

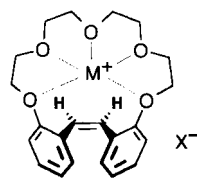
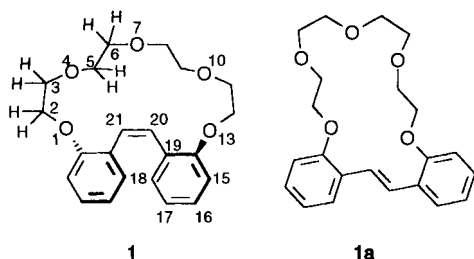
- [49] K. P. Baldwin, A. J. Matzger, D. A. Scheiman, C. A. Tessier, K. P. C. Vollhardt, W. J. Youngs, *Synlett* **1995**, 1215–1218.
- [50] Für Beispiele für die Synthese von Polybutadienen aus wahllos gemischten Diinen siehe: a) V. Enkelmann, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2811–2813; b) D. J. Ando, D. Bloor, B. Tieke, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, 1, 385–388.
- [51] Wir schließen zum jetzigen Zeitpunkt eine Leiterstruktur aus (Lit. [35], da sich das UV/Vis-Spektrum des Polymers signifikant von dem der Modellverbindung Decaphenylanthracen unterscheidet (Lit. [40]).

Alkalimetallkomplexe von *o,o'*-(Tetraethylenglycoldiyl)-(Z)-stilben: eine gemeinsame Ligandenkonformation für Li-, Na-, K- und Rb-Ionen**

Andreas Merz,* Thomas Futterer, Johann Lex* und Halina Inerowicz

Alkalimetallkomplexe der Kronenether sind klassische Beispiele^[1] supramolekularer Strukturen. [18]Krone-6 zeigt eine ausgeprägte Selektivität für das besonders gut in den Hohlraum passende Kaliumion, ^[2] bildet aber auch mit den anderen Alkalimetallionen stabile Komplexe. Die typische Kronenstruktur mit *D*_{3d}-Symmetrie ist im Kaliumkomplex realisiert.^[3] Die gleiche Ligandenkonformation findet sich auch in den Komplexen mit Li, Rb und Cs, doch liegen die größeren Ionen in den anionüberbrückten [ML]₂-Komplextypen außerhalb der mittleren Coronandebenen.^[3] Lithium dagegen koordiniert nur mit drei Sauerstoffatomen, wobei der Hohlraum zusätzlich durch ein Wassermolekül ausgefüllt wird.^[3] Im Natriumkomplex werden in einer geänderten Ligandenkonformation fünf Donoratome genutzt.^[3]

Wir berichten hier über die Alkalimetallkomplexe des Coronanden **1**,^[4] dessen auffallende Komplexbildungsneigung be-



	M ⁺ X ⁻ :
2	LiClO ₄ · THF
3	NaClO ₄ · THF oder Aceton
4	KClO ₄ · Aceton
5	RbClO ₄ · Aceton
6	CsI · (1) ₂

reits zur Trennung der Diastereomere **1** und **1a** hilfreich war.^[4] **1a** hat im Kristall^[5] bei nahezu planarer Anordnung der *E*-Stilbeneinheit eine kompakte Struktur, die im Oligoethylenoxyteil der freien [18]Krone-6^[3] ähnelt. Für eine offene, zur Komplexbildung geeignete Konformation müssten die beiden Phenylringe um ca. 60° oder 120° aus der Ebene der Doppelbindung gedreht werden. Als Konsequenz würden die π -Elektronen der Doppelbindung in das Innere des Ringes zeigen – eine offensichtlich ungünstige Situation. Dagegen hat das annähernd *C*₂-symmetrische **1** (Abb. 1a) mit der Pseudo-*C*₂-Achse durch das Zentrum der Doppelbindung und O7 mit dem gleichschenkligen Dreieck O1-O7-O13 bereits als freier Ligand einen Hohlraum. Durch Rotation der Phenylringe um die Bindungen zur Doppelbindung (C19-C20 und C21-C22) lässt sich die Konformation der Kronenetherbrücke ändern. Diese Bindungen sind somit Scharniere, mit denen sich der Abstand zwischen O1 und O13 einstellen lässt. In den kristallinen Alkalimetallperchloratkomplexen **2**–**5**^[6] wird auf diese Weise eine für alle Kationen gemeinsame, *C*_s-symmetrische Ligandenkonformation erzeugt.

