

- [4] L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 838.
- [5] Y. Ohsawa, M.-H. Whangbo, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3426.
- [6] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9606.
- [7] a) M. Biner, H.-B. Bürgi, A. Ludi, C. Röhr, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5197; b) H. Tamura, N. Ikeda, T. Iguro, T. Ohno, G.-E. Matsubayashi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1394.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von I: Ein dunkelblauer, hexagonaler, nadelförmiger Kristall mit den ungefähren Dimensionen $0.10 \times 0.10 \times 0.30$ mm wurde unter Argon mit Paratone-N-Öl bedeckt und sofort im kalten Stickstoffstrom (153 K) auf das Diffraktometer montiert; Datensammlung mit einem Standard-Siemens-SMART-CCD-Flächendetektor mit Normalfokus-Molybdän-Röntgenröhre bei 2.0 kW (50 kV, 40 mA). [9] Insgesamt wurden unter Verwendung einer Enge-Rahmen-Methode mit Scan-Weiten von 0.3° in ω und einer Meßzeit von 30 s pro Rahmen bei einem Kristall-Detektor-Abstand von 6.015 cm (max. 20-Winkel 51.62°) 1321 Datenrahmen gesammelt. Die gesamte Meßzeit betrug etwa 13 Stunden. Die Rahmen wurden mit dem SAINT-Programm von Siemens integriert und ergaben insgesamt 14059 Reflexe, davon 2213 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0307$, Laue-Symmetrie $6/mmm$, $R_{\text{sig}} = 0.0179$) und 1993 größer $4\sigma(F)$. Die Gitterkonstanten, $a = b = 16.5617(2)$, $c = 15.4433(2)$ Å (bei 153 K), basieren auf der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 8192 Reflexen des dreidimensionalen zentralen Ausschnitts. Zellvolumen und Dichte betrugen 3668 Å³ bzw. 1.547 g cm⁻³. Unter der Annahme einer meroedrisch verzwilligten, trigonalen Probe, Zwillingsgesetz $(0 - 1 0 - 1 0 0 0 - 1)$ und Raumgruppe $P\bar{3}c1$, findet man Ru der Lage A auf (1/3, 2/3, z) (Punktsymmetrie C_3 , 3) und Ru der Lage B auf (0, 0, 1/4) (Punktsymmetrie D_3 , 32) mit einem Zwillingsverhältnis von 1:0.501(3). Die Verfeinerung der Koordinaten und der anisotropen Auslenkungsparameter konvergierte gegen $R_I = 0.0250$, GOOF = 1.144 ($\omega = 1/(F_o^2 + (0.0090 P)^2 + 3.0338 P)$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$) für 1993 beobachtete Reflexe und 181 Parameter (Wasserstoffatome auf berechneten Positionen, $d(C-H) = 0.95$ Å).
- [9] Siemens Industrial Automation, 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719 (USA).
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-136“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [11] a) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768; b) S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *ibid.* **1994**, *116*, 4497; c) K. Miyamura, A. Mihara, T. Fujii, Y. Gohshi, Y. Ishii, *ibid.* **1995**, *117*, 2377; d) H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. C. Morales, E. M. Seward, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1542.
- [12] Y. Ohsawa, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, D. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6522.
- [13] E. Pérez-Cordero, N. Brady, L. Echegoyen, R. Thummel, C.-Y. Hung, S. G. Bott, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 781.
- [14] a) J. L. Dye, *Chemtracts – Inorg. Chem.* **1993**, *5*, 243; b) M. J. Wagner, J. L. Dye, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1993**, *23*, 223.
- [15] J. L. Dye, M. J. Wagner, G. Overney, R. H. Huang, T. F. Nagy, D. Tománek, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7329.

