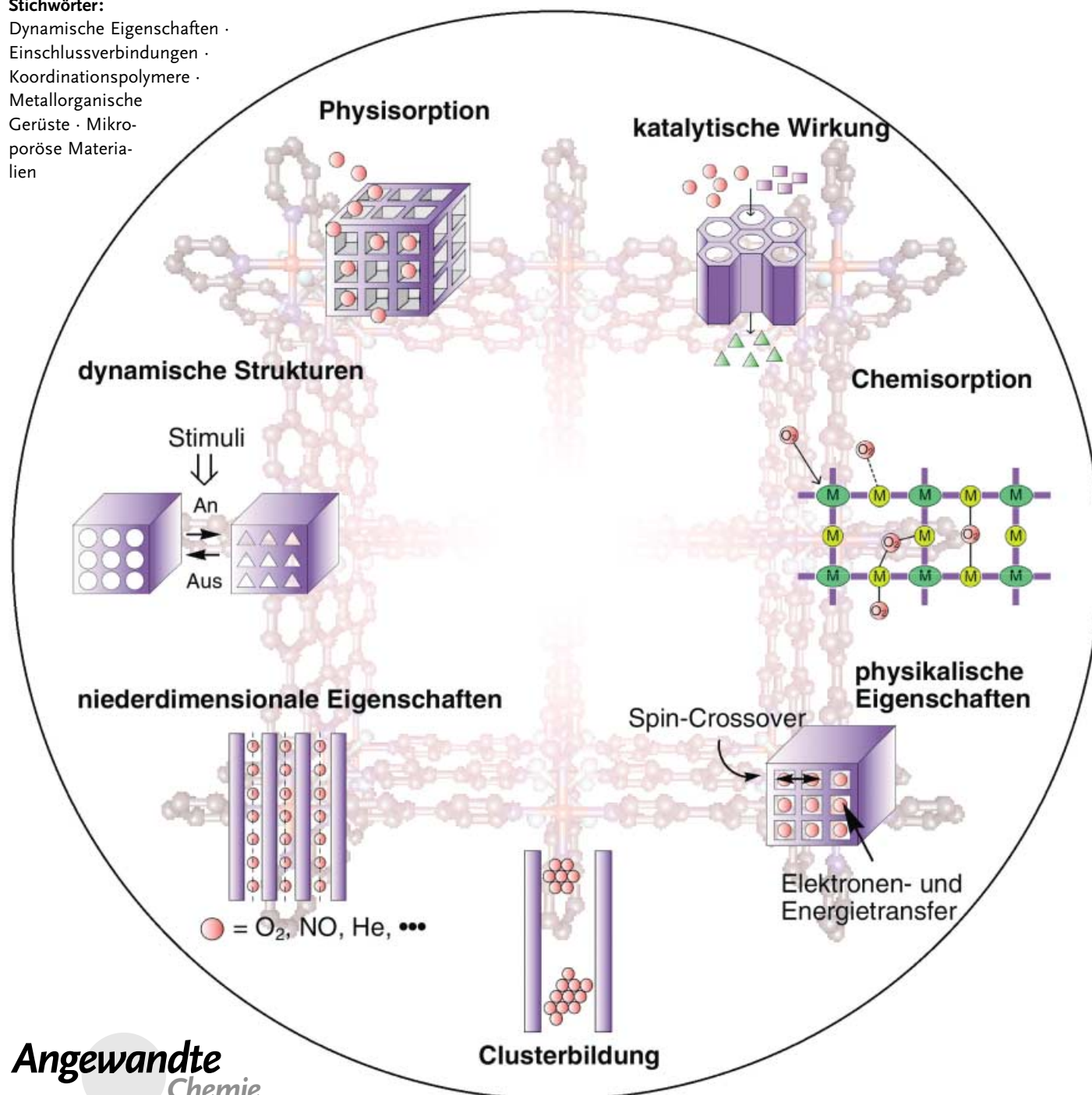


Funktionale poröse Koordinationspolymere

Susumu Kitagawa,* Ryo Kitaura und Shin-ichiro Noro

Stichwörter:

Dynamische Eigenschaften ·
Einschlussverbindungen ·
Koordinationspolymere ·
Metallorganische
Gerüste · Mikro-
poröse Materialien



Die Chemie der Koordinationspolymere hat sich in den vergangenen Jahren rasant entwickelt. Strukturen aus einer Vielzahl molekularer Bausteine mit unterschiedlichen Wechselwirkungen sind mittlerweile zugänglich. Die nächste Stufe ist die chemische und physikalische Funktionalisierung dieser Architekturen durch Einstellung ihrer Porositäten. Dieser Aufsatz konzentriert sich auf drei Aspekte von Koordinationspolymeren: 1) Anwendung von Kristall-Engineering zum Aufbau poröser Gerüste aus Konnektoren und Linkern („Nanospace-Engineering“), 2) Charakterisierung und Katalogisierung porös-struktureller Funktionalität für Anwendungen in Speichers-, Austausch-, Trennprozessen etc. und 3) porös-strukturelle Funktionalität auf der Basis dynamischer Kristallumwandlungen durch Gastmoleküle oder physikalische Reize. Ziel ist es, den aktuellen Stand der Forschung zur Chemie und Physik von und in den Mikroporen poröser Koordinationspolymere vorzustellen.

1. Einführung

In jüngster Zeit wurden auf dem Gebiet der molekularen organisch-anorganischen Hybridverbindungen bemerkenswerte Fortschritte erzielt. Die Synthese und Charakterisierung von kontinuierlichen ein-, zwei- und dreidimensionalen Netzwerken war Gegenstand intensiver und erfolgreicher Untersuchungen. Eingehend erforscht wurden Koordinationsverbindungen mit kontinuierlichen Strukturen, insbesondere solche, deren Rückgrat aus Metallionen als Konnektoren und Liganden als Linkern aufgebaut ist („Koordinationspolymere“).^[1–22] Der Begriff „Koordinationspolymere“ wurde in den frühen 60er Jahren eingeführt, und eine erste Übersicht über das Gebiet erschien bereits 1964.^[23] Vielfältige synthetische Ansätze zum Aufbau von Zielstrukturen aus molekularen Bausteinen sind entwickelt worden. Der Schlüssel liegt im Design der molekularen Bausteine, mit denen die

