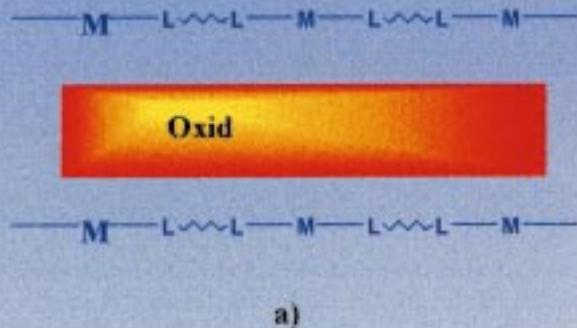
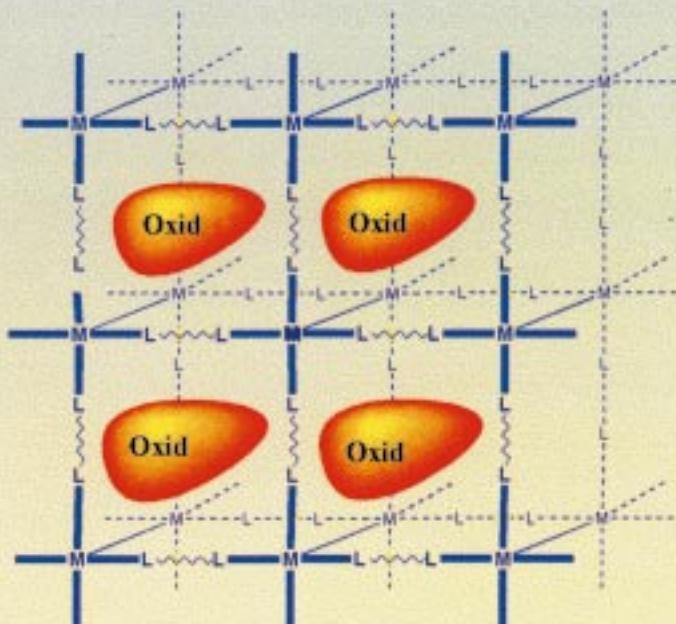
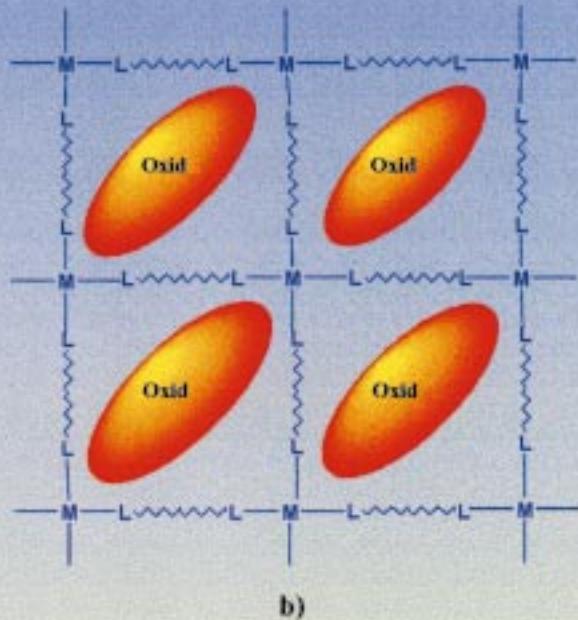


Die organische Komponente als Ligand in einem polymeren kationischen Koordinationskomplex



Die Ligandenstruktur und die Bevorzugung einer bestimmten Koordination durch das Metallzentrum können zur Bildung ein- (a), zwei- (b) oder dreidimensionaler polymerer kationischer Koordinationskomplexe (c) als Gerüst für die Manipulation von Metalloxid-Substrukturen führen.



Organisch-anorganische Hybridmaterialien: von „einfachen“ Koordinationspolymeren zu Molybdänoxiden mit Organodiamin-Templaten

Pamela J. Hagrman, Douglas Hagrman und Jon Zubieta*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei den Oxiden findet man ein breites Spektrum von Festkörpereigenschaften, das auf die Vielfalt ihrer chemischen Zusammensetzungen und Strukturtypen zurückzuführen ist. Obwohl es unter den natürlich vorkommenden Oxiden und Mineralien auch viele mit komplexen Kristallstrukturen gibt, hat doch die Mehrzahl eine einfache Zusammensetzung und eine hochsymmetrische Struktur mit relativ kleinen Elementarzellen. Die meisten Silicate, wichtige Erze, Edelsteine, viele Gesteine und Erden sind Beispiele für solche Materialien. Auch solche einfachen Oxide können ungewöhnliche und spezifische Eigenschaften aufweisen, beispielsweise Piezoelektrizität, Ferromagnetismus oder katalytische Aktivität; im allgemeinen gibt es jedoch eine Korrelation zwischen der Komplexität der Struktur eines Materials und seiner Funktionalität. Ein möglicher Ansatz für das Design neuartiger Oxidmaterialien ahmt die Verwendung organischer Moleküle zur Modifikation anorganischer Mikrostrukturen durch die Natur nach. In diesem Fall trägt das anorganische Oxid zur erhöhten Funktionalität bei, indem es als eine der Komponenten in eine hierarchische Struktur integriert wird, bei der eine synergistische Wechselwirkung zwischen organischem Material und dem anorganischen Oxid

besteht. Untersuchungen zur Synthese von Materialien mit einer solchen Kontaktfläche sollten uns – wenn parallel dazu geeignete Strukturinformationen gesammelt werden – zu einem besseren Verständnis der Methoden verhelfen, durch die sich die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften bei diesen Hybridmaterialien steuern lassen. Beim Design neuartiger Kompositmaterialien auf Oxidbasis kann die organische Komponente verschiedene strukturelle oder funktionelle Rollen übernehmen. Das gegenwärtige große Interesse an Festkörpern mit Gerüststrukturen legt ihre Verwendung als Liganden in einem polymeren kationischen Koordinationskomplex nahe, der nicht nur einen Ladungsausgleich für die anionische Oxidsubstruktur liefert, sondern auch ein starres Gerüst für den Aufbau der wachsenden Oxidmikrostruktur und, bis zu einem gewissen Grad, für die Steuerung von dessen Oberfläche. Diese Gerüststrukturen sind unter mehreren Gesichtspunkten besonders interessant: 1) Sie sind unter ausgesprochen milden Bedingungen durch Selbstorganisation zugänglich, was den Erhalt der strukturellen Integrität der Ausgangsmaterialien und die Isolierung kinetischer statt ausschließlich thermodynamischer Produkte ermöglicht; 2) sie weisen eine bemerkens-

werte chemische und strukturelle Vielfalt auf; und 3) zeigen die zahlreichen in den vergangenen Jahren beschriebenen Beispiele, daß bei der Festlegung ihres Aufbaus eine gewisse Kontrolle durchaus erreichbar ist. Durch eine geeignete Auswahl der Ligandentypen und durch Nutzung der Koordinationspräferenzen des Metalls können so ein-, zwei- oder dreidimensionale kationische Koordinationskomplexe konstruiert werden, die ein Gerüst für den Aufbau der Oxidstruktur liefern. Aus der Anwendung dieser Strategie bei der Untersuchung der Molybdänoxid-Organodiaminmetallkomplex-Grenzfläche ist eine Fülle von organisch-anorganischen Hybridmaterialien der MOXI-Familie hervorgegangen. Diese Materialien weisen nicht nur die Komplexität der synthetischen organisch-anorganischen Grenzfläche beim Aufbau solcher Materialien auf, sondern verdeutlichen auch, daß es sich hier um eine leistungsfähige Methode handelt, mit der sich neue Materialien von struktureller Komplexität bei niedrigen Temperaturen synthetisieren lassen.

Stichwörter: Hydrothermalsynthesen

- Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Metalloxide • Molybdän

One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structures of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical compositions.

John Maddox

But in two or three dimensions, it's a synthetic wasteland. The methodology for exercising control so that one can make unstable but persistent extended structures on demand is nearly absent. Or to put it in a positive way—this is a certain growth point of the chemistry of the future.

Roald Hoffmann

[*] Prof. J. Zubieta, P. J. Hagrman, D. Hagrman
Department of Chemistry
Syracuse University
Syracuse, NY 13244 (USA)
Fax: (+1)315-443-4070
E-mail: jazubiet@mailbox.syr.edu

1. Einleitung

Sauerstoff ist nicht nur das am häufigsten vorkommende Element auf der Erde, sondern auch hochreakтив. Infolgedes-

sen existieren Oxide von fast allen Elementen, abgesehen von Radon und den leichteren Edelgasen,^[1] und in der Geo- und Biosphäre sind anorganische Oxide allgegenwärtig.^[2] Neben dem Oxid des Wasserstoffs, das die Grundlage des Lebens bildet, findet man Sauerstoff in Verbindung mit Silicium und Aluminium in der Form komplexer Alumosilicate, die den größten Teil der Erstarrungsgesteine ausmachen.^[3] Nicht nur die meisten Erze und Edelsteine sind Beispiele für Festkörperperoxide, auch bei Knochen, Muschelschalen, Zähnen, Skelettnadeln von Porifera und versteinertem Holz handelt es sich um strukturell komplexe Oxide, die durch Biomineralisierung gebildet werden.^[4, 5]

Das gegenwärtige lebhafte Interesse an Festkörperperoxiden ist auf ihre Eigenschaften zurückzuführen, aufgrund derer die Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien von Bauwerken bis hin zu mikroelektronischen Schaltkreisen reichen. Das in Tabelle 1 zusammengestellte breite Spektrum der Festkörpereigenschaften beruht auf der Vielfalt der chemischen Zusammensetzungen und Strukturtypen, die bei den anorganischen Oxiden auftreten.^[6]

Viele der natürlich vorkommenden Oxide und Materialien und auch synthetische Oxide weisen komplexe Kristallstrukturen auf; die meisten haben jedoch eine relativ einfache Zusammensetzung und hochsymmetrische Strukturen mit relativ kleinen Elementarzellen. Unbestreitbar haben auch solche einfachen Oxide nützliche Eigenschaften, doch besteht

im allgemeinen ein Zusammenhang zwischen der Komplexität der Struktur eines Materials und seiner Funktionalität.^[30] So enthalten viele der außergewöhnlichen Materialien, die die Natur hervorgebracht hat, Gemische aus anorganischen Oxiden, die in Gemeinschaft mit organischen Verbindungen vorliegen. Beispielsweise können Mollusken spezifisch Kristallisationskeime für die Calcit- oder die Aragonitform von Calciumcarbonat bilden; dies geschieht durch eine durch geringe Mengen einer organischen Komponente induzierte Manipulation auf molekularer Ebene.^[31] Wir wissen heute, daß organische Komponenten die Mikrostruktur anorganischer Oxide tiefgreifend beeinflussen können, was uns eine Methode für das Design von neuartigen Materialien bietet.

1.1. Organisch-anorganische Hybridmaterialien

Die Beeinflussung einer anorganischen Struktur durch organische Komponenten offenbart eine interaktive Strukturhierarchie innerhalb der Materialien.^[32] Das anorganische Oxid trägt bei solchen Materialien zur größeren Komplexität und somit zur erweiterten Funktionalität bei, indem es als eine der Komponenten in ein auf mehreren Ebenen strukturiertes Material eingebaut wird, bei dem eine synergistische Wechselwirkung zwischen organischen und anorganischen

Jon Zubieta, geboren und aufgewachsen in New York City, machte 1966 seinen B.S.-Abschluß an der Fordham University und promovierte 1971 an der Columbia University zum Ph.D. Nach einem Postdoktorandenaufenthalt an der University of Sussex (Großbritannien) wurde er Mitglied der Chemischen Fakultät an der State University of New York at Albany. 1990 wechselte er an die Syracuse University. Zu seinen Forschungsinteressen gehören das Design und die strukturelle Charakterisierung von Metalloxidclustern und -festkörpern, die Anwendungen der Koordinationschemie von Technetium und Rhenium auf dem Gebiet der Radiopharmazeutika sowie die Entwicklung von Systemen zur Wirkstoff-Freisetzung auf der Basis von Oxidmaterialien mit organisch-anorganischen Grenzflächen.



J. Zubieta



P. Hagrman



D. Hagrman

Pamela Hagrman, geboren in Syracuse, New York, machte 1994 ihren B.S.-Abschluß an der State University of New York at Buffalo. Sie arbeitet gegenwärtig an ihrer Promotion in Anorganischer Chemie an der Syracuse University. Im Mittelpunkt ihrer Forschungsarbeit steht die Anwendung von Solvothermalsynthesetechniken bei der Isolierung von Metalloxidmaterialien auf der Basis organischer Template.

Douglas Hagrman, geboren in Salt Lake City, Utah, und aufgewachsen in Idaho Falls, Idaho, machte seinen B.S.-Abschluß in Chemieingenieurwesen an der University of Nebraska-Lincoln. Zur Zeit promoviert er in Anorganischer Chemie an der Syracuse University, wo er für hervorragende Lehrtätigkeit den Outstanding Teaching Assistant Award und den William D. Johnson Award erhielt. Auf dem ACA Meeting in Buffalo wurde er 1999 mit dem ACA Pauling Prize für seine hervorragende Posterpräsentation ausgezeichnet. Im Mittelpunkt seiner Forschungsarbeit standen bisher die Hydrothermalsynthese und die strukturelle Charakterisierung neuer Oxidmaterialien, gegenwärtig arbeitet er an der Verbesserung neuer Synthesemethoden in der Festkörperchemie wie der kombinatorischen Synthese und von Hochdurchsatzverfahren zur Beurteilung von Verbindungseigenschaften.

Tabelle 1. Beispiele für anorganische Oxide und ihre Anwendungen.

Klasse	Beispiel	Anwendung	Lit.
magnetische Oxide	CrO_2 Ferrite vom Typ $\text{Zn}_{x+2}\text{Fe}_{1-x}[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{O}_4$ (Mn,Mg)-Spinelle	Magnetbänder Transformatorkerne Computerspeicher	[7] [8] [8]
Oxidsensoren	BaTiO_3 PbZrO_3	Temperatursensor Tonabnehmer, piezoelektrische Lautsprecher	[7] [10]
phosphoreszierende Stoffe	Mn-dotiertes Zn_2SiO_4 Eu-dotiertes Y_2O_3	grüner Leuchtstoff für Oszilloskopröhren	[11]
elektronische Werkstoffe	BaTiO_3 ZnO	roter Leuchtstoff Überspannungsschutz hochohmige Halbleiter	[9] [12]
Pigmente	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Fe_3O_4 Fe_2O_3	Hochtemperatur-Supraleiter schwarzes Pigment rotes Pigment	[13] [8] [8]
keramische Werkstoffe	Al_2O_3 $\text{Pb}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	feuerfeste Steine Ferroelektrika	[14] [15]
optische Werkstoffe	LiNbO_3 , $\text{KTi(PO}_4)$	Oberwellenerzeuger, Frequenzmischer	[16]
Katalysatoren	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	selektive Oxidation von <i>n</i> -Butan zu Maleinsäure selektive Oxidation von Propen zu Acrylnitril selektive Oxidation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid	[17] [18] [19]
Ionen austauscher	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cu}_2\text{Al}_6\text{B}_4\text{O}_{17}$ $\text{SiO}_2/\text{MgO}_3$ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ $\text{NASICON}, \text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ $\text{Mg}_x\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Polymerisation von Alkenen oxidative Dehydrierung Umwandlung von Ethen in Butadien Bindungsspaltung, Isomerisierung, Alkylierung Kationenaustauscher, schneller Ionenleiter	[20] [20] [21] [22] [23]
Molekularsiebe	Zeolith $\text{M}_{x/m}^{+}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Anionenaustauscher Detergentien	[23] [24]
Katalysatoren und Molekularsiebe	Zeolith und ALPOs, $[\text{AlPO}_4] \cdot y\text{R} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Faujasit ALPO-5 Silicalit	Trennung von Gemischen katalytisches Cracken Hydrocracken Isomerisierung von Xylool	[25, 26] [27] [28] [29]
Biomaterialien	Organoapatite	künstlicher Knochen	[30]

Komponenten besteht.^[30] Da sich diese Wechselwirkung innerhalb dieser organisch-anorganischen Hybridmaterialien aus der Natur der Grenzfläche zwischen der organischen Komponente und dem anorganischen Oxid ergibt, können Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Materialien mit einer solchen Grenzfläche zur Ermittlung von Struktur-Funktions-Beziehungen für diese Hybridmaterialien beitragen.

Die Materialien, bei denen organische Komponenten eine wesentliche Rolle bei der Steuerung der Mikrostruktur des anorganischen Oxids spielen, werden heute in vier Hauptklassen eingeteilt: Zeolithe,^[32, 33] mesoporöse Oxide der Klasse MCM-41,^[34] durch Biomineralisierung entstandene Materialien^[2, 5, 35] und mikroporöse Übergangsmetallphosphate (transition metal phosphates, TMPOs) mit Gerüsten aus Oktaedern und Tetraedern oder quadratischen Pyramiden und Tetraedern, in denen organische Kationen eingelagert sind.^[36, 37] Das äußerst rasch wachsende Gebiet der Biomineralisierung wird in diesem Aufsatz nicht behandelt, jedoch sind zwei Beobachtungen von Bedeutung: 1) Komplexe anorganische Materialien können über mehrere Größenbereiche hinweg hergestellt werden, indem die entsprechenden Fällungsreaktionen reguliert werden;^[38] und 2) organische Materialien biologischen Ursprungs treten mit anorganischen Oxiden in erster Linie über O–H···O- und N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung.^[39]

Bei den bahnbrechenden Arbeiten von Barrer über die synthetischen Zeolithe^[40] wurden zum ersten Mal sys-

tatisch Materialien entwickelt, indem organische Moleküle dazu benutzt wurden, das Wachstum anorganischer Oxide zu beeinflussen. Der Einbau von organischen Molekülen, vor allem von Aminen und Ammoniumsalzen, in Alumosilikatgerüste hat zu einer enormen Erweiterung dieser technologisch wichtigen Klasse von Materialien geführt. Das organische Kation dient nicht nur zur Ladungskompensation, die durch den Austausch von Si^{4+} gegen Al^{3+} innerhalb des Zeolithgerüsts erforderlich wird, sondern aufgrund seiner Größe, Form und Polarität auch dazu, die Kristallisation der Silicataggregate zum Aufbau des Zeolithgerüst zu steuern. Da für die Auflösung von SiO_2 basische Bedingungen erforderlich sind, müssen als ladungsausgleichende Kationen quartäre Ammoniumsalze verwendet werden. Infolgedessen ist die Wechselwirkung zwischen Templat und Gerüst in erster Linie vom van-der-Waals-Typ.

Das rasch wachsende Gebiet der mesoporösen Oxide hat seinen Ursprung in den bahnbrechenden Arbeiten über MCM-41-Materialien bei Mobil Oil.^[34, 41] Diese Hybridmaterialien werden durch Polymerisation von löslichen Siliciumdioxid-Polyanionen um ein kationisches Templat mit einem langen hydrophoben Schwanz hergestellt. Da Strukturinformationen vom amphiphilen organischen Templat auf die bei der Silicatpolymerisation entstehende Oxidstruktur übertragen werden, ermöglichen Veränderungen sowohl der Größe, Form und Ladung des organischen grenzflächenaktiven Stoffes als auch der Konzentrationen, des pH-Wertes, der Temperatur und der Scherkräfte die Realisierung von zahlreichen Morphologien, die periodische Anordnungen mit

einstellbarem Kanaldurchmesser im Bereich von 16 bis 100 Å aufweisen, nachdem die organischen Komponenten entfernt wurden. Durch solche sehr variablen Porenweiten sind die Materialien dieser Klasse als großen- und formselektive heterogene Katalysatoren und als Wirte für elektronische und optische Bauelemente im Nanometerbereich von Interesse.

Das erste Beispiel für ein Oxid mit offenem Gerüst mit eingelagerten organischen Kationen, bei dem es sich nicht um ein Silicat handelte, war $(\text{Me}_4\text{N})(\text{H}_3\text{O})[\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, das 1989 beschrieben wurde;^[42] es enthält ein Gerüst aus Oktaedern und Tetraedern, die aus Mo_4 -Oxoclustern aufgebaut sind und durch PO_4 -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Gerüst kovalent verknüpft sind. Von großer Bedeutung war, daß die organischen Gegenionen thermisch aus dem Material entfernt werden konnten, wodurch ein mikroporöses Oxomolybdänphosphat-Gerüst entstand. In der Folge wurden nicht nur zahlreiche MoPO-Materialien synthetisiert, sondern es wurde auch eine große und noch immer wachsende Familie von Oxovanadiumphosphat- und -phosphonat-Gerüsten mit organischen Templates beschrieben.^[36, 37, 43]

1.2. Design bei der Metalloxidsynthese

Die oben beschriebenen vier Klassen von anorganischen Oxidmaterialien haben miteinander gemein, daß die organische Komponente einen Einfluß auf die Kristallisationskeimbildung und das Wachstum des anorganischen Oxi ds hat. Organische Komponenten verändern die Mikrostruktur des anorganischen Oxi ds. Es besteht ein Synergismus zwischen den organischen und den anorganischen Bestandteilen, der die Übertragung von Strukturinformationen vom organischen Molekül auf das anorganische Gerüst ermöglicht. Die Entwicklung dieser organisch-anorganischen Hybridmaterialien geht mit einer Verschiebung vom Bereich der thermodynamischen zu dem der kinetischen Kontrolle einher, so daß Gleichgewichtsphasen durch metastabile Phasen mit komplexerer Struktur ersetzt werden. Herkömmliche Festkörpersynthesen liefern jedoch thermodynamische Produkte, häufig durch Fest-fest-Wechselwirkungen bei Temperaturen von ca. 1000 °C, d.h. bei Bedingungen, unter denen die Strukturelemente der organischen Komponente nicht erhalten bleiben werden. Es muß folglich ein Zugang über Tieftemperaturverfahren gewählt werden, ähnlich wie bei der Chemie kleiner Moleküle. Als ein leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien unter Erhalt der Strukturelemente der Reaktanten in den Endprodukten hat sich die Hydrothermalsynthese erwiesen. Der allgemeine Ansatz für die Synthese neuer anorganischer Oxide setzt daher organische Moleküle bei niedrigen Temperaturen ein, um die Oberfläche der wachsenden Oxidkristalle in einem Hydrothermalmedium zu kontrollieren. Unter Befolgung dieser allgemeinen Richtlinien wurde eine fünfte Hauptklasse von organisch-anorganischen Hybridmaterialien identifiziert: Molybdänoxide mit dipodalen Organostickstoffliganden als Template.

2. Synthese

2.1. Hydrothermalchemie

Bei der Synthese von Zeolithen ist die Hydrothermalmethode bereits etabliert; in neuerer Zeit wurde sie jedoch auch für die Herstellung einer breiten Palette von metastabilen Materialien, u.a. von TMPOs und sogar komplexen Polyoxoalkoxometallaten, adaptiert.^[44] Hydrothermalreaktionen, die typischerweise im Temperaturbereich von 120 bis 260 °C unter autogenem Druck durchgeführt werden, machen sich die Selbstorganisation des Produkts aus löslichen Vorstufen zunutze.^[45] Die reduzierte Viskosität von Wasser unter diesen Bedingungen verstärkt Diffusionsprozesse, so daß die Lösungsmittelextraktion von Feststoffen und das Kristallwachstum aus der Lösung begünstigt werden.^[46] Da die durch unterschiedliche Löslichkeit entstehenden Probleme hierdurch auf ein Minimum reduziert werden, kann eine Reihe einfacher Vorstufen eingesetzt werden, außerdem auch eine Anzahl organischer und/oder anorganischer strukturbestimmender Agentien, aus denen während des Kristallisierungsprozesses diejenigen mit einer für eine effiziente Kristallpackung geeigneten Größe und Form selektiert werden können. Unter derartigen Nichtgleichgewichts-Kristallisierungsbedingungen ist es sehr wahrscheinlich, daß metastabile kinetische Phasen statt der thermodynamischen Phase isoliert werden.^[47] In solchen Nichtgleichgewichts-Gemischen sind mehrere Reaktionswege offen, einschließlich des zur stabilsten Phase führenden Weges; die kinetisch begünstigte Struktur ergibt sich dabei jedoch aus der geringsten Störung der Atompositionen. Somit kann die Kristallisationskeimbildung einer metastabilen Phase begünstigt sein.

Die für die Herstellung der in diesem Beitrag beschriebenen Organodiaminmolybdänoxide (MOXI) gewählten Synthesebedingungen sind relativ einfach. Eine wäßrige Lösung mit dem organischen Templat, der Molybdänquelle und – in bestimmten Fällen – einer Heterometallquelle wird 12 bis 72 h auf 120–220 °C erhitzt. In den meisten Fällen bilden sich Kristalle schon bei der Reaktionstemperatur und nicht erst während des Abkühlens auf Raumtemperatur. Da die wichtigste Charakterisierungsmethode für diese Materialien die Röntgenkristallographie ist, sind geeignete Kristalle eine wesentliche Voraussetzung für die Untersuchungen.

Wie sich gezeigt hat, können bereits kleine Veränderungen bei einer oder mehreren Reaktionsvariablen des weiten Hydrothermalparameterraumes, z.B. Temperatur, pH-Wert, Stöchiometrie, Art des Templatzs und Reaktionsdauer einen großen Einfluß auf das Reaktionsergebnis haben. Quantitative Voraussagen bezüglich der Reaktionsprodukte sind daher im allgemeinen nicht möglich; oft läßt man sich durch die Analogie zu früheren Ergebnissen oder durch die Kenntnis der geometrischen Ansprüche eines Ligandentyps oder der Koordinationsansprüche des Heterometalls leiten.

2.2. Die Rolle der organischen Komponente

Als struktursteuernde Verbindungen werden bei der Synthese der MOXI-Oxidklasse dipolare Organoamine einge-

setzt, die weiter unten genauer klassifiziert werden (siehe Tabelle 2 für Abkürzungen der organischen Verbindungen). Solche Organoamine können in diesen organisch-anorganischen Hybridmaterialien eine unterschiedliche Rolle spielen: 1) als ladungsausgleichende Kationen; 2) als Liganden, die direkt an ein Molybdänzentrum des Mo-Oxid-Rückgrats gebunden sind; und 3) als Liganden am Heterometallzentrum.

Als ladungsausgleichende Kationen haben Organodiamine eine ähnliche Funktion wie die organischen Komponenten von Zeolithen, mesoporösen Oxiden und TMPOs. Was diese Materialien unterschiedlicher Struktur miteinander gemeinsam haben, sind die gleichen entscheidenden Phänomene wie bei der Biomineralisation, nämlich Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophob-hydrophile Wechselwirkungen. Wie Abbildung 1 zeigt, enthält die Struktur von $[H_3N(CH_2)_3NH_3]^+[(VO)_3(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)_2]^{[48]}$ ein Vanadiumphosphat mit

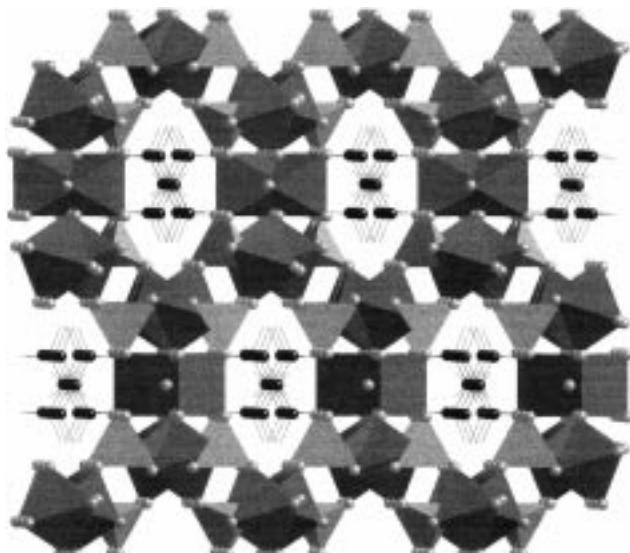


Abbildung 1. Polyederdarstellung des V-P-O-Gerüsts von $[H_3N(CH_2)_3NH_3]^+[(VO)_3(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)_2]$ in Richtung der kristallographischen *a*-Achse. Man erkennt die von den Templat-Kationen $[H_3N(CH_2)_3NH_3]^{2+}$ (Kugel-Stab-Darstellung) besetzten Kanäle.

offenem Gerüst, bei dem die Organodiamin-Kationen wohldefinierte Kanäle besetzen. Die wichtige strukturbestimmende Rolle des eingelagerten polaren Diamin-Kations zeigt sich in starken, geometrisch spezifischen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Gruppen des Kations und den Sauerstoffatomen des Gerüsts. Es ist wahrscheinlich, daß das Material wegen einer solchen Mehrzentren-Wasserstoffbrückenbindung, die neben den kovalenten Bindungen des Oxiderüsts die stärkste Wechselwirkung ist, zur kinetisch am schlechtesten löslichen Spezies im Hydrothermalreaktionsmedium wird. Die Einflüsse hydrophob-hydrophiler Wechselwirkungen sind bei den Strukturen der Vanadiumorganophosphonate am deutlichsten, wie bei $[(C_2H_5)_4N]_2\cdot[(VO)_3(OH)_2(H_2O)_2(O_3PC_2H_5)_6]^{[49]}$ (Abbildung 2). Zwei die Struktur beeinflussende Charakteristika sind die Assoziation organischer Gruppen von benachbarten Phosphonateinheiten und der Einbau von hydrophoben $(C_2H_5)_4N^+$ -Kationen. Daher ist die Bildung eines zweidimensionalen Materials

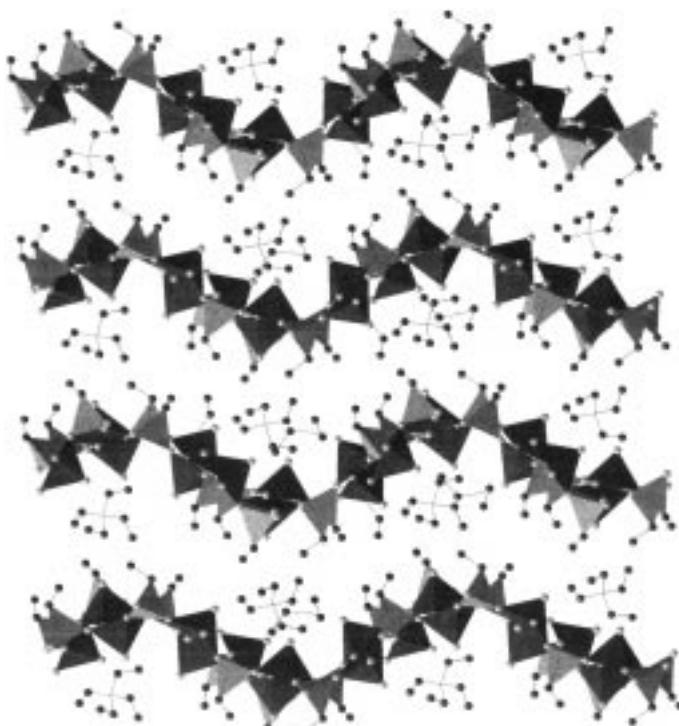


Abbildung 2. Polyederdarstellung der gewellten V-P-O-Netze von $[(C_2H_5)_4N]_2\cdot[(VO)_6(OH)_2(H_2O)_2(O_3PC_2H_5)_6]$; Blick in Richtung der *b*-Achse. Die Ethylgruppen der Organophosphonatliganden weisen in die Interlamellarbereiche oberhalb und unterhalb jeder Schicht. Die organischen Kationen besetzen den Interlamellarbereich, wodurch die Struktur in polare und unpolare Bereiche unterteilt wird.

begünstigt, da hier die Wechselwirkungen der weniger polaren organischen Einheit mit dem polaren Oxidnetz verringert werden.

Natürlich können Organoamine auch als Liganden fungieren, wobei unterschiedliche Arten der Koordination möglich sind. Ein ungewöhnliches Beispiel ist die in Abbildung 3 gezeigte Verbindung $[(VO)(PO_4)(H_2NCH_2CH_2NH_3)]^{[50]}$, bei der die organische Komponente sowohl als einzähniger Ligand dient, der über ein terminales Amin-Stickstoffatom koordiniert, als auch als Kation wegen der Protonierung des nichtkoordinierenden, freien Stickstoffzentrums. Auch die starke Mehrzentren-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Strängen wird in dieser Struktur deutlich.

In bestimmten Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, eine Heterometallkomponente einzuführen, entweder zum Zweck des Ladungsausgleichs oder als Bestandteil des anorganischen Bimetalloxidgerüsts. Die in Abbildung 4 gezeigte Struktur von $[Zn(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2][V_6O_{14}]^{[51]}$ bietet ein Beispiel für einen einfachen Strukturtyp, bei dem ein zwischen Vanadiumoxidschichten eingelagertes einfaches Komplexkation $[Zn(en)_2]^{2+}$ als organisch-anorganisches Gegestück zu Ammoniumkationen fungiert. Im Unterschied dazu illustriert die in Abbildung 5 gezeigte Struktur von $[(Zn(4,4'-bpy)_2)_2V_6O_{17}]^{[51]}$ den Einbau des Heterometallkomplexes als kovalent gebundene Einheit innerhalb des Metalloxidgerüsts. Diese letztgenannten Strukturen gaben den Anstoß, sowohl die Rolle von Organodiamingruppen als auch diejenige von Heterometallen mit Organodiaminligan-

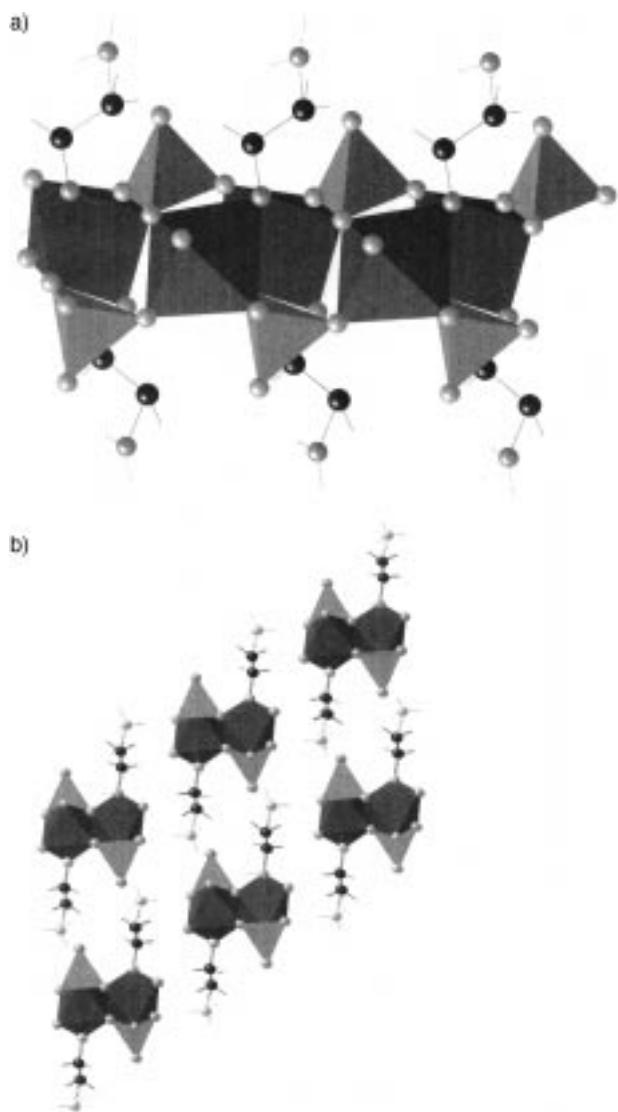


Abbildung 3. a) Polyederdarstellung der eindimensionalen Ketten von $[VO](PO_4)(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)$, die die Rolle der $H_2NCH_2CH_2NH_3^+$ -Gruppe als Ligand und ladungsausgleichendes Kation verdeutlicht. b) Ansicht der Kettenpackung in Richtung der b -Achse und der Kettenachsen. Die $H_2NCH_2CH_2NH_3^+$ -Gruppen sind nach außen gerichtet, so daß eine wirksame Wasserstoffbrückenbindung zwischen benachbarten Ketten zustande kommen kann.

den als Liganden, Gegenionen, raumfüllende Einheiten und Bestandteile des Metalloxidgerüsts in Molybdänoxidphasen zu untersuchen.

Es wurde auch deutlich, daß ditope Organoaminliganden eine ungewöhnliche Strukturvielfalt aufwiesen; dies wurde in den letzten Jahren bereits für den Ausbau einer vielseitigen Strukturchemie genutzt, die kationische Stäbe, quadratische Gitter, wabenförmige Gitter, adamantoide Gerüste und einander durchdringende Netze umfaßt.^[52, 188] Solche Systeme schienen sich als neuartige Koordinationspolymere und Struktureinheiten für den Einbau in Molybdänoxidgerüste anzubieten, mit denen sich eine neue Klasse von Organoheiterometalloxiden aufbauen ließe. Die Strukturvielfalt dieser kationischen Bausteine ist so komplex und interessant, daß sich ein Exkurs zu ihrer Kristallarchitektur lohnt, einem

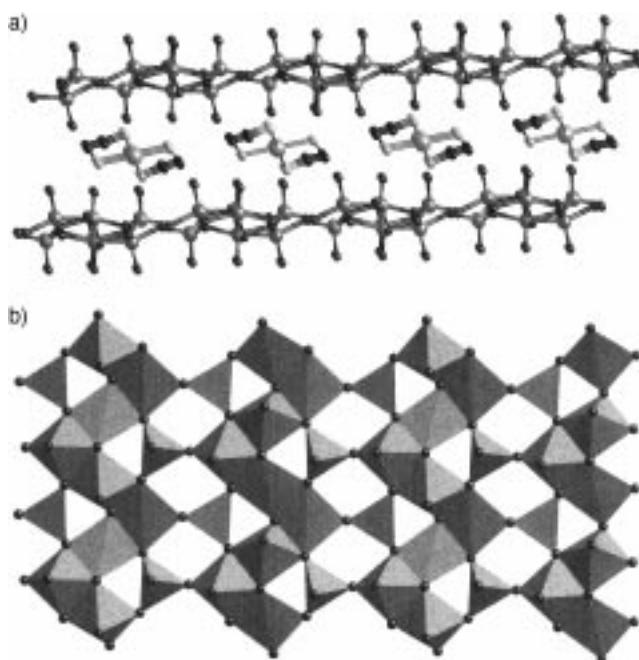


Abbildung 4. a) Ansicht der komplexen Schichtstruktur von $[Zn(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)_2][V_6O_{14}]$, die die Anordnung der $\{Zn(en)\}_2^{2+}$ -Gruppen im Interlamellarbereich zwischen den $\{V_6O_{14}\}_2^-$ -Schichten zeigt. b) Polyederdarstellung der $\{V_6O_{14}\}_2^-$ -Schicht. Man erkennt die Ketten aus kantenverknüpften quadratischen V^{IV} -Pyramiden und verbrückenden V^{IV} -Tetraedern.

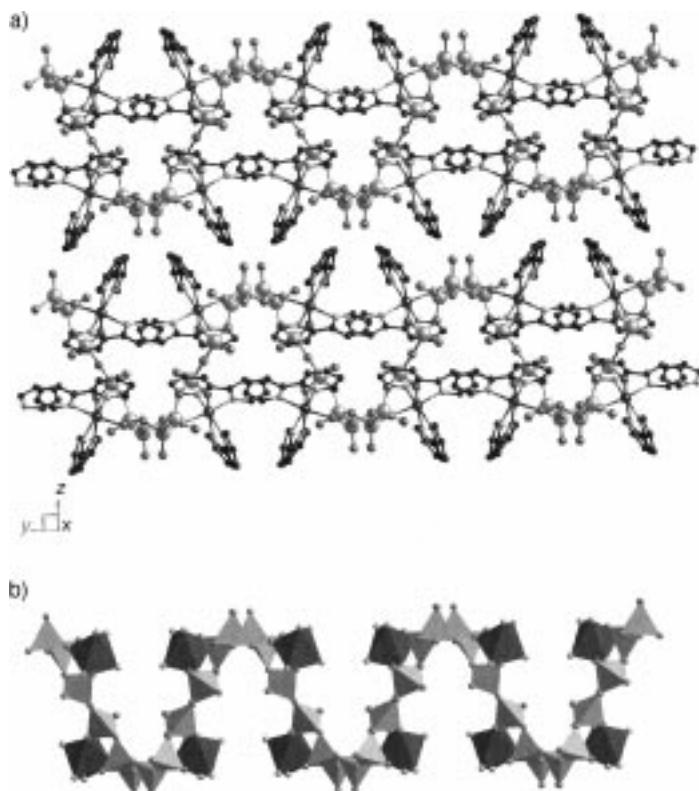


Abbildung 5. a) Aufsicht auf die Vanadiumoxidschichten der Struktur von $\{[Zn(4,4'-bpy)]_2V_6O_{17}\}$. b) Polyederdarstellung der eckenverknüpften $\{VO_4\}$ -Tetraeder (helle Polyeder) und der $\{ZnO_2N_4\}$ -Oktaeder (dunkle Polyeder). Man erkennt die von den 4,4'-bpy-Liganden besetzten Hohlräume.

Thema, das trotz andauernder intensiver Aktivitäten auf diesem Gebiet noch nicht in einem Übersichtsartikel behandelt wurde.

3. Strukturchemie von Organodiamin-Koordinationspolymeren

Das Kristall-Engineering von supramolekularen Strukturen ist gegenwärtig von beträchtlichem Interesse, da es potentielle Anwendungen für solche Materialien in der Chemie von Einschlußverbindungen,^[53] bei der Katalyse^[54] und bei der Weiterentwicklung optischer, magnetischer und elektronischer Eigenschaften gibt.^[55, 56] Zwei Arten von Wechselwirkungen wurden bei der Konstruktion solcher supramolekularen Materialien genutzt: 1) koordinative Bindungen zwischen Metallzentren und geeigneten Ligandentyphen^[57] und 2) Wasserstoffbrückenbindungen in organischen Festkörpern.^[58, 59] Im besonderen Fall der Koordinationspolymere erwartet man, daß sich die Geometrie der Metallumgebung über die verbrückenden Liganden fortpflanzt. Der Ansatz für das Design solcher Koordinationspolymere bestand in der Verwendung organischer Liganden, die durch ihre Struktur und Koordinationspräferenzen eine ganz bestimmte Netztopologie erzwingen.^[60] Es wurden organische Bausteine unterschiedlicher Konnektivität und Struktur für die Herstellung von Koordinationspolymeren benutzt,^[57] jedoch wird sich die Diskussion hier auf zwei- und dreifach verknüpfte Einheiten mit Organoamindonoren beschränken. Obwohl auch supramolekulare Cyanometallate eine reiche und gut erschlossene Strukturchemie aufweisen,^[61] steht der Einsatz solcher Materialien für die Herstellung von Molybdänoxidphasen noch aus; ihre Chemie wird daher an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden.