Einbau funktioneller Gruppen in quadratisch-planare Baueinheiten: ein neues Prinzip zum Aufbau offener, mikroporöser Gerüststrukturen*

Michael Schindler* und Werner H. Baur*

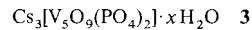
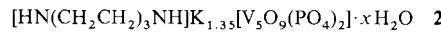
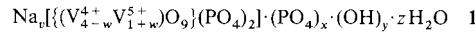
Man kennt heute 98 Topologien mikroporöser Gerüste,^[1] die zumeist auf unterschiedlich verknüpften Koordinationstetraedern von Sauerstoffatomen um Aluminium-, Phosphor- oder Siliciumzentren basieren. In vielen Arbeiten zur Synthese dieser Phasen hat man sich mit dem Einbau von reaktiven Übergangs-

[*] M. Schindler, Prof. Dr. W. H. Baur

Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, D-60054 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/798-22101
E-mail: Baur@kristall.uni-frankfurt.d400.de

metallen in die Gerüste sowie mit der Herstellung von Gerüsten mit größeren Poren für voluminöse Gastmoleküle beschäftigt. Ziel ist es, diese mikroporösen Substanzen für Anwendungen in der Katalyse nutzbar zu machen.

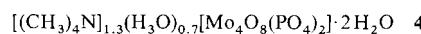
Kürzlich wurden drei Phasen synthetisiert, die reaktive Übergangsmetalle enthalten, einen zugänglichen Porenraum und eine genügende thermische Stabilität haben, reversibel Wasser aufnehmen können und deren Porenkationen ausgetauscht werden können: das Frankfurter Vanadiumphosphat 1 (FVP-1)^[2] (mit $2.8 \leq v \leq 4.0$, $-0.1 \leq w \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 2.1$ und $7 \leq z \leq 10$) sowie die Verbindungen 2^[3] und 3^[3]. Auf den ersten



Blick scheint sich die Architektur dieser Verbindungen von den Aufbauprinzipien der Zeolithe zu unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber, daß ein anderer Chemismus eine Erweiterung dieser Prinzipien erfordert.

Die hochinteressante Chemie und Topologie der Verknüpfungen in Vanadaten und verwandten Materialien ist in zwei Übersichtsartikeln beschrieben worden.^[4] Während viele dieser Phasen auf dem Prinzip der Heteropolyionen vom Keggin-Typ^[5] basieren (d.h. die Cluster bilden keine starken Bindungen außerhalb der Moleküle), sind die Baugruppen in **1–3** als Anti-Keggin-Einheiten zu bezeichnen (Zusammensetzung $[(V_{4-w}^{4+}V_1^{5+})O_9](\text{PO}_4)_2$, mit $-0.1 \leq w \leq 1.1$),^[2] wobei die Phosphattetraeder sich außerhalb der Schale der Vanadiumkoordinationspolyeder befinden und daher benachbarte Einheiten verbrücken können. Jede der $\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ -Gruppen besteht aus fünf quadratisch-pyramidal O-koordinierten V-Atomen und vier Phosphatgruppen (Abb. 1). Das mittlere Vanadylsauerstoffatom ist an ein V^{5+} -Ion gebunden, seine Position auf der halbkugelförmigen Gruppe ähnelt dem Pickel einer Pickelhabe.^[2] Topologisch gesehen sind die Vanadiumkoordinationspolyeder allerdings nur Dekoration. Der bindungstopologisch aktive Teil sind die vier Phosphattetraeder, die die planaren Einheiten an deren Ecken jeweils nach einer Drehung um ca. 90° verbinden (Abb. 1). Daher sollen zunächst Netze diskutiert werden, die aus quadratisch-planaren Einheiten aufgebaut werden können.

Soweit wir wissen, wurden Bindungsnetze unter diesem Gesichtspunkt noch nicht untersucht. Allerdings liefern die Studien von Wells^[6] und Smith^[7] diesbezüglich nützliche Informationen. Als wesentliche Baueinheiten betrachten wir vierfach verknüpfte quadratische Gruppen, die chemisch und in ihrer Größe sehr verschieden sein können. So liefert die Viererkordination von O-Atomen um Nb-Zentren (sowie von Nb um O) in einer Topologie den NbO-Strukturtyp^[8] (Abb. 2a, Tabelle 1), und Einfachviererringe (single four-rings, S4R) aus Silicattetraedern Si_4O_8 ergeben in der Topologie des NbO-Netzes das Gerüst der Kristallstruktur des Zeoliths Sodalith^[9] (Abb. 2b, Tabelle 1). Durch Verknüpfung der Quadrate können wir entweder das Gerüst von **1** (und **3**) mit den Pickelhauben-förmigen $\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ -Gruppen als Baueinheiten erhalten (Abb. 2c, Tabelle 1) oder das (hier nicht dargestellte) Gerüst von **4**^[10] mit der quadratischen $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2$ -Einheit als Baugruppe. Das