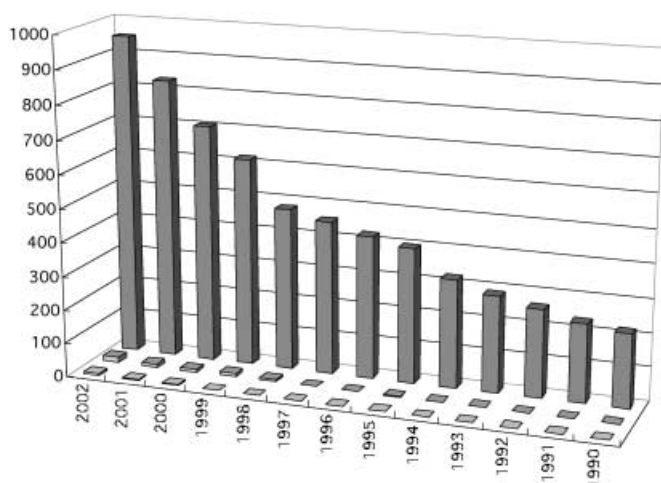


Abbildung 1. Zahl der Veröffentlichungen mit den Stichwörtern „coordination polymers“ (hintere Reihe), „porous coordination polymers“ (mittlere Reihe) und „adsorption of porous coordination polymers“ (vordere Reihe) laut SciFinder.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	2389
2. Synthesestrategien	2391
3. Poröse Strukturen	2398
4. Funktionalität von Koordinationspolymeren	2402
5. Nanospace-Labors	2419
6. Perspektiven	2422

gewünschten Architekturen, chemischen und physikalischen Eigenschaften auf den Feststoff übertragen

werden. Die Strukturchemie war dabei in erstaunlich kurzer Zeit auf einem ausgereiften Niveau angelangt. Abbildung 1 verdeutlicht, wie außerordentlich stark die Zahl an Publikationen zum Thema angestiegen ist. Die Koordinationspolymere nehmen mittlerweile eine bedeutende Position im Bereich poröser Materialien ein und haben die konventionelle Klassifizierung durch eine neue Kategorie erweitert (Abbildung 2).

Poröse Substanzen stoßen auf ein enormes Interesse seitens der Chemie, der Physik und der Materialwissenschaften. Besonders interessant ist zum einen die Erforschung neuartiger Phänomene in nanometergroßen Hohlräumen, zum anderen besteht ein kommerzielles Interesse an der Anwendung solcher Materialien in der Stofftrennung, der Speicherung und der heterogenen Katalyse. Bis Mitte der 90er Jahre kannte man im Grunde nur zwei Typen poröser Materialien: anorganische Materialien und speziell Kohlenstoffmaterialien. Die umfangreichsten Unterklassen der mikroporösen anorganischen Feststoffe sind Alumosilicate und Aluminiumphosphate.

Zeolithe sind kristalline hydratisierte Alkali- oder Erdalkalialumosilicate der allgemeinen Zusammensetzung $M_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot wH_2O$.^[24–26] Ihr Gerüst ist aus eckenverknüpften TO_4 -Tetraedern ($T = Al, Si$) aufgebaut und

[*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. R. Kitaura, Dr. S.-i. Noro⁺⁺
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Graduate School of Engineering
Kyoto University, Katsura
Nisikyo-ku, Kyoto 615-8510 (Japan)
Fax: (+81) 75-383-2732
E-mail: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

[*] Derzeitige Adresse:
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.
Nagakute, Aichi, 480-1192 (Japan)

[**] Derzeitige Adresse:
Supramolecular Science Laboratory
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama, 351-0198 (Japan)

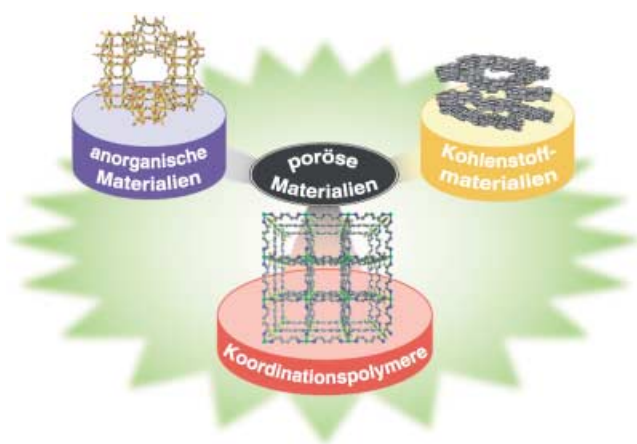


Abbildung 2. Klassen poröser Materialien.

enthält miteinander verbundene Tunnel oder Käfige, in denen Wassermoleküle und M-Ionen eingeschlossen sind. Ihre Porosität erlangen sie durch den Ausschluss von Wassermolekülen, wobei die Gerüststruktur normalerweise unverändert bleibt. Die Hohlräume, deren Strukturen durch die Zahl der Polyeder um die Pore bestimmt werden, wurden zunächst bei Molekularsieben für Gas-Trennungen und bei katalytischen Anwendungen genutzt. Synthetischer Zeolith ist erstmals 1862 beschrieben worden.^[27]

Aluminiumphosphate (AlPO_4) sind aus Al^{3+} - und P^{5+} -Tetraedern aufgebaut, die über Sauerstoffatome eckenverknüpft sind und ein neutrales 3D-Gerüst mit Kanälen und/oder Poren mit molekularen Abmessungen bilden.^[28] Über das erste mikroporöse kristalline Aluminiumphosphat wurde 1982 berichtet.^[29] Seither wurden neben einigen verwandten kristallinen Oxiden wie den Siliciumaluminiumphosphaten, Metallosilicaten, Metalloaluminiumphosphaten und Metallphosphaten auch poröse Chalkogenide, Halogenide und Nitride entdeckt.^[30,31] Ebenfalls intensiv untersucht wurden mesoporöse Materialien, die besondere, für Mesostrukturen charakteristische Eigenschaften aufweisen.^[32–35]

Aktivkohlen sind charakterisiert durch eine hohe offene Porosität und eine große spezifische Oberfläche, aber auch durch eine ungeordnete Struktur. Wesentliches Strukturmerkmal ist ein in sich verdrehtes Netzwerk von fehlerhaften hexagonalen Kohlenstoffschichten, die durch aliphatische

Brücken vernetzt sind. Die Größe der Schichtebenen variiert, liegt aber typischerweise bei 5 nm. Einfache funktionelle Gruppen und Heteroelemente können in das Netzwerk eingeführt oder an die Peripherie der Kohlenstoffschichten gebunden werden. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf regelmäßige mikroporöse Strukturen und werden daher auf Aktivkohlen nicht weiter eingehen.