Wie Tabelle 2 zusammenfassend darstellt, findet man sogar innerhalb dieser begrenzten Unterklasse von Koordinationspolymeren eine recht bemerkenswerte Strukturvielfalt. Dieser Befund ist allerdings weniger überraschend, wenn man bedenkt, daß das Spektrum der Strukturen sowohl Metall- als auch Ligandeneigenschaften widerspiegelt: 1) die Oxidationsstufe und Koordinations„neigung“ des Metalls, 2) die Struktur des Liganden, einschließlich der relativen Orientierung der Donorgruppen und der Abstände zwischen den Donorgruppen und 3) die Einflüsse von koordinierenden Anionen oder zusätzlichen Liganden.

Unter dem Gesichtspunkt der Strukturmodifikation von Molybdänoxidphasen bildet die kationische Natur der polymeren Metall-Organodiamin-Untereinheiten den roten Faden innerhalb der Vielfalt der Koordinationspolymerstrukturen, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Charakteristisch für die Strukturen von Koordinationspolymeren sind Hohlräume, die mit ladungskompensierenden Anionen besetzt sind. Molybdänoxide, ob sie nun als Polyanionen, Ketten, zweidimensionale Netze oder dreidimensionale Gerüste vorliegen, sind im allgemeinen negativ geladene Spezies. So betrachtet können kationische Koordinationspolymere, die als Untereinheiten von Molybdänoxidphasen vorliegen, zum einen als ladungskompensierende und raumfüllende Einheiten fungieren oder zum anderen auch direkt

an das Molybdänoxidgerüst gebunden sein, entweder als Endgruppen, die die wachsende Oxidoberfläche passivieren, oder als verbrückende Einheiten, die getrennte Molybdänoxideinheiten zu größeren Aggregaten zusammenfügen können. Diese Überlegungen werden in Abschnitt 4 dieses Aufsatzes vertieft.

3.1. Zweifach und dreifach verknüpfende Organoaminliganden

Die Strukturen der uns hier interessierenden Koordinationspolymere leiten sich von metallverbrückenden Ligandenbausteinen mit Stickstoffdonoratomen in einfachen geometrischen Anordnungen ab. Der bestuntersuchte zweifach verknüpfende Brückenligand diesen Typs ist 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy). Bei den verwandten Liganden 2,2'-Bipyridin und *o*-Phenanthrolin schließt die Anordnung der Donorgruppen eine metallverbrückende Rolle aus; sie können jedoch, wie wir zeigen werden, als Chelatliganden zur Stabilisierung von peripheren Heterometallzentren oder Molybdänoxidoberflächen sowie zur Passivierung von Molybdänoxidoberflächen genutzt werden.

Die Struktur läßt sich bis zu einem gewissen Grad steuern, wenn man die Anordnung der 4-Pyridyl-Gruppen der Stammverbindung 4,4'-Bipyridin abändert, indem man verschiedene, den Liganden verlängernde Ketten einführt. Beispiele für starre lineare Stäbe mit unterschiedlicher Länge des Spacers sind 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol (dpb), 1,4-Bis(4-pyridyl)butadiin (bpbd) und Diazapyren (dzp). Die relative Orientierung der Pyridyldonoren kann durch die Einführung von geeigneten starren Spacern, wie in 1,2-*trans*-Bis(4-pyridyl)ethen (bpe) oder Bis(4-pyridyl)amin (bpa), oder von verlängernden Ketten mit flexibler Konformation modifiziert werden, wie in 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (dpe) und 1,3-Bis(4-pyridyl)propan (bpp). Auch die Einflüsse durch die Art der Donorgruppe lassen sich steuern, indem man Imidazol-verbrückte Donoren verwendet. Ferner läßt sich der Abstand zwischen den Donorgruppen drastisch verkürzen, indem man Pyrazin (pz) oder Piperazin (pip) als verbrückende Liganden einsetzt; zudem läßt sich durch Verwendung von Pyrimidin (pyrd) auch die relative Orientierung der Donorgruppen verändern. Ein Beispiel für den trigonalen, dreifach verknüpfenden Ligandentyp ist 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt). Auch quadratisch-planare, vierfach verknüpfende Liganden wurden entwickelt,^[62] werden hier jedoch nicht berücksichtigt.

3.2. Aus 4,4'-Bipyridin aufgebaute Koordinationspolymere

In der reichhaltigen Chemie der Koordinationspolymere auf der Basis von 4,4'-Bipyridin findet man ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturmotive mit diamantartigen, gitter-, leiter-, mauerwerk- und schienenstrangförmigen sowie oktaedrischen Bausteinen. Die Dimensionalität des Metall-Bipyridyl-Gerüsts bietet sich als nützliches System zur Beschreibung der Kristallchemie dieser Unterklasse von Koordinationspolymeren an.

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturinformationen zu polymeren Verbindungen, die aus Metallkationen und ditopen Stickstoffdonorliganden und verwandten Ligandentypen gebildet werden.^[a]

Verbindung	Metall-Ligand-Gerüststruktur	Koordination des Metallzentrums	Strukturbeschreibung	Abb.	Lit.
<i>A) 4,4'-Bipyridin als Brücke</i>					
$[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2] \cdot (4,4'\text{-bpy})$	1D	$\{\text{CuN}_2\text{O}_2\text{F}_2\}$	lineare $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2]$ -Ketten, durch H-Brücken zwischen H_2O -Protonen und nichtkoordinierten 4,4'-bpy-Gruppen zu 2D-Schichten verknüpft	6	[63]
$[\text{Mn}(4,4'\text{-bpy})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (4,4'\text{-bpy})$	1D	$\{\text{MnN}_4\text{O}_2\}$	lineare $[\text{Mn}(4,4'\text{-bpy})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ketten, durch H-Brücken zwischen H_2O -Protonen und nichtkoordinierten 4,4'-bpy-Gruppen zu einem 2D-Netz verknüpft	–	[64]
$[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (4,4'\text{-bpy})$	1D	$\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$	lineare $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ketten, durch H-Brücken zwischen H_2O -Protonen und freien Perchloraat-Sauerstoffatomen eines benachbarten Stranges zu einem 2D-Netz verknüpft	–	[65]
$[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot (4,4'\text{-bpy})$	1D	$\{\text{ZnN}_2\text{O}_4\}$	lineare $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Ketten, durch H-Brücken mit nichtkoordinierten 4,4'-bpy-Gruppen zu 2D-Schichten verknüpft	–	[66]
$[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bpy}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1D	$\{\text{ZnN}_2\text{O}_4\}$	lineare $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Ketten, durch H-Brücken mit Paaren von nichtkoordinierten 4,4'-bpy-Gruppen unter Bildung von 2D-Schichten verknüpft	–	[66]
$[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	1D	$\{\text{ZnN}_2\text{O}_4\}$	lineare $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Ketten, durch H-Brücken mit Paaren von nichtkoordinierten 4,4'-bpy-Gruppen unter Bildung von 2D-Schichten verknüpft	–	[66]
$[\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1D	$\{\text{FeN}_2\text{O}_4\}$	lineare $[\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Ketten, durch H-Brücken verknüpft, die abwechselnd mit einer nichtkoordinierten 4,4'-bpy-Gruppe oder einem Paar derselben gebildet werden, unter Bildung von 2D-Schichten	7	[66]
$[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)$	1D	$\{\text{CuN}_4\}$	$[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})_2]$ -Zickzack-Ketten	8	[67]
$[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	1D	$\{\text{CoN}_3\text{O}_4\}$	lineare $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]$ -Ketten, durch 4,4'-bpy-Gruppen zu einer Leiterstruktur verknüpft	9	[68]
$[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1D	$\{\text{NiN}_4\text{O}_2\}$	lineare $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Ketten, durch 4,4'-bpy-Gruppen verknüpft, wobei jedes Ni-Zentrum zusätzlich an einen einzähnig koordinierenden 4,4'-bpy-Liganden gebunden ist, unter Bildung einer 1D-„Schienenstrang“-Baugruppe; π -Stapelwechselwirkung der freien 4,4'-bpy-Enden führt zu einer 2D-Schicht	10	[69]
$[\text{MX}_2(4,4'\text{-bpy})]$ (M = Ni, Cu; X = Cl, Br)	1D	$\{\text{MX}_4\text{N}_2\}$	zueinander senkrechte $[\text{M}(4,4'\text{-bpy})]^{2+}$ - und $\{\text{MX}_2\}$ -Ketten, zu einem 2D-Netz verknüpft	11	[70]
$[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})](\text{NO}_3)$	1D	$\{\text{AgN}_2\text{Ag}\}$, T-förmig	lineare $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]^{2+}$ -Ketten, durch Ag-Ag-Bindungen zu einer 3D-Struktur verknüpft; dreifache gegenseitige Durchdringung	12	[71]
$[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CUSO-1	1D	$\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$	lineare $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)]$ -Ketten, unter Bildung eines hexagonalen Strukturmotivs gestapelt	46	[72]
$[\text{Cu}(\text{dmp})(4,4'\text{-bpy})](\text{BF}_4) \cdot \text{MeCN}$	1D	$\{\text{CuN}_4\}$	Zickzack-Ketten aus tetraedrischen $\{\text{CuN}_4\}$ -Zentren, durch 4,4'-bpy-Gruppen verknüpft	–	[73]
$[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	2D	$\{\text{CdN}_4\text{O}_2\}$	gestapelte kationische quadratische Gitternetze; keine gegenseitige Durchdringung	13	[74]
$[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)$	2D	$\{\text{ZnN}_4\text{O}_2\}$	gestapelte kationische quadratische Gitternetze; keine gegenseitige Durchdringung	–	[75]
$[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{SiF}_6) \cdot \text{DMF}$	2D	$\{\text{ZnN}_4\text{F}_2\}$	Schichten aus quadratischen $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2]$ -Gittern, durch SiF_6^{2-} -Gruppen zu einem „oktaedrischen Polymer“ mit 3D-Gerüst verknüpft; keine gegenseitige Durchdringung	–	[76]
$[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D	$\{\text{CuNO}_4\}$	$\{\text{Cu}_4(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\}$ -Quadrat, durch 4,4'-bpy-Gruppen zu größeren Quadraten verknüpft, die ein 2D-Netz bilden; keine gegenseitige Durchdringung	14	[77]

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Verbindung	Metall-Ligand-Gerüststruktur	Koordination des Metallzentrums	Strukturbeschreibung	Abb.	Lit.
[M ₂ (4,4'-bpy) ₃ (NO ₃) ₄] · xH ₂ O, (M = Co, Ni, Zn)	2D	{MN ₃ O ₄ }, pentagonal-bipyramidal	{M(4,4'-bpy)(NO ₃) ₂ }-Ketten, durch 4,4'-bpy-Gruppen zu Doppelschichten verknüpft; die Schichten sind zu einer 3D-Struktur mit „Nut-und-Feder“-Anordnung zusammengefügt	15	[78]
[Cu(4,4'-bpy)Cl]	2D	{CuN ₂ Cl ₂ }	{Cu ₂ Cl ₂ }-Dimere, durch 4,4'-bpy-Gruppen zu 2D-Schichten mit einem Gittermuster aus großen hexagonalen Maschen verknüpft; zweifache gegenseitige Durchdringung von Schichtstapeln	16	[79]
[Cu(4,4'-bpy) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄ · (4,4'-H ₂ bpy)	2D	{CuN ₄ O ₂ }	zweidimensionales quadratisches Gitternetz	-	[80]
[M(4,4'-bpy) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ · (2,4'-bpy) ₂ · H ₂ O (M = Zn, Cd)	2D	{MN ₄ O ₂ }	zweidimensionales quadratisches Gitternetz	-	[80]
[Ag(4,4'-bpy) ₂](CF ₃ SO ₃)	3D	{AgN ₄ }	diamantartiges Gerüst, aus adamantanartigen Käfigen aufgebaut; vier unabhängige diamantartige Gerüste durchdringen einander	17	[81]
[Cu(4,4'-bpy) ₂](PF ₆)	3D	{CuN ₄ }	diamantartiges Gerüst, aus adamantanartigen Käfigen aufgebaut; vier unabhängige diamantartige Gerüste durchdringen einander	-	[82]
[Cu(3,3'-bpy) ₂]X (X = BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻)	3D	{CuN ₄ }	diamantartiges Gerüst; zwei unabhängige Gerüste durchdringen einander	-	[83]
[Cu(4,4'-bpy) _{1.5}](NO ₃)(H ₂ O) _{1.25}	3D	{CuN ₃ }, trigonal-planar	sechs poröse, identische, einander durchdringende 3D-Gerüste	18	[84]
<i>B) Verlängerte Bipyridinbrücken (py-X-py) und verwandte Typen</i>					
[Cu ₂ (bpbd) ₃ (MeCN) ₂](PF ₆) ₂	1D	{CuN ₄ }, davon ein CH ₃ CN-Stickstoffatom	gewellte {Cu(bpbd)(MeCN)}-Ketten, durch bpbd-Liganden zu einer Leiter verknüpft; jede Leiter ist von vier weiteren Leitern unter Bildung einer 2D-Schicht vom Polycatenantyp durchdrungen	19	[85]
[Cd(dp ^b b) _{1.5}](NO ₃) ₂	1D	{CdN ₃ O ₄ }	lineare {Cd(dp ^b b)(NO ₃) ₂ }-Ketten, durch dp ^b -Gruppen zu einer Leiter verknüpft; jeder Ring wird von Ringen von vier anderen Leitern durchdrungen	20	[86]
[Ag(bb ^p b)](CF ₃ SO ₃) · EtOH	1D	{AgN ₂ }	1D-sinusförmige Ketten	22	[87]
[Ag(bb ^p b)](CF ₃ SO ₃)	1D	{AgN ₂ }, schwache zusätzliche Ag-Ag-Wechselwirkung ergibt „T“-förmige Einheit	helicale 1D-Ketten; die Helices sind zu Doppelketten gepaart	22	[87]
[Ag ₂ (bb ^p b) ₄](CF ₃ SO ₃) ₂ · bb ^p b	1D	{AgN ₄ }	24gliedrige {Ag ₂ (bb ^p b) ₂ }-Ringe, zu röhrenförmigen Verbänden verknüpft	22	[87]
[Cu(dmp)(dpe)](BF ₄)	1D	{CuN ₄ }	Zickzack-Ketten aus tetraedrischen {CuN ₄ }-Zentren, durch „verlängerte“ dpe-Brücken verknüpft	-	[73]
α -[Co(NO ₃) ₂ (dpe) _{1.5}]	1D	{CoN ₃ O ₄ }, pentagonal-bipyramidal	{Co(dpe)(NO ₃) ₂ }-Ketten, durch dpe-Gruppen zu einer molekularen Doppelschicht verknüpft	23	[88]
[Cd(dpe) _{1.5} (NO ₃) ₂]	1D	{CdN ₃ O ₄ }	isostrukturell mit α -[Co(NO ₃) ₂ (dpe) _{1.5}]	-	[89]
γ -[Co(NO ₃) ₂ (dpe) _{1.5}]	1D	{CoN ₃ O ₄ }	lineare {Co(dpe)(NO ₃) ₂ }-Ketten, durch anti-dpe-Liganden zu einer Leiter verknüpft	-	[88]
[Cu(bpac)](NO ₃) ₂ · 0.5 EtOH	1D	{CuN ₂ O ₄ }, O-Donoratome von zwei verbrückenden Nitratgruppen und einer zweizähnigen terminalen Nitratgruppe	lineare {Cu(bpac)}-Ketten, durch verbrückende Nitratliganden zu einer Leiter verknüpft	-	[90]
[Ag(pytz)(NO ₃)]	1D	{AgN ₂ O ₂ }, verzerrt quadratisch-planar mit zwei langen Ag ··· O-Kontakten	{Ag(pytz)}-Ketten, durch NO ₃ ⁻ -Brücken zu einer helicalen 3D-Anordnung verknüpft	32	[91]
[Ag ₂ (bpy-4pz) ₂](PF ₆) ₂	1D	{AgN ₃ S}	zweikernige {Ag ₂ (bpy-4pz) ₂ }-Kästen, zu einer 1D-Kette verknüpft	25	[92]

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Verbindung	Metall-Ligand-Gerüststruktur	Koordination des Metallzentrums	Strukturbeschreibung	Abb.	Lit.
[Cu ₄ (bppy)(CH ₃ CO ₂) ₈]	1D und 2D	{CuO ₆ } und {Cu-N ₂ O ₃ }	zweikernige {Cu ₂ (CH ₃ CO ₂) ₂ }-Einheiten, durch bppy-Gruppen zu 1D-Ketten verknüpft, die wiederum über Acetatbrücken zu weiteren {Cu ₂ (CH ₃ CO ₂) ₄ }-Einheiten unter Bildung einer 2D-Schicht verknüpft sind	26	[93]
[Co(py ₂ S)(NCS) ₂] · 2 H ₂ O	1D	{CoN ₄ N' ₂ }, 4 Pyridyldonoren, 2 Stickstoffdonoratome von NCS ⁻	doppelsträngige 1D-Kette	–	[94]
[Cu(bpe) ₂][Cu(bpe)(H ₂ O) ₂ (SO ₄) ₂] · 2 H ₂ O CUSO-2	1D und 2D	{CuN ₂ O ₄ } und {CuN ₄ }	2D-Schichten aus quadratischen [Cu(bpe) ₂] ²⁺ -Gittern; zwei unabhängige Sätze von Schichten durchdringen einander, 1D-[Cu(bpe)-(H ₂ O) ₂ (SO ₄) ₂] ²⁻ -Ketten sind zwischen den Schichten eingeflochten	47	[72]
[Cu(bpe)(H ₂ O)(SO ₄)] CUSO-3	1D	quadratische {CuN ₂ O ₃ }-Pyramiden	1D-[Cu(bpe)] ²⁺ -Ketten, verknüpft durch SO ₄ ²⁻ -Gruppen zu einem kovalenten 3D-Gerüst	48	[72]
[Ag(py ₂)(MeCN)](PF ₆)	1D	{AgN ₃ }, 2 Pyridindonoren, 1 CH ₃ CN-Stickstoffdonoratom	lineare {Ag(py ₂)}-Ketten, durch lange Ag ··· Ag-Kontakte zu Doppelketten verknüpft	33	[91]
[Co(py ₂ S)Cl ₂]	2D	{CoN ₄ Cl ₂ }	{CoCl ₂ (py ₂ S) ₂ }-Einheiten, zu 2D-Netzen verknüpft; gegenseitige Durchdringung ergibt ein Netz aus zwei miteinander verwebenen Schichten	–	[94]
β-[Co(NO ₃) ₂ (dpe) _{1.5}] · CH ₃ CN	2D	{CoN ₃ O ₄ }	lineare {Co(dpe)(NO ₃) ₂ }-Ketten, durch gauche-dpe-Liganden zu einer Doppelschicht verknüpft	24	[88]
[Cd(dp _b -F ₄) _{1.5}](NO ₃) ₂	2D	{CdN ₃ O ₄ }	lineare {Cd(dp _b -F ₄)(NO ₃) ₃ }-Ketten, durch dp _b -F ₄ -Liganden zu einem 2D-Mauerwerkstrukturmotiv verknüpft; drei unabhängige Schichten durchdringen einander	21	[86]
[Ag(py ₂ -Harnstoff) ₂](BF ₄)	2D	{AgN ₄ }	zweidimensionales Netz auf der Basis von ligandenverbrückten, verzerrt tetraedrischen Ag ^I -Zentren, durch H-Brücken zur dritten Dimension erweitert	–	[95]
[Ag(py ₂ -Oxalamid) ₂](NO ₃)	2D	{AgN ₄ }	wie oben; die Ag ··· Ag-Abstände sind jedoch länger, da sie durch die H-Brücken zwischen den Liganden bestimmt werden	–	[95]
[Cu(dpe) ₂](NO ₃) ₂ · 3 C ₆ H ₆ · 2 MeOH	3D	{CuN ₄ O ₂ }, lange Cu ··· O-Kontakte	3D-Gerüst vom CdSO ₄ -Typ; zwei unabhängige Gerüste durchdringen einander unter Bildung großer Kanäle, die von C ₆ H ₆ - und MeOH-Gastmolekülen besetzt sind	–	[96 – 98]
[Cu(bpe) ₂](BF ₄)	3D	{CuN ₄ }	tetraedrische {Cu(bpe)}-Zentren, jeweils mit vier benachbarten tetraedrischen Zentren verknüpft, unter Bildung einer adamantanartigen 3D-Struktur; fünf solcher Strukturmotive sind miteinander zu einer Polycatenanstruktur verweben	–	[99]
[Cu(dzp) ₂](PF ₆)	3D	{CuN ₄ }	tetraedrische {CuN ₄ }-Zentren, durch dzp-Liganden zu einem adamantanartigen 3D-Gerüst verknüpft; drei unabhängige Gerüste durchdringen einander	–	[100]
[Ag(tpc)](BF ₄)	3D	{AgN ₄ }	tetraedrische {Ag(tpc)}-Zentren, durch die verbundenen Liganden mit vier benachbarten Ag-Zentren verknüpft, unter Bildung eines 3D-Strukturmotivs; keine gegenseitige Durchdringung von Strukturmotiven	29	[101]
[[Cu(bpac) ₂ (H ₂ O) ₂]{Cu(bpac) ₂ (NO ₃)(H ₂ O) ₂ }]- · (NO ₃) ₄ · bpac · 1.33 H ₂ O	3D	{CuN ₄ O ₂ }, zwei koordinierte Wassermoleküle; {CuN ₄ OO'} ⁻ , ein Wasser-, ein η^1 -Ni-tratmolekül	lineare {Cu(bpac)}-Ketten, parallel und senkrecht zueinander, an den {CuN ₄ }-Zentren zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft; dreifache gegenseitige Durchdringung	–	[90]
<i>C) Bisimidazolbrücken</i>					
[Ag ₂ (bix) ₃](NO ₃) ₂	1D	{AgN ₃ }, trigonal-planar	{Ag ₂ (bix) ₂ }-Ringe, durch bix-Liganden zu einer 1D-Kette verknüpft; die Ketten durchdringen einander unter Bildung einer 2D-Polyrotaxanschicht	27	[102]

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Verbindung	Metall-Ligand-Gerüststruktur	Koordination des Metallzentrums	Strukturbeschreibung	Abb.	Lit.
[Zn(bix) ₂](NO ₃) ₂ ·4.5H ₂ O	2D	{ZnN ₄ }	tetraedrische {ZnN ₄ }-Zentren, durch bix-Liganden zu einer polymeren 2D-Schicht verknüpft; zwei unabhängige Schichten durchdringen einander unter Bildung eines 2D-Polyrotaxans	28	[103]
[Ni(bpa) ₂ (SO ₄)(H ₂ O)]·4H ₂ O	3D	{NiN ₄ O ₂ }, O-Donoratome von einer einzähnigen SO ₄ ²⁻ -Gruppe und einem Aqualiganden	Netz aus aneinandergefügten {Ni ₆ (bpa) ₆ }-Ringen, durch verbrückende bpa-Gruppen zu einem 3D-Gerüst verknüpft; zwei unabhängige Gerüste durchdringen einander	–	[104]
[Cu(bim) _{2.5}](ClO ₄) ₂ ·2MeOH	3D	{CuN ₅ }, zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal	verzerrte {Cu(bim) _{1.5} }-Zentren, zu hexagonalen 2D-Schichten verknüpft, die wiederum durch bim-Gruppen nach oben und unten mit benachbarten Schichten zur 3D-Struktur verknüpft sind	30	[105]
[Mn(bbi) ₃](BF ₄) ₂	3D	{MnN ₆ }	oktaedrische {Mn(bbi) ₃ }-Zentren, durch verbrückende bbi-Liganden zu einem 3D-Gerüst verknüpft; zwei Gerüste durchdringen einander	31	[106]
<i>D) 1,3,5-Triazin, 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin und 1,2,4-Triazol</i>					
[Ag(tz)][CF ₃ SO ₃]	3D	{AgN ₅ O}	dreifach verknüpfende Triazinliganden, die Ag-Zentren mit tetraedrischer Umgebung zu einem 3D-Gerüst verknüpfen	–	[107]
[Ag(tz)][CF ₃ SO ₃]·H ₂ O	3D	{AgN ₄ }, {AgN ₄ F}, {AgN ₃ F}, {AgN ₃ O}	ausschließlich dreifach verknüpfende tz-Liganden, die Ag-Zentren mit verzerrt tetradrischer Umgebung zu einem komplexen 3D-Gerüst verknüpfen	–	[108]
[Cu(Htrz)Cl ₂]	1D	{CuCl ₄ N ₂ }	zweifach verknüpfende Htrz-Liganden, die Cu ^{II} -Zentren mit verzerrt oktaedrischer Umgebung verbrücken	–	[109]
[Cu ₃ (tpt) ₄](ClO ₄) ₃	3D	{CuN ₄ }	tetraedrische {CuN ₄ }-Zentren, zu einem 3D-Gerüst verknüpft; zwei unabhängige einander durchdringende 3D-Gerüste	34	[110]
[Hg(tpt) ₂](ClO ₄) ₂ ·6C ₂ H ₂ Cl ₄	3D	{HgN ₆ }	oktaedrische {Hg(tpt) ₃ }-Zentren, zu einem 3D-Gerüst verknüpft; keine gegenseitige Durchdringung	–	[111]
[Zn(CN)(NO ₃)(tpt) _{2.5}]·0.75 C ₂ H ₂ Cl ₄ ·0.75 CH ₃ OH	3D	{ZnN ₃ CO ₂ }, ein N- und ein C-Donoratom von CN ⁻ -Liganden	quadratische {Zn ₄ (CN) ₄ (NO ₃) ₄ }-Gitter, durch tpt-Liganden zu einem 3D-Gerüst verknüpft; zwei unabhängige Gerüste durchdringen einander	35	[112]
[Cu ₂ Br ₂ (trz)]	3D	{CuN ₂ Br ₄ }, Cu ^{II} -Zentren; {CuNB ₂ }, Cu ^I -Zentren	2,4-Triazolat- und Br-verbrückte {CuN ₂ Br ₄ }-Ketten, durch {CuBr ₂ N}-Zentren zu einem 2D-Netz verknüpft; durch Verknüpfung über das 1-Triazolat-Stickstoffdonoratom entsteht das 3D-Gerüst	69	[115]
<i>E) Pyridin, Pyrazin und Pyrimidin</i>					
[Ag(pz)(NO ₃)]	1D	{AgN ₂ O ₃ }	lineare Kette aus verzerrt trigonal-bipyramidalen {AgN ₂ O ₃ }-Zentren, durch verbrückende pz-Liganden verknüpft; jedes Ag koordiniert an ein einzähniges und ein zweizähniges NO ₃ ⁻ -Ion	–	[116]
[Ag(pz)][BF ₄]	1D	{AgN ₂ }	lineare Ketten	–	[113]
[Ag(pz) ₃][BF ₄]	1D	{AgN ₄ }	Zickzack-Ketten aus verzerrt tetraedrischen {AgN ₄ }-Zentren, durch zweifach verknüpfende pz-Brücken verknüpft; jedes Ag ist an zwei terminale einfach koordinierende pz-Liganden gebunden	–	[116]
[Cu(pz) ₂](CF ₃ SO ₃)	1D	{CuN ₃ O}	spiralförmige Ketten aus verzerrt tetraedrisch umgebenen Cu ^I -Zentren, die durch pz-Liganden verknüpft sind; jedes Cu ^I -Zentrum bindet an einen terminalen pz-Liganden und an ein O-Donoratom einer CF ₃ SO ₃ ⁻ -Gruppe	–	[117], [118]
[Cu(pz)X ₂] (X = Cl, Br)	1D	{CuN ₂ X ₂ }	lineare Ketten, durch lange Cu ^{II} ···Br-Bindungen zu einer 2D-Schicht quervernetzt	36	[119]
[Ag(pz)][PF ₆) _{0.5} (OH) _{0.5}	1D	{AgN ₂ }	lineare Ketten aus alternierenden verbrückenden pz-Liganden und diagonalen Ag ^I -Zentren	–	[107]

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Verbindung	Metall-Ligand-Gerüststruktur	Koordination des Metallzentrums	Strukturbeschreibung	Abb.	Lit.
[Ag(pz) _{1.5}](CF ₃ SO ₃)	1D	{AgN ₃ O}	lineare {Ag(pz)}-Ketten, durch einen verbrückenden pz-Liganden mit einer benachbarten Kette verknüpft, so daß ein Leiterstrukturmotiv entsteht	–	[107]
[Cd(pz)Cl ₂]	1D	{CdN ₂ Cl ₄ }	zueinander senkrechte lineare {Cd(pz)}- und {CdCl ₂ } - Ketten, zu planaren 2D-Schichten verknüpft	36	[120]
[Zn(pyrd)Cl ₂]	1D	{ZnN ₂ Cl ₄ }	zueinander senkrechte gewellte {Zn(pyrd)}- und {ZnCl ₂ } - Ketten, zu gewellten 2D-Schichten verknüpft	–	[120]
[Cu(pz)(dmg) ₂]	1D	{CuN ₆ }	lineare Ketten	–	[121]
[Cu(pzca)(Me ₂ CO) _{0.5}](BF ₄)	1D	{CuN ₂ O ₂ }, ein O-Donoratom von einem μ ² -verbrückenden Acetonmolekül	1D-{Cu(pzca)(Me ₂ CO)}-Ketten, durch verbrückende pzca-Moleküle zu einem helicalen 3D-Gerüst verknüpft	37	[122]
[Cd(pyrd)(NO ₃) ₂] · 2H ₂ O	1D	{CdN ₂ O ₄ }	1D-{Cd(μ-pyrd)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ } - Ketten; H-Brücken zwischen den Ketten ergeben ein 3D-Gerüst	–	[123]
[Cu ₂ Cl ₂ (pz)]	2D	{CuN ₂ Cl ₂ }	{Cu ₂ Cl ₂ } - Doppelketten, durch pz-Brücken zu einer 2D-Schicht verknüpft	–	[124]
[Cu ₂ (pz) ₃](SiF ₆)	2D	{CuN ₃ } trigonal-planar	2D-Wabennetze, aus [Cu ₆ (pz) ₆] - Sechsecken aufgebaut	38	[82]
α-[Ag ₂ (pz) ₃](BF ₄) ₂	2D	{AgN ₃ }	{Ag ₃ Pz ₃ } - Ringe, zu einer gewellten Schicht aneinandergefügt	–	[113]
[Ag(pz) ₂](PF ₆)	2D	{AgN ₄ }, verzerrt tetraedrisch	gefaltete 2D-Schichten, aus aneinandergefügten bicyclischen gefalteten {Ag ₆ (pz) ₇ } - Ringen aufgebaut	39	[125]
[Ag(pz) ₂][Ag ₂ (pz) ₅](PF ₆) ₃	2D	{AgN ₅ }, quadratisch-pyramidal, und {AgN ₄ }, quadratisch-planar	parallele Schichten aus aneinandergefügten quadratischen {Ag ₄ (pz) ₄ } - Gittern, durch pz-Brücken zu Doppelschichten verknüpft; diese Doppelschichten alternieren mit Einfachschichten aus aneinandergefügten quadratischen {Ag ₄ (pz) ₄ } - Gittern	41	[126]
[Cu ₂ (pzca) ₃](ClO ₄) ₂ · 2Me ₂ CO	2D	{CuN ₃ O}, verzerrt trigonal-pyramidal, und {CuN ₃ O ₂ }, trigonal-bipyramidal	{Cu ₆ (pzca) ₆ } - Ringe, zu einer 2D-Schicht mit einem hexagonalen Strukturmotiv aneinandergefügt	40	[122]
[Ag _{2.5} (pyrd) ₃](ClO ₄) _{2.5}	1D	{AgN ₂ } und {AgN ₃ O}	{Ag ₄ (pyrd) ₄ } ⁴⁺ - Quadrate, durch {Ag(pyrd) ₂ } ⁺ - Einheiten zu einer 1D-Kette verknüpft	–	[127]
[Co(pz) ₂ (NCS) ₂]	2D	{CoN ₄ N' ₂ '}, 4 Pyrazin-, 2 Thiocyanat-Stickstoffdonoratome	oktaedrische {Co(NCS) ₂ (pz) ₄ } - Zentren, durch Pyrazinbrücken zu einer Schicht verknüpft	–	[128]
[Co(pyrd) ₂ (NCS) ₂]	2D	{CoN ₄ N' ₂ '}	wie oben	–	[128]
[Cd(pz)X ₂] (X = Cl, Br, I)	2D	{CdN ₂ X ₂ }	{CdX ₂ } - Ketten, durch Pyrazinbrücken zu einer Schicht verknüpft	–	[123]
[Cu(pz) ₂ (CH ₃ SO ₃)]	2D	{CuN ₄ O ₂ }	quadratisches {Cu ₄ (pz) ₄ } - Gitter	–	[129]
[Cu(Me ₂ pz) ₃](PF ₆) ₂	2D	{CuN ₃ }, zwei schwach wechselwirkende F-Donoratome von benachbarten PF ₆ ⁻ Gruppen	gefaltete Schichten aus aneinandergefügten {Cu ₆ pz ₆ } - Ringen	–	[130]
[Fe(pz) ₂ (NCS) ₂]	2D	{FeN ₆ }	quadratisches 2D-Gitter	–	[131]
[Cu(pz) ₂ Cl ₂]	2D	{CuN ₄ Cl ₂ }	quadratisches 2D-Gitter	–	[132]
[Ag(pz) ₃](SbF ₆)	3D	{AgN ₆ }	oktaedrische {AgN ₆ } - Zentren, zu einem kubischen 3D-Gerüst verknüpft	41	[126]
β-[Ag ₂ (pz) ₃](BF ₄) ₂	3D	{AgN ₃ }	3D-Gerüste aus dreifach verknüpften Ag ^I -Zentren; drei äquivalente 3D-Gerüste durchdringen einander; jedes Gerüst ist topologisch mit α-ThSi ₂ verwandt	–	[113]
[Ag ₂ (2,3-Me ₂ pz) ₃](SbF ₆) ₂	3D	{AgN ₃ }, „T“-förmig	{AgN ₂ } - Zack-Zack-Ketten, zu einem 3D-Gerüst verknüpft; zwei unabhängige Gerüste durchdringen einander	42	[133]
[Cu(Me ₂ pz) ₂](PF ₆)	3D	{CuN ₄ }	verzerrt tetraedrische {CuN ₄ } - Zentren, zu einem 3D-Gerüst verknüpft	–	[130]
[Cu(pyrd) ₂](BF ₄)	3D	{CuN ₄ }	tetraedrische {CuN ₄ } - Zentren, durch verbrückende Pyrimidinliganden zu einem 3D-Gerüst verknüpft	43	[134]

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Verbindung	Metall-Ligand-Gerüststruktur	Koordination des Metallzentrums	Strukturbeschreibung	Abb.	Lit.
<i>F) Hexamethylenetetramin und Piperazin</i>					
[Ag ₅ (hmta) ₆](PF ₆) ₅ · 3 CH ₂ Cl ₂	molekular	{AgN ₂ }, zwei zusätzliche schwache Ag ··· F-Wechselwirkungen	[Ag ₅ (hmta) ₆] ⁵⁺ -Cluster	–	[135]
[Ag(hmta)](SbF ₆) · H ₂ O	1D	{AgN ₃ O}, {AgN ₃ F}	Bänder aus verzerrten Ag-Tetraedern, die durch dreifach verknüpfende hmta-Liganden verbunden sind	–	[108]
[Ag(hmta)](ClO ₄)	2D	{AgN ₃ }	hexagonale {Ag ₆ (hmta) ₆ }-Ringe, zu einem 2D-Netz aneinandergefügt	44	[136]
[Ag(hmta)](NO ₃)	2D	{AgN ₃ }	wie [Ag(hmta)](ClO ₄)	–	[137]
[Ag(pip) ₂](BF ₄)	2D	{AgN ₄ }	gefaltete bicyclische {Ag ₆ (pip) ₇ }-Ringe, zu einem gewellten 2D-Strukturmotiv aneinandergefügt	–	[125]
[Ag ₅ (hmta) ₂](ClO ₄) ₃ · 2 H ₂ O	3D	{AgN ₃ } und {AgN ₂ }	hexagonale {Ag ₆ (hmta) ₆ }-Ringe, zu 2D-Netzen aneinandergefügt, die wiederum durch linear koordinierte {AgN ₂ }-Zentren zu einem 3D-Gerüst verbrückt sind	–	[136]
[Ag(hmta)](PF ₆) · H ₂ O	3D	{AgN ₃ }	trigonally abgeflachte {AgN ₃ }-Zentren, zu einem helicalen 3D-Gerüst verknüpft	–	[138]
[Ag ₄ (hmta) ₃ (H ₂ O)](PF ₆) ₄ · 3 EtOH	3D	{AgN ₂ } und {AgN ₃ }	hexagonale {Ag ₆ (hmta) ₆ } ⁶⁺ -Ringe, durch dreifach koordinierende Ag-Zentren zu einem 3D-Gerüst verknüpft	45	[135]
[Ag ₁₁ (hmta) ₆](PF ₆) ₁₁	3D	{AgN ₂ }, {AgN ₃ O}, {AgN ₂ O ₂ }, {AgN ₂ O}, {AgN ₂ F}	2D-Netze aus aneinandergefügten {Ag ₆ (hmta) ₆ }- und {Ag ₅ (hmta) ₃ }-Ringen, durch {AgN ₂ }-Brücken zu einem 3D-Gerüst verknüpft	–	[108]
<i>G) Hexakis(imidazol-1-ylmethyl)benzol</i>					
[Cd(hkimb)F ₂] · 14 H ₂ O	3D	{CdN ₆ }	mit NaCl verwandtes kovalentes 3D-Gerüst; Wassermoleküle besetzen die Hohlräume	–	[139]
<i>H) Gemischte Ligandenbrücken</i>					
[Cu(4,4'-bpy)(pz)(H ₂ O) ₂](PF ₆)	2D	{CuN ₄ O ₂ }, 2 Pyrazin- und 2-(4,4'-bpy)-Donoren	rechteckiges 2D-Gitter	–	[140]

[a] Abkürzungen: bbi = *N,N'*-Butylenbisimidazol; bbp = 1,3-Bis(4-pyridyl)propan; bim = 1,2-Bis(imidazolyl)ethan; bix = 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzol; bpa = 4,4'-Bipyridylamin; bpac = 4,4'-Bipyridylacetylen; bpbd = 1,4-Bis(4-pyridyl)butadiin; bpe = 1,2-*trans*-Bis(4-pyridyl)ethen; bpp = 2,3-Bipyridylpyrazin; bppy = 2,5-Bis(2-pyridyl)pyrazin; 2,2'-bpy = 2,2'-Bipyridin; 4,4'-bpy = 4,4'-Bipyridin; bpy-4pz = 4-Thiomethyl-6-(4-pyridyl)-2,2'-bipyridin; dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline; dpb = 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol; dpb-F₄ = 1,4-Bis(4-pyridyl)tetrafluorobenzol; dpe = 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan; dzp = 2,7-Diazapyren; en = Ethylenediamine; hkimb = Hexakis(imidazol-1-ylmethyl)benzol; hmta = Hexamethylenetetramin; Htz = 1,2,4-Triazol; Hz = 1,3,4-Triazol; pip = Piperazin; py₂S = 4,4'-Dipyridylsulfid; pyrd = Pyrimidin; pytz = 3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin; pz = Pyrazin; pzca = Pyrazincarbonsäureamid; tpc = 1,2,3,4-Tetrakis(4-pyridyl)cyclobutan; tpt = 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin; tz = 1,3,5-Triazin.

3.2.1. Eindimensionale Koordinationspolymere auf der Basis von 4,4'-Bipyridin

Lineare eindimensionale Strukturen mit Metall-4,4'-Bipyridin-Untereinheiten sind das am häufigsten anzutreffende Strukturmotiv. Wie in Abbildung 6 gezeigt ist, besteht die Struktur von [Cu(4,4'-bpy)(BF₄)₂(H₂O)₂] · (4,4'-bpy)^[63] aus oktaedrischen Cu^{II}-Zentren, die durch 4,4'-Bipyridin-Gruppen zu einer linearen Kette verknüpft sind. Die äquatoriale Ebene am Kupferzentrum ist durch je ein Fluoratom von zwei BF₄⁻-Gruppen und zwei Aqualiganden besetzt. Die Aquagruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zum nichtkoordinierten 4,4'-Bipyridin, wodurch ein zweidimensionales Wasserstoffbrückennetz entsteht; dies findet man häufig bei diesen eindimensionalen Materialien, siehe z.B. die ersten sechs Beispiele in Tabelle 2. Das genaue Muster der Wasserstoffbrückenbindungen, die die schichtartige Struktur ergeben, kann jedoch beträchtlich variieren, wie man an den ersten fünfzehn Beispielen von Tabelle 2 erkennen kann. Dies veranschaulicht die in Abbildung 7 dargestellte Struktur von

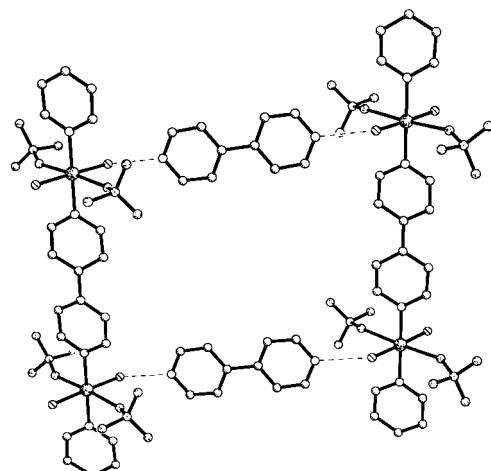


Abbildung 6. Ansicht der eindimensionalen [Cu(4,4'-bpy)(BF₄)₂(H₂O)₂]-Ketten von [Cu(4,4'-bpy)(BF₄)₂(H₂O)₂] · (4,4'-bpy). Die Ketten werden über Wasserstoffbrückenbindungen der koordinierten Aqualiganden mit den zwischen den Strängen angeordneten 4,4'-Bipyridin-Gruppen zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft.

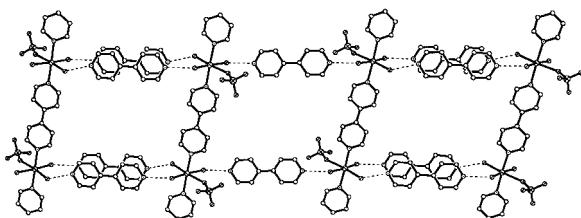


Abbildung 7. Ansicht der Schichtstruktur von $[\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, die aus linearen $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)\}^+$ -Ketten aufgebaut ist, die abwechselnd über einfache und doppelte, wasserstoffverbrückte 4,4'-bpy-Brücken miteinander verknüpft sind.

