

- [12] Das Derivat **3d** weist eine gewisse Oxidationsempfindlichkeit auf. Seine Fluoreszenzquantenausbeute wurde nicht bestimmt, da seine Emissionswellenlänge im Vergleich zur Emission des Standards signifikant bathochrom verschoben ist.
- [13] Derivate mit anderen Alkylsubstituenten (z. B. $R = tBu$) verhalten sich ähnlich wie **3b**. Ein Derivat mit stark elektronenziehenden Gruppen ($R = CF_3$) weist ebenfalls Modularität der Emissionswellenlänge auf. Diese Verbindung ist jedoch aufgrund der reduzierten Elektronendichte an den chelatisierenden Stickstoffatomen ein schwächer bindender Ligand. Monosubstituierte Derivate (z. B. 3-(Tolyethinyl)-1,10-phenanthrolin) haben im Vergleich zu den disubstituierten Derivaten typischerweise sowohl kürzere Absorptions- und Emissionswellenlängen als auch niedrigere Fluoreszenzquanteneffizienzen. Dies könnte eine Feinmodulation der Absorptions- und Emissionscharakteristika ermöglichen. Spektrale Daten dazu sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [14] C. S. Creaser, J. R. Sodeau in *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy* (Hrsg.: D. L. Andrews), Springer, Berlin, **1990**, S. 103–136.
- [15] Die Emissionsspektren der verschiedenen Verbindungen sind gegenüber Disauerstoff unempfindlich. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Emission aus dem π - π^* -Singulettzustand erfolgt.
- [16] Sowohl für H^+ als auch für Zn^{2+} wurde über Absorptionsmischkurven (Job plots) eine 1:1-Bindungsstöchiometrie ermittelt.
- [17] Auch andere Metallionen induzieren spektrale Änderungen. Emissionsmaxima (nm) für **3a** in Acetonitril in Gegenwart eines Überschusses an Metallionen: Cd^{2+} 423, Pd^{2+} 444, Ag^+ 415.
- [18] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515–1566, zit. Lit.
- [19] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**, zit. Lit.
- [20] A. W. Czarnik, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 423–428.
- [21] A. W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, American Chemical Society, Washington, DC, **1992**.
- [22] J.-M. Lehn in *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 8, S. 89–138.
- [23] Für 2,9-Bisaryl-1,10-phenanthroline und ihre Lumineszenzeigenschaften siehe: N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 553–556.
- [24] Ein interessantes modulierbares 2-Catenand: N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3247. Metall-bindende konjugierte Polymere: S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8713–8714; B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12–21; K. B. Crawford, M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5187–5192; M. Kimura, T. Horai, K. Hanabusa, H. Shirai, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 459–462.
- [25] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991–1024.
- [26] M. Mardelli, J. Olmsted III, *J. Photochem.* **1977**, 7, 277–285.
- [27] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, **1991**.
- [28] Für **3b** wird ein ϕ_F -Wert von 0.94 vorausgesetzt. Detaillierte Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [29] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358.

Synthese riesiger Zeolithkristalle durch langsame Auflösung kompakter Ausgangsmaterialien**

Shinichi Shimizu* und Hideaki Hamada

Zeolithe sind kristalline mikroporöse Materialien, die wegen ihrer Anwendungen als Hochleistungs-Katalysatoren, in Trennverfahren und in optischen, magnetischen sowie elektronischen Bauteilen erhebliche Beachtung finden.^[1] Da einige Anwendungen große Zeolithkristalle erfordern, damit die Mikroporen effektiv genutzt werden können, wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, große Einkristalle mit wohldefiniertem Habitus herzustellen. 1971 synthetisierte Charnell Kristalle von Zeolith Na-A (Strukturcode LTA, Größe ca. 65 μm) und von Zeolith Na-X (FAU, ca. 140 μm) unter hydrothermalen Bedingungen aus Gelen, die aus Natriummetasilicat, Natriumaluminat und Triethanolamin bestanden. Die Gele wurden zur Entfernung von Partikeln mit einer Präzisions-Filtrationstechnik gereinigt.^[2] 1993 wurde eine neue Methode, Zeolithe aus nichtwäßrigen Medien zu synthetisieren, entwickelt, bei der aus organothermalen Systemen durch Kontrolle der Verfügbarkeit und der Löslichkeit reaktiver Lösungsspezies riesige Zeolithkristalle erhalten werden können.^[3] Riesenkristalle von Dodecasil-3C, einem Clathrasil mit dem MTN-Gerüst, wurden unter Nutzung einer Kombination aus Quarzglasstäbchen und Quarzstaub von Klemperer und Marquart hergestellt.^[4] Es wurden noch andere Versuche, große Zeolithkristalle zu erhalten, beschrieben.^[5]