Erweitert wird das Spektrum der porösen Materialien durch die in jüngster Zeit entwickelten porösen Koordinationspolymere, die sich durch eine perfekte Regelmäßigkeit und hohe Porosität auszeichnen und deren Gerüststrukturen breit justierbar sind. Ihre Synthesen gelingen unter milden Bedingungen, und durch Zusammenfügen diskreter molekularer Bausteine in einem Bottom-up-Ansatz lässt sich leicht ein gewünschtes Netzwerk erhalten. Während der Reaktionen bleiben die Strukturen der Bausteine erhalten, sodass ein modularer Aufbau der resultierenden kontinuierlichen Strukturen resultiert. Häufig eingesetzte Bausteine sind Werner-Komplexe wie $[\beta\text{-M}(4\text{-Methylpyridyl})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$, Co^{II}),^[36] Berlinerblau-Verbindungen^[37–39] und Hofmann-Clathrate. Deren zentrales Strukturmotiv sind CN-Brücken zwischen quadratisch-planaren oder tetraedrischen Tetracyanometallaten(II) und oktaedrischen Metall(II)-Komplexen mit komplementären Liganden.^[39–41] Eine wichtige Eigenschaft dieser Verbindungen ist die Fähigkeit, kleine Moleküle reversibel zu adsorbieren. Es existiert ein früher Bericht über die Verwendung des organischen Liganden Adiponitril als Brückenligand zum Aufbau des porösen Koordinationspolymers $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{Adiponitril})_2]_n$, das Adsorptionsverhalten blieb aber unerwähnt.^[42] Anfang der 90er Jahre wurde die Strukturforschung über poröse Koordinationspolymere intensiviert, und erste Beispiele für funktionale Mikroporen wurden recht bald beschrieben. 1990 berichteten Robson et al. über ein poröses Koordinationspolymer, das zum Anionenaustausch eingesetzt werden konnte.^[43] Die katalytischen Eigenschaften des zweidimensionalen Koordinationspolymers $[\text{Cd}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2]$ (bpy = Bipyridin)^[*] beschrieben 1994 Fujita et al.^[44] Yaghi et al.^[45] und Moore et al.^[46] untersuchten 1995 die Adsorption von Gastmolekülen, daran anknüpfend berichteten wir 1997 über die Adsorption von Gasen bei Umgebungstemperatur.^[47]

[*] Eine Liste von Abkürzungen befindet sich im Anhang auf S. 2423.



Susumu Kitagawa promovierte 1979 an der Universität Kyoto und war anschließend Assistant Professor für Chemie an der Universität Kinki. Er wurde dort 1988 Associate Professor und 1992 Professor an der Metropolitan University in Tokio. Seit 1998 ist er Professor am Fachbereich Synthesechemie und Biologische Chemie an der Universität Kyoto. Sein Forschungsinteresse gilt der Chemie molekularer organisch-anorganischer Hybridverbindungen mit Schwerpunkt auf den chemischen und physikalischen Eigenschaften poröser Koordinationspolymere.



Ryo Kitaura, geboren 1974, studierte Chemie und Physikalische Chemie und promovierte 2003 an der Universität Kyoto bei S. Kitagawa. Seit 2003 ist er Mitarbeiter der Toyota Central R&D Labs. Sein Forschungsinteresse gilt der Chemie und Physik von Nanoräumen in mikroporösen Koordinationspolymeren.

2. Synthesestrategien

2.1. Konnektoren und Linker

Koordinationspolymere enthalten zwei zentrale Komponenten: Konnektoren und Linker. Es sind die essenziellen Startreagentien, mit denen die Gerüststrukturen konstruiert werden. Daneben existieren Hilfsreagentien wie Blockierungsliganden, Gegenionen, nichtbindende Gastverbindungen und Templatmoleküle (Abbildung 3). Wesentliche Charakteristika der Konnektoren und Linker sind Zahl und Anordnung der Bindungsstellen (Koordinationszahlen und -geometrien).

Als Konnektoren werden häufig Übergangsmetallionen verwendet. Die Koordinationszahlen reichen je nach Metall

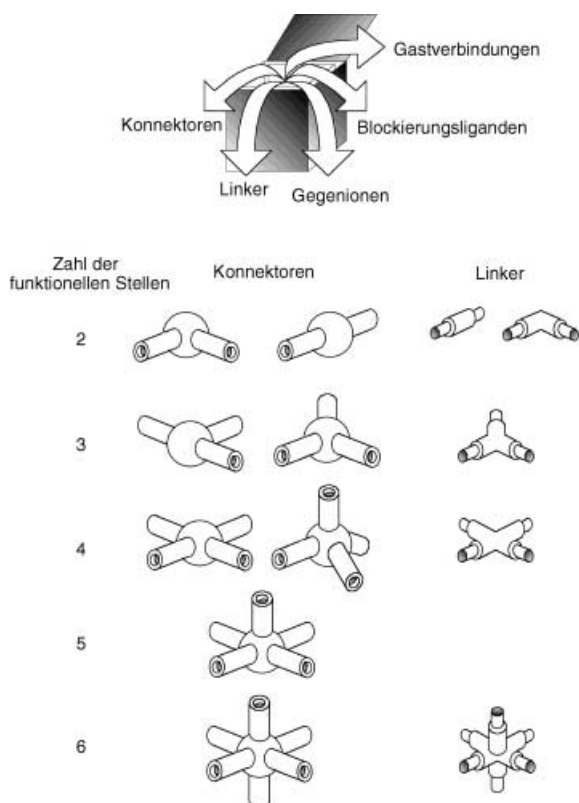


Abbildung 3. Komponenten von Koordinationspolymeren.