$[\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[66] In diesem Fall liegen zwischen den $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-bpy})\}^+$ -Ketten abwechselnd einfache und doppelte, wasserstoffverbrückte 4,4'-bpy-Brücken vor.

Das $\{\text{M}(4,4'\text{-bpy})\}$ -Strukturmotiv kann in Abhängigkeit von den Koordinationspräferenzen des Metalls und der Natur der Coliganden in beträchtlichem Umfang modifiziert werden. So weist z. B. das Cu^{II} -Derivat $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)$ ^[67] Zickzack-Ketten auf (Abbildung 8), was auf die Bevorzugung

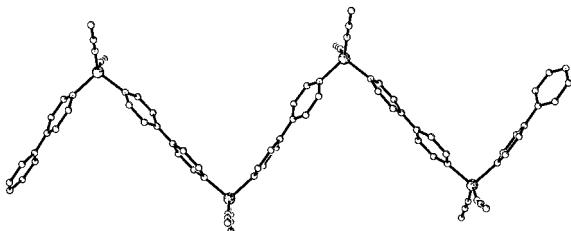


Abbildung 8. Ansicht der kationischen $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})_2]^+$ -Zickzack-Ketten von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)$.

der tetraedrischen gegenüber einer tetragonalen oder oktaedrischen Umgebung durch das Metall zurückzuführen ist. Die Auswirkungen der Koordination am Metall und der Metall-Liganden-Stöchiometrie werden in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_{1.5}] \cdot \text{MeCN}$ ^[68] deutlich (Abbildung 9).

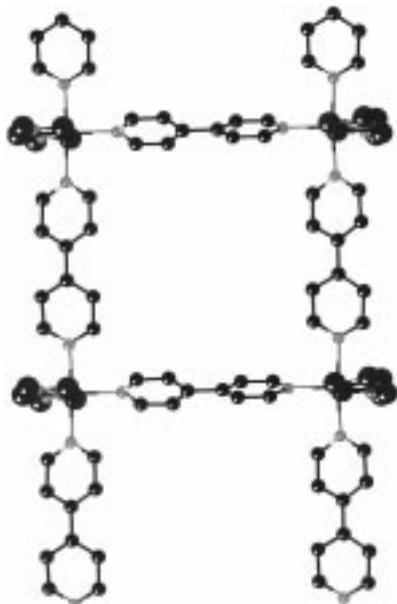


Abbildung 9. Ansicht der Leiterstruktur von $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]$.

Die 4,4'-bpy-Liganden koordinieren die Co^{2+} -Ionen und bilden die seitlichen Holme und die Sprossen einer eindimensionalen Leiter. Alternativ ist die Beschreibung durch ein quadratisches Strukturmotiv möglich, das sich in einer Dimension fortpflanzt. Die verbleibenden Koordinationsplätze sind durch zweizähnige NO_3^- -Gruppen besetzt. Eine faszinierende Strukturvariante findet sich bei dem in Abbildung 10 gezeigten $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[69] Das bei $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]$ beobachtete Motiv der Leiter oder des quadratischen Gitters ist erhalten

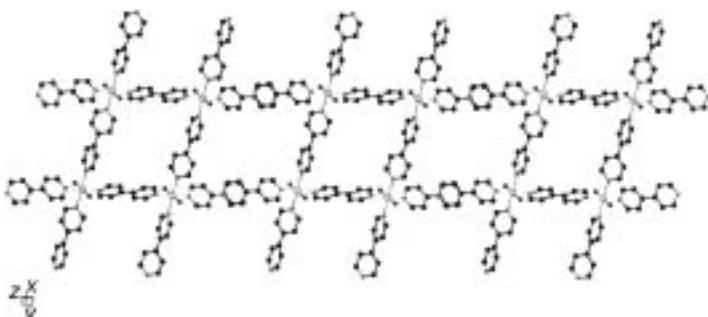


Abbildung 10. Das Schienenstrang-Strukturmotiv von $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy})$, das sich aus der einzähnigen Koordination je eines 4,4'-bpy-Liganden an jedes Ni^{II} -Zentrum ergibt.

geblieben, jedoch ist ein zusätzlicher 4,4'-bpy-Ligand einzähnig an jedes Ni^{II} -Zentrum koordiniert; seine freie Pyridylgruppe ragt in den Raum zwischen den Strängen, so daß sich ein schienenstrangartiges Strukturmotiv ergibt. Interessanterweise gehen die seitlich herausragenden Pyridylgruppen π -Stapelwechselwirkungen ein, wodurch ein ausgedehntes zweidimensionales Netz entsteht. Die ClO_4^- -Anionen, H_2O und nichtkoordiniertes 4,4'-bpy besetzen die Kanäle, die durch die Stapelung dieser Schichten entstehen.

Die Einflüsse von Coliganden zeigen sich in der Struktur von $[\text{CuBr}_2(4,4'\text{-bpy})]$.^[70] Wie Abbildung 11 zeigt, besteht die Struktur aus linearen $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}$ -Ketten, die durch verbrückende Br^- -Ionen zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft sind. In der Struktur schlägt sich zum einen die Bevorzugung von tetragonal verzerrten, sechsfach koordinierten Umgebungen durch Cu^{II} nieder, zum anderen die

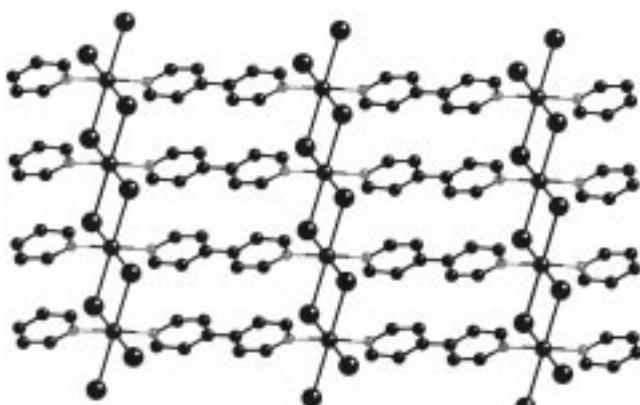


Abbildung 11. Ansicht der Schichtstruktur von $[\text{CuBr}_2(4,4'\text{-bpy})]$, das alternativ durch über 4,4'-bpy-Brücken verknüpfte $\{\text{CuBr}_2\}$ -Ketten beschrieben werden kann.

Bevorzugung der verbrückenden Koordinationsweise durch Halogenide in Cu^{II}-Phasen.

Ein besonders ungewöhnliches Beispiel für den Einfluß des Metalls auf die Struktur bietet $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})](\text{NO}_3)_2$.^[71] Wie in Abbildung 12 gezeigt, besteht die Struktur aus linearen $\{\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})\}^+$ -Ketten; diese sind über langreichweite Ag···Ag-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Gerüst vernetzt, das sich aus T-förmigen Bausteinen zusammensetzt. Wie bei vielen Koordinationspolymeren des zwei- und

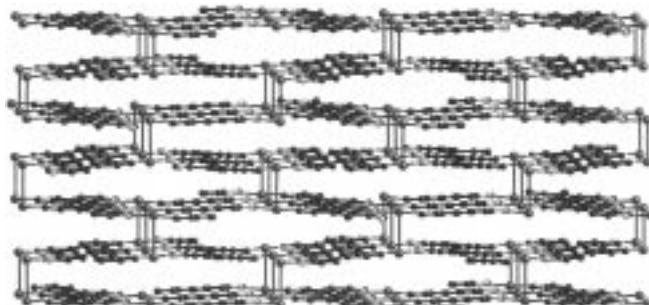


Abbildung 12. Die dreidimensionale Struktur von $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})](\text{NO}_3)_2$, das aus $\{\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})\}^+$ -Ketten besteht, die durch langreichweite Ag···Ag-Wechselwirkungen verknüpft sind; eines von drei unabhängigen Gerüsten ist gezeigt.

dreidimensionalen Typs ist der Hohlraum durch gegenseitige Durchdringung – in diesem Fall von drei unabhängigen Gerüsten – stark verkleinert. Die NO_3^- -Gegenionen sind in die engen treppenartigen Mikrokanäle eingebettet, die in diesem System gebildet werden. Gegenseitige Durchdringung von zwei oder mehr unabhängigen Substrukturen kommt bei Festkörpern mit Gerüststruktur häufig vor. Die auf Polycatenan- oder Polyrotaxanstrukturen basierende Verflechtung scheint eine typische Eigenschaft solcher Strukturen zu sein. In einem ausgezeichneten Aufsatz von Batten und Robson^[188] wird das Phänomen der geordneten gegenseitigen Durchdringung im Detail diskutiert.

3.2.2. Zweidimensionale Koordinationspolymere auf der Basis von 4,4'-Bipyridin

Das zweidimensionale Grundstrukturmotiv aneinandergefügter quadratischer Gittermaschen kommt in der Struktur von $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ^[74] vor (Abbildung 13). Die Schichten sind aus quadratischen $\{\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2\}^+$ -Gittermaschen aufgebaut, wobei jedes Cd^{II}-Zentrum zusätzlich an zwei einzähnig koordinierende NO_3^- -Gruppen gebunden ist, die nach oben und unten aus dieser Ebene herausragen. Man findet eine parallele Stapelung der Schichten ohne Versetzung mit einem interplanaren Abstand von 6.30 Å. Auch hier liegt wieder eine gegenseitige Durchdringung zweier unabhängiger Stapel vor.

In einem Versuch, eine gegenseitige Durchdringung zu verhindern, wurde $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{SiF}_6)] \cdot \text{DMF}$ ^[76] hergestellt. Es besteht aus $\{\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2\}^{2+}$ -Schichten, die aus dem Strukturmotiv des quadratischen Gitters aufgebaut und durch verbrückende SiF_6^{2-} -Anionen zu einem dreidimensionalen Gerüst kovalent verknüpft sind. Die daraus resultierenden quadratischen Kanäle sind von Gastmolekülen besetzt.

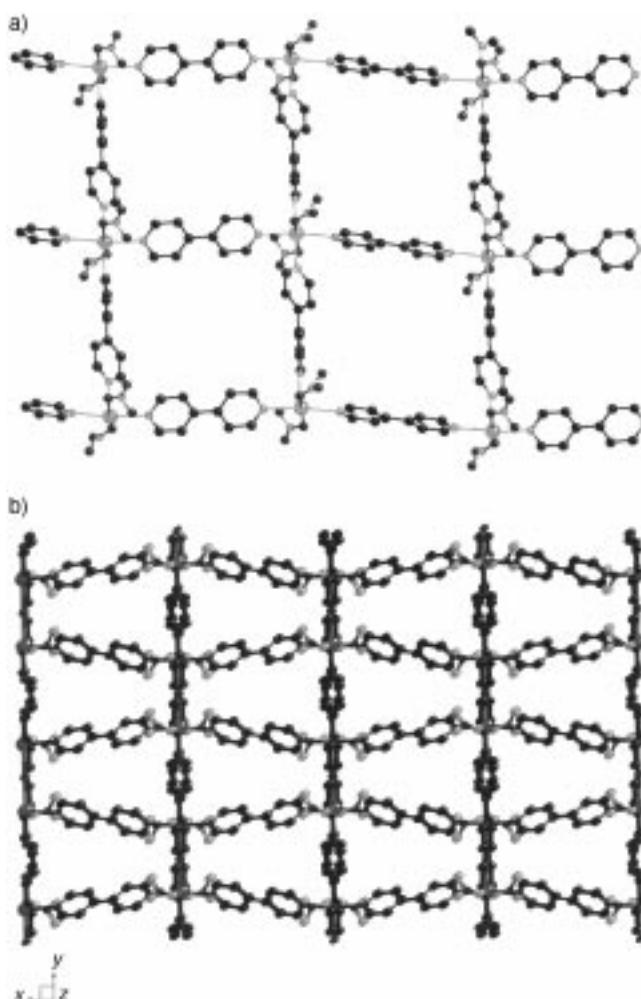


Abbildung 13. a) Ansicht des zweidimensionalen quadratischen Gittermusters, das von den schichtförmigen Netzen von $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ gebildet wird. b) Blick in Richtung der kristallographischen *c*-Achse der unter Bildung von Mikrokanälen gestapelten zweidimensionalen Netze.

Eine weitere Strategie zur Modifikation der Architektur des zweidimensionalen Netzes stützt sich auf die Einführung eines Coliganden. Ein Beispiel ist das in Abbildung 14 dargestellte $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[77] Die Struktur besteht aus $\{\text{Cu}_4(\text{malonat})_4\}$ -Quadraten, die über 4,4'-bpy-Gruppen zu einem größeren quadratischen Gitter verknüpft sind. Besonders interessant ist, daß das Cu^{II} hier eine quadratisch-pyramidalen $[\text{CuNO}_4]$ -Umgebung hat.

Die strukturelle Vielseitigkeit dieser Koordinationspolymeren zeigt sich noch einmal besonders eindrucksvoll bei der Struktur von $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[78] Die pentagonal-bipyramidalen $\{\text{CoN}_3\text{O}_4\}$ -Zentren sind durch 4,4'-bpy-Gruppen zu eindimensionalen Ketten verknüpft. Wie in Abbildung 15 dargestellt ist, sind parallele Ketten über 4,4'-bpy-Brücken so mit einem benachbarten Satz paralleler Ketten verknüpft, daß ein Doppelschicht-Strukturmotiv entsteht. Die Doppelschichten greifen so ineinander, daß die Ketten zu einer komplexen dreidimensionalen „Nut-und-Feder“-Struktur verzahnt sind.

Wie Abbildung 16 zeigt, spielen auch bei der Struktur von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$ ^[79] die Einflüsse von Coliganden eine Rolle.

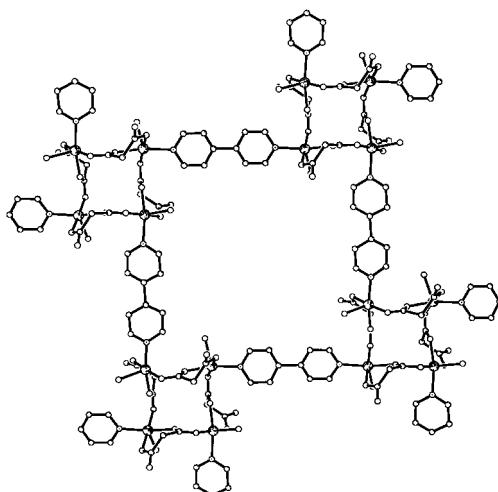


Abbildung 14. Ansicht der Schichtstruktur von $[Cu_2(C_3H_2O_4)_2(H_2O)(4,4'\text{-bpy})]$. Man erkennt die durch 4,4'-bpy-Brücken verknüpften $\{Cu_4(\text{malonat})_4\}$ -Quadrate.

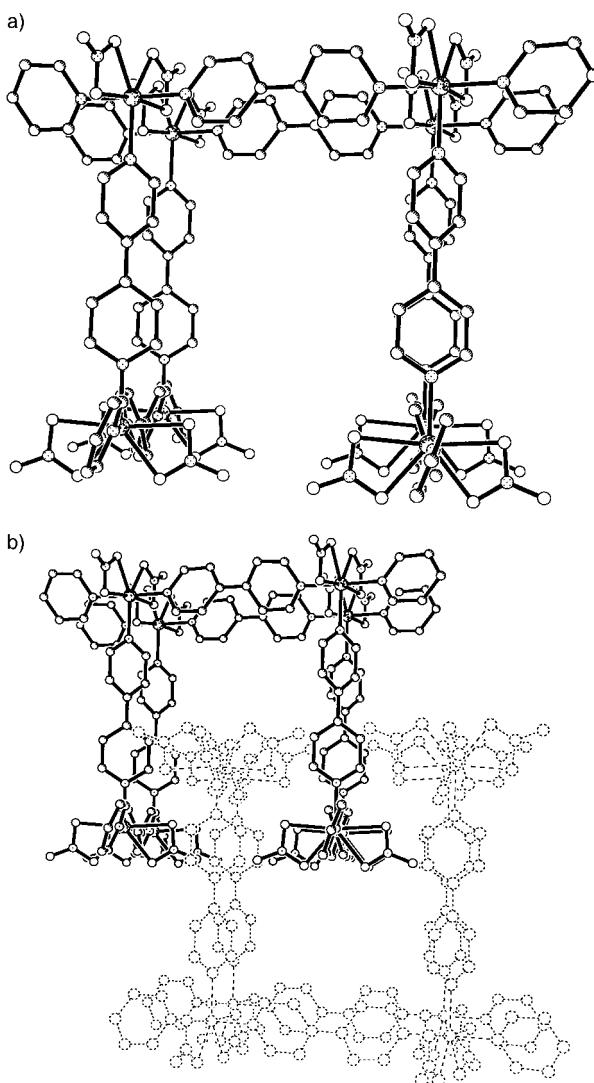


Abbildung 15. a) Das Doppelschicht-Strukturmotiv von $[Co_2(4,4'\text{-bpy})_3(NO_3)_2] \cdot H_2O$, aufgebaut aus linearen $\{Co(4,4'\text{-bpy})(NO_3)_2\}$ -Ketten, die durch 4,4'-bpy-Brücken verknüpft sind. Ein Satz von Ketten liegt parallel zur Papierebene, der zweite Satz steht senkrecht dazu. b) Ansicht der ineinandergreifenden benachbarten Doppelschichten.

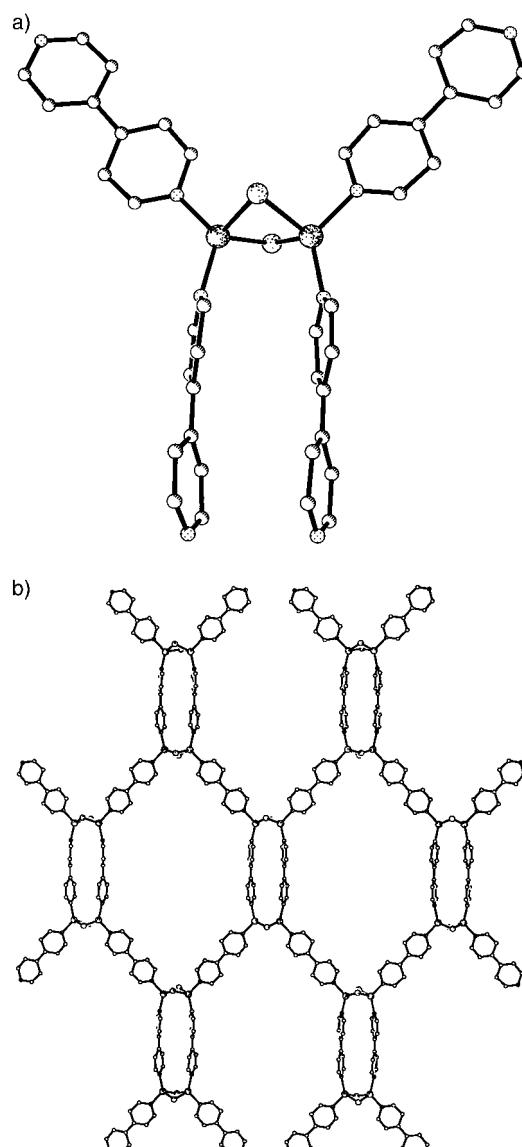


Abbildung 16. a) Struktur der zweikernigen Baueinheit $\{Cu_2Cl_2(bpy)_4\}$ von $[CuCl(4,4'\text{-bpy})]$. b) Das zweidimensionale hexagonale Gittermuster einer der beiden unabhängigen Schichten von $[CuCl(4,4'\text{-bpy})]$.

Die Struktur besteht aus zweikernigen Cu¹⁺-Zentren, verbrückt durch zwei Chloridionen; diese $\{Cu_2Cl_2\}$ -Einheiten sind durch 4,4'-Bipyridin-Gruppen zu Schichten mit einem Gittermuster aus großen hexagonalen Maschen verknüpft. Auch hier liegen wiederum zwei unabhängige Sätze von einander durchdringenden zweidimensionalen Motiven vor.

3.2.3. Dreidimensionale Koordinationspolymere auf der Basis von 4,4'-Bipyridin

Die Struktur von $[Ag(4,4'\text{-bpy})_2](CF_3SO_3)^{[81]}$ (Abbildung 17) ist der Prototyp einer Familie^[52] von diamantartigen dreidimensionalen Materialien. Die Struktur besteht aus tetraedrischen $\{AgN_4\}$ -Zentren, die durch 4,4'-Bipyridin-Liganden zu einem dreidimensionalen adamantanartigen Gerüst ver-

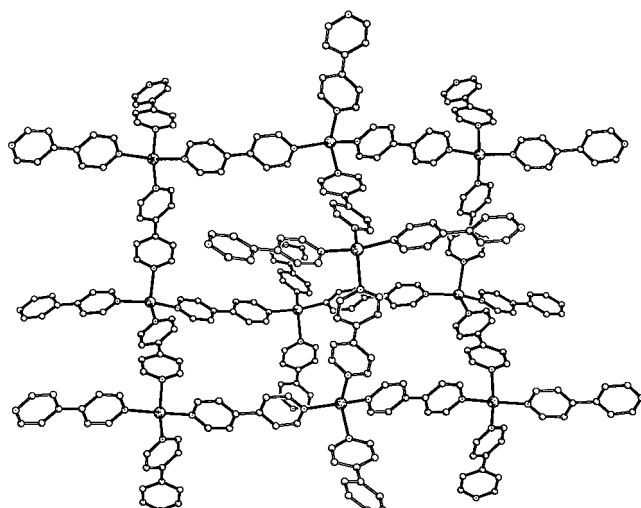


Abbildung 17. Eine der adamantanartigen Einheiten in der dreidimensionalen Gerüststruktur von $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

knüpft sind; vier unabhängige Gerüste durchdringen einander, so daß sich eine effiziente Packung ergibt.

Die Einflüsse der Koordinationspräferenzen des Metalls und der Stöchiometrie der Liganden werden anhand der Struktur von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ^[84] deutlich (Abbildung 18). Bei diesem Beispiel sind die Cu^{II} -Zentren mit einer trigonal-planaren $\{\text{CuN}_3\}$ -Koordination über die 4,4'-bpy-Liganden zu sechs einander durchdringenden dreidimensionalen Gerüsten verknüpft. Die trigonale Umgebung des Kupfers schließt die adamantanartige Einheit als Gerüstbaustein aus.

3.3. Aus verlängerten Pyridin- und Imidazolgruppen aufgebaute Koordinationspolymere

Die Einführung von Spacern zwischen den Stickstoffdonorgruppen kann sich nachhaltig auf die Struktur auswirken. Es können Ketten eingeführt werden, die eine bloße Verlängerung des stabförmigen Bipyridylliganden bewirken (wie bei 1,4-Bis(4-pyridyl)butadiin), die die Donorgruppen unter Beibehaltung eines starren Gerüsts neu ausrichten (wie bei 1,2-trans-Bis(4-pyridyl)ethen) oder die eine flexible Konformation der Liganden gewährleisten (wie bei 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan).

3.3.1. Eindimensionale und zweidimensionale Koordinationspolymere mit verlängerten Stickstoffdonoren

Die Strukturmodifikationen als Folge einer Verlängerung des Donor-Donor-Abstandes werden in der Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{bpbd})_3(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[85] deutlich. Wie Abbildung 19 zeigt, besteht die Struktur aus tetraedrischen $\{\text{CuN}_4\}$ -Zentren, die durch bpbd-Liganden zu einer gewellten Leiter verknüpft sind. Dies steht im Gegensatz zur flachen Leiterstruktur von $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$, bei der alle Brückenzentren coplanar sind. Zudem ist im vorliegenden Fall jede Leiter mit vier

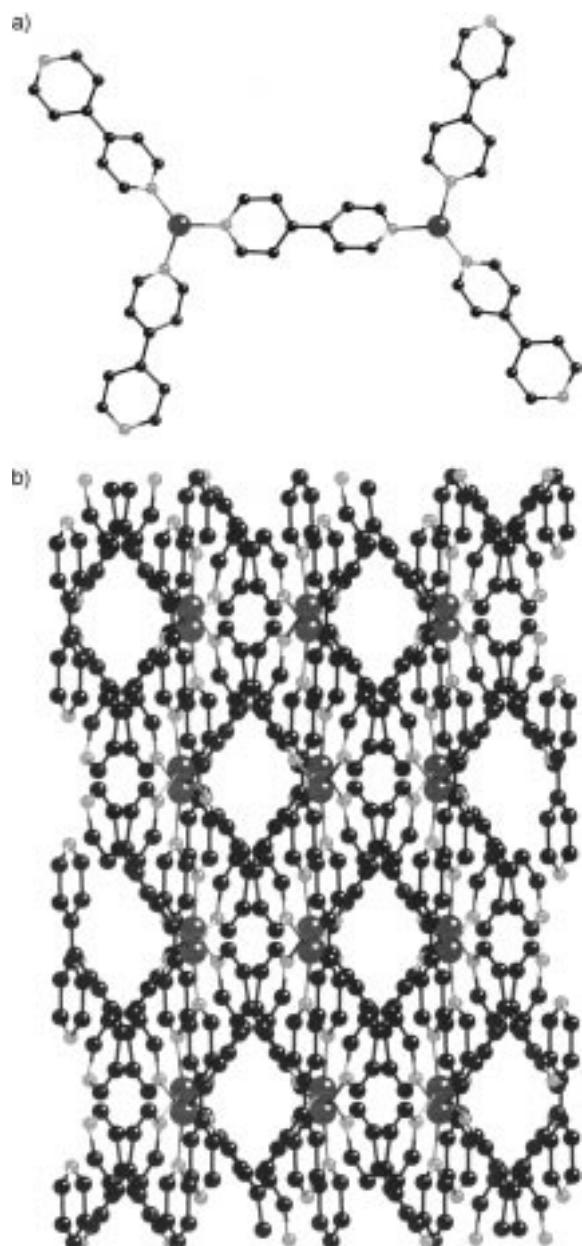


Abbildung 18. a) Der Grundbaustein der dreidimensionalen Struktur von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. b) Blick in Richtung der kristallographischen c -Achse. Man erkennt die gegenseitige Durchdringung der unabhängigen dreidimensionalen Gerüste unter Bildung von Kanälen, die von NO_3^- -Anionen und Wassermolekülen besetzt sind.

weiteren Leitern zu einem Polycatenanband verflochten, das sich seitlich zu einer Schicht fortsetzt, während die Co^{2+} -Verbindung keine Durchdringung aufweist.

Ein Leiterstrukturmotiv enthält auch die Cd^{II} -Verbindung $[\text{Cd}(\text{dpb})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$ ^[86] (Abbildung 20). Im Unterschied zur vorstehend beschriebenen Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{bpbd})_3(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ weist die Cd-Verbindung ein flaches Leitermotiv mit gebogenen Sprossen und seitlichen Holmen auf. Zwei unabhängige Sätze von Leitern durchdringen einander so, daß jeder Ring in weitere vier Ringe von benachbarten Leitern greift. Die Substitution durch dpb-F_4 (das Tetrafluorologen von dpb) liefert $[\text{Cd}(\text{dpb-F}_4)_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$, das merk-

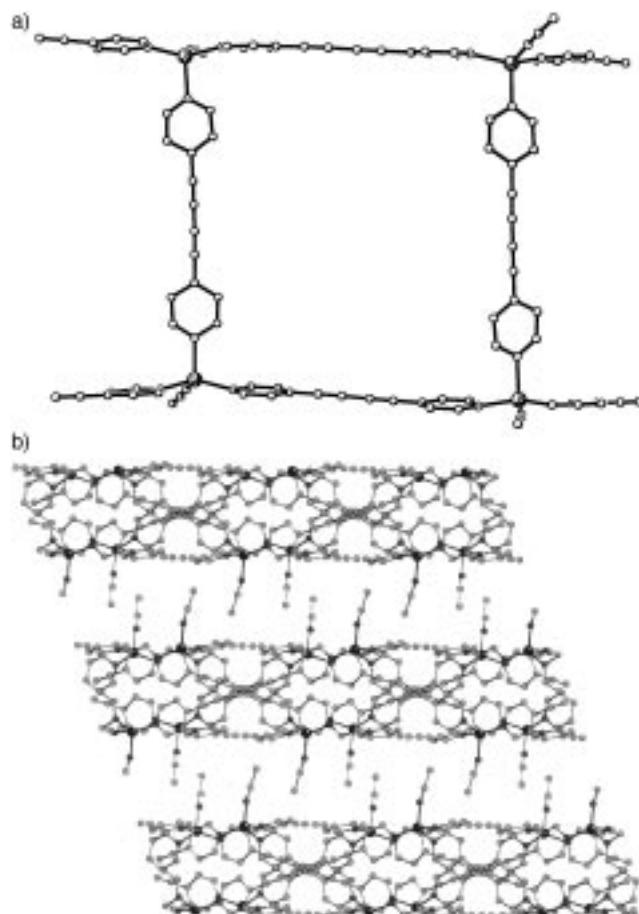


Abbildung 19. a) Die Leiterstruktur von $[Cu_2(bpbd)_3(MeCN)] \cdot (PF_6)_2$.
b) Das Ergebnis der Durchdringung: parallel zur ac -Ebene liegende Schichten aus polycatenanartig miteinander verflochtenen Leitern.

würdigerweise trotz der analogen Formel die in Abbildung 21 gezeigte zweidimensionale mauerwerkartige Struktur hat. Auch hier durchdringen sich wiederum drei unabhängige Mauerwerkstrukturmotive, die zu einer zweidimensionalen Platte verwoben sind.

Die Strukturchemie der Koordinationspolymere wird durch die Einführung von hinsichtlich ihrer Konformation flexiblen, ligandenverlängernden Ketten erheblich erweitert. Gute Beispiele hierfür sind die Strukturen von $[Ag(bbP)](CF_3SO_3) \cdot EtOH$, $[Ag(bbP)](CF_3SO_3)$ und $[Ag_2(bbP)_4](CF_3SO_3)_2 \cdot bbP$ ^[87] ($bbP = 1,3\text{-Bis}(4\text{-pyridyl})propan$). Diese bestehen, wie Abbildung 22 zeigt, aus sinusförmigen Ketten, aus zu Doppelketten gepaarten helicalen Ketten und aus zweikernigen $\{Ag_2(bbP)_2\}$ -Ringen, die zu röhrenförmigen Strukturmotiven verbunden sind. Die Strukturen zeigen, welche Rolle die Variabilität der Metallkoordinationszahl bei der Festlegung des Strukturtyps spielt. Das Ag-Zentrum von $[Ag(bbP)](CF_3SO_3) \cdot EtOH$ weist die charakteristische lineare $\{AgN_2\}$ -Umgebung auf. Bei $[Ag(bbP)](CF_3SO_3)$ ist die Umgebung dagegen T-förmig und erinnert aufgrund der langreichweiten Ag-Ag-Wechselwirkung, die für die Verknüpfung zwischen den helicalen Ketten in der Doppelkette sorgt, an die Struktur von $[Ag(bpy)](NO_3)$. Bei $[Ag_2(bbP)_4](CF_3SO_3)_2 \cdot bbP$ hat das Ag-Zentrum eine tetraedrische $\{AgN_4\}$ -Umgebung. Bemer-

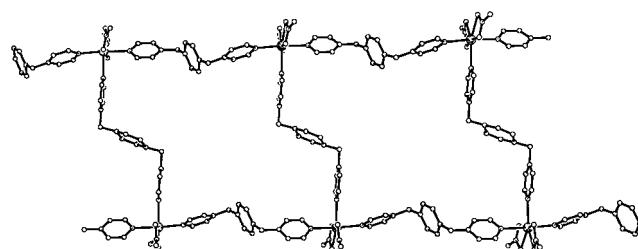


Abbildung 20. Das Leiterstrukturmotiv von $[Cd(dpdb)_{1,5}(NO_3)_2]$.

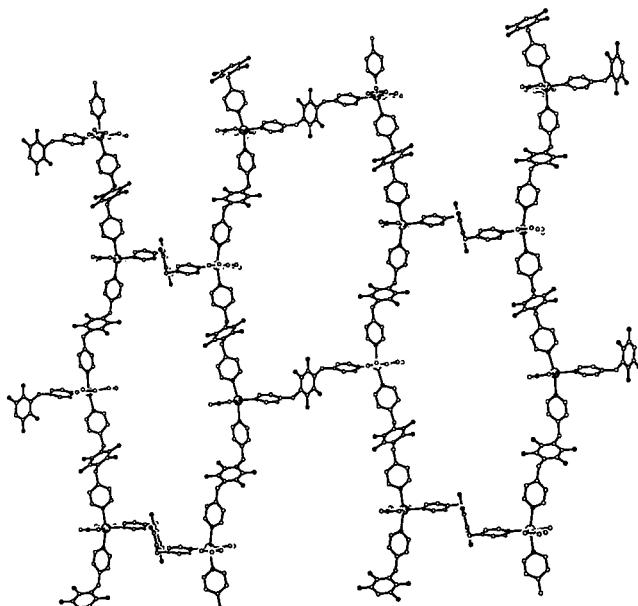


Abbildung 21. Das zweidimensionale Mauerwerkstrukturmotiv von $[Cd(dpdb-F_4)_{1,5}(NO_3)_2]$.

kenswert ist auch, daß sich bei der letztgenannten Struktur das nichtkoordinierte bbP durch die $\{Ag_2(bbP)_2\}$ -Ringe der Röhre fädelt.

Ähnlich wirkt sich auch bei der α -, β - und γ -Form von $[Co(dpe)_{1,5}(NO_3)_2] \cdot Sol$ ^[88] ($Sol =$ Solvensmolekül) die konformative Flexibilität des Liganden aus, die eine gewinkelte oder eine lineare Anordnung der Liganden zuläßt. Das α -Isomer ist isostrukturell mit $[Cd(dpe)_{1,5}(NO_3)_2]$ ^[89] und besteht aus zwei *gauche*-Spacern, die zwei Co^{II} -Zentren zu einem Kasten verknüpfen; die Kästen wiederum sind an den Metallzentren ihrer Kanten durch *anti*-Spacer zu linearen Ketten verknüpft (Abbildung 23). Das β -Isomer dagegen enthält zwei *anti*-Spacer pro *gauche*-Ligand, wodurch die in Abbildung 24 gezeigte Doppelschichtstruktur entsteht. Im γ -Isomer nehmen alle Spacer-Liganden die *anti*-Konformation ein und bilden so eine Leiterstruktur, ähnlich der oben bereits beschriebenen.

Die Einflüsse von Coliganden werden anhand der Struktur von $[Ag_2(bpy-4pz)_2](PF_6)_2$ ^[92] und $[Cu_4(bppy)(CH_3COO)_8]^{[93]}$ deutlich. Abbildung 25 zeigt die Struktur von $[Ag_2(bpy-4pz)_2](PF_6)_2$; dieses enthält einen verbrückenden Liganden, der sich aus 2-Pyridylgruppen, verknüpft durch die verlängernde 4-Thiomethylpyridin gruppe, zusammensetzt. Die Struktur spiegelt die Affinität von Ag^+ zu Schwefeldonoren wider – der Thioetherdonor ist in die $\{AgN_3S\}$ -Koordina-

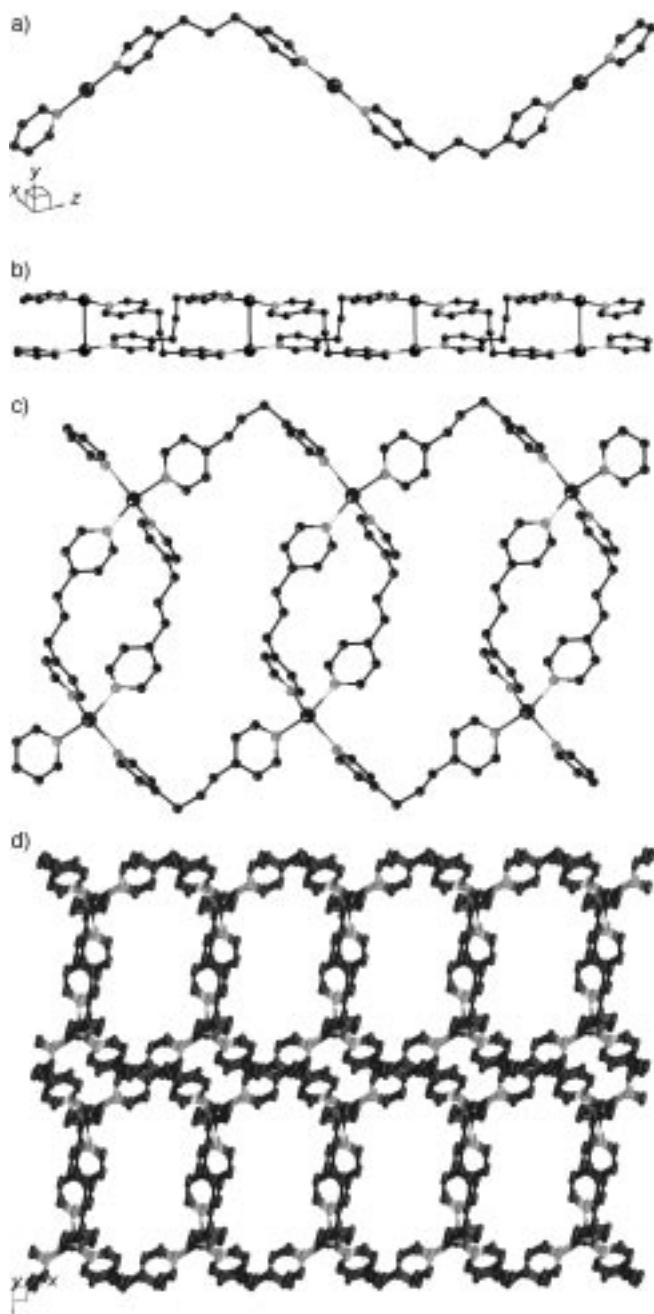


Abbildung 22. a) Die sinusförmige Kette von $[\text{Ag}(\text{bbp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$. b) Ansicht der Verknüpfung der helicalen Ketten bei $[\text{Ag}(\text{bbp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. c) Die Verknüpfung von $[\text{Ag}_2(\text{bbp})_2]$ -Ringen zu röhrenförmigen Kanälen bei $[\text{Ag}_2(\text{bbp})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{bbp}$. d) Ergebnis der gegenseitigen Durchdringung von Röhren bei $[\text{Ag}_2(\text{bbp})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{bbp}$.

tionssphäre des Metalls aufgenommen worden. Die Struktur besteht aus zweikernigen $\{\text{Ag}_2(\text{bpy}-4\text{pz})_2\}$ -Ringen, die über Ag-S-Bindungen zu einer eindimensionalen Kette verknüpft sind.

Die Struktur von $[\text{Cu}_4(\text{bppy})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_8]$ ^[93] basiert ebenfalls auf 2-Pyridylgruppen, die durch eine verlängernde Gruppe verknüpft sind, in diesem Fall durch Pyrazin. Die in Abbildung 26 gezeigte Struktur ist aus $\{\text{Cu}_2(\text{acetat})_2\}$ -Dimeren aufgebaut, die über bppy-Liganden zu einer eindimensionalen Kette verknüpft sind. Jedes Cu^{II} -Zentrum der Kette hat eine quadratisch-pyramidalen $\{\text{CuN}_2\text{O}_3\}$ -Umgebung. Ne-

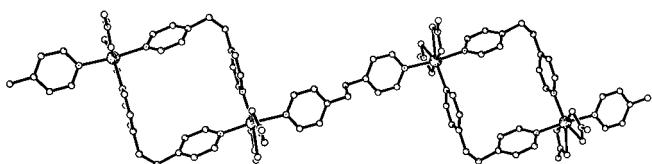


Abbildung 23. Die eindimensionale Struktur von $\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{dpe})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$.

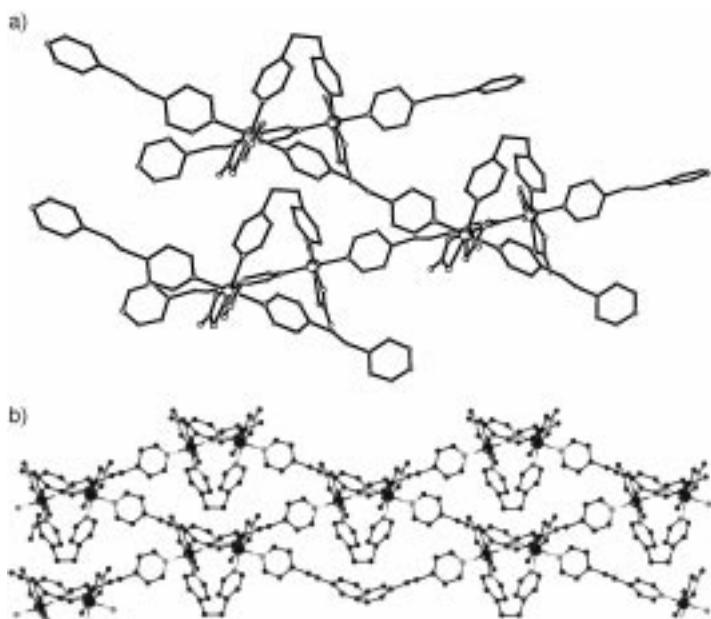


Abbildung 24. Zwei Ansichten des Doppelschichtstrukturmotivs von $\beta\text{-}[\text{Co}(\text{dpe})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$, das durch die Verknüpfung von Sätzen paralleler $[\text{Co}(\text{dpe})(\text{NO}_3)_2]$ -Ketten durch *gauche-dpe*-Ligandenbrücken gebildet wird.

