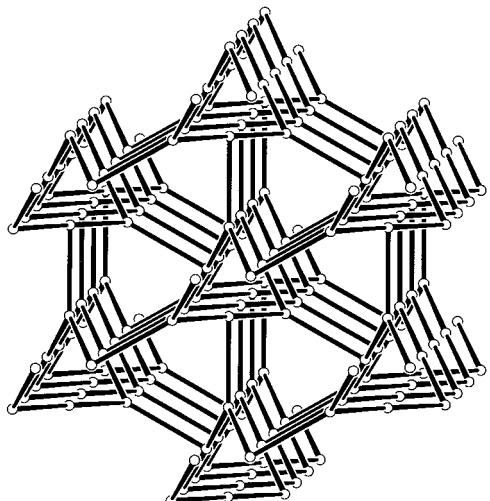


Abbildung 2. Darstellung eines (12,3)-Netzes aus alternierenden trigonalen und T-förmigen Knoten, wie in der Struktur von solvatisiertem $\text{Ni}(\text{tpt})(\text{NO}_3)_2$. Die trigonalen Knoten liegen auf den Flächenmittelpunkten der tpt-Triazinringe und die T-förmigen Knoten auf den Nickelzentren. Der Abstand zwischen den Knoten beträgt 7.64 Å.

zweiter zufällig ausgewählter Kristall hingegen hatte den entgegengesetzten Drehsinn. Alle Nickelzentren (die T-Knoten^[8] in Abbildung 2) sind, wie auch alle tpt-Einheiten (die trigonalen Knoten in Abbildung 2, die auf den Flächenmittelpunkten der tpt-Triazinringe liegen), äquivalent. Jedes Nickelzentrum liegt mit einer seiner koordinierten Pyridylgruppen auf einer zweizähligen Drehachse, die anderen beiden Pyridylgruppen sind *cis*-ständig zur ersten und stehen miteinander über die zweizählige Drehachse in Beziehung. Die oktaedrische Koordinationssphäre des Nickel-Ions wird durch Sauerstoffatome ein- und zweizähniger Nitrat-Anionen vervollständigt, die um die zweizählige Drehachse herum fehlgeordnet sind.

Durch die vorhandenen zwei Arten dreifach verknüpfender Zentren (trigonal und T-förmig) werden aus den sechszähligen Doppelhelices dreizählige mit dreieckigem Querschnitt, wie Abbildung 2 deutlich zeigt. Im (12,3)-Netz aus T-förmigen Knoten mit Winkeln von 90° und regelmäßigen trigonalen Knoten mit Winkeln von 120° ist die Orientierung der

trigonalen Einheiten zur sechszähligen Drehachse durch die Geometrie „festgelegt“, und die Proportionen der Elementarzelle sind vorbestimmt ($a/c = 2/\sqrt{6} = 0.8165$). Es besteht ein sehr enger Zusammenhang zwischen diesen Proportionen, die sich aus einfachen geometrischen Anforderungen ergeben, und jenen, die im realen Kristall auftreten ($a/c = 0.8159$).

Abbildung 3 zeigt das wunderschön geknüpfte Netz mit allen Nichtwasserstoffatomen der tpt-Einheiten und den Nickelzentren in drei benachbarten Doppelhelices.

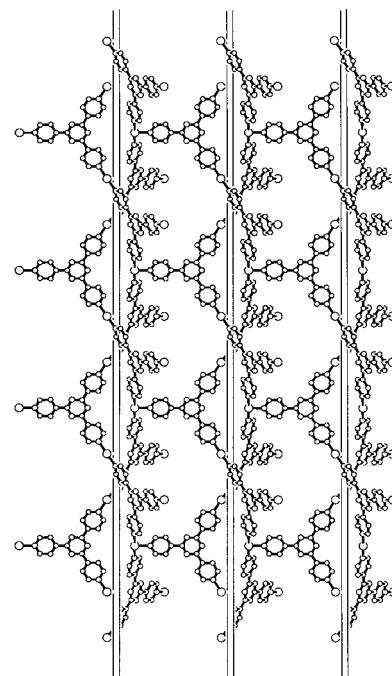


Abbildung 3. Drei miteinander verwobene Doppelhelices (es sind nur die C-, N- und Ni-Atome dargestellt). Zur Verdeutlichung der Doppelhelices-Struktur sind imaginäre Stäbe eingezeichnet, um die sich die Doppelhelices winden.