Shin-ichiro Noro, geboren 1975 in Kanagawa, promovierte 2003 an der Universität Kyoto bei S. Kitagawa mit einer Arbeit zum Kristall-Engineering funktioneller Koordinationspolymere. Gegenwärtig ist er Postdoc am Institut für physikalische und chemische Forschung (RIKEN) in der Forschungsgruppe von Dr. T. Wada (Supramolecular Science Laboratory).

und Valenzzustand von 2 bis 7, wobei lineare, T- und Y-förmige, tetraedrische, quadratisch-planare, trigonal-bipyramidale, oktaedrische, trigonal-prismatische und pentagonal-bipyramidale Geometrien sowie verzerrte Varianten vorkommen (Abbildung 3). Beispiele für Ionen mit variablen Komplexbildungseigenschaften sind Ag^{I} ^[8,15] und Cu^{I} ^[10] (d^{10} -Konfiguration), deren Koordinationszahl und Geometrie sich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Gegenionen, Liganden etc.) einstellen lassen. Hohe Koordinationszahlen von 7 bis 10 und polyedrische Koordinationsgeometrien bei Lanthanoiden lassen sich zur Erzeugung ungewöhnlicher Netzwerkstrukturen nutzen. Durch Entfernen der koordinierten Lösungsmittelmoleküle können zudem koordinativ ungesättigte Lanthanoid-Zentren erzeugt werden, was für Anwendungen in chemischen Adsorptionsprozessen, heterogenen Katalysen und in der Sensorik interessant ist.^[48,49] Gegenüber nackten Metallionen haben Metallkomplex-Konnektoren den Vorteil, dass der Bindungswinkel kontrolliert und die Zahl der Koordinationsstellen eingeschränkt werden kann. Nicht benötigte Bindungsstellen lassen sich durch Chelat- und makrocyclische Liganden blockieren, sodass spezifische Bindungsstellen für den Linker präsentiert werden. Zum Beispiel sind die axialen Bindungsstellen oberhalb und unterhalb der makrocyclischen Ebene in $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2)(1,4\text{-bdc})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2$ = makrocyclischer Ligand; bdc = Benzoldicarbonsäure) durch verbrückende 1,4-bdc-Liganden besetzt, sodass eindimensionale Ketten resultieren, die untereinander über Wasserstoffbrücken zu einem 3D-Netzwerk verbunden sind.^[50]

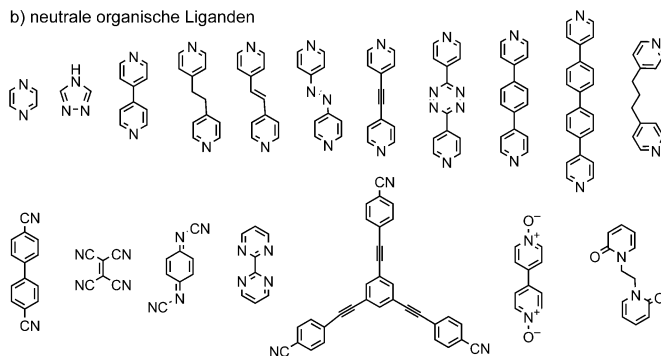
Linker wiederum stellen eine breite Auswahl von Verknüpfungsmöglichkeiten mit breit justierbarer Bindungsstärke und -richtung zur Verfügung (Abbildung 4). Die kleinsten und einfachsten Linker sind die Halogenidliganden F, Cl, Br und I. Quasieindimensionale halogenverbrückte gemischtvalente Verbindungen („MX-Ketten“) der Formel $[\text{M}^{\text{II}}(\text{AA})_2][\text{M}^{\text{IV}}(\text{AA})_2\text{X}_2\cdot 4\text{Y}]_n$ ($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}} = \text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}, \text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}, \text{Ni}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}, \text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}, \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und gemischte Halogenide; AA = Ethylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan etc.; Y = ClO_4 , BF_4 , Halogenid etc.) wurden wegen ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften intensiv untersucht.^[51,52] Mehrere gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$ -Kettenverbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigen charakteristische Merkmale von Systemen mit Ladungsdichtewellen.^[53] Halogenide können auch zusammen mit neutralen organischen Liganden in Koordinationsgerüsten vorkommen.^[54–57] CN^- - und SCN^- -Ionen haben ähnliche Verbrückungseigenschaften wie Halogenide.^[58–61] Cyanometallat-Anionen können vielfältige Geometrien einnehmen: z.B. lineare wie bei $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Au},^{[62,63]} \text{Ag}^{[64–66]}$), trigonale wie bei $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$,^[67] tetraedrische wie bei $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$,^[68–71] quadratisch-planare wie bei $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni},^{[41]} \text{Pd},^{[72–74]} \text{Pt}^{[72,75]}$), oktaedrische wie bei $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe},^{[76–80]} \text{Co},^{[76,81,82]} \text{Cr},^{[83–85]} \text{Mn}^{[86,87]}$) und pentagonal-bipyramidale wie bei $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$.^[88–91] Insbesondere das Octacyanometallat-Ion $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bildet mehrere unterschiedliche Geometrien aus (quadratisch-antiprismatische, dodekaedrische, zweifach überdachte trigonal-prismatische).^[91–93] Diese Strukturdiversität macht die Cyanometallate zu außerordentlich nützlichen Konnektormodulen.

a) anorganische Liganden

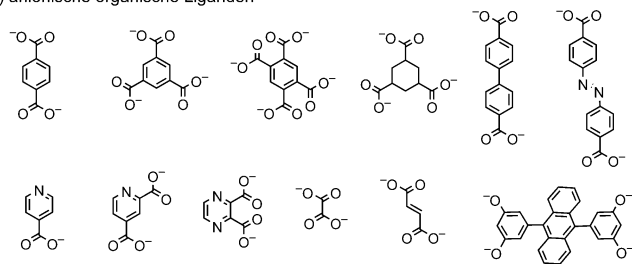
Halogenide (F, Cl, Br und I) Cyanometallate ($[M(CN)_x]^{n-}$)

CN^- SCN^-

b) neutrale organische Liganden



c) anionische organische Liganden



d) kationische organische Liganden

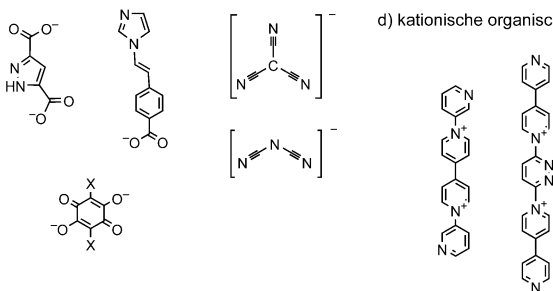


Abbildung 4. Beispiele für Linker in Koordinationspolymeren.