Alle vier Komplexe kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmc*2₁ und haben eine Symmetrieebene, welche O7, die Doppelbindung und die axialen Liganden durchschneidet. In Abbildung 1 b,c ist stellvertretend die Struktur des Kaliumkomplexes **4** gezeigt. Durch die *anti*-Rotation der Phenylgruppen ergibt sich eine Anordnung der fünf Sauerstoffatome, die der einer „amputierten“ [18]Krone-6 mit herausgeschnittener -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-Brücke gleicht. Die Stilbendoppelbindung liegt deutlich außerhalb der mittleren Ebene der Sauerstoffatome und bildet zusammen mit den Phenylringen ein Dach, unter dem ein Solvensmolekül (**2**: THF, **3**, **4** und **5**: Aceton) mit dem Sauerstoffatom zum Zentralion hin angeordnet ist. Auf der gegenüberliegenden Seite koordiniert das Perchlorat über ein (**2**) oder zwei Sauerstoffatome (**3**–**5**).

Die strukturellen Unterschiede von **2**–**5** betreffen im wesentlichen die Position der Kationen in der mittleren Ebene der fünf Sauerstoffatome des Macrocyclen und dementsprechend auch die Lage der jeweiligen axialen Liganden. Alle vier Kationen koordinieren am stärksten am O4, O7 und O10, die Nähe zur Stilbendoppelbindung wird vermieden. Bei den Komplexen **2** und **3** sind die M–O1-Abstände sehr groß, und das Lithiumion koordiniert ausschließlich an O4, O7 und O10. Nur die größeren Ionen haben Kontakte zu den Sauerstoffatomen O1 und O13 (Abb. 2). Zwar ist auch die π -Elektronendichte zum Zentrum des Kronenetherrings hin gerichtet (Abb. 1c), doch trägt auch beim Rubidium der Abstand zur Doppelbindung

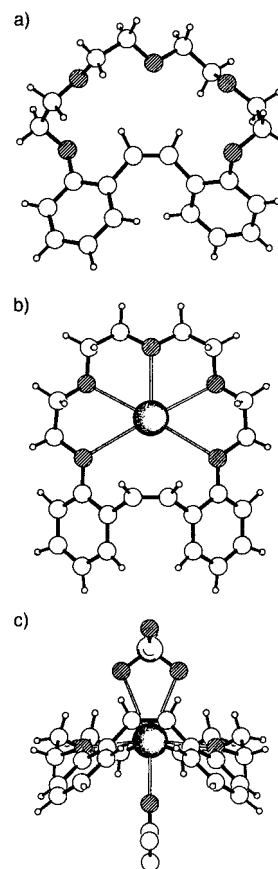


Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall. b), c) Struktur von **4** im Kristall; in der Aufsicht (b) sind Gegenion und koordinierendes Aceton weggelassen, in der Frontansicht (c) die Wasserstoffatome des Acetons.

[*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. T. Futterer
Institut für Organische Chemie der Universität
D-93040 Regensburg
Telefax: Int. +941/943-4505
E-mail: Andreas.Merz@chemie.uni-regensburg.de

Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
E-mail: Johann.Lex@uni-koeln.de

Dr. H. D. Inerowicz
Technische Universität Gdansk, PL-80-952 Gdansk (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

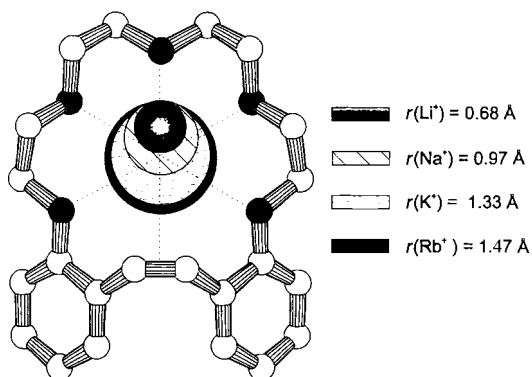


Abb. 2. Lage und Größe der Kationen (Ionenradien nach Pauling) in den Komplexen 2–5. Die Geometrie des Liganden entspricht der in der Kristallstruktur von 2.