Wir haben jetzt eine neuartige Methode entwickelt, um riesige Zeolithkristalle aus wäßrigen Medien zu erhalten. Diese besteht darin, die Löslichkeit in hydrothermalen Systemen zu kontrollieren. Dabei wurden sowohl von Silicalit-1 (MFI-Gerüst aus reinem Siliciumdioxid) als auch von Analcim (ANA) Kristalle mit Abmessungen von etwa 3 mm hergestellt, die in dieser Größe bisher nicht bekannt waren. Dazu wurden kompakte Materialien als Siliciumdioxid- und Aluminiumoxidquellen eingesetzt (Bulk-material-dissolution(BDM)-Technik). Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen und die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Das typische Vorgehen ist wie

[*] Dr. S. Shimizu^[+]
Joint Research Center for Harmonized Molecular Materials
Japan Chemical Innovation Institute
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565 (Japan)
Fax: (+81)298-50-4103
E-mail: shinichi@nimc.go.jp

Dr. H. Hamada
National Institute of Materials and Chemical Research
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305–8565 (Japan)

[+] Derzeitige Adresse:
Advanced Technology Laboratory
Kubota Corporation
5-6, Koyodai, Ryugasaki, Ibaraki 301-0852 (Japan)
Fax: (+81)297-64-7266
E-mail: si-simiz@kubota.co.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der NEDO im Rahmen eines AIST-Projektes (Technology for Novel High Functional Materials: Harmonized Molecular Materials) unterstützt. Wir danken S. Sato (Rigaku Co.) für seine technische Unterstützung und seine Hilfe bei der Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse.

Tabelle 1. Synthese von Zeolithkristallen mit der BMD-Technik.

Zeolithgerüst (Abbildung)	kompakte Ausgangs- verb. [mmol]	flüss. Phase [mmol]	T [°C]	t [d]	max. Kristallgröße [μm^3]
MFI (2, 3)	SiO ₂ -Röhrchen SiO ₂ (25.2)	TPAOH (8.9) HF (9.7) H ₂ O (870)	200	25	2000 × 1000 × 1000
MFI (4)	SiO ₂ -Röhrchen SiO ₂ (18.4)	TPAOH (8.9) HF (14.6) H ₂ O (885)	200	46	3200 × 2800 × 2600
ANA (5)	Keramikschißchen SiO ₂ (12.1) Al ₂ O ₃ (3.0)	NaOH (20.3) H ₂ O (847)	200	31	3000 × 2800 × 2500
JBW + CAN (6)	Keramikröhrchen SiO ₂ (12.6) Al ₂ O ₃ (9.6)	NaOH (51.2) H ₂ O (683)	200	7	640 × 320 × 100 (JBW) 300 × 5 × 5 (CAN)
CAN	Keramikschißchen SiO ₂ (11.4) Al ₂ O ₃ (2.8)	NaOH (99.0) H ₂ O (832)	200	13	100 × 20 × 20
SOD	Keramikschißchen SiO ₂ (11.0) Al ₂ O ₃ (2.7)	NaOH (51.0) H ₂ O (833)	100	19	60 × 60 × 60
SOD	Keramikröhrchen SiO ₂ (21.7) Al ₂ O ₃ (11.7)	NaOH (98.7) H ₂ O (697)	200	12	120 × 120 × 120

folgt: Ein Quarzglasröhrchen (ca. 24 mm lang, 10 mm äußerer und 8 mm innerer Durchmesser; 25.2 mmol SiO₂) wurde in einen PTFE-Autoklaveneinsatz (Fassungsvermögen 23 mL) platziert. Der Einsatz wurde mit einer wäßrigen Lösung gefüllt, die Tetra-*n*-propylammoniumhydroxid (TPAOH) und Fluorwasserstoff (HF) enthielt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 gezeigt.