Die am häufigsten verwendeten neutralen organischen Liganden sind Pyrazin (pyz) und 4,4'-bpy.^[7,11,14,19] In Abbildung 5 ist ein Beispiel eines Koordinationspolymers mit dem 4,4'-bpy-Liganden dargestellt.^[94] Mehrfach berichtet wurde über den Einsatz langer Brückenliganden mit geeigneten Spacern.^[95–100] Zum Beispiel wurde durch Umsetzung des Liganden 9,9-Diethyl-2,7-bis(4-pyridylethynyl)fluoren mit Kupfernitrat in Ethanol ein außergewöhnlich weitmaschiges ($25 \times 25 \text{ Å}^2$) durchdringungsfreies Polymernetz der Formel $\{[Cu(L)_2(NO_3)_2] \cdot x(\text{Solvens})\}_n$ erhalten.^[100]

Typische anionische Linker sind Di-,^[4,101,102] Tri-,^[4,103–106] Tetra-^[107,108] und Hexacarboxylate.^[109,110] Intensiv untersucht wurden auch Koordinationspolymere mit nichtsymmetrischen anionischen Liganden (allgemein als Pyridin-X-COO⁻ (X = Spacer) beschrieben).^[5] Derivate von 1,4-Dihydroxy-2,5-benzochinon werden ebenfalls häufig verwendet.^[13] Die Kristallstruktur von $[Cu(ca)(pyz)]_n$ (H_2ca = Chloranilsäure) besteht aus parallelen Schichten aus quadratisch angeordneten Cu^{II}-Ionen, die durch ca^{2-} - und pyz-Linker verbrückt sind.^[111]

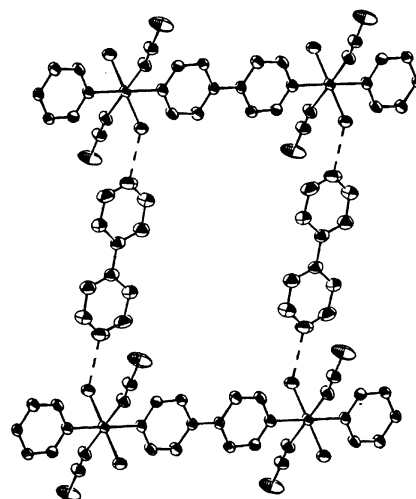


Abbildung 5. Ausschnitt aus der Struktur von bpy-verbrücktem $\{[Co(NCS)_2(4,4'-bpy)(H_2O)_2] \cdot 4,4'-bpy\}_n$; gestrichelte Linien markieren Wasserstoffbrücken.^[94]

Es sind nur wenige Beispiele von Koordinationspolymeren mit kationischen organischen Liganden bekannt, was an der naturgemäß geringen Affinität für kationische Metallionen liegt.^[112–116] Erfolgreich als Liganden eingesetzt wurden kationische *N*-Arylpyridin- und Viologen-Derivate.^[112–114]

2.2. Design von Gerüststrukturen

Die Topologie von Gerüststrukturen aus Koordinationspolymeren und/oder anorganischen Materialien wurde in einer Reihe ausgezeichneten Übersichten behandelt,^[2,3,7,8,14,19,31,117–123] sodass wir uns hier nur auf einige zentrale Aspekte beschränken. Durch Kombination der im vorigen Abschnitt genannten Konnektoren und Linker lassen sich vielfältige Strukturmodule erhalten. Abbildung 6 zeigt repräsentative Gerüstmodule aus unterschiedlichen Konnektortypen und einem linearen Linker.

Eine lineare Kette ist ein einfaches eindimensionales Strukturmodul. Ag^I-Ionen als Konnektoren bilden wegen ihrer bevorzugten Koordinationszahl 2 leicht lineare Ketten mit linearen Linkern.^[8]

Ein häufig beschriebenes 2D-Strukturmodul ist das quadratische Gitter. Koordinationspolymere mit quadratischem Gitter basieren auf 1:2-Metall-Ligand-Komplexen mit linearen bifunktionalen Linkern. Aus einem Liganden L und Nickel(II)-nitrat wurde in Gegenwart von Benzol ein 2D-Gitter $\{[Ni(L)_2(H_2O)_2] \cdot 2NO_3\}_n$ (L = 9,10-Bis(4-pyridyl)anthracen) erhalten (Abbildung 7).^[124] Ein T-förmiger Metallkonnektor erzeugt einzigartige Strukturmodule wie das Steinmauer-Motiv (brick-wall motif),^[99] das Fischgrätenmuster^[125] und Doppelschichtstrukturen^[47,126] (siehe Abbildung 6). Zur Erzeugung eines solchen T-förmigen Moduls wird häufig auf das NO₃⁻-Ion zurückgegriffen, das chelatartig vier Koordinationsstellen von siebenfach koordinierten Metallionen wie Cd^{II} und Co^{II} blockiert. Die übrigen drei Koordinationsstellen werden durch bifunktionelle Liganden verbrückt, wobei ein T-förmiges Modul mit dem Metall/Ligand-Verhältnis von

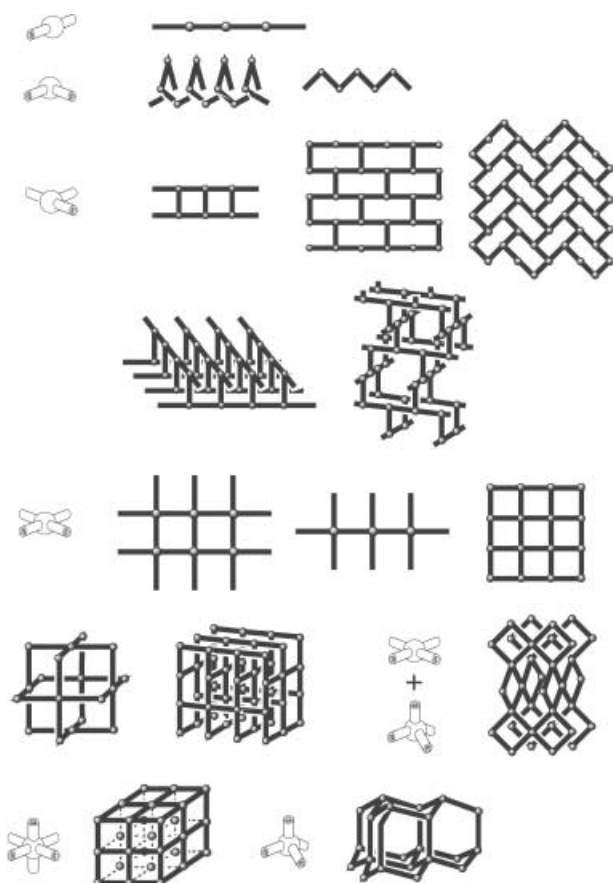


Abbildung 6. Durch unterschiedliche Konnektoren und lineare Linker zugängliche Gerüstmotive.