noch 3.21 Å. Die Strukturen von 4 und 5 mit den beiden großen Kationen sind recht ähnlich. In ihnen liegen die Kationen fast zentral, und die fünf M-O-Abstände sind relativ gleichmäßig (Tabelle 1). Im Vergleich von 2–5 mit den entsprechenden

Tabelle 1. Wichtige Bindungslängen und nichtbindende Abstände [Å] sowie Diederwinkel [°] von 1–5.

Parameter	1	2-Li	3-Na	4-K	5-Rb
C 20–C 21	1.33	1.36	1.33	1.34	1.35
O 1–O 13	6.71	5.16	5.12	5.10	5.16
O 4–O 10	5.55	4.76	4.78	4.87	4.93
C 14–C 19–C 20–C 21	–31.54	55.84	57.47	58.96	59.35
M–O 1 = M–O 13	–	3.42	3.09	2.97	2.97
M–O 4 = M–O 10	–	2.47	2.66	2.83	2.88
M–O 7	–	1.98	2.44	2.72	2.79
M–C 20 = M–C 21	–	4.08	3.44	3.23	3.21
Koordinationszahl	–	5	6	8	8
[18]Krone-6[a]	–	2.10[b]	2.57[c]	2.80	3.03

[a] Mittlere M–O-Abstände nach Lit. [3]. [b] Kürzester M–O-Abstand 2.07. [c] Kürzester M–O-Abstand 2.47 Å.

[18]Krone-6-Komplexen sind alle Abstände der Kationen zu O 7 deutlich kleiner, die zu den übrigen Sauerstoffatomen, mit Ausnahme von 4, zum Teil erheblich größer. Die größte Ähnlichkeit besteht bei den Natriumkomplexen. Die einzigen Strukturparameter im Liganden, die sich mit steigendem Ionenradius stetig ändern, sind die Abstände O 4–O 10 (4.76 Å → 4.93 Å) und, damit verbunden, die Torsionswinkel der Phenylringe an der Doppelbindung (55.84 → 59.35°). Auch mit Caesiumiodid wurde ein kristalliner Komplex 6 erhalten, bei dem es sich nach Elementaranalyse um einen ML₂-Typ^[7] handeln muß. Dafür spricht die Abwesenheit von Solvensmolekülen in 6. Vermutlich liegt auch hier der Ligand in der gezeigten Konformation vor.^[8]

Die Ursache für die so verblüffend gleichartigen Strukturen liegt sicherlich in der starken Koordination an O 4, O 7 und O 10, die bereits beim Lithiumion die symmetrische Dachstellung der Stilbeneinheit erfordert.

Diese Deutung wird durch die Stabilitätskonstanten von 2–6 erhärtet, die in Nitromethan (siehe unten), mit Leitfähigkeitstiteration bestimmt wurden.^[9] Überraschenderweise bildet nämlich trotz des relativ großen, starren Hohlraums das Lithiumion in 2 den stabilsten Komplex. Die Komplexstabilität nimmt dann mit der Größe der Kationen kontinuierlich ab ($\lg [K_{\text{ass}}]$ 2: > 6.0; 3: 4.92 ± 0.01, 4: 4.25 ± 0.01, 5: 3.49 ± 0.01, 6: 2.70 ± 0.01).^[10] Dieser experimentelle Befund läßt sich durch die ungünstige Wechselwirkung der „harten“ Alkalimetallionen mit

der „weichen“ π -Bindung der Doppelbindung erklären, die umso wirksamer wird, je mehr sich das Kation der Stilbeneinheit nähert.