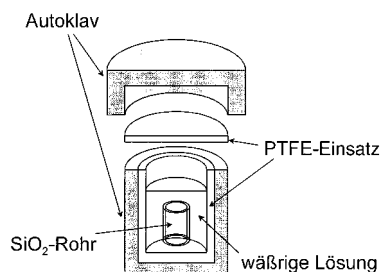


Abbildung 1. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die BMD-Kristallisationstechnik.

Nach 25 d Kristallisationszeit bei 200 °C wurden einige Kristalle auf der Oberfläche des noch verbliebenen Quarzglasröhrchens und weitere am Boden des PTFE-Einsatzes gefunden (Abbildung 2). Die meisten der Kristalle sind größer als etwa $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. Sie wurden mit Pulverröntgenbeugung (XRD) als rein silicatische MFI-Zeolithkristalle identifiziert (Abbildung 3a). Die XRD-Reflexe wurden auch an einem der MFI-Riesenkristalle, der mit seiner Oberfläche parallel zur horizontalen Ebene des Probenhalters orientiert war, vermessen (Abbildung 3b). Diese wurden als (*h*00)- und (0*k*0)-Reflexe identifiziert (*h* = 2, 4, 6, 8; *k* = 2, 4, 6, 8). Von anderen kristallographischen Netzebenen stammende Reflexe wurden in den Röntgenbeugungsmustern nicht entdeckt. Diesen Messungen zufolge handelt es sich bei den MFI-Kristallen um Einkristalle. Der größte der in Abbildung 4

gezeigten MFI-Kristalle mißt $3.2 \times 2.8 \times 2.6 \text{ mm}^3$. Er wurde innerhalb von 46 d bei 200 °C hergestellt (Tabelle 1). Wenn die Lösung im PTFE-Einsatz gerührt wurde, ließen sich aus der gleichen Reaktionsmischung keine MFI-Kristalle erhalten, die größer waren als 0.5 mm.

Als Alumosilicatquelle für die Herstellung von Zeolithen untersuchten wir auch ein kleines Keramikschißchen, wie es normalerweise als Behältnis für die Verbrennung von Proben benutzt wird. Das Keramikschißchen wog 1.036 g. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse wurde bestimmt, daß es 12.1 mmol SiO₂ und 3.0 mmol Al₂O₃ enthält (SiO₂/Al₂O₃ = 4.0). Das Schißen wurde in einen PTFE-Autoklaveneinsatz (Fassungsvermögen 23 mL) gegeben, der mit einer wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung gefüllt wurde. Die Kristalle, die nach