Zentrum dieser Gruppe besteht aus einem $\text{Mo}_4\text{O}_8^{4+}$ -Würfel mit vier Molybdenyl($\text{Mo}=\text{O}$)-Gruppen und zwei Mo-Mo-Bindungen, d.h. diese Gruppe unterscheidet sich chemisch völlig von

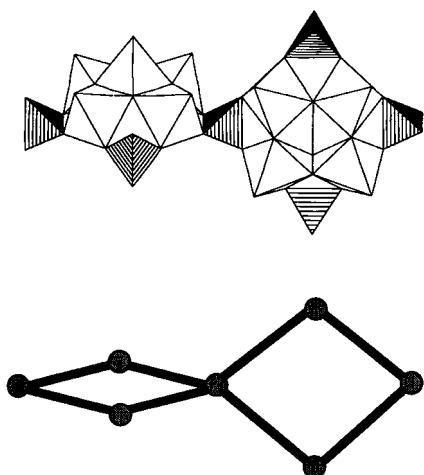


Abb. 1. Zwei verbrückte pickelhaubenförmige $V_5O_9(PO_4)_2$ -Einheiten (oben) sowie zwei verbundene quadratisch-planare Baueinheiten (unten), die z. B. zwei S4R (single four-rings) oder zwei quadratisch-planare Koordinationspolyeder von O um Nb repräsentieren können. Die Kreise stehen für Verknüpfungspunkte zu benachbarten Gruppen. Eine einzelne $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gruppe besteht aus vier Phosphattetraedern als Verknüpfungsknoten und einem zentralen quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder um V^{5+} , das die Basiskanten mit den umgebenden quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyedern um V^{4+} gemeinsam hat. Die $V_5O_9(PO_4)_2$ -Einheit ist $4mm$ -symmetrisch.

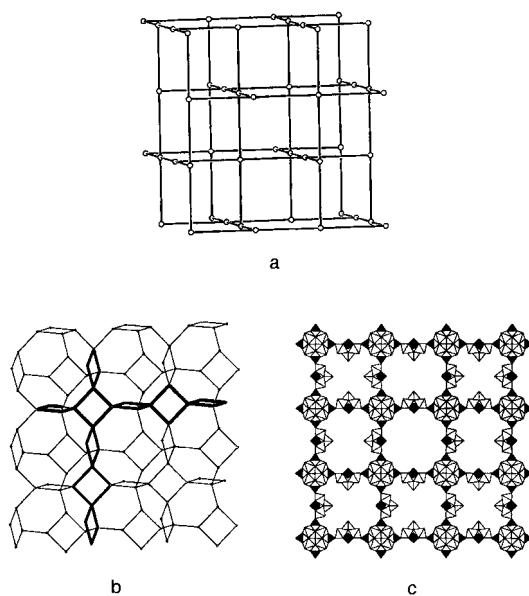


Abb. 2. Strukturen basierend auf der α SOD-Topologie (Blickrichtung parallel zu [001]): a) NbO-Typ, Nb und O sind durch Kreise gleicher Größe dargestellt; b) Sodalithtyp, die tetraedrische Zentren sind als kleine Kreise dargestellt, die ts-Ketten sind hervorgehoben; c) polyedrische Darstellung des Gerüstes von 1, die $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gruppen sind in einer ihrer möglichen Orientierungen gezeigt.

den $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gruppen in 1 und 3, aber die Verknüpfungen sind in beiden Fällen gleich. Wir kennen somit vier, durch Verknüpfung von Quadraten aufgebaute Gerüste, die mit dem verallgemeinerten Sodalithstrukturtyp beschrieben werden können, den wir mit α SOD bezeichnen, um ihn von den SOD-Gerüsttypen der eigentlichen Zeolithe zu unterscheiden.^[1] Der topologische Zusammenhang der Netze vom NbO- und vom Sodalithtyp^[1] wurde bereits von Wells erkannt (siehe S. 29 in Lit.^[6]). Eine notwendige, aber möglicherweise nicht hinreichende Bedingung dafür, daß ein derartiges Gerüst die Basis eines aus Quadraten bestehenden Netzes sein kann, ist das Vorhandensein von unendlichen Ketten aus Viererringen. Man erhält