¹H-NMR-Messungen zeigen, daß die im Kristall vorliegenden Strukturen auch in Lösung überwiegend zu den möglichen Komplexassoziations- und Konformationsgleichgewichten beitragen (Abb. 3). Hierzu wurde das zwar stark polare (DK = 36)^[11], aber schwach koordinierende (DN = 2.7)^[11] Solvens

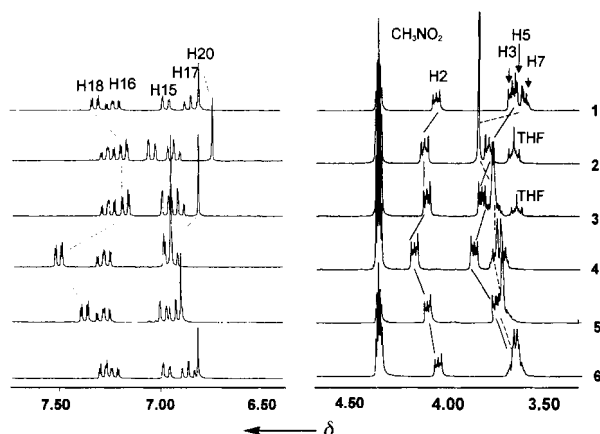


Abb. 3. 250 MHz-¹H-NMR-Spektren von 1 und 2–6 in CD₃NO₂ (Standard: TMS).

CD₃NO₂, verwendet, das sich besonders gut für das Studium intakter Komplexe eignet.^[12] Kronenetherkomplexe zeigen in Nitromethan sowohl höhere Komplexassoziationskonstanten^[13] als auch verlangsamte Dekomplexierungskinetiken^[14] als in anderen Solventien. Die beobachteten, kationinduzierten chemischen Verschiebungen im Aliphatenbereich entsprechen im Vergleich von 2–6 untereinander und mit 1 sehr gut den jeweiligen Strukturmerkmalen im Kristall. Hervorzuheben sind die um $\Delta\delta = 0.2$ verschobenen, zu einem Quasisingulett degenerierten Protonengruppen H 5, H 6 im Lithiumkomplex 2. Die bei 2 gegenüber 1 zu beobachtende Hochfeldverschiebung der Signale von H 18,23 und H 20,21 resultiert ausschließlich aus der Änderung der Anisotropieverhältnisse im Stilbenteil. 2 ist daher Referenz für die Spektren von 3–6. Das Maximum der Tieffeldverschiebungen wird beim Kaliumkomplex 4 beobachtet. Der Rückgang dieses Effekts bei 5 und 6 kann durch die abnehmenden Elektronegativitäten der Kationen und die niedrigeren Komplexassoziationskonstanten erklärt werden.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist die charakteristische Konformationsänderung in der Stilbeneinheit, die bei der Einlagerung von Kationen in 1 induziert wird. Aufgrund dieses Effekts könnte sich in Gegenwart geeigneter Kationen etwa das photodynamische E/Z-Gleichgewicht oder das Ausmaß der photooxidativen Phenanthrencyclisierung der Stilbeneinheit beeinflussen lassen. Weitere Untersuchungen sowie Studien an ähnlichen Molekülen mit ausgedehnten aromatischen π -Elektronensystemen sind im Gange.

Experimentelles

Die kristallinen Komplexe 2–5 wurden aus 1:1-Lösungen von 1 und den entsprechenden Metallperchloraten in Aceton (3, 4, 5) oder THF (2, 3[4]) durch Abkühlen, ggf. nach Hinzufügen unterschiedlicher Mengen Wasser gewonnen, Schmelzpunkte siehe Lit. [6]. 6, Schmp. 57 °C, wurde aus 1 und CsI in Methanol kristallisiert. Die Komplexe sind durch korrekte Elementaranalysen, ¹H-NMR-(Abb. 3), IR-Spektren charakterisiert. Im FAB-Massenspektrum werden durchwegs die (1 + M)⁺-Peaks gefunden, bei 6 zusätzlich der [(2 × 1 + Cs)⁺-Peak (2%). Die Leitfähigkeits-

titrationen wurden bei 298 ± 0.05 K mit einem Philips PW 9527-Leitfähigkeits-Meßgerät in einer Philips PW 9550/60-Meßzelle durchgeführt.^[9]

Eingegangen am 5. August 1996 [Z 9424]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Stichworte: Alkalimetalle · Festkörperstrukturen · Kronen-
ether · NMR-Spektroskopie