Im Vergleich zu anderen gleichförmigen ($n,3$)-Netzen ist das (12,3)-Netz ungewöhnlich, insofern als es mit sich selbst verkettet ist: Durch einige seiner kleinsten Schlaufen verlaufen andere kleinste Schlaufen. Abbildung 4 zeigt als Beispiel zwei Zwölfeckstrukturen, die miteinander verkettet sind. In der Tat könnte man, wenn man darauf vorbereitet wäre, nach durchgehenden Schlaufen zu suchen, die groß genug sind, in jedem ausgedehnten Netz Paare solcher miteinander verketteter Schlaufen finden; sie wären aber grundsätzlich sehr viel größer als die kleinsten Schlaufen, die ein grundlegendes Charakteristikum der Netztopologie sind. Wir glauben deshalb, daß Netze, in denen zwei *kleinste* Schlaufen miteinander verkettet sind, als besondere topologische Klasse aufzufassen sind, die sich als *selbstdurchdringend* und/oder *selbstverkettet* beschreiben läßt. Interessanterweise wird in einer Reihe von ($n,3$)-Netzen mit steigendem n ein Punkt erreicht, wo das System buchstäblich „auf sich selbst umklappt“; im Fall der (12,3)-Netze führt dies zur Bildung von Doppelhelices innerhalb dessen, was noch immer ein einziges Netz ist; die catenanartige Selbstdurchdringung leitet sich davon ab, wie Abbildung 4 veranschaulicht. Wenn Netze mit $n > 12$ tatsächlich existieren sollten, scheint es

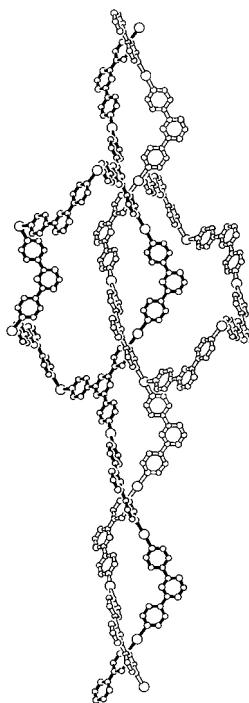


Abbildung 4. Eine Doppelhelix mit einem der zugehörigen catenarischen Zwölfeckpaare. Zwar wird hier zwischen einem Strang der Doppelhelix mit dem zugehörigen Zwölfeck und dem anderen Strang mit Zwölfeck unterschieden, doch sind alle Teil eines dreidimensionalen Netzes.

- [5] Wir wissen nicht, ob $n=12$ eine mathematisch begründete obere Grenze ist, ob topologisch einheitliche $(n,3)$ -Netze mit $n>12$ „existieren“ und darauf warten, entdeckt zu werden, oder ob derartige Netze, ohne daß wir davon wissen, bereits von anderen in Betracht gezogen wurden.
- [6] Kristalle von $\text{Ni}(\text{tpt})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Solvat}$ konnten durch Überschichten einer 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Lösung von tpt (25 mg in 10 mL) mit einer Lösung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 mg) in Ethanol (10 mL) erhalten werden; 5 mL Ethanol dienten als „Pufferschicht“ zwischen den beiden Phasen. Die Kristalle wuchsen innerhalb von Tagen, während die Lösungen langsam ineinander diffundierten. Kristallstrukturdaten: $0.45 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $P3_121$, $a = 15.216(2)$ Å, $c = 18.650(6)$ Å, $V = 3740(1)$ Å 3 , $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.554 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.71069$ Å, ω -2 θ -Scanmodus, $T = 130$ K, 7302 gemessene Reflexe, 5719 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0216$). Korrektur der Daten bezüglich Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten (indizierte Kristallflächen, SHELX-76^[9]), $\mu = 1.29 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.5784/0.7343. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86^[10]). Verfeinerung gegen F^2 (Voll-Matrix-kleinste-Fehlquadrate-Methode), 321 Parameter (SHELXL-97^[11]), Pyridyl-H-Atome auf geometrisch bestimmten Positionen, $R1 = 0.0839$, $wR2 = 0.2352$, max. Restelektronendichte 1.049 e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-108609“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] S. R. Batten, Dissertation, University of Melbourne, 1996; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem.*