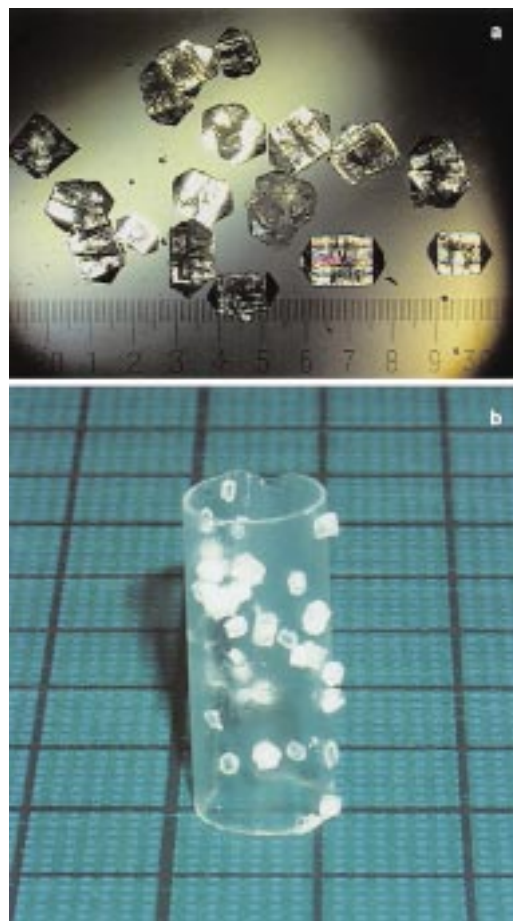


Abbildung 2. Riesige Kristalle des rein silicatischen MFI-Zeoliths wurden bei 200 °C in 25 d aus SiO₂, TPAOH, HF und Wasser (25.2, 8.9, 9.7 bzw. 870 mmol) hergestellt. a) Am Boden des PTFE-Autoklaveneinsatzes gebildete MFI-Riesenkristalle. Die Feineinteilung auf dem Maßstab entspricht 0.1 mm. b) Die am Glasröhrchen, das als Siliciumdioxidquelle diente, gebildeten MFI-Kristalle. Ein Kasten des Gittermusters entspricht 1 cm^2 .

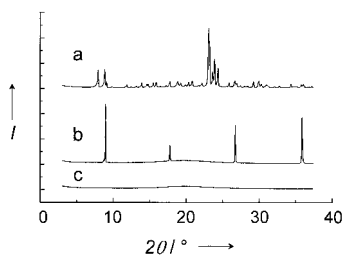


Abbildung 3. Röntgenbeugungsmuster der Riesenkristalle des rein silicatischen MFI-Zeoliths. a) Röntgenbeugungsmuster des durch Verreiben einiger Kristalle in einem Achatmörser erhaltenen Pulvers. b) Röntgenbeugungsmuster, das von einer Netzebene erhalten wurde, die parallel zur Oberfläche des MFI-Riesenkristalls liegt; der Kristall war mit Aluminiumklebeband auf einem Probenhalter befestigt worden. c) Untergrund-Beugungsmuster des Probenhalters mit dem Aluminiumklebeband. I = Intensität.

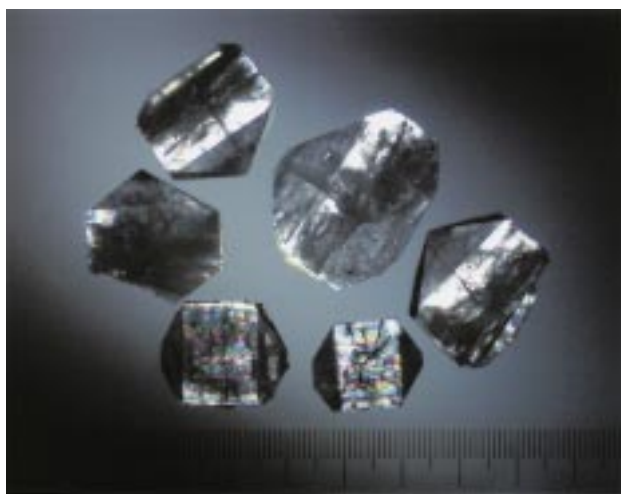


Abbildung 4. Riesenkristalle des MFI-Zeoliths, die bei 200 °C in 46 d aus SiO_2 , TPAOH, HF und Wasser (18,4, 8,9, 14,6 bzw. 885 mmol) synthetisiert wurden. Die Feineinteilung auf dem Maßstab entspricht 0,1 mm.

31tägigem Erhitzen der Reaktionsmischung auf 200 °C in einem Umluftofen erhalten wurden, wurden mit Röntgenbeugungsmessungen als ANA-Zeolith identifiziert. Der größte ANA-Kristall hatte Abmessungen von etwa $3,0 \times 2,8 \times 2,5 \text{ mm}^3$ (Abbildung 5).