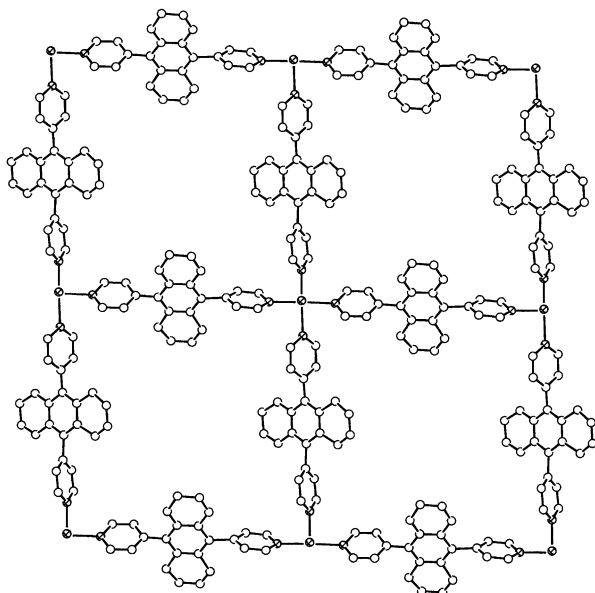


Abbildung 7. Zweidimensionales Gitternetz von $\{[\text{Ni}(\text{9,10-Bis}(4\text{-pyridyl)anthracen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3\}_n$.^[124]

1:1.5 entsteht. Das Cu^{II} -Zentrum von $\{[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x(\text{Anion}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{EtOH}\}_n$ (Anionen: 4PF_6^- oder 2PF_6^- und 2ClO_4^-) ist oktaedrisch koordiniert, mit vier

Stickstoffatomen der 4,4'-bpy-Liganden in der äquatorialen Ebene und zwei H_2O -Sauerstoffatomen an den axialen Positionen.^[126] Das T-Modul kommt dadurch zustande, dass einer der vier am Cu^{II} -Ion koordinierten 4,4'-bpy-Liganden einen terminalen Knotenpunkt bildet.

Diamant-Netze^[5,43,127] mit tetraedrischen und das B-Netz in CaB_6 mit oktaedrischen Knotenpunkten sind bekannte Beispiele für 3D-Motive. Viele weitere Beispiele für 3D-Netzwerke wurden in jüngerer Zeit beschrieben.^[132–138] $\{[\text{Zn}(\text{Nicotinat})_2] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ist das erste 3D-Koordinationspolymer mit $4^2.8^4$ -Topologie^[139] und basiert ausschließlich auf quadratisch-planaren Knotenpunkten.^[135]

Von besonderem Interesse sind homochirale poröse Koordinationspolymere wegen ihrer möglichen Anwendungen in der heterogenen asymmetrischen Katalyse und in enantioselektiven Trennungen.^[100,140–143] Strategien zum Aufbau homochiraler Architekturen beruhen unter anderem auf der Verwendung enantiomerenreiner organischer Liganden^[100,140–142] sowie helicaler Ketten oder Gerüste.^[143] Die Chiralität dieser Strukturen basiert auf der räumlichen Anordnung der Komponenten, nicht auf der Gegenwart asymmetrisch substituierter Atome. Selbstorganisiertes $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{bz})_2(\text{MeOH})_2]_n$ hat eine helicale Struktur, bestehend aus oktaedrischen Metallkonnektoren mit linearen Spacerliganden (Abbildung 8).^[143] Die Packung der helicalen Ketten ist parallel gestaffelt, sodass der Kristall insgesamt polar ist, da jede Helix in einem individuellen Kristall die gleiche Händigkeit aufweist.

Mehrkernige Cluster aus zwei oder mehr Metallionen und mehrzähligen Carboxylat-Linkern wie 1,4-bdc und 1,3,5-btc (Sekundärbausteinen, SBUs) haben oft spezielle Koordinationszahlen und -geometrien. Eine Copolymerisation von polytopischen Einheiten mit Metallionen führt normalerweise zur Bildung verknüpfter Cluster-Einheiten im Festkörper. Jeder dieser Cluster wird als ein Sekundärbaustein betrachtet; es handelt sich hierbei um konzeptionelle Einheiten, die nicht als molekulare Bausteine in der Synthese eingesetzt wurden. Spezifische SBUs können durch Variieren der chemischen Bedingungen gezielt in situ hergestellt werden.^[21] Da die Carboxylatgruppen die Metallionen in ihren Positionen festhalten, sind die SBUs hinreichend starr, um ausgedehnte Gerüste hoher Strukturstabilität zu bilden. Die Gerüste sind ferner neutral, sodass keine Gegenionen in den Hohlräumen notwendig sind. Bei einigen Clustern mit terminalen Liganden können die Koordinationsstellen am Metall zugänglich gemacht und deren Reaktivitäten untersucht werden.

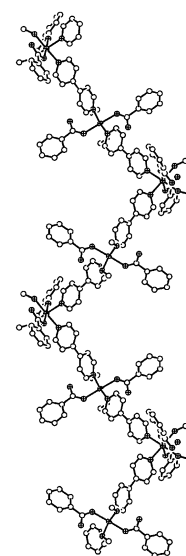


Abbildung 8. Helicale Struktur von $\{[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(4,4'\text{-bpy}) \cdot (\text{MeOH})_2] \cdot \text{Guest}\}_n$ (Guest = Nitrobenzol, Benzol, Veratrol, Phenol, Chloroform, Dioxan).^[143]

Mehrere anionische Molybdänoxide (hergestellt in situ durch Hydrothermalreaktion) dienen als nützliche Bausteine zum Gerüstaufbau. Eine Vielzahl von Organodiamin-Molybdänoxid-Kompositmaterialien wurde bereits ausführlich beschrieben (Abbildung 9).^[7,144]

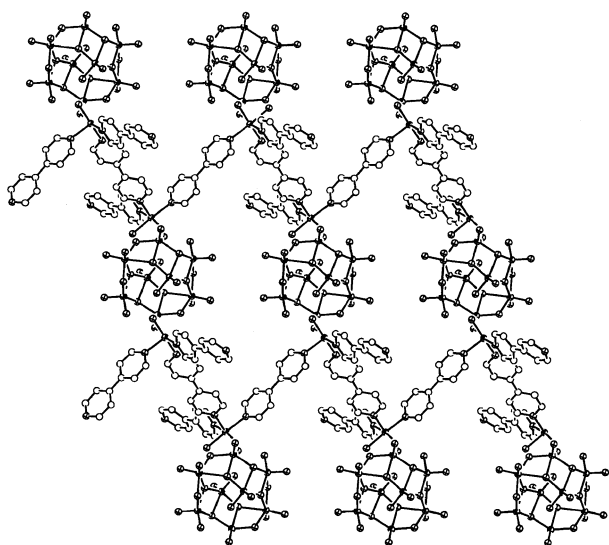


Abbildung 9. Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{4,4'-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot n$. Die Art der Verknüpfung der SBUs mit den polymeren kationischen Ketten resultiert in einem 2D-Netzwerk.^[144]