Tabelle 1. Klassifizierung von Gerüststrukturen nach ihrer Zugehörigkeit zu den allgemeinen α SOD-, α RHO- und α MER-Topologien der Verknüpfung quadratisch-planarer Baueinheiten. Die chemischen Zusammensetzungen beziehen sich nur auf die Gerüste, nicht auf deren Poreninhalt. Verbindung 3, das geordnete Analogon zu 1, gehört ebenfalls zum α SOD-Typ, kristallisiert aber in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$.

	α SOD	α RHO	α MER
Gerüst	Nb_3O_3	?	?
Zellkonstanten [\AA]	4.21		
FD [a]	40.2		
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$		
Gerüst	Sodalith	Zeolith Rho	Zeolith W
Zusammensetzung	$Al_6Si_6O_{24}$	$Al_{12}Si_{36}O_{96}$	$Al_{10}Si_{22}O_{64}$
Zellkonstanten [\AA]	8.87	14.66	14.09, 14.20, 10.04
FD [a]	17.0	15.2	15.9
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$	$I\bar{4}3m$	Imm
Gerüst	1	2	(hypothetisch)
Zusammensetzung	$V_{30}P_{12}O_{102}$	$V_{120}P_{48}O_{408}$	$V_{80}P_{32}O_{272}$
Zellkonstanten [\AA]	16.03	26.25	25.5, 25.5, 18.1
FD [a]	10.2	9.3	9.5
Raumgruppe	$Im\bar{3}m$	$I\bar{4}3m$	$I4mm$

[a] FD = Zahl der Kationen pro 1000 \AA^3 .

sie durch Fortsetzung der in Abbildung 1 gezeigten Dimere (Abb. 2 b). Smith^[7] nennt sie ts-Ketten. Sie kommen in einigen Gerüsten vor, die sich vom ebenen 4.8^2 -Netz ableiten.^[7]

Zwischen dem Netz vom Sodalithtyp (SOD^[1]) und dem $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gerüst von 1 besteht die gleiche Beziehung wie zwischen dem Netz des Zeoliths Rho^[11] und dem $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gerüst von 2^[3] (Abb. 3, Tabelle 1): Die S4R aus (Si,Al)-Tetraedern

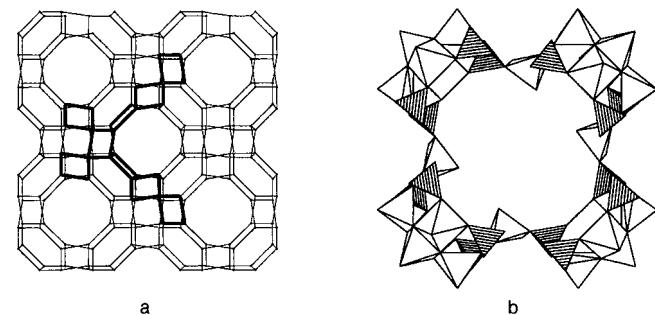


Abb. 3. Strukturen basierend auf der α RHO-Topologie (Blickrichtung parallel zu [100]): a) Zeolith Rho, zwei der ts-Ketten sind hervorgehoben; b) ein Ring aus vier $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gruppen in 2, der einem Doppelachtring im Zeolith Rho äquivalent ist.

sind jeweils durch die pickelhaubenförmigen $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gruppen ersetzt. Die Beziehung wird klar, wenn man sich vor Augen führt, daß jeweils vier $V_5O_9(PO_4)_2$ -Gruppen jeden der Doppelachtringe aus (Si,Al)-Tetraedern im Zeolith Rho ersetzen. Beim Vergleich der Zellkantenlängen der Vanadiumphosphate und der Aluminosilicate wird deutlich, daß die lineare Ausdehnung der quadratischen $V_5O_9(PO_4)_2$ -Einheit 1.8 mal so groß ist wie die der $Si_4O_8O_{8/2}$ -Einheit. Der Porenraum der Vanadiumphosphate ist daher größer. Die Dichte der Verbindungsknoten in den Netzen der Zeolithe wird als „framework density“ (FD) ausgedrückt (FD = Zahl der tetraedrischen Kationen pro 1000 \AA^3). Die Zahl der V- und P-Atome pro 1000 \AA^3 beträgt 60 % der Zahl der Al- und Si-Atome pro 1000 \AA^3 für die α SOD- und die α RHO-Netztypen (Tabelle 1). Diese Werte sollten allerdings nicht direkt verglichen werden, denn in den Aluminosilicaten beträgt die Zahl der O-Atome pro Kation 2, in den Vanadiumphosphaten aber 2.43. Das am stärksten aufge-