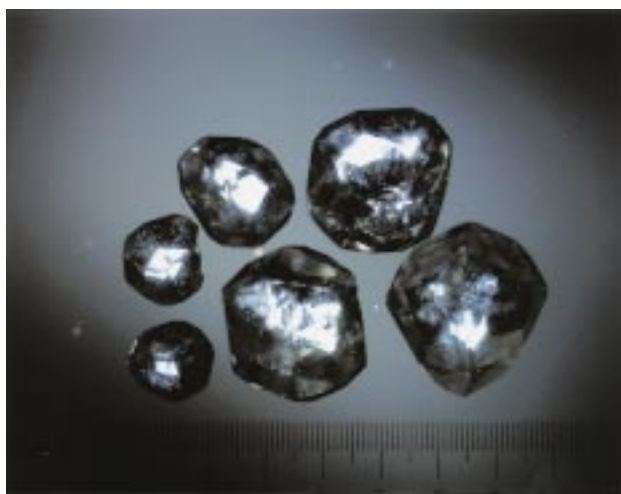


Abbildung 5. Riesenkristalle des ANA-Zeoliths, die bei 200 °C in 31 d aus SiO_2 , Al_2O_3 , NaOH und Wasser (12,1, 3,0, 20,3 bzw. 847 mmol) synthetisiert wurden. Die Feineinteilung auf dem Maßstab entspricht 0,1 mm.

Mit einem Keramikröhrchen, dessen Zusammensetzung ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3$) sich von der des Keramikschiffchens unterschied, wurden andere Kristalle erhalten. In diesem Fall wurde die Kristallisation durchgeführt, indem eine Reaktionsmischung, die aus einem Stückchen des Keramikröhrchens sowie aus NaOH und Wasser bestand, 7 d auf 200 °C erhitzt wurde. Das Produkt bestand aus großen, parallelepipedalen und aus feinen, nadelartigen Kristallen. Es wurde durch Pulverröntgenbeugung als eine Mischung aus JBW- und CAN-Zeolithen identifiziert. Durch Einkristall-Röntgenbeugung wurde festgestellt, daß es sich bei den größeren Kristallen um JBW-Zeolith handelte. Die größten JBW- (ca. $640 \times 320 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^3$) und CAN-Kristalle (ca. $300 \times 5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^3$) sind in Abbildung 6 gezeigt.

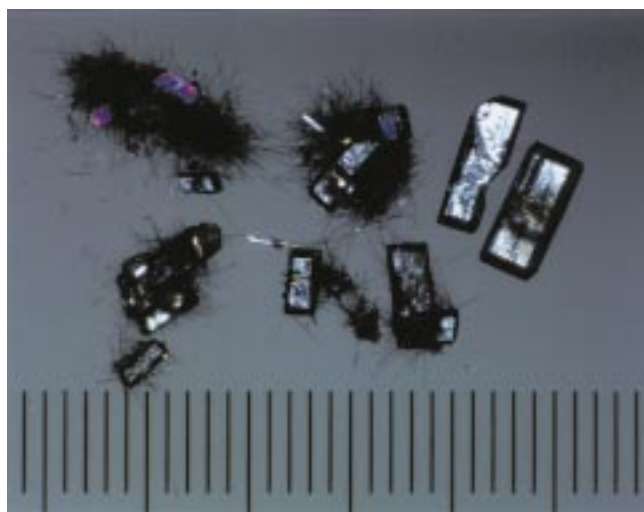


Abbildung 6. Riesenkristalle des JBW-Zeoliths, die bei 200 °C in 7 d aus SiO_2 , Al_2O_3 , NaOH und Wasser (12,6, 9,6, 51,2 bzw. 683 mmol) synthetisiert wurden. Die zahlreichen kleinen Kristalle, die um die JBW-Kristalle herum abgelagert sind, wurden durch Röntgenbeugung als CAN-Zeolith identifiziert. Die Feineinteilung auf dem Maßstab entspricht 0,1 mm.