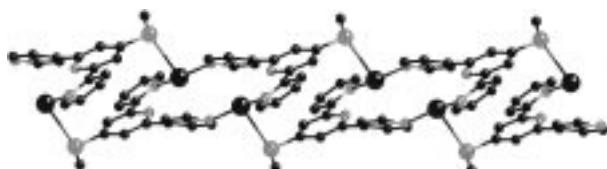
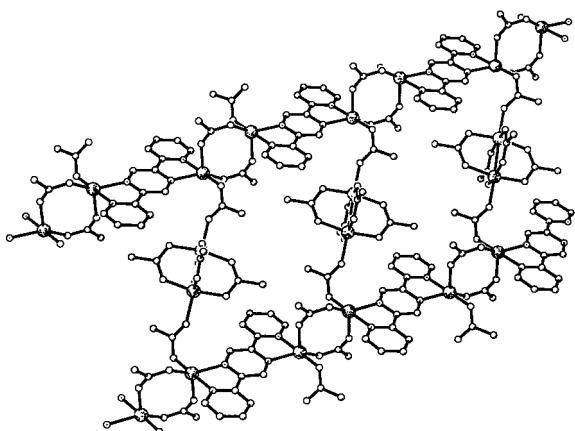
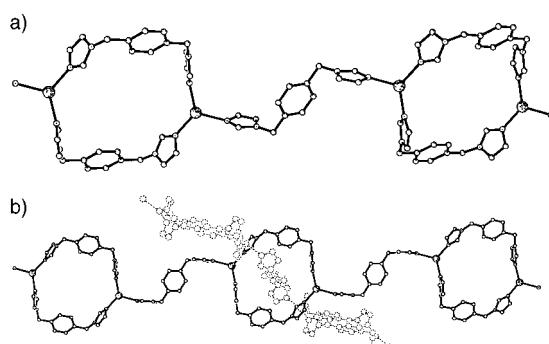
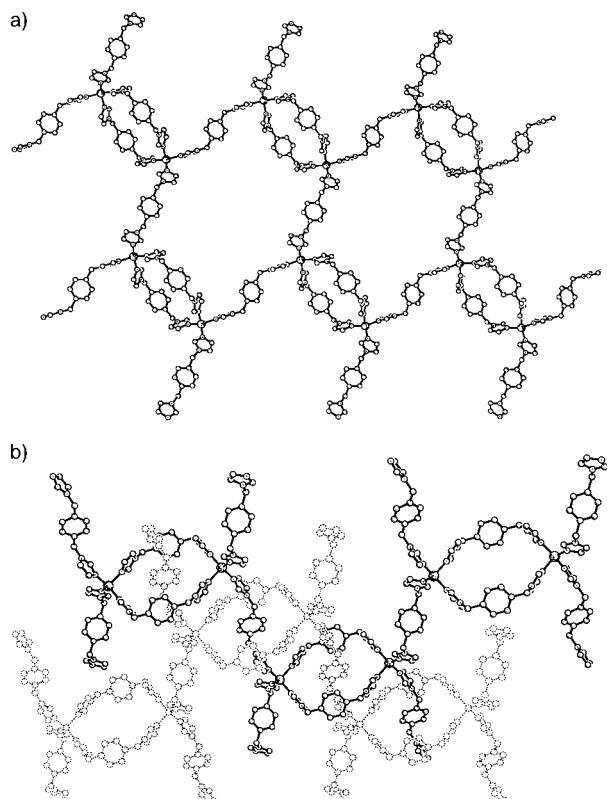


Abbildung 25. Die eindimensionale Kette von $[\text{Ag}_2(\text{bpy}-4\text{pz})_2](\text{PF}_6)_2$.

ben dem μ^2 -Acetatliganden der $\{\text{Cu}_2(\text{acetat})_2\}$ -Gruppierung ist an jedes Kupferzentrum ein dritter Acetatligand gebunden, dessen zweites Sauerstoffdonoratom in den Bereich zwischen den Strängen gerichtet ist. Diese Donoren binden an zweikernige $\{\text{Cu}_2(\text{acetat})_4\}$ -Einheiten und verknüpfen so die Ketten zu einer zweidimensionalen Schicht.

Die Folgen einer Modifikation der Donorgruppe werden anhand der Struktur von $[\text{Ag}_2(\text{bix})_3](\text{NO}_3)_2$ ^[102] deutlich (Abbildung 27). Die Struktur ist aus $\{\text{Ag}_2(\text{bix})_2\}$ -Ringen aufgebaut, die durch einen dritten verbrückenden bix-Liganden zu einer eindimensionalen Kette aus gleichmäßig angeordneten Schlaufen oder Ringen verknüpft sind. Die Ketten durchdringen sich gegenseitig über Verbindungsstäbe durch die Reifen, wodurch eine zweidimensionale Polyrotaxanschicht entsteht.

Eine Polyrotaxanstruktur hat auch $[\text{Zn}(\text{bix})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ^[103] die Struktur unterscheidet sich jedoch aufgrund der Umgebung am Zn^{II} -Zentrum von derjenigen von $[\text{Ag}_2(\text{bix})_3](\text{NO}_3)_2$. Wie Abbildung 28 zeigt, besteht die Struk-

Abbildung 26. Die Struktur von $[\text{Cu}_4(\text{bppy})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_8]$.Abbildung 27. a) Ansicht eines Einzelkettenstrukturmotivs von $[\text{Ag}_2(\text{bix})_3](\text{NO}_3)_2$. b) Die gegenseitige Durchdringung der Ketten.Abbildung 28. a) Ansicht eines zweidimensionalen Strukturmotivs von $[\text{Zn}(\text{bix})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. b) Die gegenseitige Durchdringung zweier unabhängiger Schichten.

tur aus $\{\text{Zn}_2(\text{bix})_2\}$ -Ringen, die durch bix-Brücken zu einer zweidimensionalen Schicht verknüpft sind. Zwei unabhängige Schichten durchdringen einander und bilden eine ausgedehnte zweidimensionale Rotaxanstruktur.

3.3.2. Dreidimensionale Koordinationspolymere mit verlängerten Stickstoffdonoren

Die Struktur von $[\text{Cu}(\text{bpe})_2](\text{BF}_4)$ ^[99] veranschaulicht die Auswirkungen einer Verlängerung des Bipyridylliganden. Die tetraedrischen $\{\text{CuN}_4\}$ -Zentren sind durch verbrückende bpe-Liganden zu einem dreidimensionalen Gerüst aus adamantanartigen Einheiten mit gemeinsamen Kanten verknüpft. Interessanterweise durchdringen einander hier fünf unabhängige Gerüste; die dabei gebildeten Kanäle sind von BF_4^- -Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen besetzt. Bei $[\text{Cu}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Ag}(4,4'-\text{bpy})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ wurden dagegen nur vier einander durchdringende Strukturmotive gefunden. Eine Abstandsvergrößerung führt demnach zu größeren Hohlräumen und zum Einbau eines zusätzlichen Gerüsts. Aufschlußreich ist auch, daß $[\text{Cu}(\text{dzp})_2](\text{PF}_6)$ ^[100] zwar ebenfalls das adamantanartige Strukturmotiv aufweist, sich hier jedoch nur drei Gerüste durchdringen; dies läßt darauf schließen, daß die Durchdringung mit einem vierten Gerüst durch den sterischen Anspruch des Liganden verhindert wird.

Eine ungewöhnliche Struktur liegt bei $[\text{Ag}(\text{tpc})](\text{BF}_4)$ ^[101] vor, das durch eine Reaktion von AgBF_4 mit 1,2-trans-Bis(4-pyridyl)ethen in organischen Lösungsmitteln an Licht entsteht, wobei eine In-situ-Cyclisierung des Liganden zu einem Tetrapyridylliganden mit einer zentralen Cyclobutaneinheit eintritt. Die tetraedrische $\{\text{AgN}_4\}$ -Umgebung an jedem Ag^+ -Zentrum ergibt das in Abbildung 29 dargestellte dreidimensionale Gerüst. Bezeichnenderweise beobachtet man hier keinerlei Durchdringung.

Auch die Verwendung von Imidazol-anstelle von Pyridyl-Stickstoffdonoratomen ergibt außergewöhnliche Gerüste. Die Struktur von $[\text{Cu}(\text{bim})_{2.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ ^[105] besteht aus fünffach koordinierten $\{\text{CuN}_5\}$ -Zentren, die durch verbrückende bim-Liganden zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Drei Liganden an jedem Cu^{II} -Zentrum sind annähernd planar angeordnet und verknüpfen benachbarte Zentren zu hexagonalen zweidimensionalen Schichten; diese wiederum sind über die beiden restlichen bim-Liganden nach oben und unten mit benachbarten Schichten zu einem Gerüst verknüpft (Abbildung 30).

Das Mn^{II} -Zentrum von $[\text{Mn}(\text{bbi})_3](\text{BF}_4)_2$ ^[106] hat eine oktaedrische $\{\text{MnN}_6\}$ -Umgebung; dadurch entsteht ein dreidimensionales Gerüst, das aus miteinander verknüpften rhomboedrischen $\{\text{Mn}_8(\text{bbi})_{12}\}$ -Kästen besteht (Abbildung 31). Wie bei den meisten derartigen Strukturen durchdringen einander zwei unabhängige Anordnungen; die dabei gebildeten Hohlräume sind von den BF_4^- -Anionen besetzt.

Nicht nur die Koordinationspräferenzen des Metallzentrums spielen eine wichtige strukturbestimmende Rolle, auch die Koordination oder Geometrie des Anions kann einen tiefgreifenden Einfluß auf die Geometrie und Dimensionalität solcher Festkörper haben. Ein interessantes Beispiel

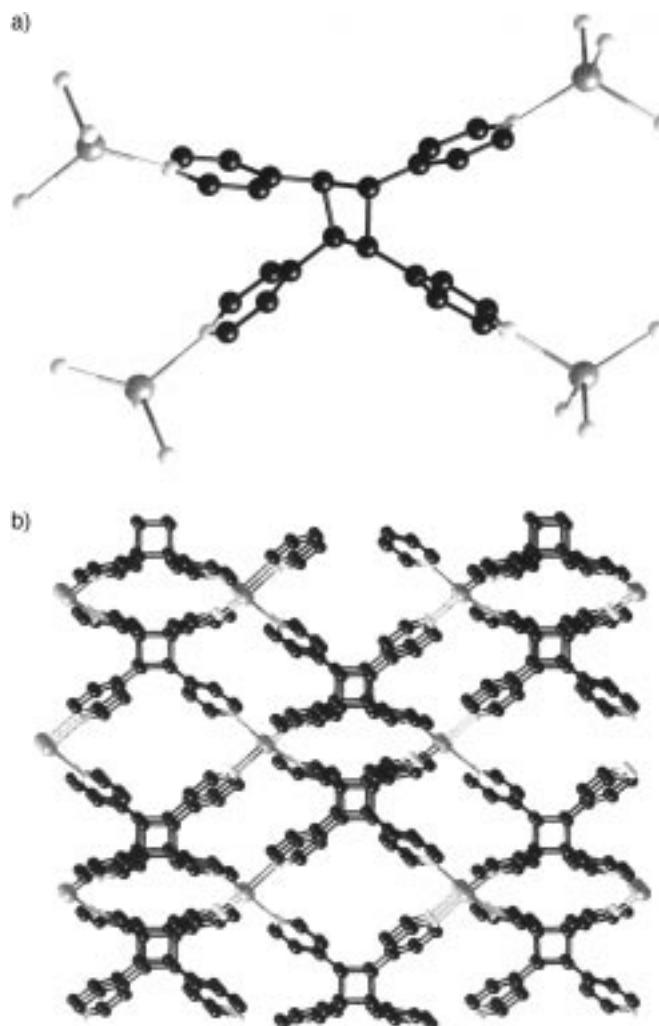


Abbildung 29. a) Der tpc-Ligand von $[Ag(tpc)](BF_4)$. b) Ansicht der durch das kovalent verknüpfte Gerüst von $[Ag(tpc)](BF_4)$ gebildeten Kanäle.

bieten die Strukturen von $[Ag(pytz)(NO_3)]$ und $[Ag(pytz)(MeCN)](PF_6)$. Die Struktur von $[Ag(pytz)(NO_3)]^{[91]}$ (Abbildung 32) besteht aus eindimensionalen $\{Ag(pytz)\}^+$ -Ketten, die durch NO_3^- -Brücken zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind, was ein helicales Strukturmotiv entlang der 6_1 -Schraubenachse der Struktur ergibt. In Gegenwart eines schwach koordinierenden Anions wie in $[Ag(pytz)(MeCN)](PF_6)$ beobachtet man dagegen eine eindimensionale Struktur, aufgebaut aus $\{Ag(pytz)\}^+$ -Doppelketten, die durch schwache $Ag \cdots Ag$ -Wechselwirkungen verknüpft sind (Abbildung 33).

Die Strukturen von $[Ag(py_2\text{-Harnstoff})_2](BF_4)$ und $[Ag(py_2\text{-Oxalamid})_2](NO_3)^{[95]}$ bieten Beispiele für dreidimensionale Gerüste, bei denen die $Ag \cdots Ag$ -Abstände durch das Wasserstoffbrückengerüst des Ligandenrückgrats festgelegt werden. Beide Strukturen bestehen aus tetraedrisch umgebenen Ag-Zentren, die durch die verlängerten Bipyridylliganden miteinander verknüpft sind. Das interessanteste Strukturmerkmal ist das Vorliegen eindimensionaler α -Netze aus pyridinsubstituiertem Harnstoff oder Oxalamid, deren Wasserstoffbrückenbindungen die $Ag \cdots Ag$ -Abstände bestimmen.

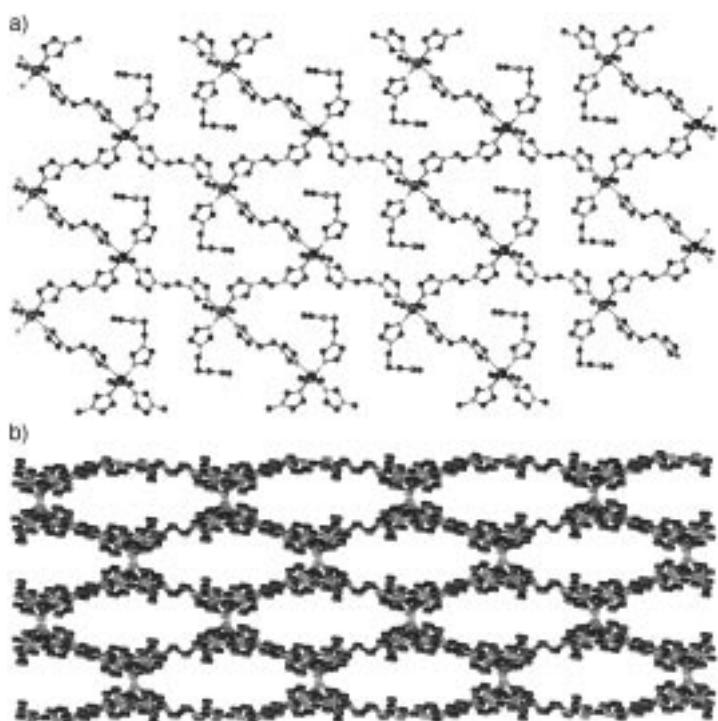


Abbildung 30. a) Ansicht des Schichtstrukturmotivs von $[Cu(bim)_{2s}] \cdot (ClO_4)_2 \cdot 2MeOH$. $\{Cu(bim)\}^{2+}$ -Ketten sind in der ac -Ebene zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft. Jedes Cu^{II} -Zentrum ist an einen zusätzlichen bim-Liganden koordiniert, der nach oben oder unten aus der Ebene herausragt und jedes Netz mit benachbarten Netzen verknüpft. b) Ansicht der großen Hohlräume, die durch die kovalente Verknüpfung des dreidimensionalen $\{Cu(bim)_{2s}\}^{2+}$ -Gerüsts entstehen. Diese Hohlräume sind von den ClO_4^- -Anionen und von Methanolmolekülen besetzt.

3.4. Aus dreifach verknüpfenden Liganden aufgebaute Koordinationspolymere

Die auf dem dreifach verknüpfenden Pyridyldonorliganden 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin basierenden Verbindungen weisen eine Struktur auf, in der sowohl die Koordinationspräferenzen des Metalls als auch der Einfluß von Coliganden zum Ausdruck kommen. Die Struktur von $[Cu_3(tpt)_4] \cdot (ClO_4)_3^{[110]}$ besteht aus $\{CuN_4\}$ -Zentren, die zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Es liegen zwei einander durchdringende Gerüste vor, jedoch bleiben die großen oktaedrischen Hohlräume eines Gerüsts von dem anderen Gerüst unberührt (Abbildung 34). Die Struktur weist infolgedessen einen erheblichen Hohlraumanteil auf.

Im Unterschied dazu findet man beim Hg^{II} -Zentrum von $[Hg(tpt)_2](ClO_4)_2 \cdot 6C_2H_2Cl_4^{[111]}$ eine oktaedrische $\{HgN_6\}$ -Koordination, durch die ein dreidimensionales Gerüst ohne gegenseitige Durchdringung entsteht. Die großen Hohlräume innenhalb des Gerüsts sind von $C_2H_2Cl_4$ -Molekülen besetzt. Auf die fehlende Durchdringung sind das Lösungsmittel/ Hg -Verhältnis von 6:1 und die Geräumigkeit der Hohlräume zurückzuführen.

Die ungewöhnliche Struktur von $[Zn(CN)(tpt)_{2/3}(NO_3)] \cdot 0.75 C_2H_2Cl_4 \cdot 0.75 CH_3OH^{[112]}$ (Abbildung 35) wird durch das Vorliegen von CN^- -Coliganden mitbestimmt. Die Struktur ist aus $\{Zn_4(CN)_4(NO_3)_4\}$ -Quadraten aufgebaut, die durch tpt-Liganden zu einer dreidimensionalen Struktur mit zwei verschiedenen Käfigtypen verknüpft sind. Es liegen zwei

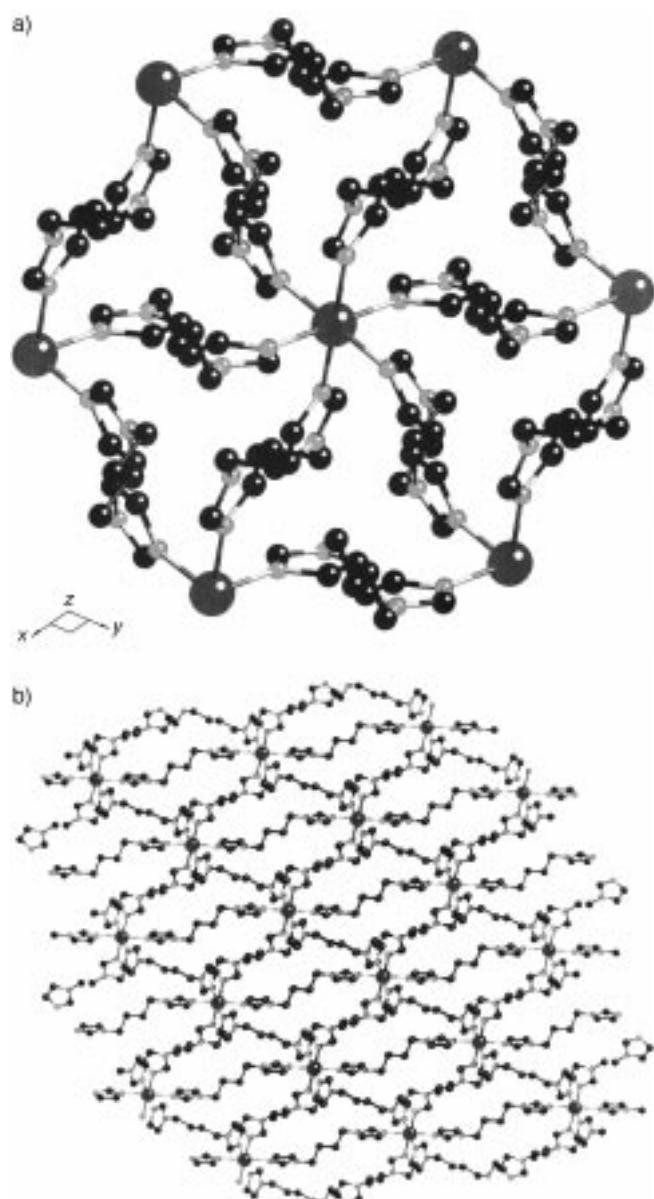


Abbildung 31. a) Die rhomboedrische Anordnung, die durch die oktaedrische Umgebung am $[MnN_6]$ -Zentrum von $[Mn(bbi)_3](BF_4)_2$ entsteht. b) Ansicht der dreidimensionalen Struktur, die die Effekte der gegenseitigen Durchdringung verdeutlicht.

einander durchdringende Gerüste vor, die so angeordnet sind, daß die kleineren Käfige von den größeren umschlossen werden; so entstehen große, von einer doppelten Schale umgebene Kammern. Die Käfige erinnern in gewisser Weise an die Käfige von Sodalith-Mineralien, sind jedoch wesentlich geräumiger und bieten ungefähr jeweils neun Molekülen $C_2H_2Cl_4$ und MeOH Platz.

3.5. Koordinationspolymere mit Pyrazin- und Pyrimidinliganden

Stickstoffheterocyclen mit zwei Stickstoffdonoratomen, wie Diazole und Diazine, fungieren in isolierten oligomeren und polymeren Metallkomplexen häufig als zweizähnige *exo*-Liganden.^[109, 114] Solche Systeme wurden intensiv in bezug auf

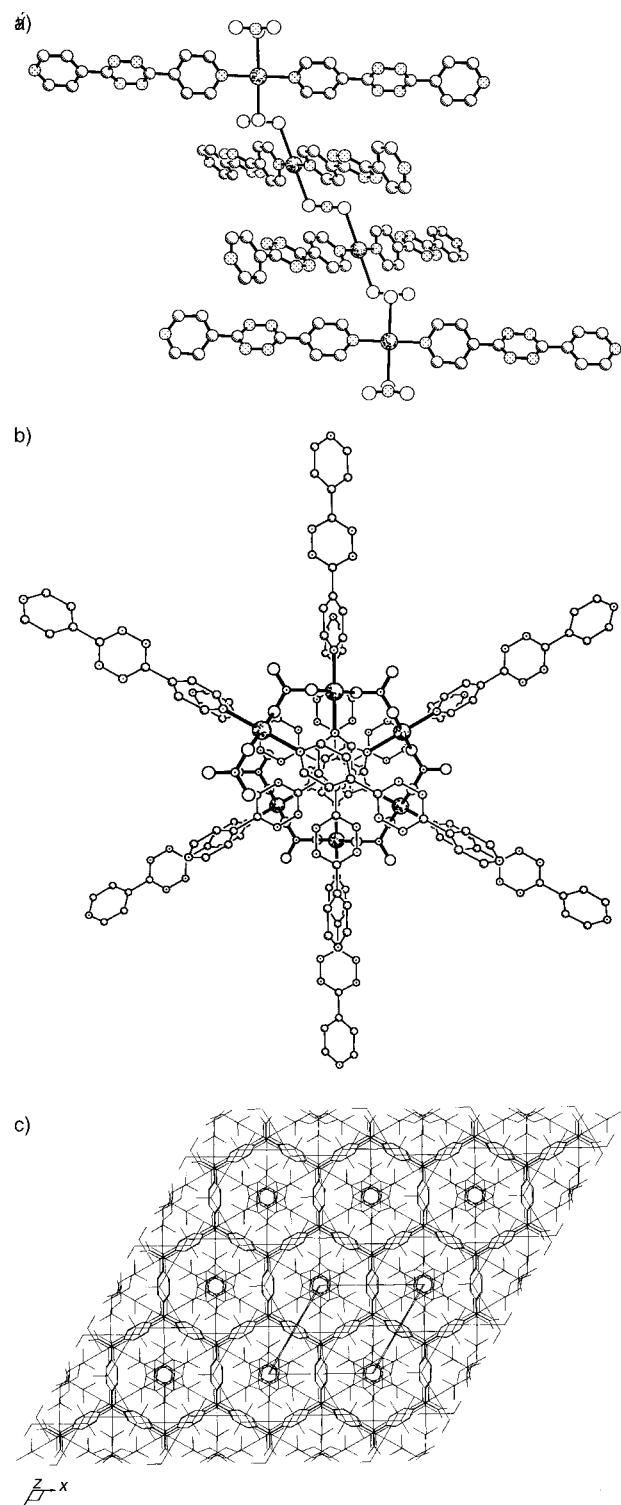


Abbildung 32. a) Die Verknüpfung von $\{Ag(pytz)\}^+$ -Ketten durch NO_3^- -Brücken in $[Ag(pytz)(NO_3)]$. Jede Kette ist gegenüber ihren Nachbarn um 60° gedreht. b) Blick in Richtung der helicalen Achse; die $Ag-NO_3$ -Einheiten sind hervorgehoben, damit die hexagonalen Kanäle deutlich sichtbar werden. c) Ansicht der Packung, die die elegante Symmetrie der Struktur zeigt.

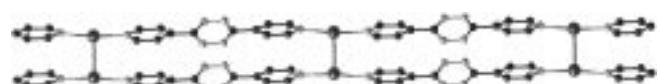


Abbildung 33. Die Doppelkettenstruktur von $[Ag(pytz)(MeCN)](PF_6)$.

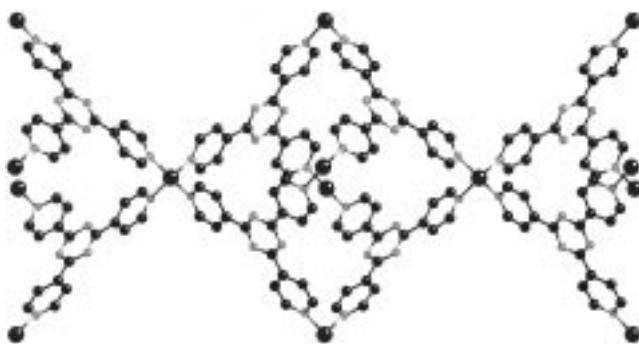


Abbildung 34. Ansicht einer der großen Kammern in $[Cu_3(tpt)_4](ClO_4)_3$, die durch die Verknüpfung von sechs auf den Spitzen eines regulären Oktaeders liegenden Cu^{I} -Zentren über tpt-Gruppen entstehen.

Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Magnetismus und Photochemie untersucht.^[90] Bei den Komplexen von Pyrazin und Pyrimidin lassen sich die typischen Strukturmuster erkennen. Im Hinblick auf die Struktursystematik polymerer Koordinationskomplexe unterscheiden sich Pyrazin und Pyrimidin von den in den Abschnitten 3.2–3.4 erwähnten Liganden: Bei Pyrazin als verknüpfendem Ligand ist der Abstand zwischen den Donorgruppen verringert, bei Pyrimidin ändert sich die Anordnung der Donorgruppen.

3.5.1. Eindimensionale Koordinationspolymere mit Pyrazin und Pyrimidin

Einen Struktur-„Prototyp“ stellt $[Cd(pz)Cl_2]$ ^[120] dar (Abbildung 36). Lineare $\{Cd(pz)\}^{2+}$ -Ketten sind durch Chloridbrücken zu planaren zweidimensionalen Schichten verknüpft. Der Einfluß der Donorgruppenanordnung zeigt sich bei der Struktur des Pyrimidinderivats $[Zn(pyrd)Cl_2]$,^[120] bei dem die $\{Zn(pyrd)\}$ -Ketten durch Cl-Brücken zu gewellten Schichten verknüpft sind.

Der Einfluß von Substituenten auf die Struktur wird bei $[Cu(pzca)(Me_2CO)_{0.5}](BF_4)$ ^[122] deutlich; seine Struktur besteht aus eindimensionalen $\{Cu(pzca)(Me_2CO)\}^+$ -Ketten, die durch verbrückende pzca-Moleküle zu einem helicalen dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind (Abbildung 37). Dabei entsteht eine gestapelte zweidimensional-hexagonale Anordnung, deren Kanäle von BF_4^- -Anionen besetzt sind.

3.5.2. Zweidimensionale Koordinationspolymere mit Pyrazin

Hier gibt es wiederum keine offensichtlichen Strukturprototypen; in den strukturellen Details der Netze kommen die Koordinationsumgebung des Metalls oder Ligandeneinflüsse zum Ausdruck. Die Struktur von $[Cu_2(pz)_3](SiF_6)$ ^[82] besteht aus trigonalen $\{CuN_3\}$ -Zentren, die durch Pyrazinliganden zu einem zweidimensionalen Wabengitter aus aneinandergefügten $\{Cu_6(pz)_6\}$ -Ringen verknüpft sind (Abbildung 38). Zwei Gitter durchdringen einander; die durch diese Anordnung erzeugten Hohlräume sind von SiF_6^{2-} -Anionen besetzt. Im Unterschied dazu ist die Struktur von $[Ag(pz)_2](PF_6)$ ^[125] aus bicyclischen gefalteten $\{Ag_6(pz)_7\}$ -Ringen aufgebaut, die zu zweidimensionalen gefalteten Schichten aneinandergefügt sind (Abbildung 39).

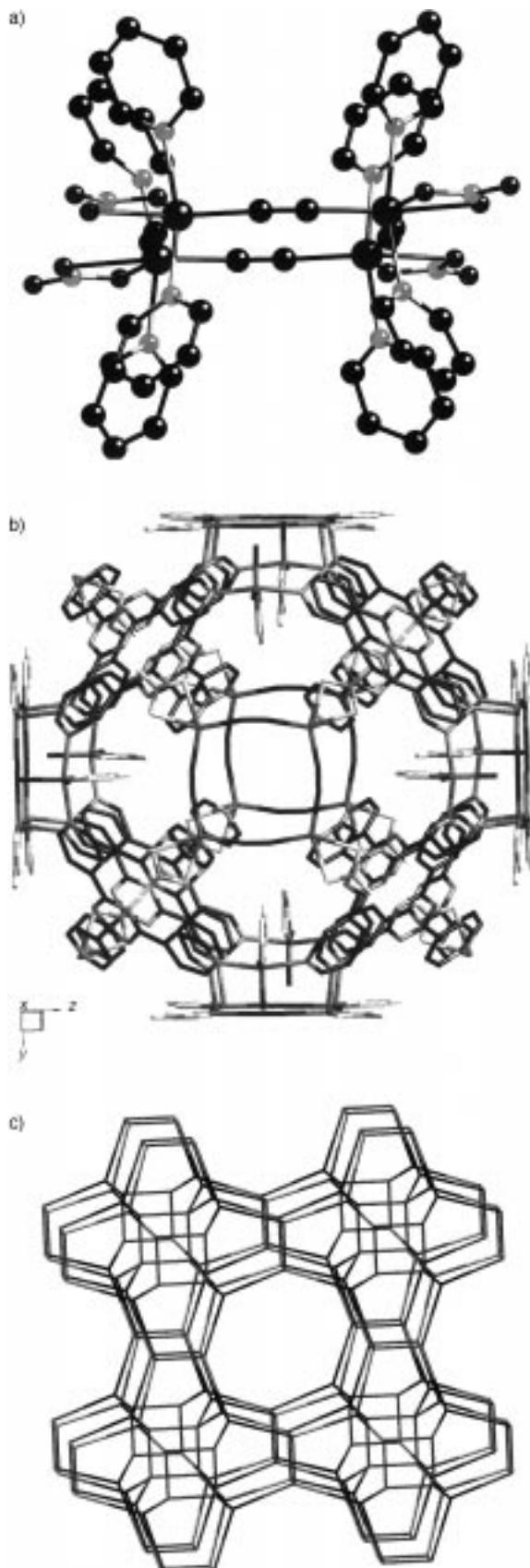
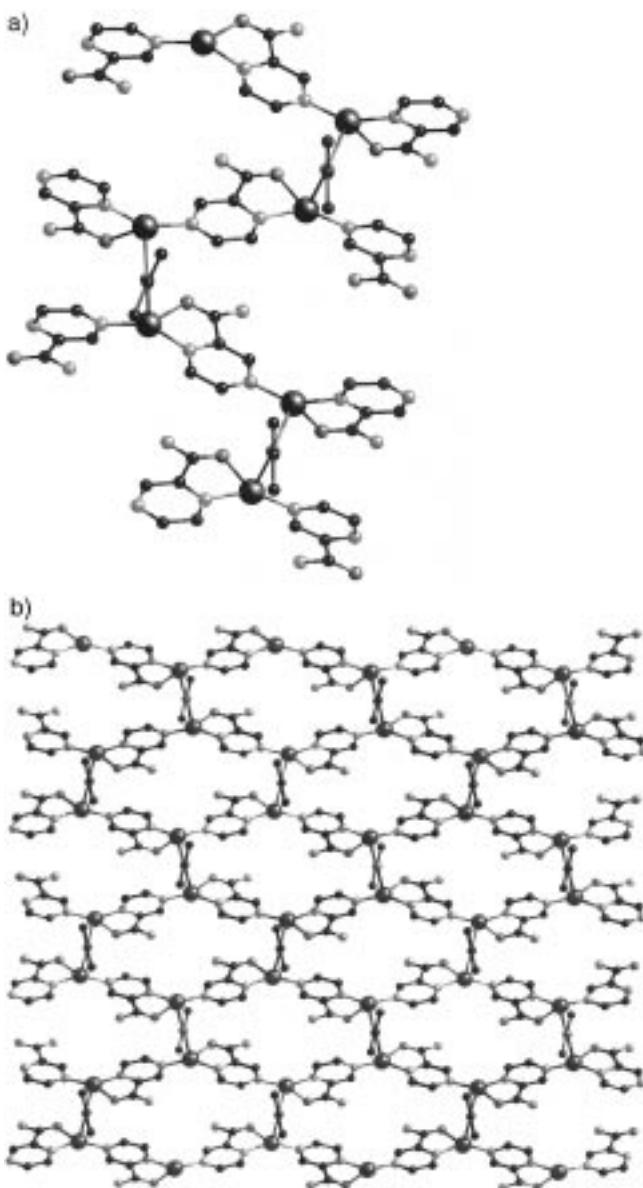
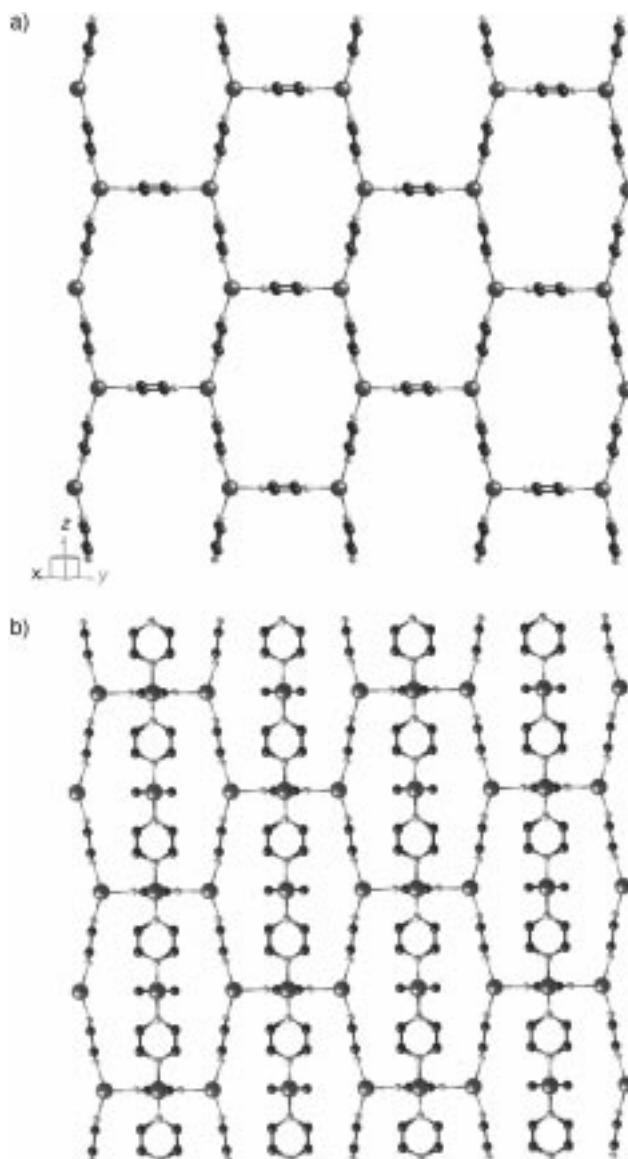


Abbildung 35. a) Die $\{Zn_4(CN)_4(NO_3)_4(tpt)_{8/3}\}$ -Einheit, die den Grundbaustein von $[Zn(CN)(NO_3)(tpt)_{2/3}]$ bildet. b) Ansicht der Struktur eines kleineren Käfigs vom A-Typ. c) Teil des unendlichen dreidimensionalen Gerüsts. Es sind acht Käfige vom A-Typ zu erkennen, die einen zentralen Hohlraum umschließen.

Abbildung 36. Die Schichtstruktur von $[Cd(pz)Cl_2]$.Abbildung 37. a) Ausschnitt aus den helicalen $\{Cu(pzca)(Me_2CO)\}$ -Ketten von $[Cu(pzca)(Me_2CO)_{0,5}](BF_4)$. b) Die durch das kovalent verknüpfte dreidimensionale Gerüst gebildeten hexagonalen Kanäle.

Die Struktur von $[Ag(pz)_2][Ag_2(pz)_5](PF_6)_3^{[126]}$ könnte einfach auf Veränderungen der Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein und bringt die Strukturvariabilität bei diesen Festkörpern besonders drastisch zum Ausdruck. Es liegen zwei verschiedene Schichtstrukturmotive vor: Das erste ist das übliche quadratische Gitter, das aus aneinandergefügten $\{Ag_4(pz)_4\}$ -Ringen besteht; das zweite ist aus zwei zueinander

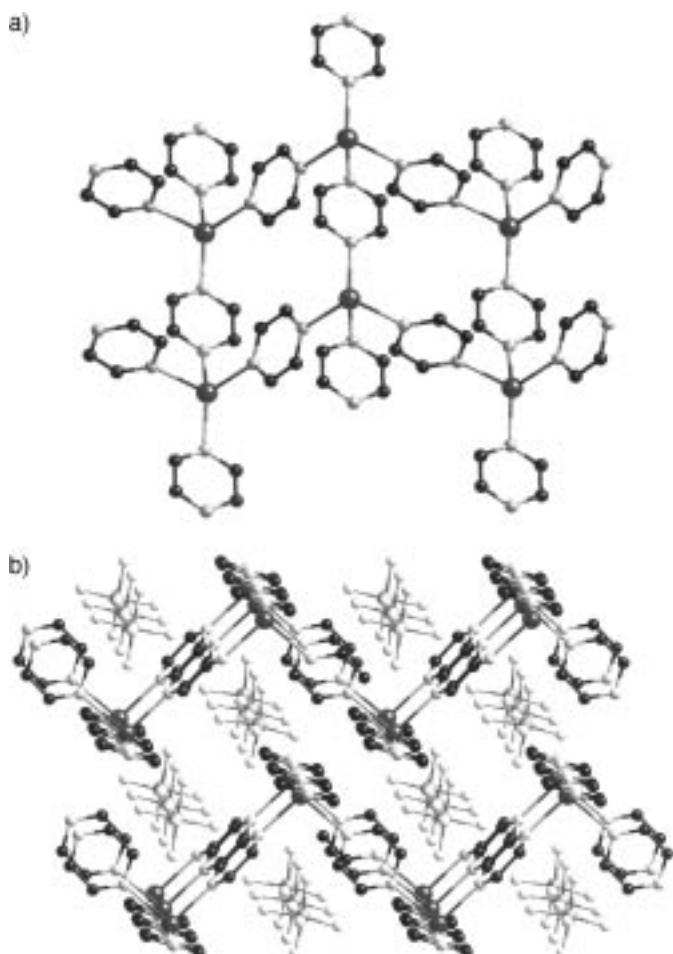
Abbildung 38. a) Das zweidimensionale Wabengitter von $[Cu_2(pz)_3](SiF_6)$. b) Ansicht der gegenseitigen Durchdringung zweier unabhängiger Gitter.

parallelen Schichten solcher quadratischen Gitter aufgebaut, die durch dazu senkrecht stehende Pyrazinliganden zu einer Doppelschicht verknüpft sind. Die Koordinationsumgebung der Ag-Zentren ist im ersten Strukturmotiv quadratisch-planar ($\{AgN_4\}$) und im zweiten quadratisch-pyramidal ($\{AgN_5\}$). Einfach- und Doppelschichten liegen parallel zueinander und wechseln in der Folge ABAB.

$[Cu_2(pzca)_3](ClO_4)_2 \cdot 2 Me_2CO^{[122]}$ hat eine zweidimensionale Struktur, aufgebaut aus aneinandergefügten hexagonalen Ringen aus vier- und fünffach koordinierten Cu¹⁺-Zentren, die durch dreizähnige Pyrazincarboxamidliganden verbrückt sind (Abbildung 40).

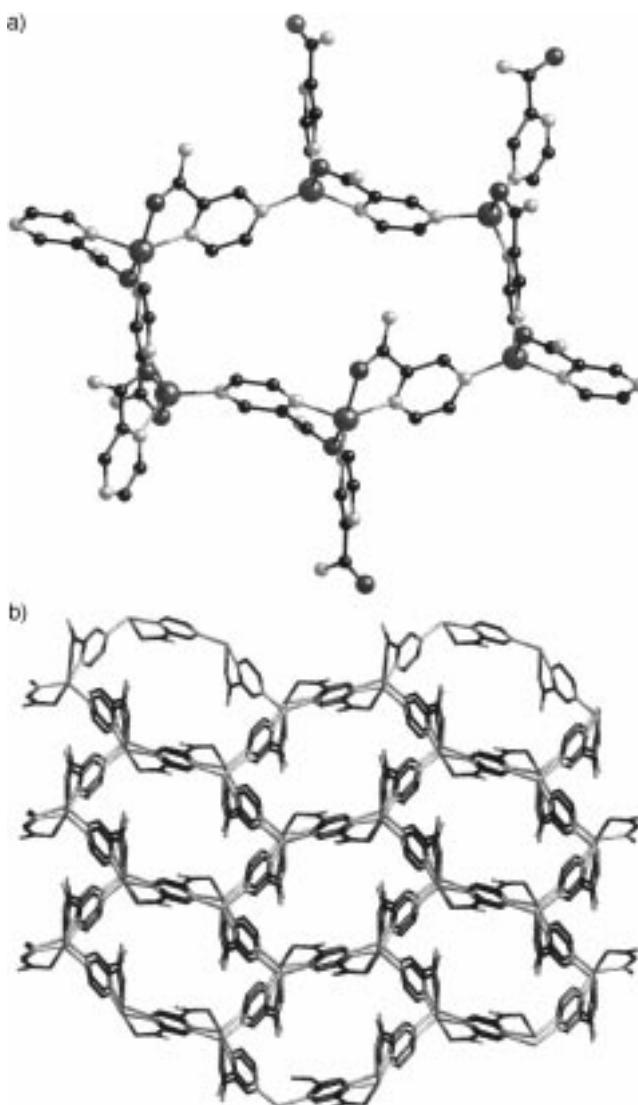
3.5.3. Dreidimensionale Koordinationspolymere mit Pyrazin und Pyrimidin

$[Ag(pz)_3](SbF_6)^{[126]}$ weist interessanterweise eine einfache Struktur aus $\{AgN_6\}$ -Oktaedern auf, die zu einem kubischen



dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind (Abbildung 41 a), das topologisch mit der Struktur von ReO_3 verwandt ist, wohingegen $[Ag(pz)_2][Ag_2(pz)_5](PF_6)_3 \cdot 2Sol$ eine Struktur aus alternierenden $\{Ag(pz)_2\}^+$ -Einfachschichten und $\{Ag_2(pz)_5\}^{2+}$ -Doppelschichten hat; sowohl die Bereiche zwischen den beiden Schichten als auch die Kanäle innerhalb der Doppelschichten sind dabei von PF_6^- -Anionen besetzt (Abbildung 41 b). Die topologische Beziehung dieser Struktur zu der von α -Polonium und ReO_3 wurde bereits diskutiert.^[126] Für zahlreiche Gerüste der im vorliegenden Aufsatz vorgestellten Typen wurde ihre Beziehung zu Struktur-Prototypen von Ciani und Mitarbeitern ausführlich erörtert.^[108, 113] Im Unterschied zu den oben genannten Ag-Pyrazin-Strukturen besteht die in Abbildung 42 gezeigte Struktur von $[Ag_2(2,3-Me_2pz)_3](SbF_6)_2$ ^[133] aus $\{AgN_3\}$ -Zickzack-Ketten, die durch verbrückende Dimethylpyrazinliganden zu einem enantiomorphen dreidimensionalen Gerüst quervernetzt sind.