Die Ladung ist ein bedeutender Faktor beim rationalen Aufbau von funktionellen Koordinationspolymeren. Da die meisten Übergangsmetall-Konnektoren Kationen sind, müssen zur Neutralisierung der Gesamtladung anionische Komponenten in die Koordinationspolymere eingebaut werden. Häufig verwendete Anionen sind ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , NCS^- , PF_6^- , NO_2^- , SiF_6^{2-} , CN^- , CF_3SO_3^- , SO_4^{2-} , N_3^- und Halogenide. Sie werden in Form der entsprechenden Metall-, Natrium- oder Kaliumsalze gemeinsam mit den Metallionen eingebracht und kommen in den Koordinationspolymeren als freie Gastmoleküle, Gegenionen oder Linker vor. Ein wichtiges Merkmal der anorganischen Anionen ist ihre Fähigkeit, durch ihre O- und F-Atome als Wasserstoffbrücken-Acceptoren zu fungieren. $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{azpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ ($\text{azpy} = 4,4'$ -Azopyridin) ist aus linearen Ketten aufgebaut, die über Wasserstoffbrücken zwischen koordinierten H_2O -Donoren und NO_3^- -Acceptoren verbunden sind, sodass ein einzigartiges dreidimensionales „Blockhütten-Netzwerk“ resultiert.^[145] Anorganische Anionen wurden als Spacer zwischen magnetischen Ketten und Schichten eingesetzt.^[146] Als nachteilig gilt, dass hochporöse neutrale Gerüste sich nur schwierig mit anorganischen Anionen aufbauen lassen. Zur Erzeugung von neutralen Koordinationsgerüsten werden organische anionische Liganden verwendet. Beispiele sind Polycarboxylate wie Oxalate und Benzoltricarboxylate sowie 1,4-Dihydroxybenzochinone, Pyridincarboxylate und ihre Derivate.^[4,5,13] Organische Anionen können mit neutralen organischen Liganden wie Bipyridinderivaten kombiniert werden, was sie zu erfolg-

versprechenden Kandidaten für den Aufbau hochdimensionaler Gerüste macht.

Wie in Abbildung 10 gezeigt ist, lassen sich vier Kombinationen von chemischen Wechselwirkungen beim Aufbau von Koordinationspolymeren unterscheiden: a) ausschließ-

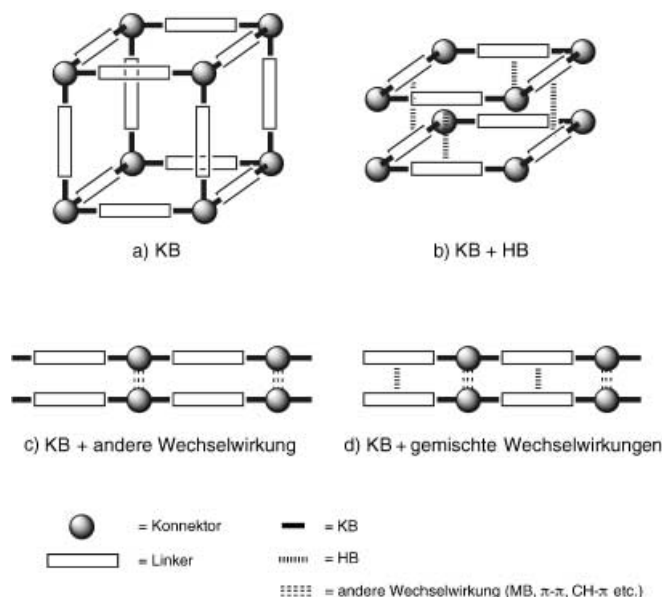


Abbildung 10. Kombinationen von Wechselwirkungen beim Aufbau von Koordinationspolymeren.

lich Koordinationsbindung (KB), b) Koordinationsbindung + Wasserstoffbrückenbindung (KB + HB), c) Koordinationsbindung + andere Wechselwirkung (z.B. Metall-Metall (MB), π - π (PP), CH- π -Wechselwirkung (HP)), d) Koordinationsbindung + gemischte Wechselwirkungen (z.B. HB + PP, HB + MB, MB + PP). Die Stabilität von 3D-Gerüsten steigt generell mit zunehmendem Anteil an Koordinationsbindungen. 1D- und 2D-Motive aggregieren häufig aufgrund zusätzlicher schwacher Wechselwirkungen (HB, PP, HP) zu 3D-Gerüsten. In einigen Fällen sind 1D- und 2D-Motive durch schwache Wechselwirkungen mit Gastmolekülen verknüpft. Auch in verzahnten 3D-Motiven treten solche schwachen Wechselwirkungen auf. Abbildung 11 zeigt einige Beispiele für die Klassifizierung nach der Kombination von Wechselwirkungen. Bei vielen linearen M-L-Koordinationspolymeren ($\text{L} = \text{Bipyridinliganden}$) bilden freie Liganden mit koordinierten H_2O - oder Alkoholliganden Wasserstoffbrücken. Es resultieren rechteckige 2D-Gitter, die wiederum durch π - π -Wechselwirkungen zwischen Pyridinringen und den Liganden (Typ d: KB + HB + PP) aggregieren.^[94,146–150] Schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen verknüpfen bei $[\text{Ag}(\text{2,4'-bpy})] \cdot [\text{ClO}_4]_n$ benachbarte Helix-Ketten ($\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ 3.1526(6) Å), wobei ein offenes 2D-Netzwerk mit Bausteinen in Form von verzerrten Hexagons entsteht (siehe Abbildung 11c (Typ c: KB + MB)).^[151] Die Cu^{II} -Ionen in $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{4,4'-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hdhbc} = 2,5$ -Dihydroxybenzoesäure) sind durch 4,4'-bpy zu geraden Ketten verbunden, die wiederum durch dhbc zu einem 2D-Blattmotiv verknüpft sind.^[152] Der Abstand zwischen den Ebenen benachbarter