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496, 7017–7036.
[2] R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085, insbesondere 1858–1867.
[3] B. G. Cox, H. Schweiger, *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 298–301, zit. Lit.
[4] A. Merz, A. Karl, T. Futterer, N. Stacherding, O. Schneider, J. Lex, E. Luboch, F. Biernat, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 1199–1209.
[5] Wegen einer Fehlordnung im Kristall bezüglich einer um 180° gedrehten Lage der Moleküle **1a** ist die anisotrope Verfeinerung der Struktur bislang nicht möglich. Die Strukturformel im Formelschema gibt die Form von **1a** richtig wieder. Dr. Johann Lex, unveröffentlicht.
[6] Röntgenstrukturanalysen: Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung: MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet wurde auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$, $M = 370.43$, Kristalle aus Methanol, Schmp. $64\text{--}65^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.45 \times 0.25 \times 0.22$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.786(2)$, $b = 13.332(3)$, $c = 16.713(4)$ Å, $\beta = 92.24(2)^\circ$; $V = 1956.2$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$ g cm⁻³; $F(000) = 792$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.88$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 4777 gemessene, 4138 unabhängige, 2830 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.049$, $wR2 = 0.104$, GOF (F^2) = 1.08 für 350 Parameter, Restelektronendichte 0.154 und -0.161 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{LiClO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; $M = 548.92$, Kristalle aus Tetrahydrofuran, Schmp. $194\text{--}195^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.35 \times 0.28 \times 0.25$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 15.170(3)$, $b = 9.319(2)$, $c = 19.124(4)$ Å; $V = 2703.5$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.349$ g cm⁻³; $F(000) = 1160$; $\mu_{\text{Mo}} = 1.96$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 2961 gemessene, 1576 unabhängige, 1299 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.052$, $wR2 = 0.134$, GOF (F^2) = 1.09 für 241 Parameter, Restelektronendichte 0.402 und -0.309 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $M = 550.95$, Kristalle aus Aceton/Wasser (10/1), Schmp. $182\text{--}185^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.32 \times 0.22 \times 0.20$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 14.676(4)$, $b = 9.567(2)$, $c = 19.608(6)$ Å; $V = 2753.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.329$ g cm⁻³; $F(000) = 1160$; $\mu_{\text{Mo}} = 2.07$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$; 2195 gemessene, 1589 unabhängige, 1291 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.057$, $wR2 = 0.158$, GOF (F^2) = 1.13 für 236 Parameter, Restelektronendichte 0.450 und -0.280 e Å⁻³. (Die Wasserstoffatome im CH_3COCH_3 sind fehlgeordnet). – Kristallstrukturdaten von **4**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{KClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $M = 567.06$, Kristalle aus Aceton/Wasser (1/10), Schmp. $168\text{--}170^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.25 \times 0.22 \times 0.20$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 14.472(3)$, $b = 9.648(2)$, $c = 20.173(4)$ Å; $V = 2816.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.337$ g cm⁻³; $F(000) = 1192$; $\mu_{\text{Mo}} = 3.35$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 1751 gemessene, 1639 unabhängige, 1395 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.039$, $wR2 = 0.118$, GOF (F^2) = 0.834 für 258 Parameter, Restelektronendichte 0.200 und -0.323 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **5**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{RbClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $M = 613.43$, Kristalle aus Aceton/Wasser (1/1), Schmp. $80\text{--}90^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.25 \times 0.22 \times 0.20$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 14.490(3)$, $b = 9.622(2)$, $c = 20.412(4)$ Å; $V = 2845.9$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.432$ g cm⁻³; $F(000) = 1264$; $\mu_{\text{Mo}} = 18.85$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 1645 gemessene, 1631 unabhängige, 1298 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.039$, $wR2 = 0.095$, GOF (F^2) = 1.11 für 350 Parameter, Restelektronendichte 0.341 und -0.303 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-153 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23/3 360 33; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[7] Siehe z.B. im Kristall: P. R. Mallinson, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1818–1823; in Lösung: D. Live, S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3769–3778.

[8] **1** behält auch in Komplexen mit primären organischen Ammoniumsalzen die gleiche Konformation bei; das *cis*-Epoxid von **1** bildet analoge Komplexe: A. Merz, T. Futterer, J. Lex – unveröffentlicht.