weitete, vollständig verbrückte (Si,Al)-Gerüst weist der Zeolith Faujasit^[12] mit 12.5 (Si,Al)-Atomen pro 1000 Å³ auf, das damit dichter ist als die Gerüste von **1** und **3**.

Ein hypothetisches Beispiel für ein Vanadiumphosphatnetz, das auf dem Netz des Zeoliths Merlinoit (Zeolith W)^[13] basiert, ist in Abbildung 4 gezeigt und in Tabelle 1 charakterisiert. Weitere hypothetische Netze von Vanadiumphosphaten erhält man durch Ersetzen der aus Tetraedern bestehenden S4R in den entsprechenden Gerüsten durch die quadratischen Vanadiumphosphatgruppen.

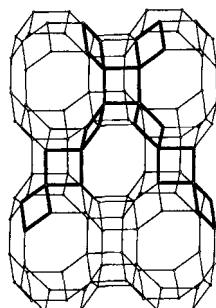


Abb. 4. Zeolith-W-Netzstruktur basierend auf der α -MER-Topologie (Blickrichtung parallel zu [001]); zwei der ts-Ketten sind hervorgehoben.

Ein faszinierender Aspekt des Vergleichs der α -SOD-Gerüste ist die Tatsache, daß die Netze von Nb_3O_3 , Sodalith und **1** die gleiche Topologie aufweisen, aber aus Einheiten völlig unterschiedlicher Geometrie, Größe und Chemie aufgebaut sind. Gemeinsam ist diesen Einheiten nur die vierfache Verknüpfung (unter Rotation um ca. 90° an den Knotenpunkten) und die quadratisch-planare Form. In der Geometrie der unmittelbaren Umgebung der einzelnen Koordinationspolyeder unterscheiden sie sich ebenfalls, weshalb die Koordinationssequenzen, anhand derer man tetraedrische Gerüste unterscheiden kann,^[1] für Nb_3O_3 , Sodalith und **1** verschieden sind.

Die Analogie zwischen den komplexeren α -Netzen und den Zeolithgerüsten erkennt man am einfachsten daran, daß beide zwar vom AB₂-Typ sind, beim Zeolith aber A vierfach und B zweifach koordinierte Atome sind, während beim α -Netz A und B jeweils Gruppen von Atomen repräsentieren (**1**: A = V₅O₉, B = PO₄). Dies eröffnet die Möglichkeit, auch Gerüststrukturen, die keine quadratischen Einheiten aufweisen, – wie die der kürzlich beschriebenen Sulfide von Sn, Ge und Sb^[14] – analog zu interpretieren. Ein Beispiel für eine aus tetraedrischen Einheiten aufgebaute Struktur ist das Ge₄MnS₁₀-Gerüst in [(CH₃)₄N]₂Ge₄MnS₁₀,^[15] das dem Gerüst des Cristobalits^[16] entspricht, wenn man die SiO₄-Gruppen jeweils zur Hälfte durch MnS₄- und adamantanähnliche Ge₄S₁₀-Gruppen ersetzt. Weiterhin können wir vom ReO₃-Typ^[17] (AB₃) ausgehend die Gerüste des Pharmacosiderits KFe₄(OH)₄(AsO₄)₃·6H₂O und seiner vielen isotypen Verbindungen als Beispiele für eine aus oktaedrischen Einheiten aufgebaute Struktur ansehen. Sie besteht aus A-Gruppen [M(O,OH)]₄ (mit M = Fe, Al, Ge, Mo und anderen Kationen in oktaedrischer Koordination), die aus vier tetraedrisch angeordneten kondensierten Oktaedern aufgebaut sind, und aus 6/2 oktaedrisch umgebenen, tetraedrischen B-Gruppen TO₄ (T = As, P, Ge und andere).^[18] Sogar Na₃Zn₄O(PO₄)₃·6H₂O^[19] gehört in diese Reihe, ersetzt man die vier kondensierten Zn-Koordinationstetraeder um ein zentrales O-Atom durch die vier Oktaeder des Pharmacosideritgerüsts.