Die BMD-Technik, ausgehend von glasartigem oder gesintertem kompakten Material, ist damit eine der attraktivsten Methoden für die Synthese großer Kristalle von rein silicatischen und alumosilicatischen Zeolithen. Im Vergleich zu herkömmlichen Hydrothermalsynthesen, bei denen kolloidale Materialien oder Pulver als Ausgangsmaterialien dienen, besteht der wichtigste Unterschied darin, daß die spezifische Oberfläche der kompakten Ausgangsmaterialien extrem klein ist. Dementsprechend ist deren Auflösungsgeschwindigkeit in der wäßrigen Phase viel geringer als bei herkömmlichen Hydrothermalverfahren. Wenn die Konzentration der gelösten Spezies sehr langsam ansteigt und sich schließlich eine leichte Übersättigung einstellt, bleibt die Konzentration vermutlich etwa am Übersättigungsniveau, da ein Gleichgewicht zwischen dem Verbrauch durch das Wachstum der Kristallkeime und dem Nachschub durch die kompakten Ausgangsmaterialien besteht. Dadurch werden zu Beginn der hydrothermalen Reaktion nur einige wenige Kristallkeime gebildet, die zu großen Zeolithkristallen heranwachsen. Interessanterweise werden im Falle der unter

Rühren durchgeführten Reaktion keine großen Zeolithkristalle erhalten. Dies weist darauf hin, daß Konzentrationsgradienten beim Übergang der chemischen Spezies vom kompakten Rohmaterial zu den Zeolithkeimen eine wichtige Rolle spielen. Danach wären sowohl die kleine spezifische Oberfläche der kompakten Ausgangsmaterialien als auch die im Rahmen des statischen Kristallisationsprozesses auftretenden Konzentrationsgradienten wichtige Charakteristika der BMD-Technik.

Natürliche Zeolithe können in Form großer Einkristalle vorkommen, aber bisher erschien es schwierig, solche im Labor zu synthetisieren. Während sich die natürlichen Kristalle, wie man annimmt, in statischen natürlichen Prozessen aus kompakten Mineralen bilden, werden künstliche Zeolithkristalle gewöhnlich aus pulvrigen oder kolloidalen Ausgangsmaterialien synthetisiert. Insofern ähnelt der hier vorgestellte BMD-Prozeß den natürlichen Vorgängen.

Experimentelles

Pulverröntgenbeugungsmessungen: Aus den Kristallen wurde das Pulver durch Verreiben in einem Achatmörser erhalten. Pulverröntgenbeugungsmuster wurden auf einem Rigaku-Rint-2500-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und $\theta/2\theta$ -Scans bei einer 2θ -Scangeschwindigkeit von 1 Grad min^{-1} gemessen.

Röntgenbeugungsmessung an einem MFI-Einkristall: Ein MFI-Kristall wurde in der Mitte eines für das Rigaku-Rint-2500-Diffraktometer geeigneten durchlässigen Probenhalters mit Aluminiumklebeband befestigt. Nachdem die Position der Kristalloberfläche in bezug auf die horizontale Ebene des Halters justiert war, wurde das Röntgenbeugungsmuster gemessen. Die Reflexe wurden den ($h00$)- und ($0k0$)-Netzebenen zugeschrieben ($h = 2, 4, 6, 8$; $k = 2, 4, 6, 8$). Es ist sehr schwierig, mit solch einer einfachen Messung zwischen diesen Reflexen zu unterscheiden, da die kristallographische Elementarzelle des MFI-Gerüsts primitiv orthorhombisch mit Abmessungen von $a = 20.022$, $b = 15.009(2)$, $c = 13.383 \text{ Å}$ ist und die genannten Reflexe daher an sehr ähnlichen Positionen beobachtet werden.^[6]