[9] Zur Methode siehe: Y. Takeda in *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Marcel Dekker, New York, **1990**, 133–178. Die experimentellen Einzelheiten werden gesondert publiziert. H. Inerowicz et al., Technische Universität Gdansk.

[10] Daten für $\lg K_{\text{ass}}$ für den Na-Komplex von Dibenzo[18]kronen-6 zum Vergleich mit anderen Lösungsmitteln: 6.70 (CH_3NO_2), [13] 5.20 (CH_2Cl_2), [2] 4.37 (CH_3OH), [2] vgl. auch Lit. [13].

[11] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**.

[12] W. Rosen, D. Busch, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 262–265; H.-J. Drexler, H. Reinke, H.-J. Holdt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 807–814.

[13] M. K. Amini, M. Shamsipur, *Inorg. Chem. Acta* **1991**, *183*, 65–69.

[14] M. Shamsipur, A. I. Popov, *J. Chem. Phys.* **1988**, *92*, 147–151.

Ein azentrisches, dreidimensionales Koordinationspolymer: Synthese und Struktur von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4^{**}$

Steven W. Keller*

Das Kristall-Engineering,^[1] ein aufstrebendes Gebiet, hat das intelligente Design ausgedehnter Festkörper durch die Verknüpfung molekularer Bausteine mit spezifischer Funktionalität und Geometrie zum Ziel. Moleküle, die beim Lösen in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur intakt bleiben, könnten in vorhersagbarer Weise aggregieren und so eine Vielzahl metastabiler Strukturen bilden, die in der Katalyse, der nichtlinearen Optik und in der Molekularelektronik angewendet werden könnten.

Erste Erfolge wurden mit nichtkovalenten intermolekularen Wechselwirkungen wie der elektrostatischen Anziehung^[2] und der Wasserstoffbrückenbindung erzielt.^[3] Die Arbeiten von Fischer et al. mit metallorganischen Einheiten^[4] ergaben, daß mit kovalenten Bindungen eine zusätzliche Richtungskontrolle und größere Bindungsstärke möglich sind; so wurden zunehmend Metallkationen als Bausteine eingesetzt.^[1b, 5] Durch Lernen am Beispiel der Natur und Nutzen der wohldefinierten Koordinationsgeometrien an Metallzentren gelang es mehreren Arbeitsgruppen, die Strukturen einfacher Minerale wie Perovskit,^[6] Rutil^[7] und PtS^[8] nachzuahmen, indem einatomige Anionen (O^{2-} und S^{2-}) durch mehratomige, polyfunktionelle neutrale oder anionische Liganden ersetzt wurden. Selbst kompliziertere Koordinationspolymere mit großen Hohlräumen und Kanälen wurden hergestellt^[9] sowie einander durchdringende Netzwerke, die kein mineralisches Analogon aufweisen.

Silicate, einschließlich Quarz (Piezoelektrika), Tone (Ionen-austauscher für die Wasserenthärtung) und Zeolithe (heterogene Katalysatoren) bilden technologisch wichtige Minerale, die hinsichtlich des Gebiets der Koordinationspolymere nicht untersucht worden sind. Die Vielfalt der Strukturen und Eigenschaften steht im Widerspruch zur Ähnlichkeit der Bausteine dieser Materialien; die Siliciumatome sind fast ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Die Strukturunterschiede ergeben sich daraus, daß die Tetraeder auf unterschiedliche Art zusammengefügt werden können. Charakteristisch für die Koordinationschemie des einwertigen Kupfers ist häufig eine tetraedrische Ligandenumgebung;^[10] in der Tat wurden Koordinationspolymere mit Kupfer(I)-Zentrum beschrieben, bei denen diese Koordination auch im festen Zustand erhalten ist. In früheren Bei-

[*] Prof. S. W. Keller

Department of Chemistry
University of Missouri-Columbia
Columbia, MO 65211 (USA)
Telefax: Int. + 573/882-2754
E-mail: chemsk@mizzou1.missouri.edu

[**] Ich danke Dr. C. Barnes und K. T. Holmann für ihre wertvolle Unterstützung bei der Kristallographie.