Im Hinblick auf neue mikroporöse Materialien ist es wichtig, noch stärker aufgeweitete Gerüste zu erhalten. Dazu müssen Netze aus quadratisch-planaren vierfach verknüpften Gruppen, analog den V₅O₉(PO₄)₂- und Mo₄O₈(PO₄)₂-Baueinheiten, sowie möglicherweise auch solche aus größeren als diesen konzipiert werden und nach den hier gezeigten Prinzipien die gewünschten Gerüste synthetisiert werden. Solche Verbindungen wären besonders nützlich, wenn sie reaktive Übergangselemente enthielten, wie das Paar V⁴⁺/V⁵⁺.^[20] Entscheidend ist aber das neue Bauprinzip: Die inerten Phosphattetraeder verknüpfen po-

tentiell reaktive quadratisch-planare Baugruppen. Statt der Phosphatgruppen könnten auch andere tetraedrische Anionen diese Rolle spielen, und die zentralen ebenen Mo₄O₈- und V₅O₉-Einheiten könnten durch andere reaktive Gruppen ersetzt werden. Die vorgestellten Netze aus quadratisch-planaren Baueinheiten sind somit mögliche Träger für beliebige funktionelle Gruppen.

Eingegangen am 1. August 1996 [Z 9406]

Stichworte:

Mikroporosität · Vanadium · Zeolithe

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Elsevier, London, 1996.
- [2] M. Schindler, W. Joswig, W. H. Baur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, im Druck.
- [3] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43.
- [4] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328; M. Pope, A. Müller, *ibid.* **1991**, 103, 56 bzw. **1991**, 30, 34.
- [5] A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 251.
- [6] A. F. Wells, *Further Studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No. 8, Pittsburgh, 1979.
- [7] J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1978**, 63, 960; in *Crystal Structures of Zeolites, Landolt-Börnstein Series III* (Hrsg.: W. H. Baur, R. X. Fischer), Springer, Berlin, 1997, im Druck.
- [8] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 843.
- [9] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1930**, 74, 213.
- [10] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, 246, 1290.
- [11] W. H. Baur, A. Bieniok, R. D. Shannon, E. Prince, *Z. Kristallogr.* **1989**, 187, 253.
- [12] W. H. Baur, *Am. Mineral.* **1964**, 49, 697.
- [13] A. Bieniok, K. Bornholdt, U. Brendel, W. H. Baur, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 271.
- [14] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 375; K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 448; X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385; T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 245.
- [15] O. Achak, J. Y. Pivan, M. Maunaye, M. Louér, D. Louér, *J. Alloys Compd.* **1995**, 219, 111.
- [16] W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr.* **1935**, 92, 82.
- [17] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 207, 121.
- [18] M. J. Berger, W. A. Dollase, I. Garaycochea-Wittke, *Z. Kristallogr.* **1967**, 125, 92; H. E. King, L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 154; J. Zemann, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 252.
- [19] W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 691.
- [20] G. Canti, F. Trifirò, J. B. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 55.

Bildung supramolekularer Donor-Acceptor-Komplexe zwischen Bis(pyridiniomethyl)-azobenzolen und Eosin in Lösung und an festen Grenzflächen: Umwandlung von Licht in andere optische und in mikrogravimetrische Signale

Koodali T. Ranjit, Sharon Marx-Tibbon, Iddo Ben-Dov und Itamar Willner*

Molekulare elektronische und optoelektronische Bauteile sind in jüngster Zeit Gegenstand stark wachsenden Forschungsinteresses.^[1, 2] Die elektrische Anregung funktioneller Gruppen

[*] Prof. Dr. I. Willner, K. T. Ranjit, S. Marx-Tibbon, I. Ben-Dov
Institute of Chemistry and
The Farkas Center for Light-Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 2/6527715