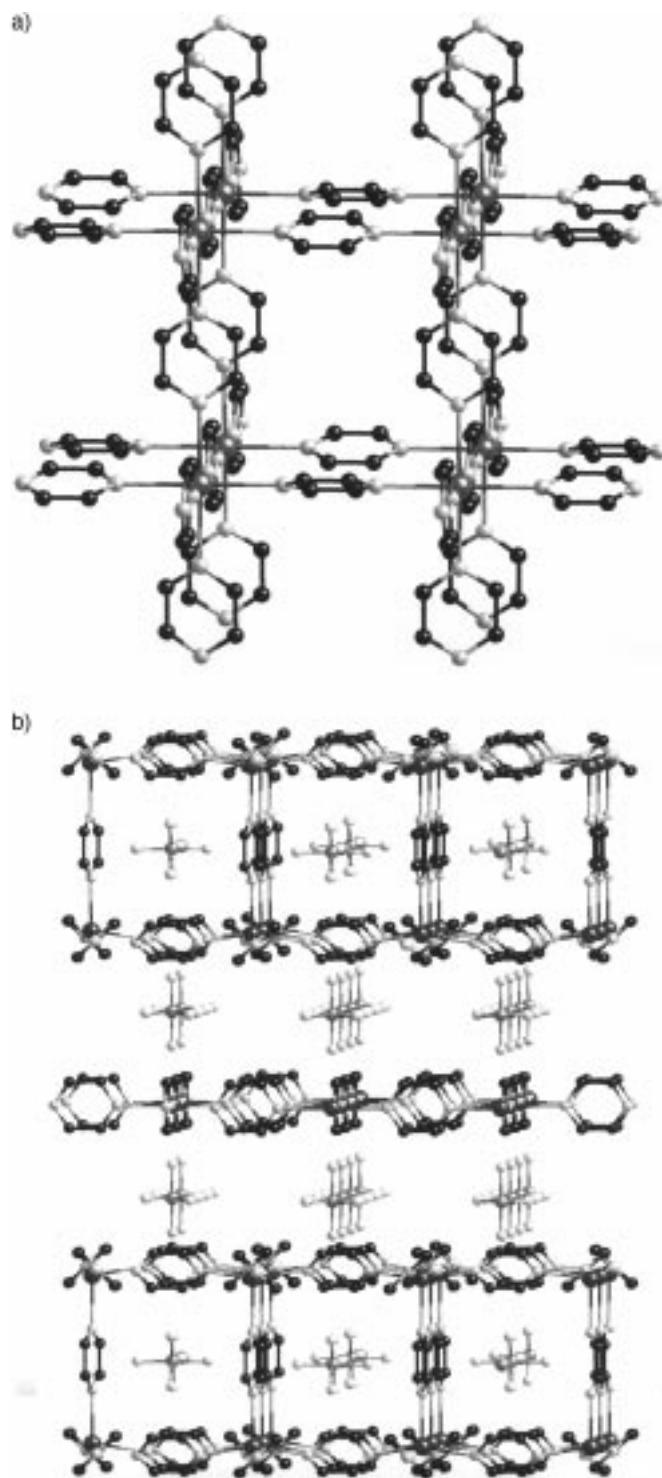
Das Pyrimidinderivat $[Cu(pyrd)_2](BF_4)$ ^[134] hat eine nicht selbstdurchdringene Struktur, die aus über Pyrimidinbrücken verknüpften tetraedrischen $\{CuN_4\}$ -Zentren aufgebaut ist. Die für die Struktur charakteristischen Kanäle sind in Abbildung 43 gezeigt.



3.6. Koordinationspolymere mit Hexamethylentetramin als verknüpfendem Liganden

Der Ligand hmta ist zwar potentiell vierzählig, tritt jedoch in den bisher beschriebenen Strukturen sowohl dreifach als auch vierfach verknüpfend auf. Die Struktur von $[Ag(hmta)](ClO_4)$ ^[136] beispielsweise ist aus jeweils dreifach verknüpften Ag^+ - und hmta-Zentren aufgebaut, wodurch $\{Ag_3(hmta)_3\}$ -Ringe gebildet werden, die wiederum zu einer zweidimensionalen Schicht aneinandergefügt sind (Abbildung 44). Die Struktur von $[Ag_3(hmta)_2](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ^[136] weist ebenfalls dieses trigonale Schichtstrukturmotiv auf. Die Schichten sind jedoch untereinander durch linear koordinierte Ag^+ -Kationen verknüpft; diese sind an die hmta-Stickstoffdonatoratome gebunden, die in den Interlamellarbereich weisen. Die Anionen und Lösungsmittelmoleküle besetzen die großen hexagonalen Kanäle.

Im Unterschied hierzu besteht die Struktur von $[Ag(hmta)](PF_6) \cdot H_2O$ ^[138] aus trigonal abgeflachten $\{AgN_3\}$ -Zentren,



die zu einem dreidimensionalen helicalen Gerüst verknüpft sind. Die Struktur von $[Ag_2(2,3-Me_2pz)_3](SbF_6)$ weist zwar ein ähnliches Gerüst auf, anders als hier tritt jedoch bei $[Ag(hmta)](PF_6) \cdot H_2O$ keine gegenseitige Durchdringung auf; das Gerüst ist infolgedessen enantiomorph.

Bei der Struktur von $[Ag_4(hmta)_3(H_2O)](PF_6)_4 \cdot 3EtOH^{[135]}$ schließlich liegen verbreitete geometrische Strukturmotive in einem ungewöhnlichen Strukturtyp vor. Die Struktur besteht

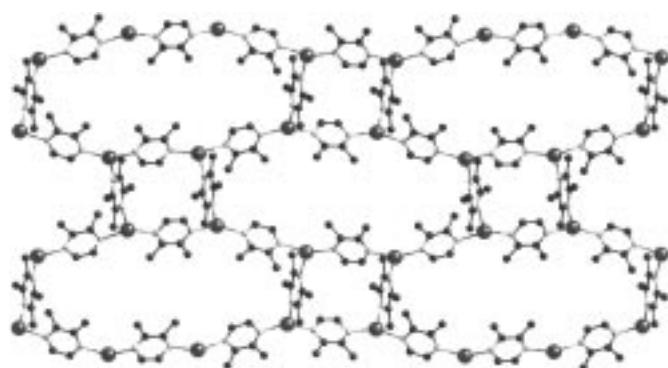
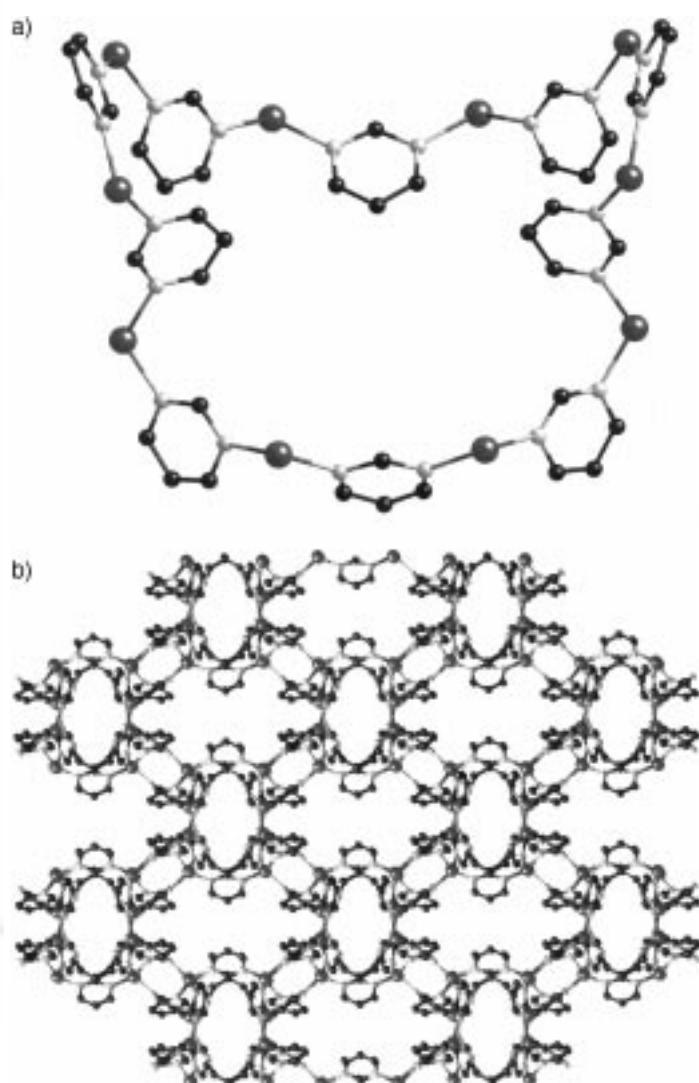


Abbildung 42. Blick in Richtung der a -Achse eines einzelnen Gerüstbausteins von $[Ag_2(2,3-Me_2pz)_3](SbF_6)_2$.



aus hexagonalen $\{Ag_6(hmta)_6\}$ -Ringen, die an das Wabenstrukturmotiv von $[Cu_2(pz)_3](SiF_6)$ erinnern; sie sind durch trigonale $\{AgN_3\}$ -Zentren zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Hierdurch entstehen, wie Abbildung 45 zeigt, geräumige Hohlräume und Kanäle.

aus hexagonalen $\{Ag_6(hmta)_6\}$ -Ringen, die an das Wabenstrukturmotiv von $[Cu_2(pz)_3](SiF_6)$ erinnern; sie sind durch trigonale $\{AgN_3\}$ -Zentren zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Hierdurch entstehen, wie Abbildung 45 zeigt, geräumige Hohlräume und Kanäle.

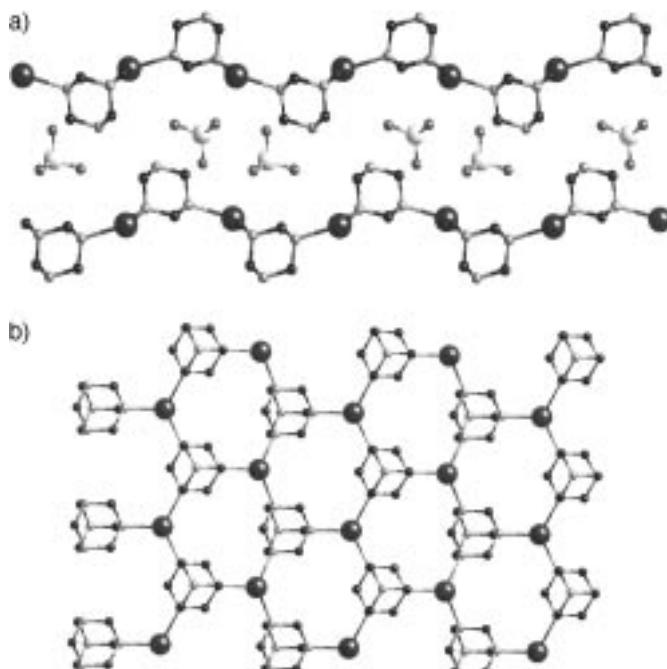


Abbildung 44. a) Die Stapelung von zweidimensionalen $\{\text{Ag}(\text{hmta})\}_n^{4+}$ -Schichten und interlamellaren ClO_4^- -Anionen in $[\text{Ag}(\text{hmta})](\text{ClO}_4)$. b) Aufsicht auf eine Schicht; man erkennt die jeweils dreifache Verknüpfung der Ag^+ -Kationen und der hmta-Liganden.

3.7. Überleitung zu den Oxiden: Das Kupfersulfat-Organodiamin-System

Obgleich die Strukturchemie dieser Koordinationspolymere komplex ist und bis heute eine umfassende Gesamtübersicht fehlt, lassen sich bestimmte allgemeine Prinzipien formulieren, die als Orientierungshilfe bei der Anwendung für Oxidsynthesen dienen können. Da die oben beschriebenen Koordinationspolymere kationisch sind, können sie als ungewöhnliche Gegenionen für negativ geladene Oxidcluster und/oder -polymere dienen. Falls die Koordinationspräferenzen der Metallkomponente des Polymers dies zulassen, kann die Polymerkette auch an die peripheren Oxogruppen der Oxidkomponente binden, was einen Zugang zu Organoheterometalloxid-Hybridmaterialien ermöglicht. So würde man beispielsweise von Cu^{I} die Bildung von linearen kationischen Polymerketten erwarten, die wenig oder gar nicht mit der Oxidoberfläche wechselwirken, während die Koordinationsansprüche von Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} und Ni^{II} unter geeigneten Bedingungen eine direkte Wechselwirkung mit der Oxidoberfläche fördern sollten.

Aufgrund ihrer Architektur eignen sich diese Koordinationspolymere nicht nur für den Ladungsausgleich, sondern können auch eine strukturbestimmende Rolle bei der Festlegung der Oxiddimensionalität und von Konnektivitätsdetails innerhalb des Oxidskeletts übernehmen. Einer naiven Vorstellung gemäß könnten sich lineare kationische Ketten im Prinzip durch die Poren eines dreidimensionalen Oxids mit einem offenen Gerüst fädeln oder ein kationisches Gerüst für den Einschluß von Clustern oder eindimensionalen Verbindungen bilden. Alternativ kann das lineare Polymerkation

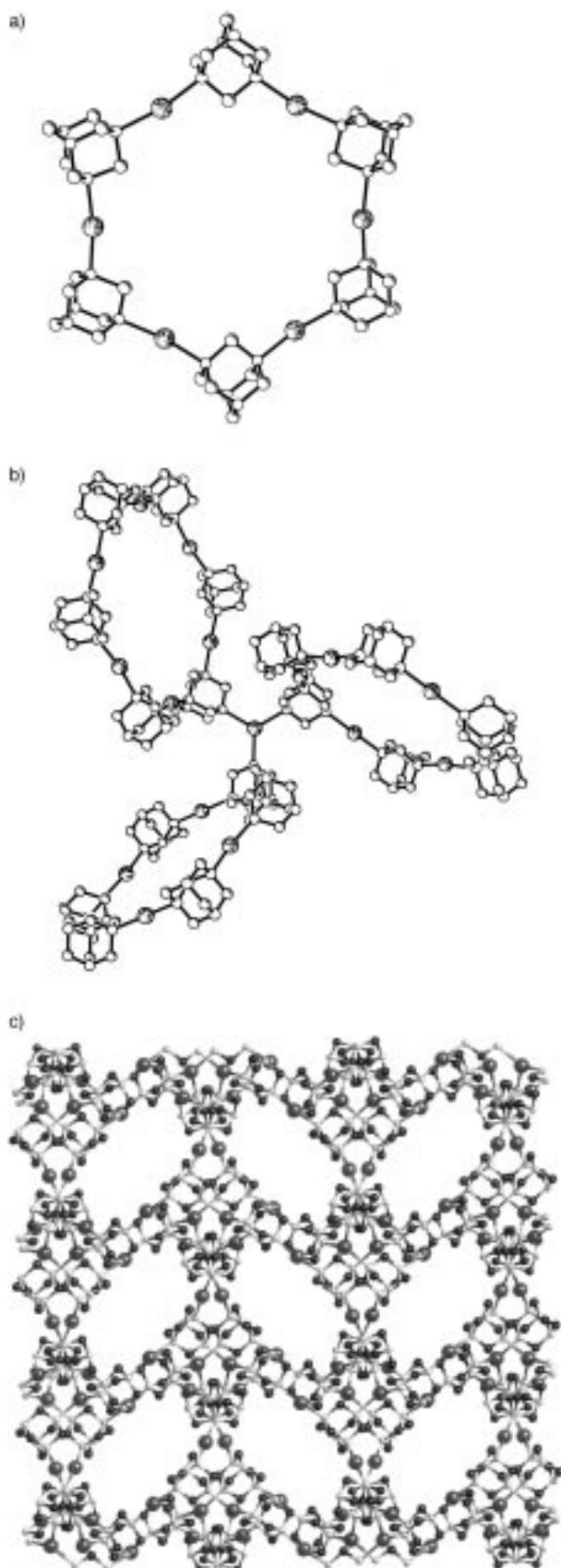


Abbildung 45. a) Der cyclische Baustein von $[\text{Ag}_4(\text{hmta})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{EtOH}$. b) Die Verknüpfung von drei benachbarten Ringen durch ein dreifach koordiniertes Ag -Zentrum. c) Ansicht der Packung in Richtung der c -Achse, die die durch die Durchdringung entstandenen rhombischen Kanäle erkennen lässt.

jedoch auch dazu dienen, ein- oder zweidimensionale Oxidanordnungen zu zwei- oder dreidimensionalen kovalent verknüpften Strukturen zusammenzufügen. Die zweidimensionalen Polymerkationen der quadratischen, Waben-, Doppelschicht- oder sonstigen Gittertypen können dazu dienen, alternierende Schichten oder Ketten einer negativ geladenen Oxidkomponente sandwichartig einzubetten. Die Hohlräume und Tunnel, die mit den dreidimensionalen kationischen Strukturen vom Adamantantyp und anderen Typen verbunden sind, könnten den Einschluß von Polyoxoanionen und eindimensionalen Ketten ermöglichen. Aus einem vereinfachenden, geometriorientierten Blickwinkel bietet ferner die Einführung von Spacern zwischen den Donorgruppen der verbrückenden Liganden in den Polymerkationen die Möglichkeit einer räumlichen Erweiterung, durch die das für die anionische Komponente zur Verfügung stehende Hohlraumvolumen vergrößert würde. Zudem bestimmt die Vergrößerung oder Verringerung von Metall-Metall-Abständen innerhalb der kationischen Polymereinheit auch die Periodizität der Verknüpfungspunkte zwischen den Heterometallzentren des Polymerkations und der Oberfläche der Oxidkomponente in kovalent verknüpften Kompositverbindungen. Von Bedeutung ist vielleicht auch, daß ein variabler Abstand zwischen den Metallzentren des polymeren Kations zu Veränderungen im Verhältnis Ladung/Volumen oder Ladung/Länge des Polymers führt, ein Charakteristikum, das sich notwendigerweise in der Ladungsdichte der Oxidkomponente niederschlägt. Diese Beobachtung eröffnet die faszinierende Möglichkeit einer Manipulation der Ladung/Volumen-Verhältnisse von Oxiden über die Wahl des kationischen Temtplats.

Es muß jedoch angemerkt werden, daß die Hohlraumvolumina der Koordinationspolymerstrukturen häufig aufgrund gegenseitiger Durchdringung eingeschränkt sind. Das Phänomen der gegenseitigen Durchdringung hängt mit der Erfordernis einer effizienten Packung im kristallinen Zustand zusammen. Signifikant ist jedoch, daß die gegenseitige Durchdringung *kein universelles Phänomen* ist. Es liegen noch nicht genug Beispiele vor, um zuverlässige Richtlinien für eine Reduzierung der gegenseitigen Durchdringung zu liefern, doch sind verschiedene Befunde relevant:

- 1) Eine geeignete Struktur des Coliganden kann eine Durchdringung ausschließen, wie man es bei $[Zn(4,4'-bpy)_2(SiF_6)] \cdot xH_2O$ beobachtet.
- 2) Eine Verkürzung des Donor-Donor-Abstands im verbrückenden Liganden des polymeren Kations führt bei $[Cu(pyrd)_2](BF_4)$, $[Ag(hmta)](PF_6) \cdot H_2O$ und $[Ag_4(hmta)_3(H_2O)](PF_6)_4 \cdot 3EtOH$ zu nicht selbstdurchdringenden Strukturen.
- 3) Eine effiziente Hohlraumbesetzung durch Anionen und Lösungsmittelmoleküle kann die Notwendigkeit einer Durchdringung verringern, wie man es bei $[Ag(hmta)](PF_6) \cdot H_2O$ und $[Cu(4,4'-bpy)(H_2O)_2(BF_4)_2] \cdot 4,4'-bpy$ beobachtet.

In dieser Hinsicht bietet die Hydrothermalsynthese eine Reihe von Vorteilen. Durch die Erhöhung der Löslichkeit sowohl der organischen als auch der anorganischen Komponente können verschiedene raumfüllende Einheiten eingesetzt werden, die dann im Verlauf der hydrothermalen

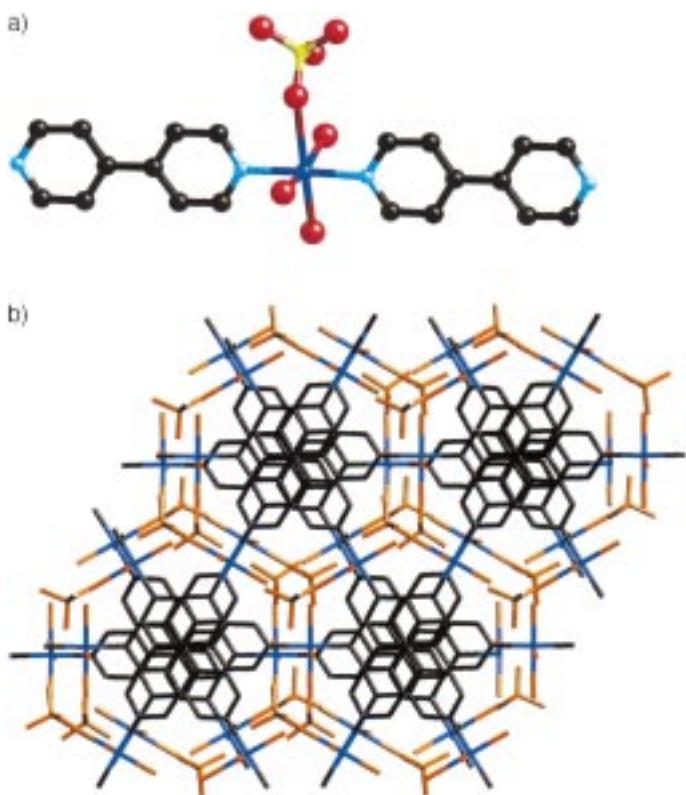
Kristallisation „ausgewählt“ werden. Die Hydrothermalmethode begünstigt sehr spezifisch den Einschluß von Kristallwassermolekülen, die innerhalb der Kanäle oder Hohlräume der Oxidstruktur komplexe Mikrostrukturen bilden, indem sie Mehrzentren-Wasserstoffbrücken zur Oxidoberfläche und den Protonen der kationischen Komponente eingehen. Ferner sollte der Einbau von großen Polyoxoanion-Clustern oder von ein- oder zweidimensionalen Oxidanordnungen zu einer effizienten Kation-Anion-Packung führen und so eine Durchdringung der kationischen Polymere verhindern können.

Um die Möglichkeit des Oxideinbaus in kationische Polymerstrukturen zu testen, wurde das Oxoanion Sulfat als Modell für eine koordinierende EO_4^{n-} -Untereinheit gewählt. Durch die Variation der Reaktionsbedingungen und der Länge des Ligandenspacers ließen sich ein-, zwei- und dreidimensionale Kompositmaterialien leicht synthetisieren.

Wie Abbildung 46 zeigt, besteht die Struktur von $[Cu(4,4'-bpy)(H_2O)_3(SO_4)] \cdot 2H_2O$ ^[72] **CUSO-1** aus $\{Cu(4,4'-bpy)-(H_2O)_3\}_{n}^{+2n}$ -Ketten, die parallel zur *ab*-Ebene verlaufen. Die Sulfationen sind schwach an die Kupferzentren einer Kette koordiniert, wobei sie Positionen zwischen den Ketten besetzen und für den notwendigen Ladungsausgleich sorgen. Parallele $\{Cu(4,4'-bpy)(H_2O)\}_{n}^{2+}$ -Ketten bilden Schichten, die parallel zur *ab*-Ebene liegen und entlang der *c*-Achse gestapelt sind. Benachbarte Schichten sind um 60° gegeneinander verdreht und bilden dabei dreieckige Hohlräume, die von den Sulfationen besetzt sind, und sechseckige Hohlräume, die von den Ringen der Liganden besetzt sind (Abbildung 46b).

Ein wichtiger strukturbestimmender Faktor ist die Geometrie der Cu^{II} -Koordinationsphäre. Das Kupferzentrum von **CUSO-1** hat eine verzerrt oktaedrische 5+1-Umgebung. Die Koordinationsphäre umfaßt jeweils ein Pyridyl-Stickstoffdonoratom von zwei 4,4'-bpy-Liganden, drei Aqua-Sauerstoffdonoratome und das Sauerstoffatom eines Sulfations. Die Koordinationsgeometrie kann als eine aus den *trans*-Stickstoffdonoratomen und Aqualiganden bestehende Basisfläche beschrieben werden, während die axialen Positionen durch eine Aquagruppe und das Sauerstoffatom eines schwach wechselwirkenden Sulfations besetzt sind.

Die Struktur von $[Cu(bpe)][Cu(bpe)(H_2O)_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ **CUSO-2** ist dagegen aus zwei Strukturmotiven aufgebaut, einer linearen eindimensionalen Kette und einem zweidimensionalen Gitter, die zu einem ungewöhnlichen dreidimensionalen Gerüst zusammengefügt sind. Wie Abbildung 47 zeigt, bestehen die eindimensionalen Ketten aus verzerrt oktaedrischen Kupferzentren, die durch 4,4'-bpe-Liganden verbrückt sind. Jedes Cu(1)-Zentrum weist eine $\{CuO_4N_2\}$ -Umgebung auf, die zwei *trans*-Pyridyl-Stickstoffdonoratome zweier bpe-Liganden, zwei Aquasauerstoff-Donoratome und zwei Sauerstoffdonoratome von zwei Sulfatgruppen umfaßt. Die Sechs-fachkoordination läßt sich am besten mit einer verzerrten 4+2-Octaedergeometrie beschreiben. Die äquatoriale Ebene ist durch zwei Pyridyl-Stickstoffdonoratome und zwei Sulfat-sauerstoffatome definiert; die schwach wechselwirkenden axialen Positionen sind von Aqualiganden besetzt. Im Unterschied zur Struktur von **CUSO-1** sind die Cu-Sulfatsauerstoff-



Bindungenproximal und die Cu-Aqua-Bindungen distal angeordnet.

Der zweite Strukturbaustein ist das zweidimensionale quadratische Gittermuster, das die $\{\text{Cu}(\text{bpe})\}^{2+}$ -Ketten der Cu(2)-Zentren bilden. Die proximale Koordinationsphäre an den Cu(2)-Zentren besteht aus quadratisch-planaren $\{\text{CuN}_4\}$ -Einheiten, bei denen jedes Cu(2)-Zentrum an vier Stickstoffdonoratome von vier bpe-Liganden gebunden ist, wodurch das Gittermuster von Abbildung 47b entsteht. Diese Schichten setzen sich parallel zur kristallographischen *ab*- und *bc*-Ebene fort und sind ineinander verwoben, wie Abbildung 47c zeigt. Außer durch die vier Stickstoffdonoratome der bpe-Liganden wird jedes Cu(2)-Zentrum axial schwach durch Sauerstoffdonoratome von Sulfatgruppen aus zwei benachbarten eindimensionalen Ketten koordiniert, die zu den Cu(1)-Zentren gehören. Die Geometrie der Cu(2)-Zentren lässt sich folglich am besten als verzerrt 4+2-okaedrisch beschreiben.

Die eindimensionalen Ketten sind somit über schwache Sulfatbrücken an die einander durchdringenden zweidimensionalen Gitter (Abbildung 47d) gebunden. Diese Ketten sind so durch die zweidimensionalen Netze hindurchgefädelt, daß das in Abbildung 47e gezeigte ungewöhnliche und komplizierte dreidimensionale Gerüst entsteht. Die Quervernetzung von zweidimensionalen Gittern über die Durchdringung mit eindimensionalen Ketten ist ein einzigartiges Kennzeichen dieser Struktur.

Die Struktur von $[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]$ **CUSO-3** ist aus eindimensionalen $\{\text{Cu}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ -Ketten aufgebaut, die über verbrückende Sulfatgruppen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Wie in Abbildung 48 gezeigt, bestehen die Ketten aus quadratisch-pyramidalen Cu-Zentren, die durch bpe-Liganden verknüpft sind. Die Umgebung an den Cu-Zentren besteht aus *trans*-ständigen Stickstoffdonoratomen von zwei bpe-Liganden und aus zwei Sulfat-Sauerstoffdonoratomen in der äquatorialen Ebene und einem Aqualiganden auf der axialen Position. Ein Kupferzentrum einer gegebenen Kette ist über verbrückende Sulfatgruppen an Kupferzentren von zwei benachbarten Ketten gebunden. Jeder Sulfatligand verbrückt im μ^2 -Modus Kupferzentren aus zwei benachbarten Ketten. Diese Konnektivität führt zu einem dreidimensionalen Gerüst aus verknüpften Ketten (Abbildung 48c). **CUSO-3** ist ein Beispiel für die Vielfalt von Koordinationsumgebungen, in denen Kupferzentren in den aus Kupfer und verbrückenden Diaminliganden aufgebauten Kompositfestkörpern vorliegen können; dabei können Koordinationszahlen von 2 bis 6 vorkommen.

Die strukturelle Vielseitigkeit der aus kationischen Polymeren und einem einfachen Oxoanion aufgebauten Composite hat uns ermutigt, bei der Synthese Sulfat durch Molybdat zu ersetzen. Dies führte zur Isolierung des ersten Mitglieds der Organoamin-Heterometall-Molybdänoxid-Kompositfamilie, $[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{MoO}_4)]$ **MOXI-1**.^[141]

Die Struktur von **MOXI-1** ist aus linearen $\{\text{Cu}(\text{bpe})\}^{2+}$ -Ketten aufgebaut, die über $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Gerüst verbrückt sind. Das Grundstrukturmotiv, gezeigt in Abbildung 49a, besteht aus verzerrt trigonal-bipyramidalen Cu^{II}-Zentren, die an zwei bpe-Liganden und drei Molybdattetraeder koordiniert sind. Die Umgebung der Cu-Zentren besteht aus drei Sauerstoffdonoratomen von drei $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$ -Gruppen in der äquatorialen Ebene und zwei bpe-Stickstoffdonoratomen, die die axialen Positionen besetzen. Jedes Molybdation verbrückt drei benachbarte Cu-Zentren, so daß das Bimetalloxid-Schichtmotiv $\{\text{Cu}_3\text{MoO}_4\}$ entsteht (Abbildung 49b). Jedes Molybdänzentrum hat somit eine freie terminale Oxogruppe, die nach oben oder unten aus der Ebene herausragt. Die Konnektivität in der Ebene ergibt zwölfgliedrige $\{\text{Cu}_3\text{Mo}_3\text{O}_6\}$ -Ringe, die unter Bildung einer Schichtstruktur kondensiert sind. Die bpe-Liganden ragen mit einem Winkel von ca. 35° aus den Metalloxidschichten heraus und verbrücken benachbarte Schichten, so daß die dreidimensionale kovalente Gesamtkonnektivität entsteht (Abbildung 49c). Die Strukturänderungen, die sich durch das Ersetzen von Sulfat in **CUSO-3** durch Molybdat in **MOXI-1** ergeben, sind signifikant. Die Sulfatgruppen verbrücken im μ^2 -Modus, während die Molybdatgruppen als μ^3 -Brücken fungieren. Das durch die kovalente Verknüpfung über Sulfat entstandene $\{\text{CuSO}_4\}$ -Strukturmotiv bleibt somit auf Ketten beschränkt, während die $\{\text{CuMoO}_4\}$ -Einheit von **MOXI-1** eine Schichtstruktur ergibt. Erwähnenswert ist auch, daß die Molybdatkomponeinte nicht nur variable Anknüpfungspunkte an das kationische Gerüst bietet, sondern sich auch zu Polyanion-clustern oder -ketten, -schichten und -gerüsten gruppieren kann, woraus sich eine reichhaltige Strukturchemie ergibt.

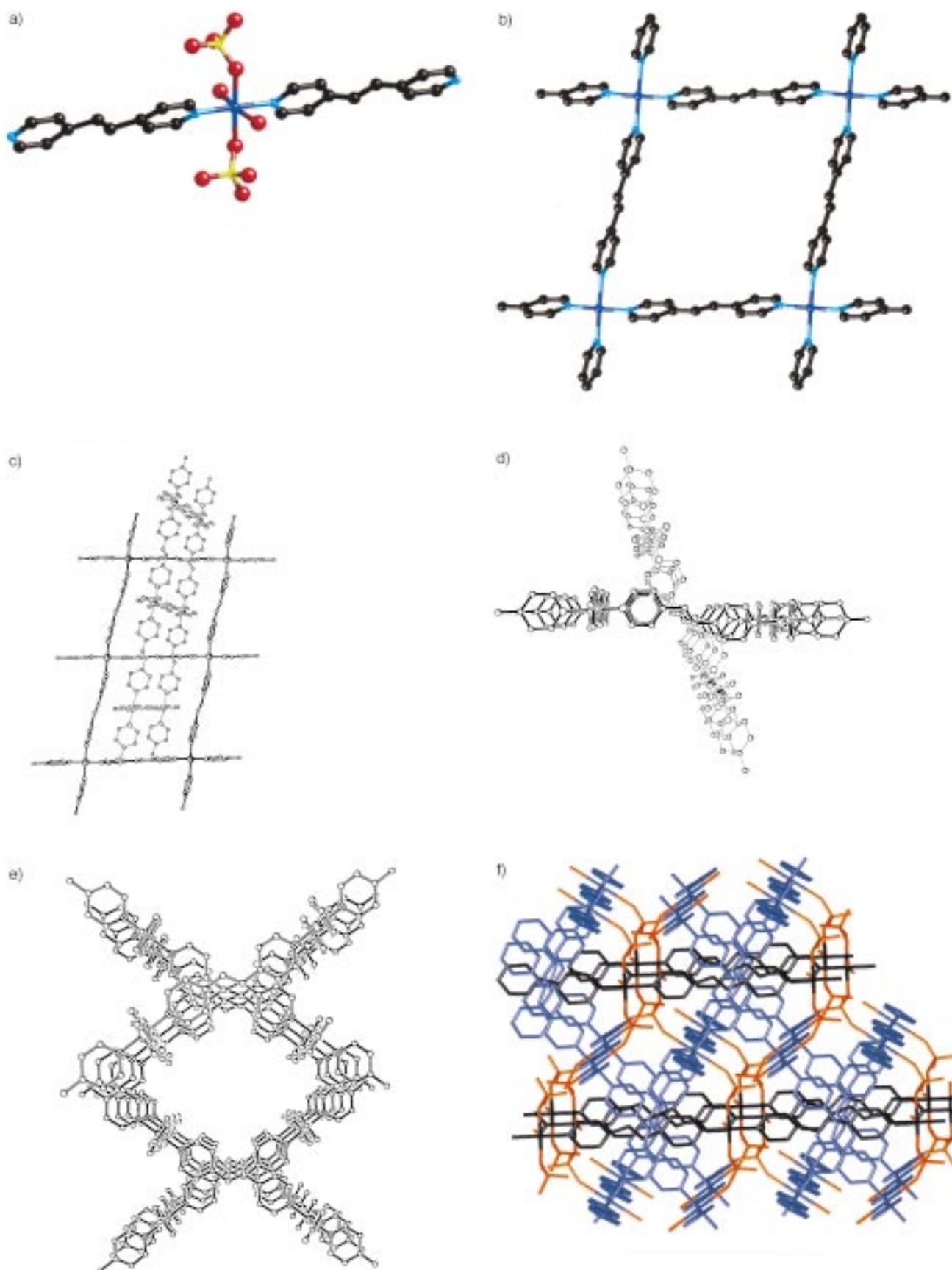


Abbildung 47. a) Ansicht des eindimensionalen Kupferzentrums von **CUSO-2**. b) Ansicht des quadratischen Gitters, das zum zweiten Kupferzentrum gehört. c), d) Zwei Ansichten der Durchdringung von Gittern in **CUSO-2**. e) Ansicht parallel zur *c*-Achse der rhombischen Kanäle, die durch die Durchdringung von quadratischen Gittern gebildet werden. f) Ansicht der durch das Netz aus quadratischen Gittern gefädelten eindimensionalen Ketten; die zweidimensionalen Gitter sind blau, die eindimensionalen Ketten schwarz und die Sulfatgruppen orangefarben dargestellt.

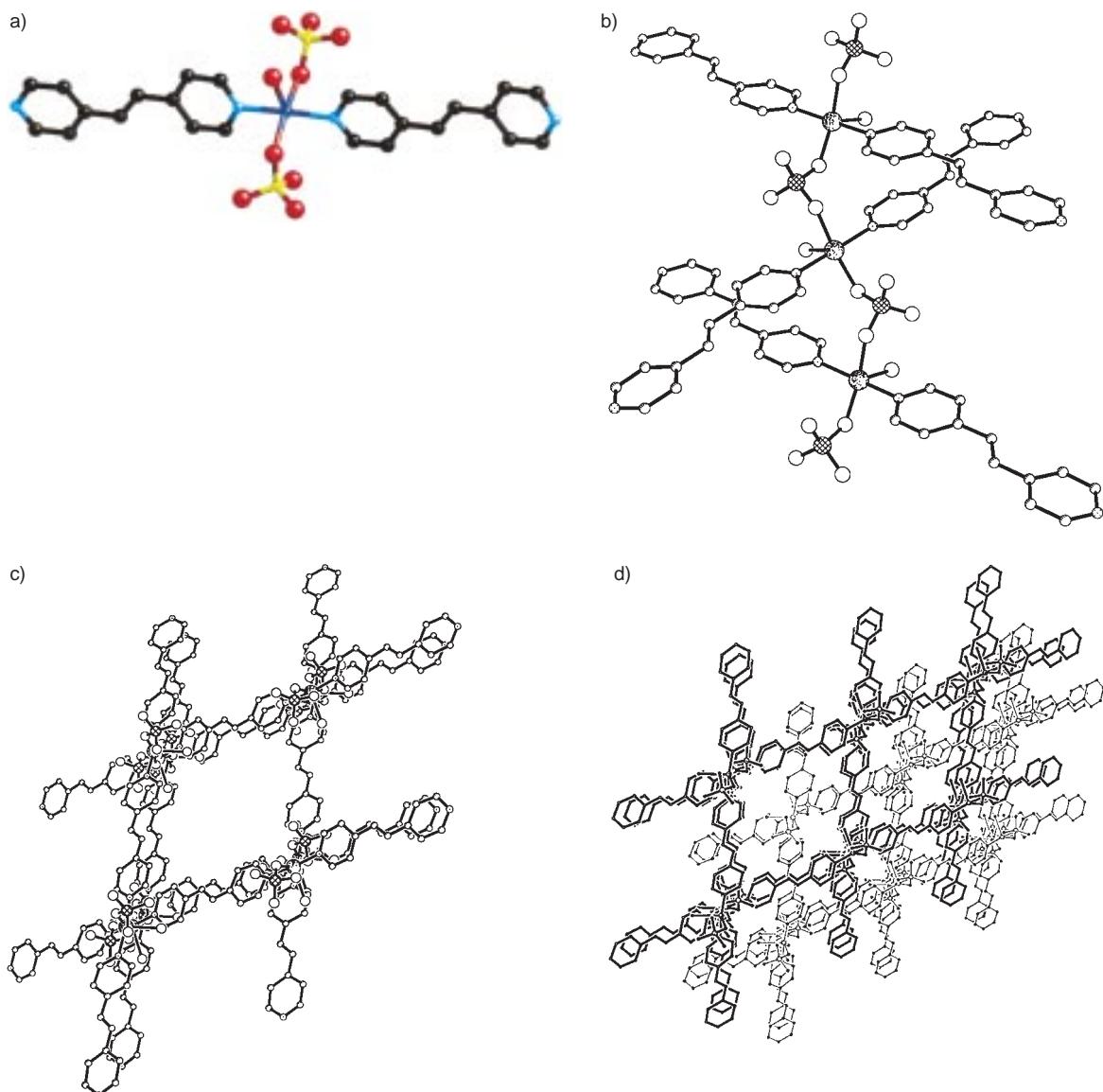


Abbildung 48. a) Die Cu^{II}-Umgebung in **CUSO-3**. b) Ansicht der gewellten [Cu(SO₄)]-Kette, die lineare {Cu(bpe)}²⁺-Ketten miteinander verknüpft. c) Blick entlang der [101]-Richtung. Man erkennt das rhombische Gitter des dreidimensionalen Gerüsts. d) Ansicht der gegenseitigen Durchdringung der beiden unabhängigen dreidimensionalen Gitter.

4. Organodiamin-Molybdänoxid-Kompositmaterialien

Die in Abschnitt 3 beschriebenen kationischen Koordinationspolymere repräsentieren nur einen der Ansätze – wenn auch den neuesten und ungewöhnlichsten – für den Zugang zu Kompositoxidphasen. Die organische Komponente kann jedoch, wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 2.2), auch andere strukturbestimmende Funktionen haben. Für Klassifizierungszwecke wurde die MOXI-Klasse der Kompositmaterialien in drei Subklassen unterteilt, die darauf basieren, ob das Organodiamin als protoniertes Kation, als Ligand eines Molybdänzentrums der Oxidsubstruktur oder als Ligand eines Heterometallzentrums fungiert; letzteres kann Teil eines kationischen Koordinationspolymers oder einfach ein mit dem Molybdänidgefüge verbundenes einkerniges Zentrum sein (Tabelle 3).

4.1. Organoammonium-Molybdänoxid-Phasen

Die Verwendung von Organoammoniumkationen als strukturbestimmende Agentien für Oxidphasen ist gut dokumentiert.^[51] Den Prototyp stellt hier das Molybdänoxid ($\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{Mo}_3\text{O}_{10}$) **MOXI-2**^[142] dar (Abbildung 50a). Die Struktur besteht aus einer eindimensionalen Kette aus Molybdänoktaedern, die über gemeinsame Kanten, Ecken und Flächen verbrückt sind. Das Kation weist Mehrzentren-Wasserstoffbrückenbindungen zu den terminalen und verbrückenden Oxogruppen der Kette auf und besetzt dabei die Kanäle, die durch eine parallele Stapelung dreier benachbarter Ketten entstehen.