wahrscheinlich, daß auch sie eine catenarische Selbstdurchdringung zeigen.

Eingegangen am 10. November 1998
[Z12650]

International Edition:
Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1475–1477

Stichwörter: Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Netzstrukturen • Nickel • Supramolekulare Chemie

- [1] „Molecular Scaffolds“: M. D. Ward, *Chem. Br.* 1998, 34, 52; O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 474.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* 1998, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1460.
- [3] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, 1977; A. F. Wells, *Further Studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No. 8, American Crystallographic Association, 1979.
- [4] C. Robl, *Mater. Res. Bull.* 1987, 22, 1483; S. Kawata, S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi, M. Munakata, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1759; B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* 1996, 603; B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* 1998, 110, 2801; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2656.

Commun. 1996, 1313; S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5385; S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* 1995, 107, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 820; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1690.

- [8] Verknüpfende Liganden mit Pyridindonoren scheinen, insbesondere mit den Nitraten von Metallen, für die Bildung von Koordinationspolymeren geeignet zu sein, in denen das Metallatom als T-förmiger dreifach verknüpfender Knoten fungiert; siehe hierzu z. B. Lit. [6]; M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7287; P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2779.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for crystal structure determination*, University of Cambridge (Großbritannien), 1976.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for crystal structure solution*, Universität Göttingen 1986.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen 1997.

Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe – nicht die Rohstoffquelle, sondern die chemische Struktur entscheidet über die Abbaubarkeit

Uwe Witt,* Motonori Yamamoto, Ursula Seeliger, Rolf-Joachim Müller und Volker Warzelhan*

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor dem Hintergrund der Abfallproblematik gewinnen biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe (BAWs) immer mehr an Bedeutung. Bereits Ende der siebziger Jahre gab es erste Ansätze, Materialien zu entwickeln, die einerseits Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften aufweisen wie herkömmliche Kunststoffe (z. B. thermoplastische Verarbeitbarkeit zu Folien, Fasern, Hohlkörper), aber andererseits durch Mikroorganismen abgebaut werden können.^[1] Mittlerweile sind einige solcher „Bio-Kunststoffe“ kommerziell verfügbar oder befinden sich in der Markteinführung.^[2] Grundsätzlich kann bei der Herstellung solcher Polymere auf unterschiedliche Rohstoffquellen zurückgegriffen werden. Man unterscheidet zwischen BAWs auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen und solchen auf der Basis fossiler, also petrochemischer Rohstoffe. Auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind hier z. B. Stärkederivate und -blends, Polyhydroxybutyrate, Polymilchsäure, Zellglas, Celululosederivate sowie Casein- und Chitinpolymere zu nennen.

[*] Dr. U. Witt, Dr. V. Warzelhan, M.Sc. M. Yamamoto

ZKT Kunststofflaboratorium

BASF Aktiengesellschaft

D-67056 Ludwigshafen

Fax: (+49) 621-60-20313

E-mail: uwe.witt@basf-ag.de

Dr. U. Seeliger

KSS/BP Projekt Ecoflex, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen

Dr. R.-J. Müller

BVT/UVT Umweltverfahrenstechnik

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH

D-38124 Braunschweig