Einkristall-Röntgenbeugungsmessungen an einem JBW-Einkristall: Die Röntgenbeugungsdaten wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Struktur des untersuchten Kristalls ist orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit $a = 16.457(3)$, $b = 15.009(2)$, $c = 5.234(5) \text{ Å}$, $Z = 4$ und $\rho_{\text{ber.}} = 2.400 \text{ g cm}^{-3}$. Sie stimmt gut mit der publizierten Struktur von JBW überein.^[7]

Eingegangen am 12. März 1999 [Z13150]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2725–2727

Schlagwörter: Kristallwachstum • Synthesemethoden • Zeolithe

- [1] a) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 359–376; b) G. D. Stucky, J. E. Mac Dougall, *Science* **1990**, *247*, 669–678; c) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 273–276; d) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612–649.
- [2] a) J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth* **1971**, *8*, 291–294; b) W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, *17*, 1–230 (Atlas of Zeolite Structure Types, 4. Aufl.).
- [3] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garcés, *Nature* **1993**, *365*, 239–242.
- [4] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *346*, 819–824.
- [5] a) J. Kornatowski, *Zeolites* **1988**, *8*, 77–78; b) Z. Daping, Q. Shilun, P. Wenqin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1313–1314; c) I. Girnus,

- K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, G. Döring, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 537–541; d) Y. Yokomori, Y. Kawachi, *Zeolites* **1995**, *15*, 637–639; e) Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang, Y. Yue, *Zeolites* **1995**, *15*, 745–753; f) T. Okubo, *Zeolites* **1996**, *13*, 49–55.
- [6] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, *Zeolites* **1996**, *16*, 522–523 (Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 3. Aufl.).
- [7] S. Hansen, L. Fálth, *Zeolites* **1982**, *2*, 162–166.

SMTP-1: das erste funktionalisierte Metalloporphyrin-Molekularsieb mit großen Kanälen**

Kuan-Jiuh Lin*

In memoriam Ta-shou Chou

Die Zeolithforschung ist ein interessantes Teilgebiet der supramolekularen Chemie geworden. Besonders kristalline Zeolithe und Zeotype mit einheitlichen Porengrößen zwischen 10 und 20 Å werden vielfach als Katalysatoren, Molekularsiebe und Biosensoren verwendet.^[1–3] Seit einiger Zeit richtet sich das Interesse auch auf organische Zeolithanaloga und Koordinationspolymere, um Materialien mit Eigenschaften zu erhalten, die anorganische Zeolithe nicht aufweisen. Bisher konnten aber nur wenige Gerüststrukturen mit großen Hohlräumen oder Kanälen hergestellt werden.^[4] Auch weisen diese Strukturen bisher ungelöste Probleme auf, die die Acidität sowie die mechanische und thermische Stabilität betreffen.^[5] Daher ist das Design und die Synthese robuster, luftstabiler poröser Zeolithe auf der Basis von Koordinationspolymeren eine große Herausforderung für Materialchemiker.

Wir untersuchen, wie sich neuartige Koordinationspolymer-Zeolithe durch die zur Herstellung von Zeolithen häufig genutzte und bewährte Hydrothermalsynthese herstellen lassen.^[6] Wir konnten die Symmetrie und die Funktionalität des dianionischen Quadratsäureliganden $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ jüngst erfolgreich als robustes und steifes Bindeglied zur Herstellung von offenen Koordinationspolymeren nutzen. Dies ermutigte uns, das Dianion tpy (H₂tpy = 5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin) als Baueinheit einzusetzen, das in gleichem

[*] Prof. K.-J. Lin^[+]
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, 11529, Taipei (Taiwan)
Fax: (+886) 2-27831237
E-mail: kjlin@chem.sinica.edu.tw

[+] Derzeitige Adresse:
Department of Chemistry, National Chung-Hsing University, Taichung (Taiwan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Academia Sinica und dem National Science Council der Republik China unterstützt. Ich danke Gene-Hsiang Lee und Prof. Yu Wang von der National Taiwan University für die Aufnahme und die Verfeinerung der Röntgendaten und Dr. Chin-Ti Chen sowie Prof. Sunney I. Chan für hilfreiche Diskussionen.