Welche wichtige Rolle das organische Kation für die Struktur spielt, zeigt sich bei einem Vergleich der Struktur von **MOXI-2** mit der von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+] \text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ^[143] (Abbildung 50b). Letzteres ist aus $\{\text{Mo}_4\text{O}_{13}\}^{2-}$ -Einheiten aufge-

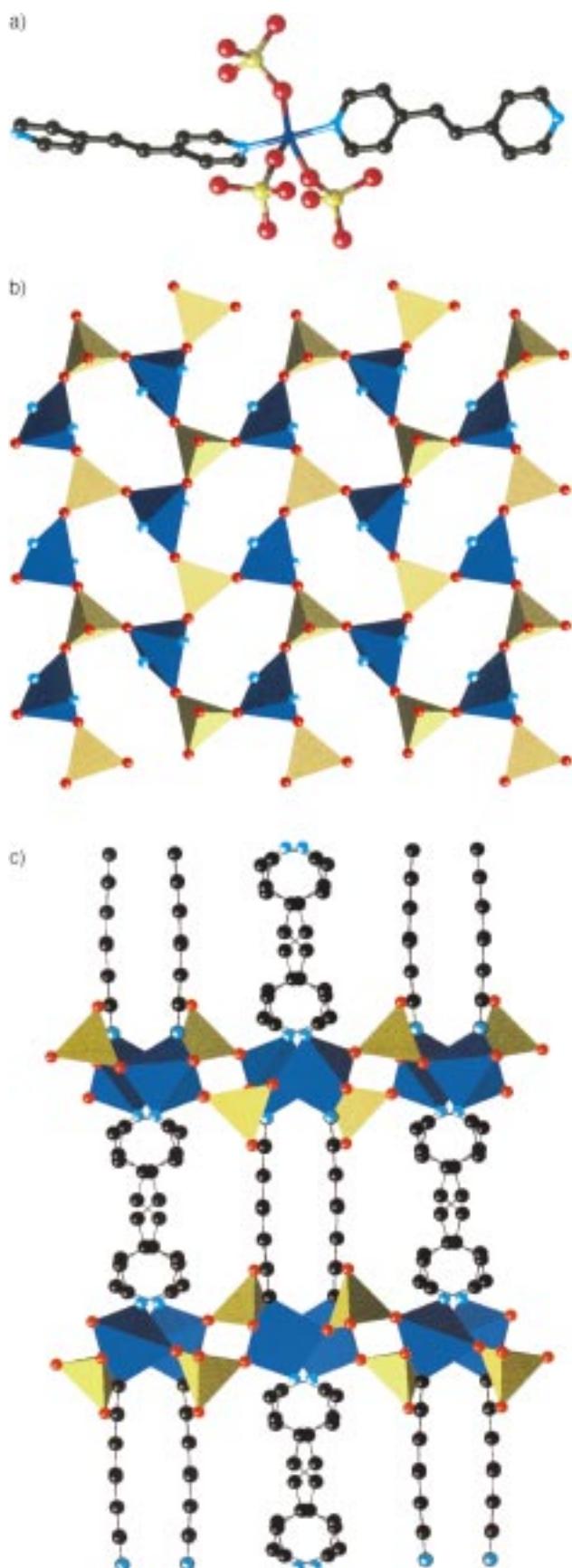


Abbildung 49. a) Die Cu^{II}-Umgebung in **MOXI-1**. b) Die $\{CuMoO_4\}^{2-}$ -Schicht. c) Ansicht der Struktur von **MOXI-1**, die aus alternierenden anorganischen Oxidschichten und organischen Brückengruppen aufgebaut ist.

baut, die sich aus kantenverknüpften Oktaedern zusammensetzen. Zwei $\{Mo_8O_{26}\}^{2-}$ -Einheiten sind über eine gemeinsame Kante zusammengefügten und bilden einen kompakten $\{Mo_8O_{26}\}^{4-}$ -Cluster; über vier gemeinsame Ecken mit benachbarten $\{Mo_8O_{26}\}^{4-}$ -Einheiten erfolgt die Ausdehnung zur Kette. Diese mit einem organischen Templat gebildeten Strukturen können auch mit den eindimensionalen Strukturen von $K_2[Mo_3O_{10}]^{[144]}$ und $(NH_4)_2[Mo_3O_{10}]^{[145]}$ verglichen werden; anhand letzterer lassen sich die unterschiedlichen Arten der Polyederkondensation veranschaulichen, die sich durch die Einführung von Kationen mit unterschiedlichen Ladungen und räumlichen Ansprüchen ergeben.

Das einzige Beispiel aus dieser Unterkategorie für ein zweidimensionales Molybdänoxid mit einem organischen Templat ist $(4,4'-H_2bpy)[Mo_7O_{22}] \cdot H_2O^{[146]}$ **MOXI-3** (Abbildung 51). Die Struktur besteht aus Molybdänoxidschichten, die durch einen von $(4,4'-H_2bpy)^{2+}$ -Kationen und Kristallwassermolekülen besetzten Interlamellarbereich getrennt sind. Die anorganische Untereinheit von **MOXI-3** ist sowohl hinsichtlich der Struktur als auch der Zusammensetzung mit dem Schichtoxid MoO_3 verwandt.^[147] Formal kann man **MOXI-3** so betrachten, als sei es aus MoO_3 durch die Einlagerung von $(4,4'-H_2bpy)^{2+}$ -Kationen und Wasser entstanden; für den Ladungsausgleich ist zusätzlich der Einbau eines Oxidions in das anorganische Gerüst erforderlich. Da die Berechnung des Ladung/Volumen-Verhältnisses ein Bipyridiniumion auf sieben Molybdänoxid-Zentren ergibt, kann man die Verbindung **MOXI-3** auch als $(4,4'-H_2bpy)[(MoO_3)_7O] \cdot H_2O$ formulieren, um seine Beziehung zur Stammverbindung MoO_3 deutlich zu machen.

Die MoO_3 -Schicht ist dagegen aus linearen Bändern aufgebaut, die aus kantenverknüpften $\{Mo_6\}$ -Oktaedern bestehen und eine Dicke von zwei Polyedern haben; benachbarte Bänder sind über gemeinsame Ecken zur Schichtstruktur verknüpft. Entsprechend gehören zu jedem Mo-Zentrum in MoO_3 drei dreifach verbrückende, zwei zweifach verbrückende und eine terminale Oxogruppe. Im Unterschied dazu weisen die Oxidschichten von **MOXI-3** deutliche „Stufen“ auf. Das Bänderstrukturmotiv aus kantenverknüpften Oktaedern findet sich sowohl bei MoO_3 als auch bei **MOXI-3**; bei letzterem führt das Band jedoch an den bei jedem siebten Mo-Zentrum vorliegenden „Stufen“-Verknüpfungspunkten eine Drehung um 90° aus und verschiebt sich um eine Polyederlänge entlang der *b*-Richtung. Benachbarte Bänder sind auch hier über gemeinsame Ecken verknüpft, jedoch so, daß drei deutlich unterschiedliche $\{Mo_6\}$ -Zentren entstehen. Die organischen Kationen und die Wassermoleküle besetzen den Interlamellarbereich und beteiligen sich an starken Mehrzentren-Wasserstoffbrücken untereinander und zu den terminalen Oxogruppen der Schicht. Die Struktur veranschaulicht auf eindrucksvolle Weise den Einfluß organischer Kationen auf die Oxidstruktur.

4.2. Organodiamine als Liganden des Molybdänoxidverbands

Die Verbindungen der $[(MoO_3)_n(2,2'-bpy)_m]$ -Familie lassen erkennen, wie das schrittweise Wachstum der Polymerkette

Tabelle 3. Ausgewählte Strukturinformationen zu organisch-anorganischen Hybridmaterialien aus der Organodiamin-Molybdänoxid-Familie.

Verbindung ^[a]	Mo-Oxid-Gerüststruktur	Metallumgebung	Struktur Beschreibung	Abb.	Lit.
<i>A) Organische Untereinheiten als Organoammoniumkationen eingebaut</i>					
[H ₂ en][Mo ₃ O ₁₀] MOXI-2	1D	[MoO ₆]	1D-Ketten aus kanten-, ecken- und flächenverknüpften Oktaedern	50	[142]
[H ₃ N(CH ₂) ₆ NH ₃][Mo ₄ O ₁₃]	1D	[MoO ₆]	aus kantenverknüpften Oktaedern aufgebaute {Mo ₈ O ₂₆ } ⁴⁻ -Cluster, über gemeinsame Ecken zu 1D-Ketten verknüpft	50	[143]
[4,4'-H ₂ bpy][Mo ₇ O ₂₂] · H ₂ O MOXI-3	2D	[MoO ₆]	kanten- und eckenverknüpfte Oktaeder, die ein treppenförmiges 2D-Strukturmotiv bilden	51	[146]
<i>B) Organodiamine als an das Mo-Oxidgerüst koordinierte Liganden</i>					
[MoO ₃ (2,2'-bpy)] MOXI-4	1D	[MoO ₄ N ₂]	eckenverknüpfte {MoO ₄ N ₂ }-Oktaeder, die eine 1D-Kette bilden	52	[148]
[Mo ₂ O ₆ (2,2'-bpy)] MOXI-5	1D	{MoO ₄ } und {MoO ₄ N ₂ }	alternierende eckenverknüpfte {MoO ₄ }-Tetraeder und {MoO ₄ N ₂ }-Oktaeder in einer 1D-Kette	52	[148]
[Mo ₃ O ₉ (2,2'-bpy) ₂] MOXI-6	1D	{MoO ₄ } und {MoO ₄ N ₂ }	eckenverknüpfte Folge von zwei {MoO ₄ N ₂ }-Oktaedern und einem {MoO ₄ }-Tetraeder	52	[148]
[Mo ₄ O ₁₃ (Hbpa) ₂] MOXI-7		{MoO ₅ }, {MoO ₅ }	1D-Kette aus kanten- und eckenverknüpften {MoO ₅ N}-Oktaedern und verzerrt quadratischen {MoO ₅ }-Pyramiden; die freien protonierten Pyridyl-N-Gruppen bilden H-Brücken mit benachbarten Ketten unter Bildung einer 2D-Schicht	53	[149]
[Mo ₂ O ₆ (bpp)] MOXI-31	1D	[MoO ₄ N ₂]	1D-Ketten aus eckenverknüpften Mo-Oktaedern, durch bpp-Liganden zu einer Doppelkette verknüpft	–	[150]
[MoO ₃ (4,4'-bpy) _{0.5}] MOXI-8	2D	[MoO ₅ N]	aus kondensierten quadratischen {MoO ₄ }-Gittermaschen aufgebaute 2D-Schichten; die Schichten sind durch 4,4'-bpy-Liganden zu einem kovalenten 3D-Gerüst verknüpft	54	[151]
[HM ₂ O ₆ (4,4'-bpy)] MOXI-9	2D	[MoO ₅ N]	wie [MoO ₃ (4,4'-bpy)]; eine der vier verbrückenden Oxogruppen ist protoniert, wodurch das Material gemischtvalent wird	55	[151]
[Mo ₂ O ₆ (Htzr)] MOXI-32	2D	[MoO ₅ N]	2D-Schichten aus eckenverknüpften Mo-Oktaedern mit zweifach verknüpfenden Htzr-Brückenliganden, die in den Interlamellarraum weisen	–	[150]
<i>C) Organodiamine als Liganden an Heterometallen</i>					
[[Ni(2,2'-bpy) ₂] ₂ Mo ₄ O ₁₄]	Cluster	{MoO ₄ } und {NiO ₂ N ₄ }	zwei {Mo ₂ O ₇ } ²⁻ -Einheiten, durch zwei [Ni(2,2'-bpy) ₂] ²⁺ -Gruppen zu einem {Mo ₄ Ni ₂ O ₆ }-Ring verknüpft	–	[171]
[[Cu(o-phen) ₂] ₂ Mo ₈ O ₂₆] MOXI-27	Cluster	{MoO ₄ }, {MoO ₆ }, {CuON ₄ }	α -[Mo ₈ O ₂₆]-Cluster mit peripheren eckenverknüpften quadratischen {CuON ₄ }-Pyramiden	56	[150]
[Ni(2,2'-bpy) ₂ Mo ₄ O ₁₃] MOXI-10	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{MoO ₆ } und {NiO ₂ N ₄ }	β -[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster, durch {Ni(2,2'-bpy) ₂] ²⁺ -Brücken zu einer 1D-Kette verknüpft	57	[172]
[[Cu(en) ₂] ₂ Mo ₈ O ₂₆] MOXI-11	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{MoO ₅ }, {MoO ₆ } und {CuO ₂ N ₄ }	γ -[Mo ₈ O ₂₆]-Cluster, durch {Cu(en) ₂] ²⁺ -Gruppen zu einer 2D-Schicht verknüpft	59	[170]
[[Cu(4,4'-bpy) ₄]Mo ₈ O ₂₆] MOXI-12	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{MoO ₄ }, {MoO ₆ } und {CuN ₂ } mit zwei zusätzlichen schwachen Cu \cdots O-Wechselwirkungen	δ -[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster, in eine Matrix aus linearen polymeren {Cu(4,4'-bpy)} ⁺ -Stäben eingebettet	60	[177]
[[Cu(bpe) ₄]Mo ₈ O ₂₆] MOXI-13	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{Mo ₄ }, {Mo ₆ } und {CuN ₂ } mit zwei zusätzlichen schwachen Cu \cdots O-Wechselwirkungen	α -[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster, durch polymere {Cu(bpe)} ⁺ -Stäbe verknüpft	–	[178]
[[Ni(4,4'-bpy) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ Mo ₈ O ₂₆] MOXI-14	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{MoO ₃ }, {MoO ₆ } und {NiO ₃ N ₃ }	ϵ -[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ , mit 1D-[Ni(4,4'-bpy) ₂] ²⁺ -Ketten verknüpft, wodurch ein 2D-Netz entsteht	62	[177]
[[Cu(pyrd) ₄]Mo ₈ O ₂₆] MOXI-34	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{MoO ₆ }, {MoO ₅ }, {CuN ₂ O ₂ }	γ -[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster, durch {Cu ₄ (pyrd) ₄ O ₆ }-Einheiten zu einer 2D-Schicht verbrückt	61	[178]
[[Cu ₃ (4,7-phen) ₃] ₂ Mo ₁₄ O ₄₅] MOXI-15	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ -Cluster	{MoO ₆ }, {CuN ₂ }, und {Mo ₆ O ₁₉ } ²⁻ -{CuN ₂ O}, {CuN ₂ O ₂ }	β -[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ und [Mo ₆ O ₁₉] ²⁻ -Cluster, durch {Cu ₃ (4,7-phen) ₃ } ³⁺ -Ringe zu einem 2D-Netz verknüpft	63	[179]

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Verbindung ^[a]	Mo-Oxid-Gerüststruktur	Metallumgebung	Struktur Beschreibung	Abb.	Lit.
[[Cu(4,4'-bpy)]₄Mo₁₅O₄₇] · H₂O MOXI-16	1D	{MoO ₆ }, {CuN ₂ }	1D-Ketten aus kanten- und eckenverknüpften Mo-Oktaedern, die in eine Matrix aus linearen polymeren {Cu(4,4'-bpy)}-Stäben eingebettet sind	64	[177]
[Cu(2,2'-bpy)Mo₂O₇] MOXI-17	1D	{MoO ₅ }, {MoO ₆ }, {CuO ₄ N ₂ }	1D-Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern und quadratischen Pyramiden mit angefügten peripheren [Cu(2,2'-bpy)] ²⁺ -Gruppen	65	[172]
[Co(2,2'-bpy)Mo₃O₁₀] MOXI-18	1D	{MoO ₄ }, {MoO ₆ }, {CoO ₄ N ₂ }	1D-Ketten aus kantenverknüpften Mo-Oktaedern und eckenverknüpften Mo-Tetraedern, durch [Co(2,2'-bpy)] ²⁺ -Einheiten zu einer 2D-Schicht verknüpft	66	[172]
[Cu₂(pyrd)Mo₅O₁₀] MOXI-19	1D	{MoO ₆ } und {Cu-N ₃ O}	1D-Ketten aus kantenverknüpften Mo-Oktaedern, durch {Cu ₂ (pyrd)}-Gruppen zu einem kovalenten 3D-Gerüst verknüpft; das Material ist gemischthalogen	67	[182]
[Cu(2,2'-bpy)Mo₄O₁₃] MOXI-30	1D	{MoO ₆ } und {Cu-N ₃ O ₃ }, quadratisch-pyramidal	1D-Ketten aus kanten- und eckenverknüpften {MoO ₆ }-Oktaedern mit angefügten peripheren [Cu(2,2'-bpy)] ²⁺ -Gruppen	–	[180]
[Cu(<i>o</i>-phen)MoO₄] MOXI-20	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ } und {CuO ₃ N ₂ }	{Mo ₂ Cu ₂ O ₄ }-Ringe, zu einer 1D-Kette aneinandergefügt	70	[150]
[{FeCl(2,2'-bpy)}MoO₄] MOXI-21	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ }, {Fe-CIO ₃ N ₂ }	{MoO ₄ }-Tetraeder und {FeClO ₃ (2,2'-bpy)}-Oktaeder, zu einer 1D-Kette eckenverknüpft	71	[181]
[{Fe(2,2'-bpy)}₂Mo₃O₁₂] · 0.25 H₂O MOXI-22	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ }, {FeO ₄ N ₂ }	wie [MoO ₄ [FeCl(2,2'-bpy)]]; die Cl-Liganden benachbarter Fe-Zentren sind jedoch durch O-Donoratome einer {MoO ₄ }-Einheit ersetzt	71	[181]
[{Fe(2,2'-bpy)}Mo₄O₁₅] MOXI-23	[MoO ₄] ²⁻ und [Mo ₂ O ₇] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ }, {FeO ₄ N ₂ }	wie [Mo ₃ O ₁₂ [Fe(2,2'-bpy)]]; verbrückende {MoO ₄ }-Einheiten sind teilweise durch {Mo ₂ O ₇ } ersetzt	71	[181]
[Cu(bpa)_{0.5}(MoO₄)] MOXI-24	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ } und {CuO ₅ N}	2D-{CuMoO ₄ }-Schichten, durch bpa-Liganden zu einem kovalenten 3D-Gerüst verknüpft	72	[182]
[Cu(pz)_{0.5}(MoO₄)] MOXI-25	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ } und {CuO ₄ N}, quadratisch-pyramidal	{Mo ₂ Cu ₂ O ₄ }-Ringe, zu 1D-Röhren aneinandergefügt, welche durch verbrückende Sauerstoffatome und pz-Liganden zu einem kovalenten 3D-Gerüst verknüpft sind	73	[182]
[Cu(bpe)(MoO₄)] MOXI-1	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ } und {CuO ₃ N ₂ }, trigonal-bipyramidal	1D-{Cu(bpe)}-Ketten, durch {MoO ₄ }-Gruppen zu einem kovalenten 3D-Gerüst verknüpft	49	[141]
[{Ni(dpa)₂}MoO₄] MOXI-26	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ } und {Ni-N ₄ O ₂ }	2D-Netze aus aneinandergefügten {Ni ₄ (dpa) ₄ }-Ringen, durch η^2 -[MoO ₄]-Tetraeder zu einem 3D-Gerüst verknüpft	–	[183]
[{Zn(<i>o</i>-phen)MoO₄] MOXI-29	[MoO ₄] ²⁻ -Einheiten	{MoO ₄ } und {ZnN ₂ O ₅ }, trigonal-bipyramidal	1D-Ketten aus eckenverknüpften Mo-Tetraedern und quadratischen Cu-Pyramiden	–	[150]
[{Cu₂(trz)₂(H₂O)₂}Mo₄O₁₃] MOXI-33	1D	{MoO ₆ }, {CuN ₄ O ₂ }, {CuN ₂ O ₄ }	1D-Ketten aus kanten- und eckenverknüpften Mo-Oktaedern, in ein 3D-{Cu ₂ (tz) ₂ } ²⁺ -Gerüst eingebaut	68	[187]

[a] Identitätsnummer der Verbindung fettgedruckt.

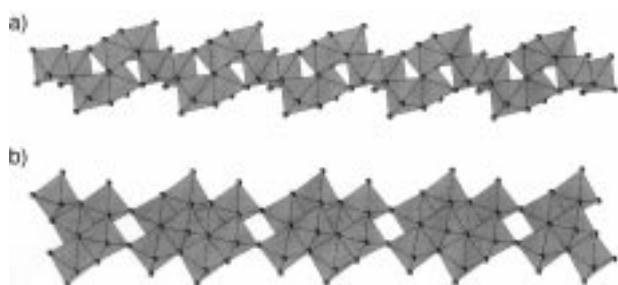


Abbildung 50. a) Die Struktur der eindimensionalen Kette von (H₂en)-[Mo₃O₁₀] MOXI-2. b) Die Struktur des Anions von [H₃N+(CH₂)₆NH₃][Mo₄O₁₃].

durch die Liganden kontrolliert wird. Wie Abbildung 52 zeigt, liegen in den Strukturen von [MoO₃(2,2'-bpy)] MOXI-4, [(MoO₃)₂(2,2'-bpy)] MOXI-5 und [(MoO₃)₃(2,2'-bpy)]₂ MOXI-6^[148] eindimensionale Ketten aus kondensierten Molybdänpolyedern vor. Die Struktur von MOXI-4 enthält Ketten aus eckenverknüpften {MoO₄N₂}-Oktaedern; MOXI-5 ist dagegen aus alternierenden eckenverknüpften {MoO₄N₂}-Oktaedern und {MoO₄}-Tetraedern aufgebaut. Die Struktur von MOXI-6 weist eine Sequenz aus zwei eckenverknüpften {MoO₄N₂}-Oktaedern und einem einzelnen {MoO₄}-Tetraeder auf. Hervorzuheben ist, daß MOXI-4 bis MOXI-6 ausschließlich eckenverknüpfende Wechselwirkungen auf-

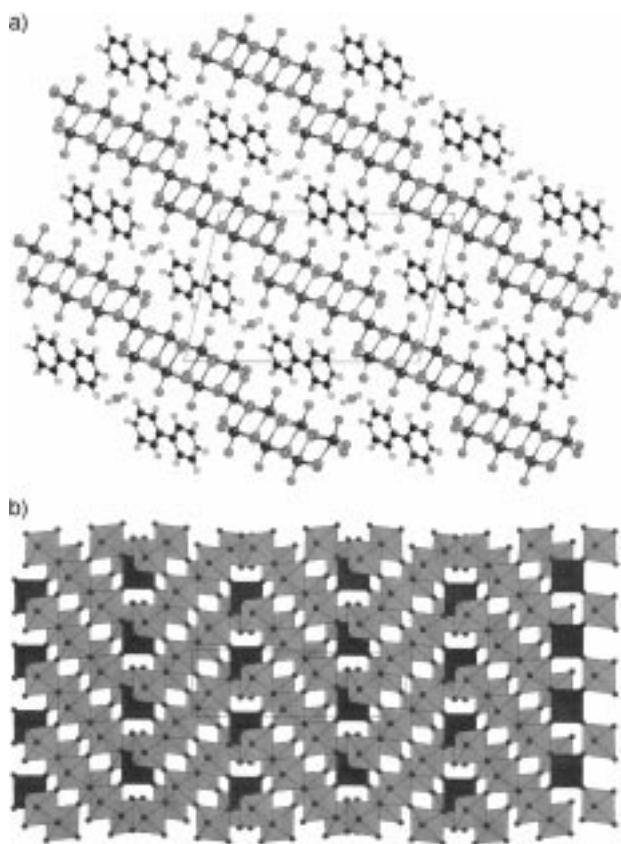


Abbildung 51. a) Die treppenartige Schichtstruktur von **MOXI-3**. b) Aufsicht auf die Oxidschicht. Die dunklen Polyeder zeigen die Position der Versetzungen an, durch die die „Stufen“ entstehen.

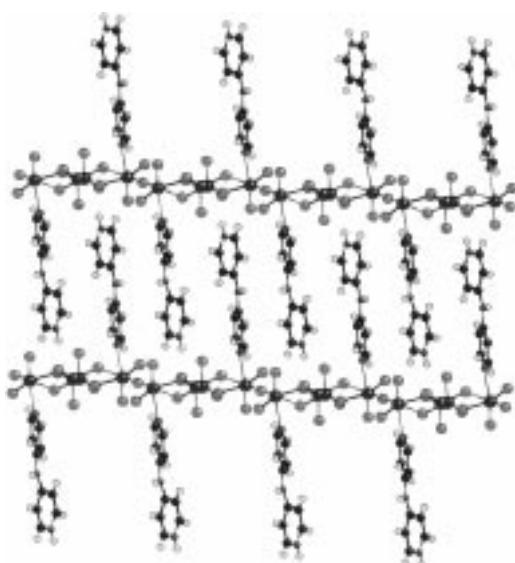


Abbildung 53. Die Struktur von **MOXI-7**, das aus eindimensionalen Ketten aufgebaut ist, die über Wasserstoffbrückenbindungen zu einem rechteckigen Gitterstrukturmotiv verknüpft sind.

dänoxid-Koordinationssphäre „passiviert“, indem er die Bildung weiterer Mo-Oxo-Bindungen blockiert. Hier zeichnet sich ein gangbarer Weg zu niedrigdimensionalen Metalloxiden unter Verwendung von chelatbildenden Aminen als Coliganden ab.

Im Fall der kationischen Koordinationspolymere (siehe Abschnitt 3) hat sich gezeigt, daß die Orientierung der Donorgruppen die Struktur der Anordnung tiefgreifend beeinflußt. Eine ähnlich einzigartige Struktur findet sich auch bei $[Mo_4O_{13}(Hbpa)_2]$ **MOXI-7**.^[149] Die in Abbildung 53 gezeigte eindimensionale Kette besteht aus ecken- und kantenverknüpften $\{MoO_5N\}$ -Oktaedern und quadratischen $\{MoO_5\}$ -Pyramiden. Die $Hbpa^+$ -Gruppe fungiert sowohl als Kation – aufgrund der Protonierung am Stickstoffatom des freien Arms – als auch als kovalent an die Oxidkette gebundener Ligand. Zwischen der N-H-Gruppe von $Hbpa^+$ und den Oxogruppen einer benachbarten Kette besteht eine starke Wasserstoffbrückenbindung, wodurch ein zweidimensionales rechteckiges Gitterstrukturmotiv gebildet wird, das an die bei den eindimensionalen Koordinationspolymeren gefundenen Motive erinnert (gezeigt in Abbildung 6 anhand der Prototypverbindung $[Cu(4,4'-bpy)(BF_4)_2(H_2O)_2] \cdot (bpy)$).

Die stabartige 4,4'-Bipyridingruppe kann auch als Ligand statt als kationische Komponente wie bei **MOXI-3** eingesetzt werden. Erhöht man den pH-Wert des Reaktionsmediums, um die Protonierung der Pyridyl-Stickstoffatome zu verhindern, so erhält man $[MoO_3(4,4'-bpy)_{0.5}]$ **MOXI-8**.^[151] Die Struktur von **MOXI-8** (Abbildung 54) enthält Schichten aus eckenverknüpften quadratischen $\{MoO_5\}$ -Pyramiden, die über 4,4'-Bipyridylgruppen zu einem dreidimensionalen, kovalent gebundenen Gerüst aus Metalloxid und organischen Liganden verbunden sind. Die Gesamtstruktur von **MOXI-8** läßt sich als wechselnde Abfolge von Metalloxid-Schichten und aromatisch-organischen Schichten beschreiben. Die verzerrte $\{MoO_5N\}$ -Koordinationsgeometrie an jedem Molybdänzentrum umfaßt eine terminale Oxogruppe, vier asymme-

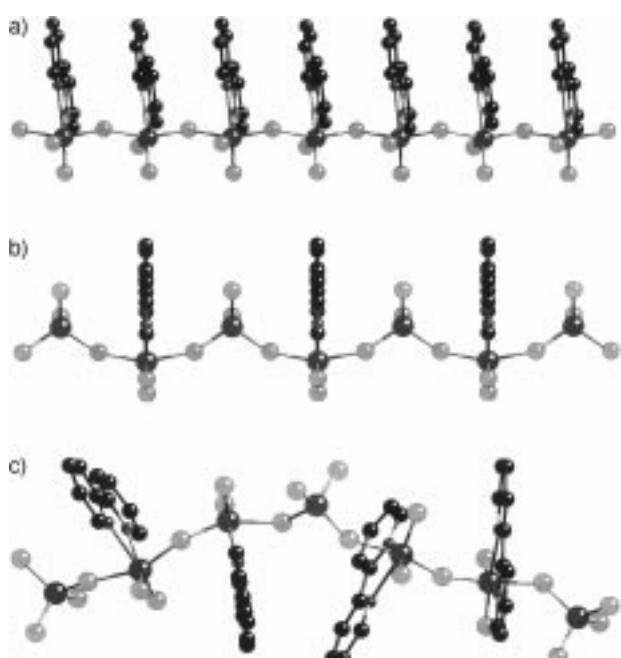


Abbildung 52. Die Strukturen von **MOXI-4** (a), **MOXI-5** (b) und **MOXI-6** (c).

weisen, während bei **MOXI-2**, $[H_3N(CH_2)_6NH_3][Mo_4O_{13}]$, $K_2[Mo_3O_{10}]$ und $(NH_4)_2[Mo_3O_{10}]$ auch die Verknüpfung über gemeinsame Kanten als Kondensationstyp vorkommt. Dies läßt darauf schließen, daß der Bipyridinligand die Molyb-

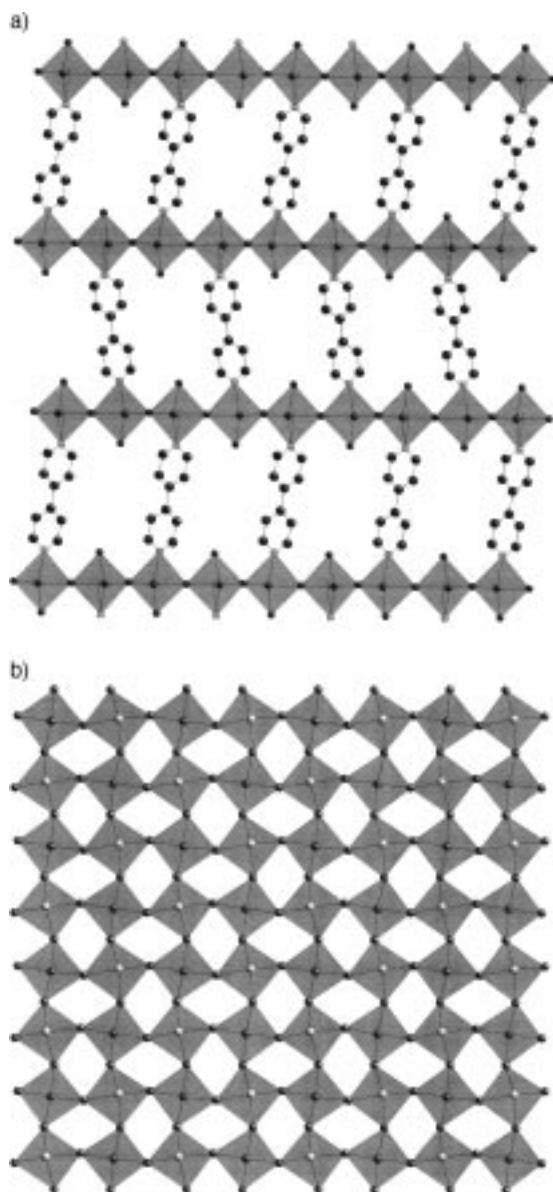


Abbildung 54. Die Struktur von **MOXI-8**: a) Verknüpfung der Schichten durch 4,4'-bpy-Liganden; b) Aufsicht auf die Schicht.

trisch verbrückende Oxo-Gruppen und ein Pyridyl-Stickstoffdonoratom und weist das für Molybdänoxide typische Bindungslängenmuster „zwei kurze – zwei mittlere – zwei lange“ auf.

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß die Struktur von **MOXI-8** sich deutlich von der Schichtstruktur von $[\text{MoO}_3]$ ^[147] unterscheidet; bei letzterem findet man sowohl über gemeinsame Kanten als auch über gemeinsame Ecken verknüpfte $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaeder. Die Struktur von **MOXI-8** hat jedoch einige Merkmale mit der für die Pyridin-Intercalationsphase $[\text{MoO}_3(\text{Pyridin})]$ ^[152] vorgeschlagenen Struktur gemeinsam.

Ein gemischvalentes Analogon von **MOXI-8**, $[\text{HMo}_2\text{O}_6(4,4'\text{-bpy})]$ **MOXI-9**, läßt sich leicht herstellen, wenn man bei der Synthese ein Reduktionsmittel zusetzt. Die Struktur von **MOXI-9** ähnelt derjenigen von **MOXI-8**, abgesehen davon, daß die Oktaeder eine gleichmäßigere Koordination vom 5+1-Typ aufweisen statt der bei **MOXI-8** beobachteten

2+2+2-Koordination (Abbildung 55). Dieser Strukturtrend ähnelt dem bei MoO_3 und den gemischvalenten Oxid-Hydroxiden $[\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x]$ ^[153–156] beobachteten.

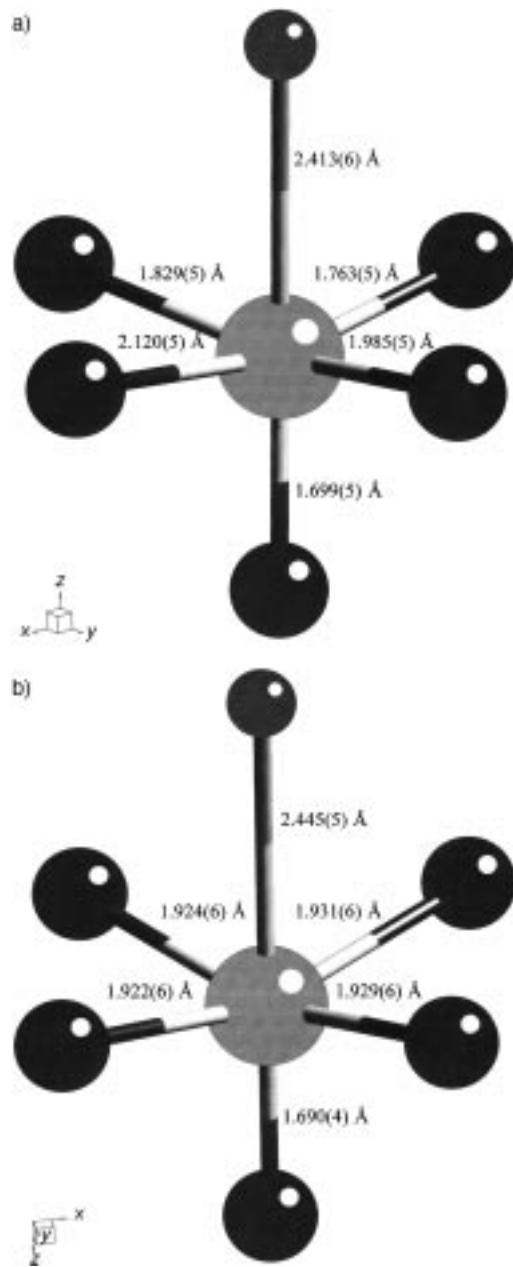


Abbildung 55. Gegenüberstellung der Umgebungen der Mo-Zentren von **MOXI-8** (a) und **MOXI-9** (b).

4.3. Molybdänoxidphasen, die Heterometallatome mit Organodiaminliganden enthalten

Die heterometallhaltigen Molybdänoxidkomposite dieses Typs bilden drei allgemeine Untergruppen, die nach der Dimensionalität der Molybdänanordnung und der Dimensionalität der M'-Mo-O-Anordnung klassifiziert werden. Drei Untergruppen lassen sich aufstellen:

- 1) Diskrete Molybdänoxid-Polyanioncluster, die durch Heterometall-Diamin-Koordinationskomplexe oder -polymere zu höherdimensionalen Aggregaten verknüpft sind.

- 2) Eindimensionale Molybdänoxidketten, die durch Heterometall-Diamin-Koordinationspolymere zu komplexen Aggregaten verknüpft sind.
- 3) Ein-, zwei- und dreidimensionale Anordnungen gemischter kondensierter Heterometall-Diamin- und Molybdänoxid-Polyeder.

4.3.1. Festkörper, die aus diskreten Molybdänoxidclustern aufgebaut sind

Es besteht derzeit ein bedeutendes Interesse an der Chemie von Festkörpern, die sich von Molekülen ableiten, indem diese durch Verknüpfung untereinander zu größeren Einheiten erweitert sind.^[157, 158] Eindimensionale Gruppierungen sind aus dem $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_2\text{CR})_6]^{2-}$ -Cluster^[159] hergestellt worden, dreidimensionale Baugruppen mit $[\text{Nb}_6\text{X}_5\text{Y}_6]^{4+}$.^[126, 127] Ketten-, Schicht- und dreidimensionale Gerüste auf der Basis von Polyoxometallat-Clustern, die entweder direkt über verbrückende Oxogruppen kondensiert oder über Heterometallzentren verknüpft sind, wurden ebenfalls beschrieben.^[160–170] Typische Beispiele sind die Kettenstruktur von $[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]^{6-}$,^[165] das zweidimensionale Netz von $[(\text{Ni(en)})_3(\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Cl})]^{-0.5}$,^[170] und das dreidimensionale Gerüst von $[\text{Na}_2\text{Co}_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4-}$.^[169]

Den einfachen Struktur-Prototyp dieser Untergruppe gemäß der oben erwähnten Einteilung stellt $[(\text{Ni}(2,2'-bpy))_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}]^{[171]}$ dar; es hat eine einfache Ringstruktur aus zwei $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Einheiten, die durch zwei $\{\text{Ni}(2,2'-bpy)\}_2^{2+}$ -Gruppen zu einem Cluster mit einem ringförmigen $[\text{Mo}_4\text{Ni}_2\text{O}_6]$ -Kern verknüpft sind. Ähnlich besteht die Struktur von $[(\text{Cu}(o\text{-phen}))_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ aus einem α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Cluster, an den kovalent zwei $[\text{Cu}(o\text{-phen})_2]^{2+}$ -Gruppen über periphere Oxo-gruppen gebunden sind (Abbildung 56). Bei diesen Strukturen kommt es zwar nicht zur Ausdehnung zu einem polymeren Bereich, doch beweisen sie, daß Heterometall-Diamin-Komplexe leicht an die Oberfläche solcher Cluster gebunden werden.

Der Festkörperstruktur-Prototyp ist $[\text{Ni}(2,2'-bpy)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ **MOXI-10** (Abbildung 57). Die Struktur ist aus β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clustern aufgebaut, die durch $\{\text{Ni(bpy)}\}_2^{2+}$ -Brücken zu einer eindimensionalen Kette verbrückt sind. Aufschlußreich ist,

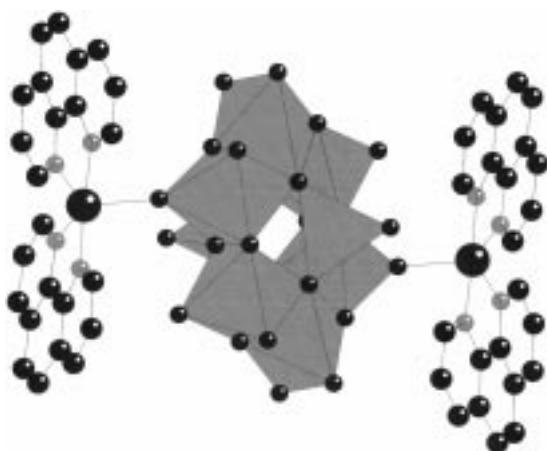


Abbildung 56. Die Struktur von $[(\text{Cu}(o\text{-phen}))_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$.

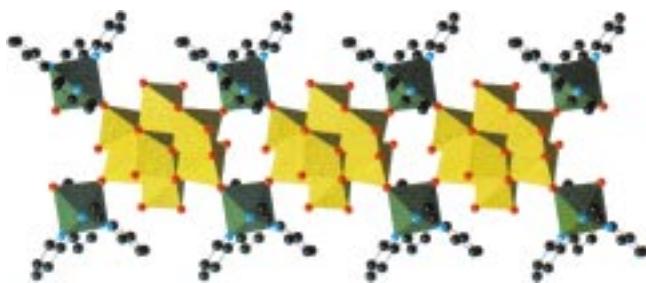


Abbildung 57. Die Struktur von $[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ **MOXI-10**.

dass sich die Octamolybdateinheit von **MOXI-10** von derjenigen in $[(\text{Cu}(o\text{-phen}))_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ unterscheidet. Fünf Isomere von $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ sind bis heute beschrieben worden. Das α -, β - und γ -Isomer wurden in einer Reihe von Salzen isoliert,^[174, 175] während die δ -Form als „intermediäre“ (α - δ)- oder (β - δ)-Struktur beschrieben wurde.^[176] Die ε -Form wurde bisher ausschließlich bei den Heterometall-Diamin-Molybdänoxid-Materialien gefunden. Wie Abbildung 58 zeigt, unterscheiden sich die isomeren Strukturen hinsichtlich Anzahl, Art und Verknüpfungsweise der Molybdänpolyeder. Die fünf Formen sind formal und chemisch über einige wenige Bindungsbrüche, die durch eine Verlängerung axialer Wechselwirkungen eintreten, und Polyederdrehungen miteinander verwandt. Das Auftreten eines bestimmten Isomers als Produkt der Hydrothermalsynthese ist nicht vorhersagbar, was in Anbetracht des Fehlens signifikanter Energieunterschiede durchaus verständlich ist.

Die sterischen Beschränkungen durch die sperrigen *o*-phen-Liganden von $[(\text{Cu}(o\text{-phen}))_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ sind im Ethylen-diamin-Derivat $[(\text{Cu(en)})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ **MOXI-11**^[170] offensichtlich aufgehoben. Die Struktur ist aus δ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clustern aufgebaut, die durch $\{\text{Cu(en)}_2\}_2^{2+}$ -Gruppen zu der in Abbildung 59 gezeigten zweidimensionalen Schicht verknüpft sind.

Mit zunehmender Komplexität der Struktur des Heterometall-Diamin-Komplexkations findet man ungewöhnlichere Kompositanordnungen. So besteht die Struktur von $[(\text{Cu}(4,4'\text{-bpy}))_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ **MOXI-12**, wie in Abbildung 60 gezeigt ist, aus δ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clustern und linearen $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_2^{2+}$ -Ketten. Die kationische Komponente $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_2^{2+}$ bildet das Gerüst in Form von Ketten linear koordinierter Cu^1 -Zentren. Die relative Anordnung der Ketten ist ungewöhnlich und ergibt Hohlräume innerhalb des Gerüsts, welche die $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheiten beherbergen. Es gibt zwei hinsichtlich der Umgebung unterschiedliche Kettenarten, die rechtwinklig zueinander angeordnet sind und so annähernd ein quadratisches Netz bilden. Die Ketten, die das $\text{Cu}(1)$ -Zentrum enthalten, bilden Paare von parallelen, sich gegenüberliegenden Stäben, die in Richtung der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Die Fortsetzung dieses Strukturmotivs in der *ab*-Ebene ergibt eine Doppelschicht aus zueinander parallelen $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_2^{2+}$ -Strängen. Die parallele Ausrichtung der aromatischen Ringe innerhalb der Ketten ermöglicht eine dichte Annäherung der gepaarten Ketten innerhalb der Doppelschicht. Die zum $\text{Cu}(2)$ -Zentrum gehörenden Ketten weisen dagegen eine Verdrillung von 44.3° zwischen den Ringen der Bipyridyleinheiten auf, was die dichte Annäherung eines benachbarten Stranges verhindert.

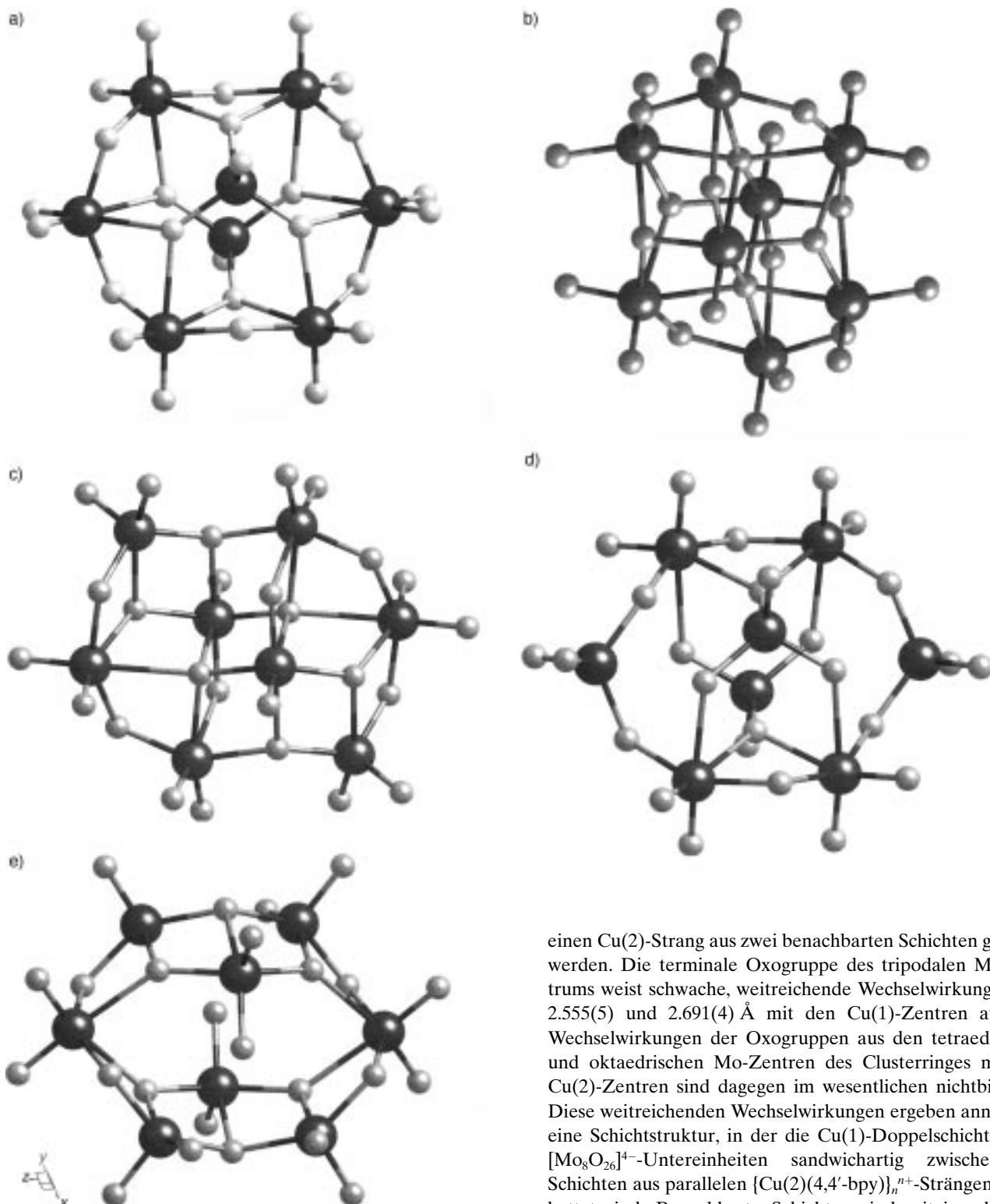


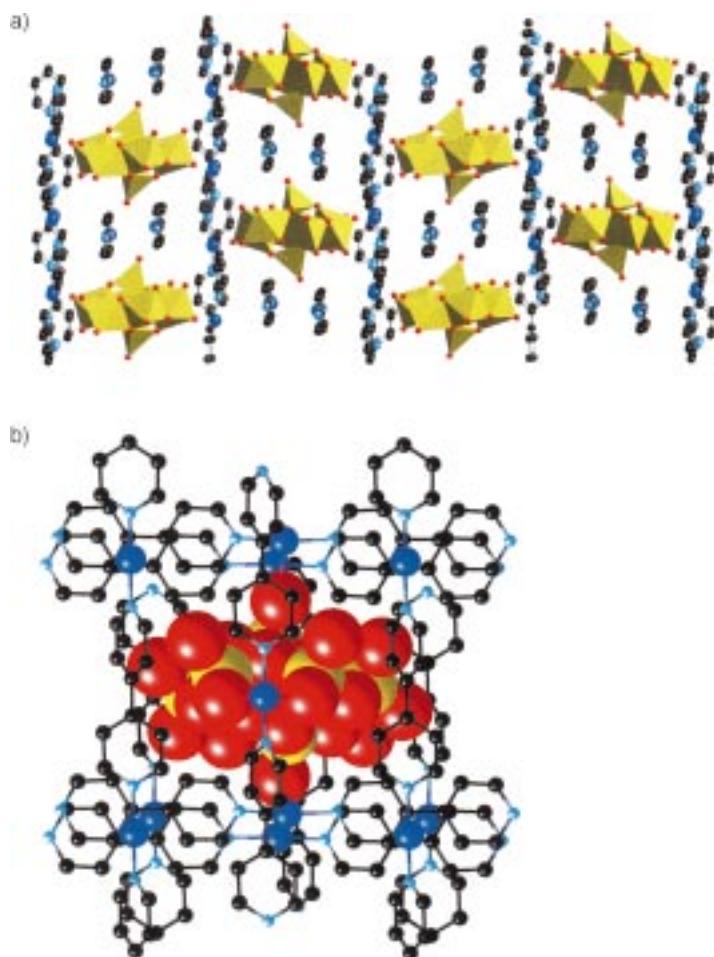
Abbildung 58. Die Struktur der α - (a), β - (b), γ - (c), δ - (d) und ε -Form von $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (e).

Die Cu(2)-Ketten verlaufen rechtwinklig zu den Cu(1)-Doppelschichten, d.h. in Richtung der kristallographischen *b*-Achse, und setzen sich als parallele Stränge in der *ab*-Ebene fort.

Die $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Cluster besetzen Hohlräume, die durch zwei einander benachbarte Paare von Cu(1)-Ketten und je

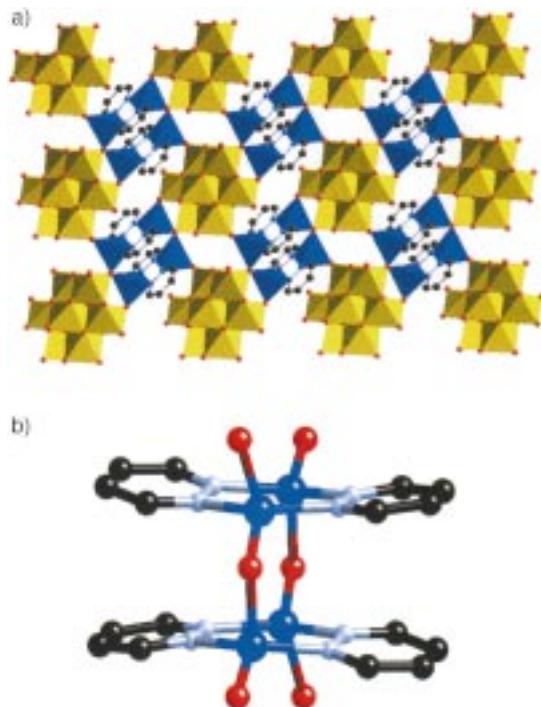
einen Cu(2)-Strang aus zwei benachbarten Schichten gebildet werden. Die terminale Oxogruppe des tripodalen Mo-Zentrums weist schwache, weitreichende Wechselwirkungen von 2.555(5) und 2.691(4) Å mit den Cu(1)-Zentren auf; die Wechselwirkungen der Oxogruppen aus den tetraedrischen und oktaedrischen Mo-Zentren des Clusterringes mit den Cu(2)-Zentren sind dagegen im wesentlichen nichtbindend. Diese weitreichenden Wechselwirkungen ergeben annähernd eine Schichtstruktur, in der die Cu(1)-Doppelschichten und $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Untereinheiten sandwichartig zwischen die Schichten aus parallelen $\{Cu(2)(4,4'-bpy)\}_n^{n+}$ -Strängen eingebettet sind. Benachbarte Schichten sind miteinander verknüpft, da die Cu(2)-Stränge abwechselnd mit $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Clustern der beiden benachbarten Schichten wechselwirken.

Eine verwandte Struktur hat $\{[Cu(bpe)]_4Mo_8O_{26}\}$ **MOXI-13**. Man findet hier jedoch die α -Form des Octamolybdate; die überdachenden tetraedrischen Zentren gehen Bindungen zu den parallelen $\{Cu(bpe)\}^+$ -Doppelketten ein. Anders als bei **MOXI-11** verlaufen hier die Interlamellarketten parallel zu den Doppelketten.

Abbildung 59. Die Struktur von **MOXI-11**.Abbildung 60. a) Die Struktur von **MOXI-12**. b) Ansicht des $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Polyoxoanions, das innerhalb des starren Polymerkationengerüsts eingelagert ist.

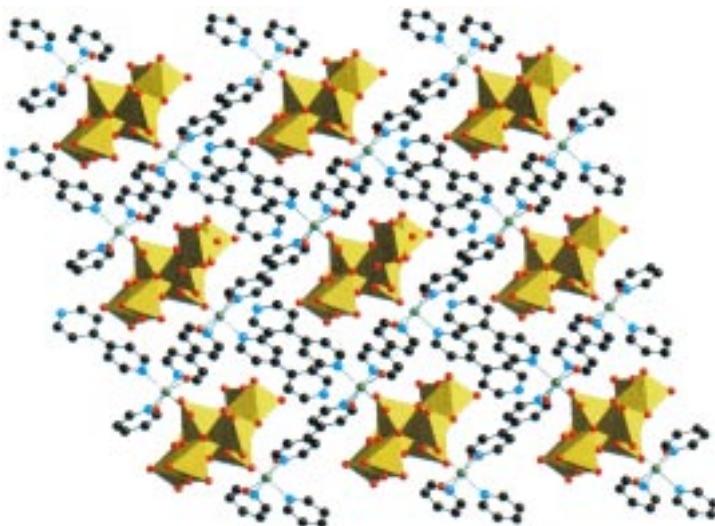
Eine ungewöhnliche Strukturvariante von **MOXI-12** und **MOXI-13** erhält man, wenn das 4,4'-Bipyridin von **MOXI-12** oder das 4,4'-Bipyridylethen von **MOXI-13** durch Pyridazin ersetzt wird. Bei $[(Cu(pyrd))_4Mo_8O_{26}]$ **MOXI-34**^[178] findet man den γ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Typ. Jeder Molybdatcluster ist an vier $\{Cu_2(pyrd)_2\}$ -Einheiten gebunden, die in Form von vierkni-

gen $\{Cu_4O_6(pyrd)_4\}$ -Clustern vorliegen (Abbildung 61). Die Kupfercluster bestehen aus Paaren oxoverbrückter Kupferoktaeder, die über vier Pyridazinliganden so verknüpft sind, daß ein Cu_4 -„Kasten“ mit den Maßen $3.25 \times 3.02 \text{ \AA}$ und durch π -Wechselwirkung „gestapelten“ Pyridazinringen entsteht.

Abbildung 61. a) Ansicht der zweidimensionalen Schicht von **MOXI-34**, die sich aus γ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Clustern zusammensetzt, die durch $\{Cu_4O_6(pyrd)_4\}$ -Cluster verknüpft sind. b) Der $\{Cu_4O_6(pyrd)_4\}$ -Cluster.

Jeder $\{Cu_4O_6(pyrd)_4\}$ -Cluster verknüpft einen Molybdatcluster mit drei benachbarten Clustereinheiten. Die resultierende zweidimensionale Schicht lässt sich als aus eckenverknüpften Polyedern zweier verschiedener Clustertypen aufgebaut beschreiben.

Eine Modifikation des Koordinationspolymergerüsts in diesen Materialien lässt sich einfach erreichen, indem man ein Kation aus dem d-Block einsetzt, das andere Anforderungen an die Koordination stellt als Cu^I , z.B. Ni^{II} , das am häufigsten mit oktaedrischer Umgebung vorkommt. Das Ergebnis zeigt die Struktur von $[(Ni(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2]_2\gamma-[Mo_8O_{26}]$ **MOXI-14** (Abbildung 62), die aus neuartigen ϵ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Clustern und eindimensionalen $\{Ni(H_2O)_2(4,4'-bpy)_2\}_{n^{2n+}}$ -Zickzack-Ketten aufgebaut ist. Der Molybdatcluster hat eine zuvor unbekannte Struktur, die aus sechs quadratischen $\{MoO_5\}$ -Pyramiden und zwei $\{MoO_6\}$ -Oktaedern besteht; diese sind zu einem ellipsenförmigen Cluster kantenverknüpft, dessen Hauptachse durch einen Vektor definiert ist, der die Oktaederzentren verbindet. In der Struktur dieser ϵ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ -Untereinheit kommen die sterischen Vorgaben durch das Polymergerüst des $\{Ni(H_2O)_2(4,4'-bpy)_2\}_{n^{2n+}}$ -Strukturmotivs zum Ausdruck. Die kationische Komponente bildet Zickzack-Ketten aus *fac*- $\{NiO_3N_3\}$ -Oktaedern, die durch verbrückende, zweizähnige 4,4'-bpy-Gruppen verknüpft sind. Jedes Ni^{II} -Zentrum der Kette ist an

Abbildung 62. Die Struktur von **MOXI-14**.

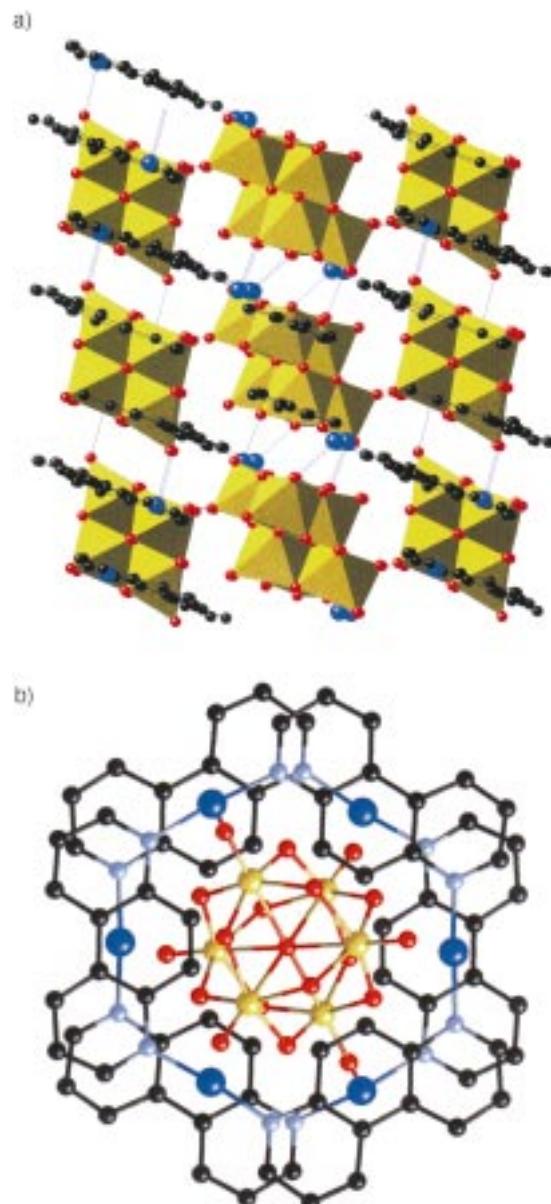
Stickstoffdonoratome von drei 4,4'-bpy-Liganden, zwei Aqualiganden und eine terminale Oxogruppe der Molybdatcluster-Untereinheit koordiniert. Da die 4,4'-bpy-Gruppen *cis*-Positionen an den Ni^{II}-Zentren besetzen, wird die $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Kette an jedem Ni-Atom um ca. 90° verdrillt. Interessanterweise koordiniert die dritte bpy-Einheit an jedem Ni-Zentrum nur einzähnig. Die freien bpy-Gruppen benachbarter $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Ketten ragen in den Bereich zwischen den Ketten und bilden durch π -Stapelwechselwirkungen Paare, die die Hohlräume zwischen den Ketten begrenzen.

Das Polymergerüst von **MOXI-14** ist durch eine kovalente Bindung zwischen der terminalen Oxogruppe eines der Mo-Zentren und dem Ni^{II}-Zentrum an die Polyoxoanionen-Cluster geknüpft. Hierdurch entsteht ein kovalentes 2D-Gerüst mit „Ketten“ von $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Gruppen, die in das polymere $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Gerüst eingebaut sind. Die anionischen Untereinheiten sind innerhalb eines rechteckigen Kanals eingeschlossen, der durch benachbarte $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Stränge und die freien, aus diesem Strang herausragenden 4,4'-bpy-Enden gebildet wird. Die ellipsenförmige Struktur der $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheit in **MOXI-14** ist eine Anpassung an die räumlichen Vorgaben durch den Kanal.

Das ungewöhnlichste Beispiel eines aus verknüpften Clustern aufgebauten Festkörpers ist $[(\text{Cu}_3(4,7\text{-phen})_3)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{45}] \text{MOXI-15}$ ^[179] es besteht aus β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ - und $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Clustern, die durch $\{\text{Cu}_3(4,7\text{-phen})_3\}^{3+}$ -Ringe zu einem zweidimensionalen Netz verbunden sind (Abbildung 63). Die Hexamolybdat-Fragmente scheinen durch den sandwichartigen Einschluß zwischen $\{\text{Cu}_3(4,7\text{-phen})_3\}^{3+}$ -Ringen stabilisiert zu werden – ein Befund, der den tiefgreifenden Einfluß der Kationengeometrie auf die Anionenpackung deutlich macht.

4.3.2. Festkörper mit eindimensionalem Molybdänoxidverband

Ein Beispiel für eindimensionale Molybdänoxidketten, die an polymere Koordinationskationen gebunden sind, ist

Abbildung 63. a) Polyederdarstellung der Struktur von **MOXI-15**. b) Ansicht der $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Cluster, die sandwichartig zwischen $\{\text{Cu}_3(4,7\text{-phen})_3\}^{3+}$ -Ringen eingebettet sind.

$[(\text{Cu}(4,4'\text{-bpy}))_4\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **MOXI-16**^[177] (Abbildung 64). Die Struktur von **MOXI-16** ist aus zur kristallographischen *a*-Achse parallelen $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ -Ketten und zur *b*-Achse parallelen $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_n^{n+}$ -Stäben aufgebaut. Es gibt zwei verschiedene Mo-Umgebungen. Die Mo(1)-Zentren bilden Ketten aus *trans*-eckenverknüpften Oktaedern und weisen zwei terminale, eine zweifach verbrückende und drei dreifach verbrückende Oxogruppen auf. Zwei Mo(1)-Ketten sind durch eine Doppelkette aus Mo(2)-Zentren verbunden, die sich aus *cis*-planar kantenverknüpften Oktaedern zusammensetzt. Jedes Mo(2)-Zentrum weist eine terminale, eine zweifach verbrückende und vier dreifach verbrückende Oxogruppen auf. Die terminale Oxogruppe jedes Mo(1)-Zentrums weist in Richtung eines Cu¹-Zentrums der $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_n^{n+}$ -Stäbe, die sich rechtwinklig zu den $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ -Ketten

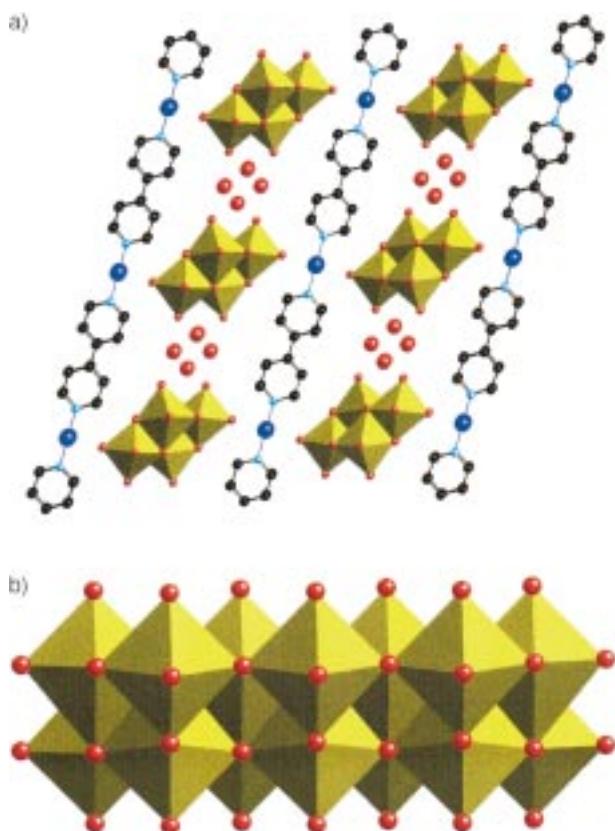


Abbildung 64. a) Ansicht der Struktur von **MOXI-16** in Richtung der kristallographischen *b*-Achse, d.h. parallel zur Kettenachse. b) Polyederdarstellung der Molybdänoxidkette.

erstrecken. Das Ergebnis ist eine anorganische Schicht aus parallelen Molybdänoxidketten, die sandwichartig zwischen organisch-anorganischen Kompositsschichten eingeschlossen ist; Kristallwassermoleküle besetzen den Bereich zwischen den Strängen. Die Kettenstruktur ist nicht mit den in Abschnitt 4.1 beschriebenen verwandt.

Eine Erweiterung der Palette von Strukturtypen sollte sich durch Modifikation der Natur des Organodiaminliganden erreichen lassen. Tatsächlich führt beispielsweise die Verwendung des chelatbildenden 2,2'-Bipyridins anstelle des verbrückenden 4,4'-Bipyridins zur Isolierung von $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})\text{Mo}_2\text{O}_7]$ **MOXI-17** und $[\text{Co}(2,2'\text{-bpy})\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ **MOXI-18**.^[172] Die Struktur von **MOXI-17** (Abbildung 65) besteht aus einer gekrümmten eindimensionalen Molybdänoxidkette, die an periphere $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ -Oktaeder gebunden ist. Die $\{\text{Mo}_2\text{O}_7\}$ -Kette ist aus kantenverknüpften $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaedern und quadratischen $\{\text{MoO}_5\}$ -Pyramiden aufgebaut. Jedes Molybdänoktaeder ist über gemeinsame Kanten mit einem benach-

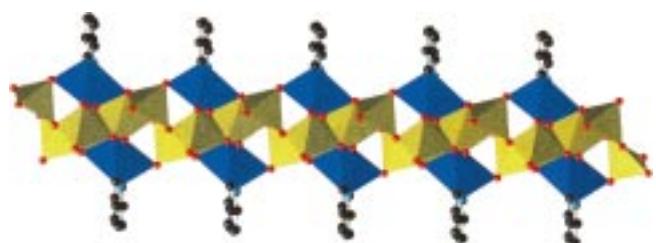


Abbildung 65. Ansicht der Struktur von **MOXI-17**.

barten Molybdänoktaeder, einer quadratischen Molybdänpyramide und zwei Kupferoktaedern sowie über eine gemeinsame Ecke mit einer quadratisch-pyramidalen Einheit verknüpft. Eines der quadratisch-pyramidalen Zentren weist eine gemeinsame Kante mit einer benachbarten quadratischen Pyramide und mit einem Molybdänoktaeder sowie eine gemeinsame Ecke mit einem zweiten Molybdänoktaeder und zwei $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ -Oktaedern auf, während das zweite $\{\text{MoO}_5\}$ -Zentrum gemeinsame Kanten mit einem quadratisch-pyramidalen und einem oktaedrischen Molybdänzentrum sowie gemeinsame Ecken mit einem $\{\text{MoO}_6\}$ -Zentrum und einem $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ -Oktaeder aufweist. Dementsprechend ist jede $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ -Einheit mit vier Molybdänpolyedern der Kette verbunden und setzt dabei vier ihrer Spitzen in zwei Kanten- und zwei Eckenwechselwirkungen mit den Molybdänzentren ein. Die Faltung der Molybdänkette hängt mit dem Einbau der $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ -Einheiten über eine Vierzentren-Zweiecken-Anbindung zusammen und zeigt, welche Auswirkungen das M^{2+} -Zentrum auf die Kettengeometrie hat.

Eindimensionale Molybdänoxidketten treten in der Strukturchemie der Oxide sehr häufig auf; der Einbau von geeigneten Metall-Ligand-Untereinheiten sollte dagegen auch eine Verbrückung unter Bildung höherdimensionaler Festkörper ermöglichen. Die Struktur von **MOXI-18** (Abbildung 66) veranschaulicht dies. Sie besteht aus eindimensionalen Molybdänoxidketten, die aus Molybdäntetraedern und -oktaedern sowie quadratischen Molybdänpyramiden aufgebaut sind; diese sind durch $\{\text{CoN}_2\text{O}_4\}$ -Oktaeder zu einem zweidimensionalen kovalenten Netz verknüpft. Die Oxidketten selbst entstehen durch Kantenverknüpfung von $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaedern und quadratischen $\{\text{MoO}_5\}$ -Pyramiden. Die $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder sind mit der Kette über eine einzelne

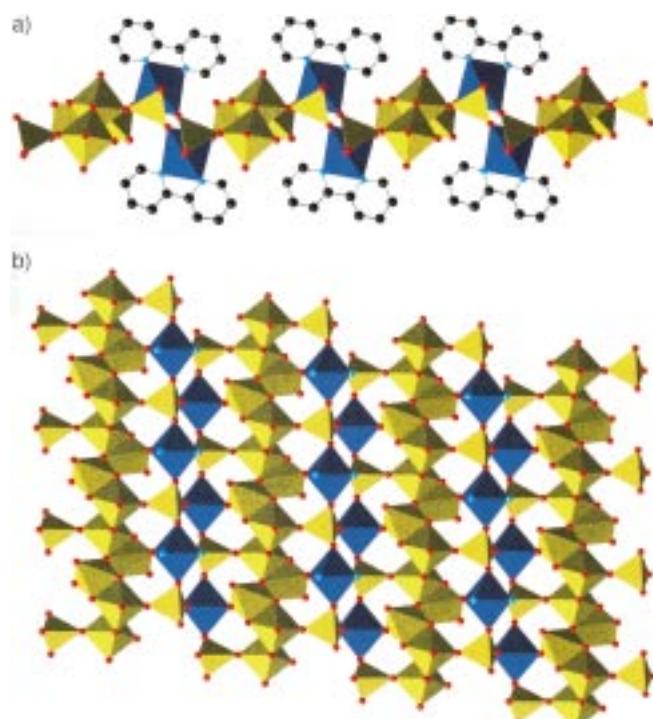


Abbildung 66. Die Struktur von **MOXI-18**: a) Blick parallel zum zweidimensionalen Netz; b) Aufsicht auf die Schicht. Co-Zentren sind blau, Mo-Zentren gelb dargestellt.

gemeinsame Ecke verknüpft, verbrücken jedoch zwei $\{CoN_2O_4\}$ -Oktaeder über zwei weitere Eckenverknüpfungen. Jedes Co-Zentrum ist von den Stickstoffdonoratomen des bpy-Liganden und von vier Sauerstoffdonoratomen aus drei $\{MoO_4\}$ -Gruppen und einem $\{MoO_6\}$ -Oktaeder umgeben. Die Gesamtstruktur läßt sich mit Ketten aus kantenverknüpften Molybdänpolyedern beschreiben, die durch Doppelketten aus alternierenden $\{CoN_2O_4\}$ -Oktaedern und $\{MoO_4\}$ -Tetraedern zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft sind.

Eine interessante Ligandenvariante gegenüber der Klasse der verbrückenden Bipyridine ist Pyrimidin, da der Donor-Donor-Abstand hier drastisch verringert ist. Die Einführung von Pyrimidin in die Cu-Molybdänoxid-Chemie hat recht überraschende Folgen. Die Struktur von $[Cu_2(pyrd)Mo_3O_{10}]$ **MOXI-19**^[182] ist aus $\{MoO_6\}$ -Oktaedern und $\{CuO_3N\}$ -Tetraedern aufgebaut, die zu einem dreidimensionalen Bimetall-oxidgerüst verbunden sind, dessen Kanäle von den Pyrimidingruppen besetzt sind. Wie Abbildung 67 zeigt, bilden die $\{MoO_6\}$ -Oktaeder eine Kette aus kantenverknüpften Polyedern, deren Struktur der des eindimensionalen

$(NH_4)_2[Mo_3O_{10}]$ analog ist. Jedes Cu-Zentrum koordiniert an zwei Oxogruppen von zwei Mo-Zentren aus einer Kette und bildet eine Brücke zu einer benachbarten Kette, da es an eine von deren Oxogruppen gebunden ist. Zudem ist jedes Cu-Zentrum an ein Stickstoffdonoratom eines Pyrimidinliganden koordiniert, der über sein zweites Stickstoffdonoratom eine Brücke zu einem zweiten Cu-Zentrum bildet. Blickt man in Richtung der kristallographischen *a*-Achse, sind die Mo-Oxid-Ketten durch gestapelte $\{CuO_3N\}$ -Tetraeder verknüpft und bilden dabei Kanäle, deren Durchmesser groß genug für die Unterbringung paralleler Stapel von Pyrimidingruppen ist.

Bemerkenswert ist, daß die Kristalle von **MOXI-19** schwarz sind, was auf ein gemischtvalentes Material hindeutet – bis heute das einzige Beispiel innerhalb dieser Klasse von Materialien. Valenzsummenberechnungen^[173, 184] ergeben eine mittlere Oxidationsstufe von +5.7 für die Mo-Zentren; seltsamerweise weisen die Cu-Zentren eine mittlere Oxidationsstufe von +1.5 auf, was auf eine weitgehende Elektronen delokalisierung schließen läßt.

Die Strukturchemie von Molybdänoxiden mit Komplexkationen aus Metall und dipodalen Organostickstoffliganden hat merkwürdigerweise keine dreidimensionalen kationischen Gerüste aufzuweisen – trotz der Verwendung von M^{II} -Zentren, die eine oktaedrische Koordination bevorzugen. Die Bildung solcher dreidimensionalen Gerüste sollte sich durch den Einsatz von tripodalen Liganden oder solchen mit noch größerer Zähligkeit, die eine geeignete Orientierung der Donorgruppen aufweisen, erreichen lassen. Die Erwartung eines dreidimensionalen kationischen Gerüsts erfüllte sich durch die Verwendung von 1,2,4-Triazol als organischer Komponente, die zur Isolierung von $[(Cu_2(triazolat)_2(H_2O)_2]_nMo_4O_{13}]$ **MOXI-33**^[187] führte. Wie Abbildung 68 zeigt, besteht die Struktur von **MOXI-33** aus eindimensionalen $\{Mo_4O_{13}\}_n^{2n-}$ -Ketten, die in das dreidimensionale Gerüst des polymeren Koordinationskations $\{Cu_2(triazolat)_2(H_2O)_2\}_n^{2n+}$ eingebaut sind. In diesem kationischen Gerüst liegen zwei ungewöhnliche Kupferzentren vor. Eines davon, Cu(A), hat wegen der Bindung an vier Triazolat-Stickstoffdonoratome – je eines von insgesamt vier Triazolatliganden – und an eine terminale Oxogruppe der Molybdänkette eine effektiv quadratisch-pyramidal $\{CuN_4O\}$ -Umgebung. Das zweite Cu-Zentrum, Cu(B), hat eine oktaedrische $\{CuN_2O_4\}$ -Umgebung; es ist an zwei *trans*-ständige Triazolat-Stickstoffdonoratome, zwei Aqualiganden und zwei terminale Oxogruppen der Molybdatketten koordiniert. Die organische Einheit liegt in der anionischen Triazolatform als dreifach verknüpfender Ligand vor. Das resultierende kationische Gerüst enthält gewellte Ketten, die aus Cu(A)-Zentren und über die 1,2-Stickstoffdonoratome der verbrückenden Triazolatliganden aufgebaut sind; mit benachbarten Ketten sind sie über die Cu(B)-Zentren verknüpft, die an die verbleibenden Stickstoffdonoratome in Position 4 der Triazolatliganden koordinieren (Abbildung 68b). Dieses Konnektivitätsmuster ergibt in Blickrichtung der kristallographischen *c*-Achse ein wabenförmiges Netz. Zudem führt die Anordnung verbrückender Triazolatliganden entlang einer Kette zu einer Verknüpfung mit vier benachbarten parallelen Ketten, wodurch große, von den Molybdatketten besetzte Tunnel gebildet werden.

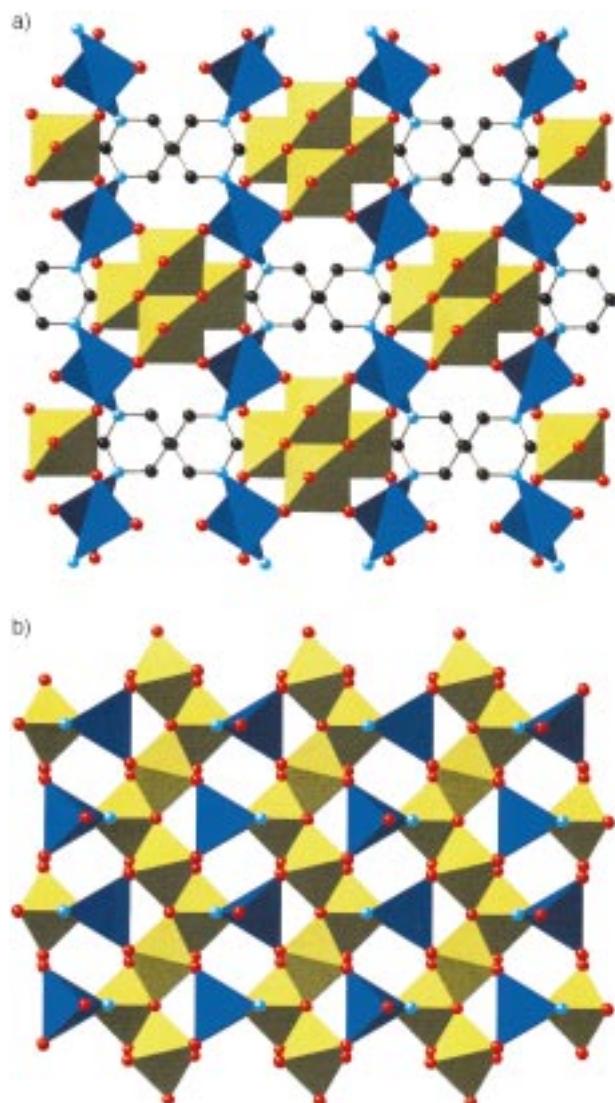


Abbildung 67. a) Ansicht der Struktur von **MOXI-19**. Man erkennt die von den Pyrimidin gruppen besetzten Kanäle. b) Die Verknüpfung von $\{Mo_3O_{10}\}^{2-}$ -Ketten durch $\{Cu(pyrd)\}$ -Brücken.

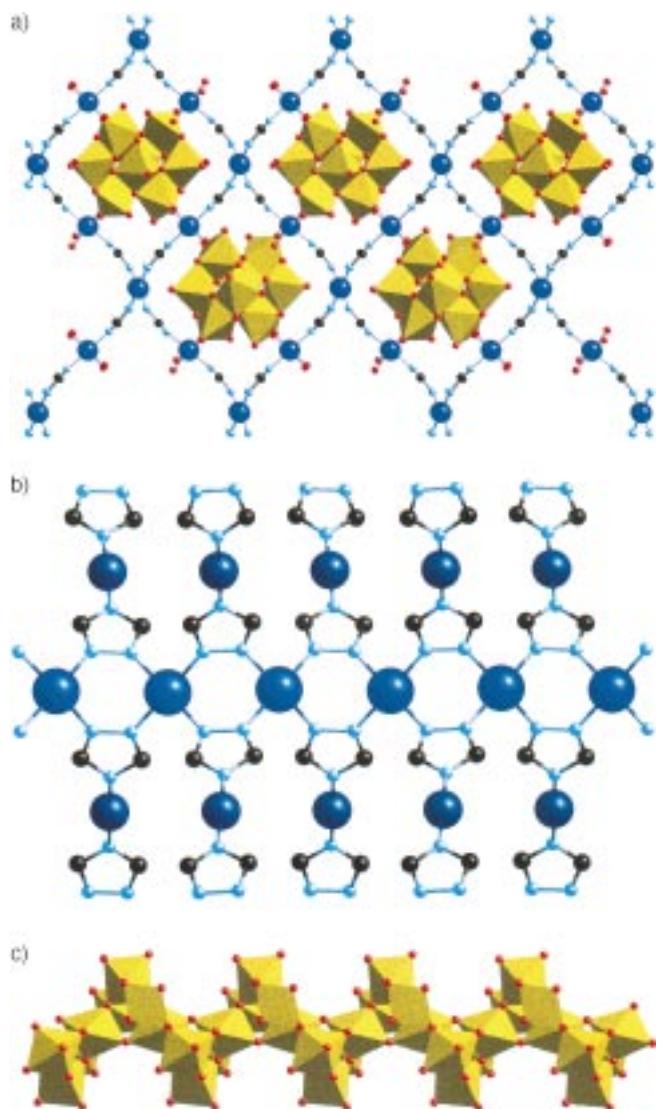


Abbildung 68. a) Ansicht der Struktur von **MOXI-33** parallel zu den Molybdänoxidketten. b) Ansicht der $\{Cu_2(\text{triazolat})_2\}_n^{2n+}$ -Substruktur. c) Ansicht der Molybdänoxidkette.

Die gewellte Molybdatkette (Abbildung 68c) ist aus kanterverknüpften Molybdänoktaedern und -tetraedern aufgebaut. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich die Polyederkonnektivität innerhalb dieser $\{Mo_4O_{13}\}_n^{2n-}$ -Ketten von der bei anderen 1D-Molybdänoxiden wie $K_2Mo_3O_{10}$, $(NH_4)_2Mo_3O_{10}$, $(H_3NCH_2CH_2NH_3)Mo_3O_{10}$, $[H_3N(CH_2)_6NH_3]Mo_3O_{10}$, $Na(NH_4)Mo_3O_{10}$ und $[(Cu(4,4'-bpy))_4Mo_{15}O_{47}]$.^[177] Die Kettenstruktur paßt sich an die räumlichen Vorgaben des Kupfertriazolatgerüsts und an die Koordinationsansprüche der Cu^{II}-Zentren an.

Die Versuchung, die Strukturchemie von **MOXI-33** mit einer isolierten Oxid-Substruktur innerhalb eines starren dreidimensionalen kationischen Gerüsts – ähnlich einem Schiff in einer Flasche – zu erklären, ist groß, doch ist dies ganz offensichtlich eine zu stark vereinfachende Interpretation. $[Cu_2Br_2(\text{trz})]$ ^[115] und $[Cu_3(\text{trz})_2V_4O_{12}]$ ^[150] weisen nämlich, wie Abbildung 69 zeigt, deutlich unterschiedliche Koordinationspolymer-Substrukturen auf. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der Hypothese, daß das konstruierte poly-

mere Koordinationskation eine starre Matrix für die Manipulation des Metalloxidstrukturmotivs liefert, sondern er deutet auf einen Synergismus zwischen dem Oxid und dem kationischen Komplexpolymer an der organisch-anorganischen Grenzfläche hin.

4.3.3. Festkörper aus „isolierten“ $[MoO_4]^{2-}$ - oder $[Mo_2O_7]^{2-}$ -Einheiten und damit verknüpften Heterometall-Diamin-Brückeneinheiten

Bei den Festkörpern dieser Unterklasse fehlen Mo-O-Mo-Brücken-Wechselwirkungen ganz oder bleiben auf Einheiten mit einer einzigen Mo-O-Mo-Brücke beschränkt; die räumliche Ausdehnung der Struktur muß daher über M'-O-Mo-Verknüpfungen erfolgen. Ein einfacher Prototyp ist $[Cu(\text{o-phen})MoO_4]$ **MOXI-20** (Abbildung 70). Zwei $[MoO_4]^{2-}$ -Tetraeder und zwei quadratische $\{Cu_2O_7\}$ -Pyramiden bilden einen achtgliedrigen $\{Mo_2Cu_2O_4\}$ -Ring; über Cu-O-Mo-Verknüpfungen erfolgt die Ausdehnung zu einer stufenförmigen eindimensionalen Kette.

Die strukturelle Vielseitigkeit solcher eindimensionalen Strukturmotive wird durch die Strukturen von $[MoO_4\cdot\{FeCl(2,2'-bpy)\}]$ **MOXI-21**, $[Mo_3O_{12}\{Fe(2,2'-bpy)\}_2]\cdot0.25H_2O$ **MOXI-22** und $[Mo_4O_{15}\{Fe(2,2'-bpy)\}_2]$ **MOXI-23** veranschaulicht, die die schrittweise Erweiterung der Kettenwiederholungseinheiten durch einfache Variation der Reaktionsstöchiometrie zeigen.

Die Struktur von **MOXI-21** besteht, wie Abbildung 71 zeigt, aus eindimensionalen Ketten, die sich aus $\{FeClN_2O_3\}$ -Oktaedern und $\{MoO_4\}$ -Tetraedern zusammensetzen. Jedes Eisenoktaeder ist über die drei Sauerstoffatome mit je einer benachbarten $\{MoO_4\}$ -Einheit eckenverknüpft, und jede $\{MoO_4\}$ -Einheit verbrückt wiederum drei Eisenoktaeder. Die terminalen Chloridliganden an den Eisenzentren alternieren in der Weise, daß die Chloridsubstituenten von zwei benachbarten $\{FeClN_2O_3\}$ -Oktaedern auf verschiedenen Seiten der Kette liegen.

Die Struktur von **MOXI-22** besteht aus Ketten, die aus $\{FeN_2O_4\}$ -Oktaedern und $\{MoO_4\}$ -Tetraedern aufgebaut sind. Bei **MOXI-21** sind alle einander benachbarten Eisenoktaeder über je zwei $\{MoO_4\}$ -Tetraeder verknüpft. Bei **MOXI-22** gibt es dagegen noch weitere eckenverknüpfende Wechselwirkungen zwischen Paaren benachbarter $\{FeN_2O_4\}$ -Oktaeder und einem zusätzlichen $\{MoO_4\}$ -Tetraeder. Dementsprechend liegen in den Paaren benachbarter $\{FeN_2O_4\}$ -Oktaeder Verknüpfungen über drei $\{MoO_4\}$ -Tetraeder vor. Diese Einheiten, die aus zwei Eisenzentren und drei Molybdänzentren bestehen, sind wiederum durch zwei eckenverknüpfende Wechselwirkungen an eine benachbarte $\{Fe_2Mo_3\}$ -Einheit gebunden. Einander benachbarte Eisenzentren in der Kette sind also abwechselnd über zwei oder über drei $\{MoO_4\}$ -Tetraeder verknüpft. Die Orientierung der im Vergleich zur Kettenstruktur von **MOXI-21** zusätzlich eingebauten $\{MoO_4\}$ -Einheiten von **MOXI-22** alterniert in der Weise, daß sie auf entgegengesetzten Seiten der Kette liegen.

MOXI-23 hat eine eindimensionale Struktur, die derjenigen von **MOXI-22** stark ähnelt. Bei **MOXI-23** sind jedoch die benachbarten Eisenzentren durch zwei $\{MoO_4\}$ -Einheiten und eine $\{Mo_2O_7\}$ -Einheit verbrückt, während bei **MOXI-22**

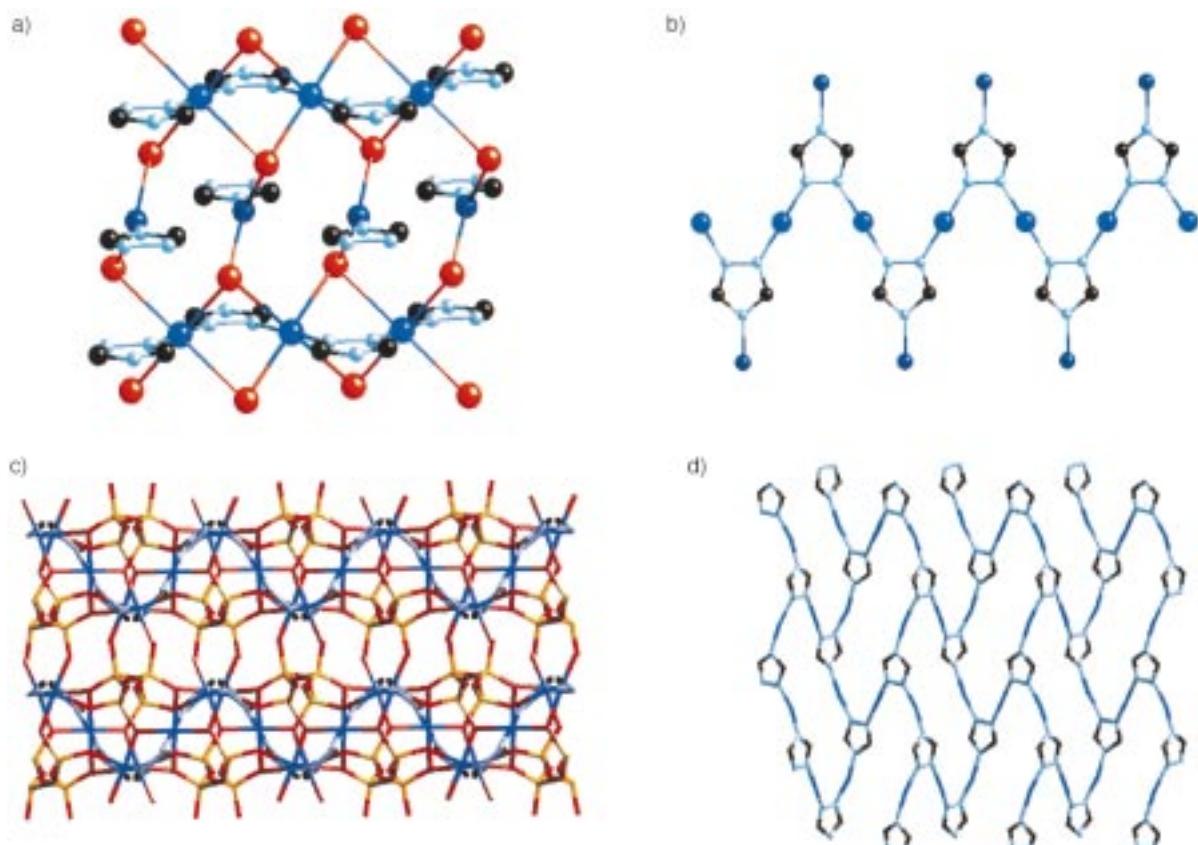


Abbildung 69. a) Die Struktur von $[Cu_2Br_2(trz)]$. b) Die eindimensionale Kupfertriazolat-Substruktur von $[Cu_2Br_2(trz)]$. c) Die Struktur von $[Cu_3(trz)_2V_4O_{12}]$. d) Die zweidimensionale Kupfertriazolat-Substruktur von $[Cu_3(trz)_2V_4O_{12}]$.

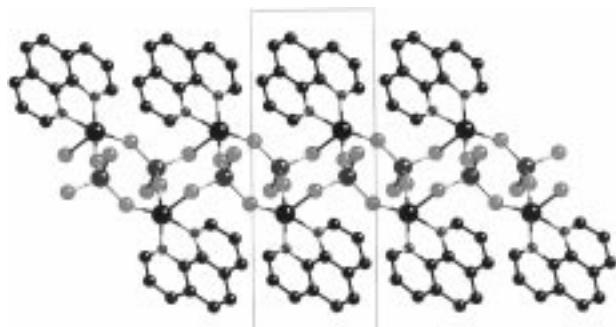


Abbildung 70. Die Struktur von MOXI-20.

ausschließlich $\{MoO_4\}$ -Tetraederbrücken vorliegen. Benachbarte $\{Mo_2O_7\}$ -Einheiten in MOXI-23 alternieren derart, daß sie auf entgegengesetzten Seiten der Kette liegen. Die Länge der $\{Mo_2O_7\}$ -Einheit und der sterische Zwang, der dadurch auf die verbrückten $\{FeN_2O_4\}$ -Einheiten ausgeübt wird, bewirken eine Verzerrung der Struktur der eindimensionalen Ketten gegenüber MOXI-22.

Gemeinsames Strukturmotiv von MOXI-21 bis MOXI-23 ist ein aus vier Polyedern bestehender Ring, der zwei $\{MoO_4\}$ -Tetraeder und zwei $\{FeXN_2O_3\}$ -Oktaeder ($X = Cl$ bei MOXI-21, O bei MOXI-22 und MOXI-23) enthält. Diese Polyeder sind so über Ecken verknüpft, daß jedes Molybdänzentrum die beiden Eisenoktaeder innerhalb des Ringes verbrückt. Die Verknüpfung mit dem nächsten derartigen Vierering erfolgt über die dritte eckenverknüpfende Wechselwirkung

jedes Molybdän-Tetraeders. Beim Einbau der zusätzlichen $\{MoO_4\}$ - oder $\{Mo_2O_7\}$ -Brücken in MOXI-22 bzw. MOXI-23 bleibt der Vierering-Grundbaustein erhalten; die beiden Eisenzentren innerhalb dieses Ringes aus vier Polyedern sind jetzt jedoch durch die erwähnten $\{MoO_4\}$ - oder $\{Mo_2O_7\}$ -Einheiten verknüpft. Die Verbrückung benachbarter Eisenoktaeder in MOXI-22 und MOXI-23 erfolgt somit abwechselnd über zwei und drei Molybdäntetraeder bzw. über zwei Molybdäntetraeder und eine Kombination aus zwei Molybdäntetraedern und einer bitetraedrischen Dimolybdateinheit.

Die abschließenden Beispiele zeigen noch einmal, wie man durch den Einsatz verbrückender Organodiaminliganden mit deutlich unterschiedlichem Donor-Donor-Abstand zu Strukturen mit sehr unterschiedlicher M'-O-Mo-Anordnung gelangen kann. Wie Abbildung 72 zeigt, besteht die Struktur von $[Cu(bpa)_{0.5}MoO_4]$ MOXI-24 aus $\{CuMoO_4\}$ -Bimetall-oxidschichten, die kovalent über bpa-Liganden zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Die Struktur weist ein Muster von alternierenden organisch-anorganischen Bereichen auf, wie es auch für die Metall-Organophosphonat-Phasen charakteristisch ist.^[44] Die anorganische Schicht ist aus $\{MoO_4\}$ -Tetraedern und $\{CuO_5N\}$ -Oktaedern aufgebaut, die Doppelketten bilden; diese wiederum sind über $\{Cu-O-Mo\}$ -Brücken zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft. Eines der Cu-Zentren geht Wechselwirkungen über gemeinsame Ecken mit fünf benachbarten Mo-Zentren der Kette ein; das zweite Cu-Zentrum weist dagegen vier eckenverknüpfende Wechselwirkungen mit Mo-Zentren der eigenen Kette und

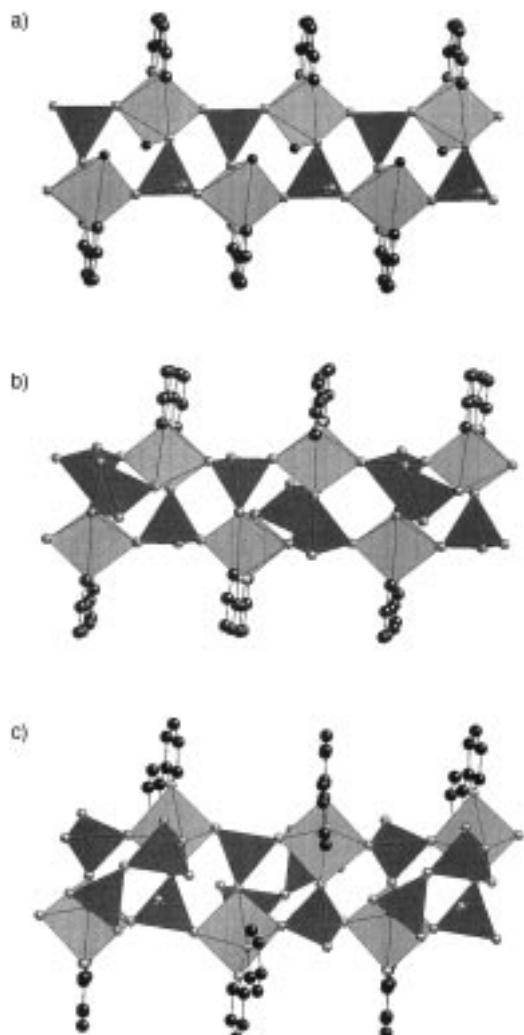


Abbildung 71. Die Kettenstrukturen von **MOXI-21** (a), **MOXI-22** (b) und **MOXI-23** (c).

eine mit einem Mo-Zentrum einer benachbarten Kette auf. Zudem bilden die beiden unterschiedlichen Cu-Zentren eine über eine $\{\text{Cu}_2\text{O}_2\}$ -Wechselwirkung kantenverknüpfte zweikernige Einheit. Eines der Mo-Zentren verbrückt drei zweikernige Cu-Einheiten einer gegebenen Kette und stellt über seine vierte Oxogruppe eine Verknüpfung mit einer benachbarten Kette her. Das zweite Mo-Zentrum verbrückt drei zweikernige Cu-Einheiten der Kette und hat eine terminale Oxogruppe, die in den Interlamellarbereich weist.

Ein Vergleich von **MOXI-24** mit $[\text{Cu}(\text{bpe})\text{MoO}_4]$ **MOXI-1** verdeutlicht den Einfluß der Ligandentypen auf die Oxidstruktur. Im Unterschied zu **MOXI-1**, das $\{\text{Cu}-\text{bpe}-\text{Cu}\}$ -Ketten mit $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ -Koordinationsumgebung enthält, weist **MOXI-24** zweikernige $\{\text{Cu}-\text{bpa}-\text{Cu}\}$ -Einheiten auf, d.h., es kommt nicht zu einer $\{\text{Cu}-\text{Diamin}-\text{Cu}\}$ -Kettenfortpflanzung, und die Koordinationsumgebung ist $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$. Im Gegensatz zu dieser komplexen Konnektivität von **MOXI-24** besteht die Schichtstruktur von **MOXI-1**, wie Abbildung 49 zeigt, aus einfachen, aneinandergefügten $\{\text{Cu}_3\text{Mo}_3\text{O}_6\}$ -Ringen. Die Auswirkungen der Ligandenstruktur zeigen sich auch in den Packungsdiagrammen von **MOXI-1** und **MOXI-24** (Abbildung 49 bzw. 72).

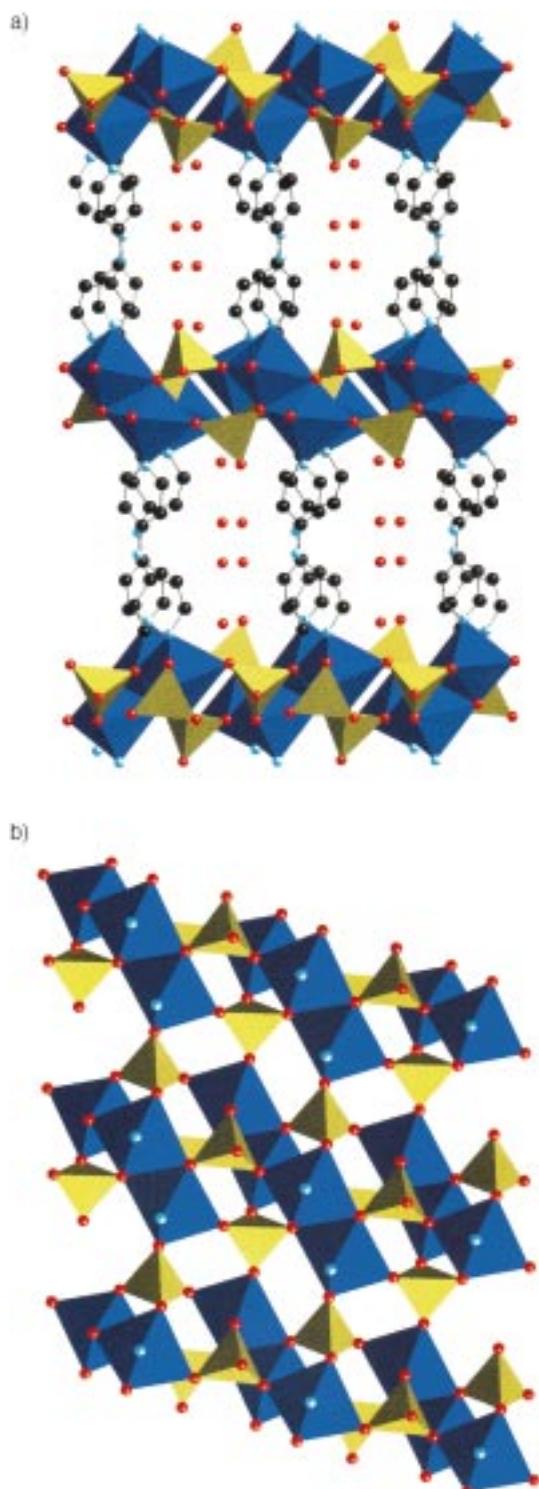


Abbildung 72. a) Ansicht der kovalent verknüpften dreidimensionalen Struktur von **MOXI-24**. Man erkennt die Verbrückung der $\{\text{CuMoO}_4\}$ -Schichten durch die Liganden. b) Die Struktur der $\{\text{CuMoO}_4\}$ -Schicht von **MOXI-24**.

Die Liganden *bpa* und *bpe* unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur in zwei Punkten: zum einen im Winkel zwischen den Donorgruppen, zum anderen in den durch die Länge des verknüpfenden Liganden vorgegebenen Cu-Cu-Abständen (11.74 Å bei **MOXI-24**, 13.56 Å bei **MOXI-1**). Um den Einfluß des Donorgruppenabstands auf die Struktur

beurteilen zu können, wurde das Oxid $[\text{Cu}(\text{pz})_{0.5}\text{MoO}_4]$ **MOXI-25** hergestellt. Wie Abbildung 73 zeigt, besteht die Struktur aus einem komplexen dreidimensionalen Bimetall-oxid mit Kanälen, die von den Pyrazinliganden besetzt sind.

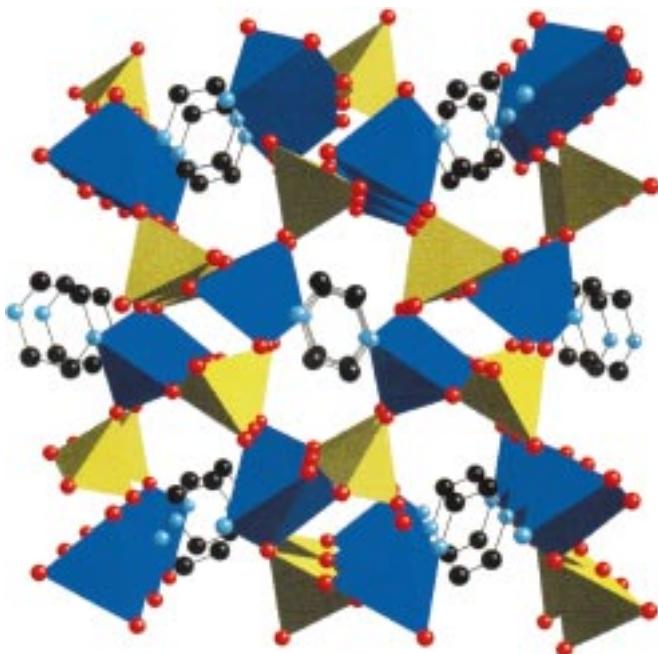


Abbildung 73. Ansicht der Struktur von **MOXI-25**. Man erkennt die von den Pyrazinliganden besetzten Kanäle.

Die Struktur ist aus eckenverknüpften $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraedern und quadratischen $\{\text{CuO}_4\text{N}\}$ -Pyramiden aufgebaut, die Ketten aus gestapelten $\{\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\}$ -Ringen bilden. Jedes Mo-Zentrum verknüpft drei benachbarte Cu-Zentren einer Kette und setzt seine vierte Oxogruppe für die Verknüpfung mit einer Nachbarkette ein. Vier benachbarte Ketten bilden durch ihre Verknüpfung einen Hohlraum, der von den Pyrazinliganden besetzt ist; letztere verknüpfen Cu-Zentren von einander gegenüberliegenden Ketten.

5. Schlußfolgerungen

Metalloxide mit Organodiamintemplaten repräsentieren eine neue Klasse von Materialien, bei denen eine organische Komponente einen entscheidenden Einfluß darauf hat, welche Mikrostruktur das anorganische Oxid einnimmt. Während bei anderen Arten organisch-anorganischer Hybridmaterialien, z.B. bei Zeolithen, mesoporösen Materialien des Typs MCM-41 sowie TMPOs, die organische Komponente als ladungskompensierendes und raumfüllendes Gegenion für das negativ geladene Metalloxidgerüst fungiert, können die organischen Komponenten in der Klasse der Molybdänoxide unterschiedliche Rollen spielen: So können sie beispielsweise als Template oder als verlängernde Einheiten zwischen funktionellen Gruppen dienen, Metallkoordinationssphären passivieren, so daß Materialien niedriger Dimensionalität entstehen, und bei ihrer Entfernung durch thermische Methoden einen Strukturinformations „abdruck“ hinterlassen.

Von den drei Unterklassen der Organodiamin-Molybdän-oxid-Festkörper entsprechen die beiden, die auf dem Organodiamin als protoniertem Kation oder auf einer direkten Verknüpfung des Organodiamins mit dem Oxiderüst basieren, der üblichen Art und Weise, wie Organodiamine in Koordinationsverbindungen eingebaut werden, und somit dem, was man erwartet. Die MOXI-Strukturen, die Organodiammoniumkationen enthalten, haben ein- oder zweidimensionale Strukturen; dieser Befund ist in Einklang mit dem weitverbreiteten Vorkommen niedrigdimensionaler Strukturen in der anorganischen Molybdänoxidchemie. Derartige Materialien mit organischen Kationen als Templat lassen auch erkennen, welche Rolle Mehrzentren-Wasserstoffbrücken und die Aufteilung des Festkörpers in polare und unpolare Bereiche innerhalb der Struktur spielen. Man kennt nicht genug Beispiele, um allgemeine Schlußfolgerungen ziehen zu können, doch scheint es so, daß Organodiammoniumkationen mit einem Alkylgerüst eindimensionale Strukturen begünstigen, während diejenigen mit einem Aren-Bindeglied zwischen den Donoratomen zu schichtförmigen Netzstrukturen führen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß flache aromatische Reste besser zwischen Oxidschichten eingelagert werden können, was zweidimensionale Strukturen begünstigen sollte, während andererseits die aliphatische NH_3^+ -Endgruppe effektivere Mehrzentren-Wasserstoffbrücken liefern kann als die $\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+$ -Iminium-Endgruppe der aromatischen Organoamine, was die Fortsetzung der Oxidbrückenwechselwirkungen in mehr als einer Dimension verhindern könnte.

Die direkte Verknüpfung von Organodiamingruppen mit dem Molybdänoxidgerüst führt zu einer Passivierung der Oxidoberfläche, die ebenfalls in Oxidsubstrukturen mit niedriger Dimensionalität resultiert. Jedoch kommen bei dieser kleinen Gruppe von Materialien auch die Einflüsse der Ligandenstruktur zum Tragen. Chelatbildende Bipyridylliganden, z.B. 2,2'-bpy, blockieren zwei Koordinationsstellen an einem Metallzentrum und besetzen einen großen Volumenanteil der Koordinationssphäre mit ihrem organischen Rest; dadurch passivieren sie das Metall gegenüber einer Oxidverbrückung in mehr als einer Dimension. Bedingt die Struktur der Stickstoffdonorliganden hingegen eine verbrückende Koordinationsweise, treten komplexere Strukturen auf, z.B. die über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{Hbpa})_2]$ **MOXI-7** und die zweidimensionale Molybdänoxidstruktur von $[\text{MoO}_3(4,4'\text{-bpy})_{0.5}]$ **MOXI-8**, deren Schichten durch organische Liganden zusammengehalten werden.

Die Unterkasse der Organodiamin-Molybdänoxide mit eingebauten kationischen Koordinationspolymeren ist eine natürliche Weiterentwicklung der rasanten Fortschritte, die in jüngster Zeit bei der geplanten Synthese von Kooordinationspolymeren auf der Basis der räumlichen Fortpflanzung von Strukturcharakteristika über Liganden mit weit auseinanderliegenden Donorzentren und starrer Konformation erzielt wurden. Die kurze Einführung in die Organodiamin-Koordinationspolymere in Abschnitt 3 dieses Aufsatzes zeichnet das Bild einer bemerkenswert vielfältigen Strukturchemie mit einer Reihe von Charakteristika, zu denen u.a. die Struktur des Liganden, der Abstand und die räumliche

Anordnung der Donorgruppen, das Vorliegen zusätzlicher funktioneller Gruppen, die Koordinationsansprüche des Metalls und seine Oxidationsstufe sowie die Rolle des Anions gehören. Der Einfluß des letzteren wurde häufig außer acht gelassen, offenbart sich jedoch bei den unterschiedlichen Strukturen von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ und $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]$ und in der Rolle, die das koordinierende Sulfatoxovanion bei den Strukturen von **CUSO-1** bis **CUSO-3** spielt. Molybdat – ob als monomeres $[\text{MoO}_4]^{2-}$, als oligomeres $[\text{Mo}_x\text{O}_y]^{2-}$ oder als ein- oder zweidimensionales Netz – kann als ladungsausgleichendes Anion für das kationische Koordinationspolymer betrachtet werden; die beiden Komponenten passen anscheinend ideal zusammen, um neue komplexe ionische Materialien zu bilden.

Allen MOXI-Materialien aus dieser Unterklasse ist gemeinsam, daß eine gegenseitige Durchdringung von Koordinationspolymergerüsten – ein typisches Merkmal von Koordinationspolymeren mit „harmlosen“ Anionen – nicht auftritt. Das Fehlen der gegenseitigen Durchdringung von Polymereinheiten bei den MOXI-Materialien hängt sowohl mit der effektiven Raumerfüllung durch die anionische Molybdänoxid-Komponente als auch mit der Verknüpfung des Oxids mit dem Koordinationspolymer durch Wechselwirkungen über verbrückende Oxogruppen zusammen. Solche Wechselwirkungen können relativ schwach sein, wie bei $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_4\text{[Mo}_{15}\text{O}_{47}]]$, bei dem die Koordinationspolymere und die Molybdänoxidketten noch deutlich gegeneinander abgegrenzt sind, oder recht stark, wie bei $[\text{Cu}(\text{bpe})\text{MoO}_4]$, bei dem die Cu^{II} -Zentren in die Bimetalloxidschicht integriert sind.

Sowohl die Ligandenstruktur als auch die Koordinationsanforderungen des Heterometalls spielen eine Rolle für die Struktur, doch wäre es verfrüht, mehr als eine vorläufige Analyse ihrer Einflüsse auf die Syntheseplanung zu versuchen. Die Verlängerung des Spacers zwischen den Stickstoffdonoratomen kann Schichtstrukturen begünstigen. Die Strukturen von $[\text{Cu}(\text{bpe})\text{MoO}_4]$ und $[\text{Cu}(\text{bpa})_{0.5}\text{MoO}_4]$ weisen beide das charakteristische Muster von alternierenden Metalloxidschichten und diese verknüpfenden organischen Liganden auf – ein Strukturmotiv, das man auch bei Metallorganodiphosphonaten, $[\text{M}_x(\text{O}_3\text{P-Linker-PO}_3)_y]$,^[185] findet. Eine solche Aufteilung in polare und nichtpolare Bereiche scheint für die Struktur solcher Hybridmaterialien charakteristisch zu sein.

Ein naheliegender Versuch ist die Minimierung des Abstands zwischen den Donoratomen, wie bei Pyrazin oder Pyrimidin. Sie liefert ganz andere Strukturen als bei den Kupfer-Pyrazin- und Kupfer-Pyrimidin-Systemen mit konventionellen Anionen, wie sie in Abschnitt 3.5 beschrieben werden. Die Strukturen von $[\text{Cu}(\text{pz})_{0.5}\text{MoO}_4]$ **MOXI-25** und $[\text{Cu}(\text{pyrd})\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ **MOXI-19** enthalten keine kationischen Koordinationspolymer-Untereinheiten; statt dessen ist das Kupfer in das dreidimensionale Kupfer-Molybdat-Gerüst eingebaut, während die organische Komponente genau abgegrenzte Kanäle im Gerüst besetzt. Möglicherweise können sterisch weniger anspruchsvolle organische Komponenten in den Hohlräumvolumina dreidimensionaler Gerüste leichter untergebracht werden, während längere stabförmige verknüpfende Liganden zweidimensionale Netze oder diskrete

Koordinationspolymer-Substrukturen erzwingen. Wie die Strukturen von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{trz})]$, $[\text{Cu}_3(\text{trz})_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ und $[(\text{Cu}_2(\text{trz})_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ zeigen, bildet die anionische Komponente dieser Materialien nicht einfach eine Art von „Ton“, der durch die konstruierte Polymersubstruktur geformt wird, sondern übt einen starken Einfluß auf die kationische Substruktur aus. Die synergistische Beziehung zwischen den Substrukturen dieser Kompositoxidmaterialien steht im Widerspruch zu einer Erklärung ihres Aufbaus mit einem einfachen „Flaschenschiff“-Bild und offenbart eine komplexe Chemie an der organisch-anorganischen Grenzfläche. Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß sich die Vorhersagbarkeit genauerer Struktureigenschaften bei der geplanten Synthese solcher Materialien auch weiterhin als schwierig erweisen wird.

Das gegenwärtige Interesse an anorganischen Festkörpermaterialien hängt mit ihren nützlichen Eigenschaften zusammen, die sich aus der molekularen Erkennung ergeben und Anwendungen für Sorptions- und Katalysezwecke, in der Molekularelektronik und in optischen Systemen ermöglichen. Die molekulare Erkennung im Sinne einer für Reaktivitäts- und kooperative elektronische Effekte genau passenden Positionierung von funktionellen Gruppen steht häufig in Beziehung zur Periodizität des kristallinen Zustands. Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen wird die Beschäftigung mit geplanter Synthese und Kristall-Engineering recht attraktiv. Wenn ein vollständig vorhersagbares Design auch weiterhin schwierig bleiben wird, haben wir doch durch den Einsatz von Organodiaminkomponenten schon eine neue Klasse von Kompositmaterialien mit ungewöhnlichen zwei- und dreidimensionalen Bimetalloxidstrukturen herstellen können, deren Kanäle und Hohlräume bezüglich ihres Umfangs von der Struktur des Organodiamins abhängen.

Offensichtlich ist aber auch, daß die Synthese der MOXI-Materialfamilie bisher bestenfalls einen primitiven Grad an Design und Vorhersagbarkeit erreicht hat. Derartige Kompositmaterialien sind komplex und weisen eine interaktive Strukturhierarchie auf. Zudem handelt es sich bei solchen Materialien ganz abgesehen von dieser räumlichen Hierarchie im allgemeinen auch um metastabile kinetische Phasen, die statt thermodynamischer kinetische Erklärungsmodelle erfordern. Diese dynamische Natur der Materialien erhöht ihre Komplexität zusätzlich. Eine derartige Komplexität setzt dem Grad der Vorhersagbarkeit Grenzen.^[186] Möglicherweise genügt für das Design jedoch statt der vollständigen Vorhersagbarkeit auch eine Abschätzung der Reziprozität von Struktur-Funktions-Beziehungen. Vermutlich wird, sobald die empirische Entwicklung weitere Produkte zugänglich macht, auch eine Steuerung der gewünschten Eigenschaften möglich.

Die Weiterentwicklung der MOXI-Materialfamilie wird eine fortgesetzte Auslotung der chemischen Möglichkeiten erfordern. Hierzu gehören nicht nur die Rolle der Ligandenstruktur und der Koordinationsanforderungen des Heterometalls, sondern auch eine systematische Untersuchung des weiten Hydrothermalparameterraums, der u.a. Faktoren wie pH-Wert, Stöchiometrie, Temperatur, Füllvolumen und eingesetzte Vorstufen umfaßt. Sobald die über diese Materialien vorliegende Datenmenge wächst, werden die Synthese- und

Strukturzusammenhänge deutlich werden und die Struktur-Funktions-Beziehungen innerhalb dieser Oxidfamilie abgeschätzt werden können.

Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE9617232) gefördert. Wir danken der Keck Foundation, die einen Teil der Kosten für das Röntgenkristallographielabor getragen hat.

Eingegangen am 8. Juni,
ergänzte Fassung am 19. Oktober 1998 [A285]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684
Übersetzt von Dr. Elke Buchholz, Aachen

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York, **1984**; deutsche Ausgabe: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] L. L. Hench in *Inorganic Biomaterials in Materials Chemistry, An Emerging Discipline*, Ser. 245 (Hrsg.: L. V. Interrante, L. A. Casper, A.-B. Ellis), American Chemical Society, Washington, DC, **1995**, Kap. 21, S. 523–547.
- [3] B. Mason, *Principles of Geochemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1966**.
- [4] S. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1.
- [5] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2300.
- [6] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1975**.
- [7] T. G. Reynolds, R. C. Buchanan in *Ceramic Materials for Electronics*, 2. Aufl. (Hrsg.: R. C. Buchanan), Dekker, New York, **1991**, S. 207.
- [8] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, **1989**.
- [9] W. H. McCarroll in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 2903.
- [10] G. H. Hartling in *Ceramic Materials for Electronics*, 2. Aufl. (Hrsg.: R. C. Buchanan), Dekker, New York, **1991**, S. 129.
- [11] H. W. Leverenz, *Luminescence of Solids*, Wiley, New York, **1980**.
- [12] R. Einzinger, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1987**, *17*, 299.
- [13] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, S. A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 7458.
- [14] D. I. Makin in *Modern Oxide Materials* (Hrsg.: B. Cockayne, D. W. Jones), Academic Press, New York, **1972**, S. 235.
- [15] C. N. R. Rao, K. J. Rao in *Solid State Compounds* (Hrsg.: A.-K. Cheetham, P. Day), Clarendon Press, Oxford, **1992**, S. 281.
- [16] J. D. Bierlein, C. B. Arweiler, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *49*, 917.
- [17] G. Centi, F. Trifuro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 55.
- [18] R. K. Grasselli, *Appl. Catal.* **1985**, *15*, 127.
- [19] M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska, *Appl. Catal.* **1984**, *10*, 87.
- [20] T. Okuhara, M. Misono in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: R. R. King), Wiley, New York, **1994**, S. 2889.
- [21] H. Niijima, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 655.
- [22] T. Yamaguchi, *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 1.
- [23] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
- [24] J. M. Newsam in *Solid State Compounds* (Hrsg.: A.-K. Cheetham, P. Day), Clarendon Press, Oxford, **1992**, S. 234.
- [25] D. M. Ruthven, *Principles of Absorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, New York, **1984**.
- [26] R. Szostak, *Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1988**.
- [27] J. A. Raleo, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph (7), American Chemical Society, Washington, DC, **1976**.
- [28] *New Developments in Zeolite Science* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward), Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [29] D. E. W. Vaughan, *Properties and Applications of Zeolites*, (Hrsg.: R. P. Townsend), The Chemical Society, London, **1979**, S. 294 (Chem. Soc. Special Publ. No. 33).
- [30] S. I. Stupp, P. V. Braun, *Science* **1997**, *277*, 1242.
- [31] C. M. Zaremba, A. M. Belcher, M. Fritz, Y. Li, S. Mann, P. K. Mansma, D. E. Morse, J. S. Speck, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 679.
- [32] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [33] M. L. Occelli, H. C. Robson, *Zeolite Synthesis*, American Chemical Society, Washington, DC, **1989**.
- [34] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [35] S. Mann, *Nature* **1993**, *365*, 499.
- [36] R. C. Haushalter, L. A. Mundt, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- [37] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, C. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43.
- [38] S. Mann, G. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313.
- [39] J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383.
- [40] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York, **1982**.
- [41] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, R. D. Schmitt, C. T.-W. Chen, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [42] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289.
- [43] C. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [44] M. I. Khan, J. Zubieta, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 1.
- [45] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026.
- [46] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, *65*(39), 30.
- [47] J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1265.
- [48] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, Y.-S. Lee, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1690.
- [49] M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 721.
- [50] M. I. Khan, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 593.
- [51] Y. Zhang, J. R. D. DeBord, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, G. Clearfield, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *33*, 989.
- [52] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283.
- [53] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washiza, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [54] „Supramolecular Architecture“ (Hrsg.: T. Bein): *ACS Symp. Ser.* **1992**, 499.
- [55] O. Ermer, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 608.
- [56] K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1803.
- [57] R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, S. 733.
- [58] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [59] M. C. Etler, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [60] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1961.
- [61] T. Iwamoto in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, S. 643.
- [62] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727.
- [63] A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W.-S. Li, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 913.
- [64] M.-X. Li, G.-Y. Xie, Y.-D. Gu, J. Chen, P.-J. Zheng, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1235.
- [65] X.-M. Chen, M.-L. Tong, Y.-J. Luo, Z.-N. Chen, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 835.
- [66] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1801.
- [67] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1947.
- [68] P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779.
- [69] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4292.
- [70] N. Masciocchi, P. Caira, L. Carlucci, G. Mezza, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2739.
- [71] a) F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295.
- [72] D. Hagrman, R. P. Hammond, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2091.

- [73] A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W.-S. Li, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 909.
- [74] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.
- [75] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [76] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127.
- [77] J. Li, H. Zeng, J. Chen, Q. Wang, X. Wu, *Chem. Commun.* **1997**, 1213.
- [78] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725.
- [79] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 207.
- [80] M.-L. Tong, B.-H. Ye, J.-W. Cai, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2645.
- [81] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755.
- [82] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [83] S. Lopez, M. Kahraman, M. Harmata, S. W. Keller, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6138.
- [84] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401.
- [85] A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 2027.
- [86] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287.
- [87] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3812.
- [88] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 972.
- [89] M. Fujita, Y. J. Kwon, M. Miyazawa, K. Ogura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1977.
- [90] L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D. M. Proserpio, *Chem. Commun.* **1998**, 1837.
- [91] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2327.
- [92] M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 1805.
- [93] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1946.
- [94] O.-S. Jung, S. H. Park, D. C. Kim, K. M. Kim, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 610.
- [95] C. L. Schauer, E. Matwey, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10245.
- [96] K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1998**, 595.
- [97] M. O'Keeffe, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 21.
- [98] M. O'Keeffe, *Nature* **1998**, 392, 879.
- [99] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005.
- [100] A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1339.
- [101] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1675.
- [102] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2952.
- [103] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2336.
- [104] R. LaDuca, Jr., J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [105] L. P. Wu, Y. Yamagiwa, T. Kuroda-Sowa, T. Kamikawa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 155.
- [106] P. C. M. Duncan, D. M. L. Goodgame, S. Menzer, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 2127.
- [107] 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.
- [108] M. Bertelli, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1271.
- [109] J. G. J. Jarvis, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 964.
- [110] B. F. Abraham, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1690.
- [111] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 820.
- [112] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5385.
- [113] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4562.
- [114] a) M. Inoue, M. Kubo, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 21, 1; b) P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106, 227.
- [115] R. Hammond, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [116] R. G. Vranka, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1020.
- [117] T. Otieno, S. J. Retting, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1964.
- [118] T. Otieno, S. J. Retting, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1901.
- [119] T. Fetzer, A. Lentz, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 553.
- [120] J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 947.
- [121] F. Kubel, J. Strahle, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 441.
- [122] M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5416.
- [123] J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 1456.
- [124] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kimagai, S. Iwabuchi, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 267, 143.
- [125] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5698.
- [126] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1895.
- [127] C. V. K. Sharma, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 215.
- [128] F. Lloret, G. DeMunno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 135.
- [129] J. S. Haynes, S. J. Retting, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 420.
- [130] T. Otieno, S. J. Retting, R. C. Thompson, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1607.
- [131] J. A. Real, G. DeMunno, M. C. Munoz, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2701.
- [132] P. W. Carreck, M. Goldstein, E. M. McPartlin, W. D. Unsworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1634.
- [133] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1996**, 1393.
- [134] S. W. Keller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 247.
- [135] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1736.
- [136] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1997**, 631.
- [137] A. Michelet, B. Voissat, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 2171.
- [138] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861.
- [139] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2752.
- [140] M.-L. Tong, X.-M. Chen, X.-L. Yu, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 5.
- [141] D. Hagrman, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 361.
- [142] M. I. Khan, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 325.
- [143] Y. Xu, L.-H. An, L.-L. Koh, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 814.
- [144] K. Range, A. Fässler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 488.
- [145] B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1398.
- [146] P. J. Zapf, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1997**, 321.
- [147] L. Kihlborg, *Ark. Kemi* **1963**, 21, 357.
- [148] P. J. Zapf, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2019.
- [149] P. J. Zapf, R. L. LaDuca, Jr., R. S. Rarig, Jr., K. M. Johnson III, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3411.
- [150] P. J. Zapf, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [151] R. LaDuca, P. J. Zapf, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [152] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, S. M. Rich, J. F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 8246.
- [153] R. Rousseen, E. Canadell, P. Alemany, D. H. Galván, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4627.
- [154] S. Adams, K.-H. Ehses, J. Spilker, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 958.
- [155] P. G. Dickens, J. J. Birtill, C. J. Wright, *J. Solid State Chem.* **1979**, *28*, 185.
- [156] K.-A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 419.
- [157] S. L. Suib, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 803.
- [158] F. J. DiSalvo, *Science* **1990**, *247*, 649.
- [159] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5609.
- [160] O. Recheweg, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1377.
- [161] O. Recheweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 411.
- [162] V. N. Molchanov, I. V. Tatjanina, E. A. Torchennkova, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 93.
- [163] T. Yamase, H. Naruke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 285.
- [164] J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, S. Triki, J. Gómez-Garcia, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, *17*, 1601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1460.
- [165] H. T. Evans, Jr., T. J. R. Weakley, G. B. Jameson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2537.
- [166] C. Giménez-Saiz, J. R. Galán-Mascarós, S. Triki, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 524.
- [167] E. K. Anderson, J. Villadsen, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 748.
- [168] A. Kitamura, T. Ozaki, A. Yagasaki, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4275.
- [169] I. Loose, M. Bösing, R. Klein, B. Krebs, R. P. Schulz, B. Scharbert, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 99.
- [170] J. R. D. DeBord, R. C. Haushalter, L. M. Meyer, D. J. Rose, P. J. Zapf, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 165.
- [171] Y. Zhang, P. J. Zapf, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2159.
- [172] P. J. Zapf, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1997**, 1543.
- [173] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
- [174] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**.
- [175] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3055.
- [176] R. Xi, B. Wang, K. Isobe, T. Nishioka, K. Toriumi, Y. Ozawa, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 833.
- [177] D. Hagrman, C. Zubieta, D. J. Rose, J. Zubieta, R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 795.
- [178] D. Hagrman, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 1283.
- [179] D. Hagrman, P. J. Zapf, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 1283.
- [180] P. J. Zapf, D. Hagrman, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] P. J. Zapf, R. P. Hammond, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1336.
- [182] D. Hagrman, C. J. Warren, R. C. Haushalter, R. S. Rarig, Jr., K. M. Johnson III, R. L. LaDuka, Jr., J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3294.
- [183] R. LaDuka, Jr., R. Finn, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [184] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [185] D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12550, zit. Lit.
- [186] G. B. Olson, *Science* **1997**, *277*, 1237.
- [187] D. Hagrman, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 2005.
- [188] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.