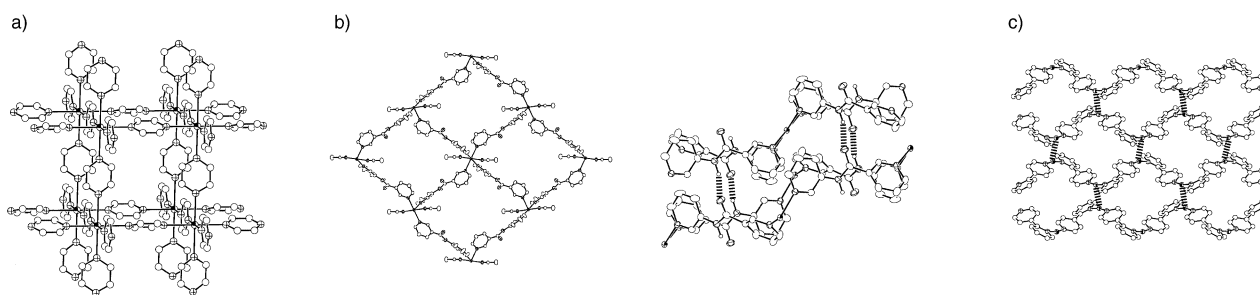


Abbildung 11. Beispiele für Koordinationspolymere mit unterschiedlichen Kombinationen von Wechselwirkungen: a) 3D-Gerüst (das B-Netz in CaB_6) von $[\text{Ag}(\text{pyz})_3] \cdot \text{SbF}_6)_n$ (Typ a);^[128] b) 2D-Schichtstruktur (links) und zwei gestapelte, durch Amid-Wasserstoffbrücken verknüpfte Schichten (rechts) in $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pna})_2]_n$ (Typ b: KB + HB);^[153] 2D-Netzwerk aus helicalen Ag-Ag-verknüpften Ketten in $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})] \cdot \text{ClO}_4)_n$ (Typ c: KB + MB).^[151]

dhbc-Liganden beträgt 3.44 Å, was auf π - π -Stapel-Wechselwirkungen hinweist (Typ c: KB + PP). Amidliganden sind wegen ihrer gleichzeitigen H-Donor- (NH) und H-Acceptor-eigenschaften (CO) ausgesprochen nützlich zur Stabilisierung von Koordinationsgerüsten.^[153,154] Die Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pna})_2]_n$ (pna = *N*-Pyridylnicotinamid) besteht aus 2D-Schichten mit einem Gitter aus Rechtecken von $7.3 \times 12.9 \text{ Å}^2$.^[153] Benachbarte Schichten stapeln entlang der *c*-Achse (Abstand ca. 3 Å) und sind um $0.5(a+b)$ entlang der *ab*-Ebene versetzt, sodass die NCS-Gruppen in die Rechteckmittelpunkte der benachbarten Schichten ragen. Das 3D-Netzwerk wird durch Wasserstoffbrücken des Typs $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$ ($\text{N} \cdots \text{O} = 2.874(4) \text{ Å}$) zwischen benachbarten Schichten stabilisiert (Abbildung 11 b, Typ b: KB + HB).

Koordinationspolymere mit weitem Gitternetz bilden häufig Durchdringungsstrukturen. In einigen Fällen bildet das Koordinationsgerüst Lücken, Hohlräume und Kanäle, die mehr als die Hälfte des Kristallvolumens ausmachen können. Normalerweise werden solche Leerstellen durch Lösungsmittelmoleküle oder Gegenionen ausgefüllt. Es können sich aber auch bemerkenswerte Durchdringungsstrukturen bilden, bei denen die Leerstellen eines Gerüsts durch ein oder mehrere unabhängige andere Gerüste ausgefüllt werden. Solche verschränkten Strukturen können nur durch Aufbrechen interner Bindungen aufgelöst werden. Bis vor kurzem waren nur wenige Beispiele bekannt, mit den Fortschritten der Chemie der mikroporösen Koordinationspolymere häufen sich nun aber die Berichte. Eine detaillierte Übersicht zum Thema findet sich in Lit. [2]. Zu erwähnen ist, dass eines der ersten Beispiele eines Koordinationsnetzwerkes eine sechsfach durchdringende diamantoide Struktur auf Basis von Cu^{I} -Ionen und dem flexiblen zweizähligen Liganden Adiponitril einnimmt.^[42] Das kürzlich beschriebene $[\text{Ag}(\text{ddn})_2] \cdot \text{NO}_3)_n$ (ddn = 1,12-Dodecandinitril) hat den höchsten Durchdringungsgrad (zehnfach) bei Diamantnetzen mit ausschließlich koordinativen Bindungen.^[155]

Bei der Erzeugung von hoch porösen Koordinationspolymeren muss eine Durchdringung naturgemäß vermieden werden. Die 3D-Struktur von $[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{bpdc})_2] \cdot 4 \text{ def} \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ (bpdc = 4,4'-Biphenyldicarboxylat, def = *N,N'*-Diethylformamid) ist aus Zn-O-C-SBUs und langen bpdc-Brücken aufgebaut, wobei durch die Zn-O-Gruppen (innerhalb der SBUs) und Ph-Ph-Verknüpfungen (zwischen den SBUs) ein

durchdringungsfreies aufgeweitetes Al-Netz vom SrAl_2 -Typ entsteht (Abbildung 12).^[156] Zwei Strukturmerkmale hängen entscheidend mit der Entstehung eines durchdringungsfreien

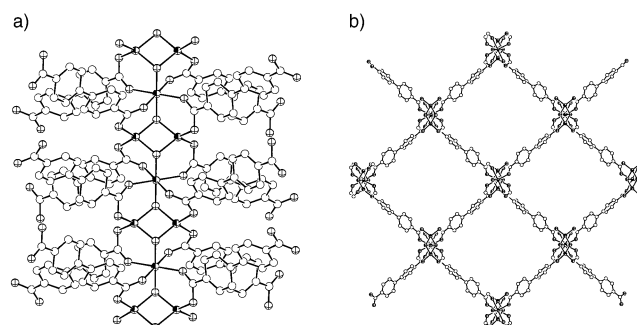


Abbildung 12. a) Kristallstruktur von $[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{bpdc})_2] \cdot 4 \text{ def} \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ mit Zn-O-C-SBUs, verknüpft durch bpdc-Linker; b) Blick entlang der Kanäle in Richtung der *c*-Achse.^[156]

Gerüsts zusammen: ein kleiner Abstand zwischen den Carboxylat-Linkern entlang der [001]-Achse und ein größerer Abstand in [110]-Richtung zwischen den SBUs. Der kleinere Abstand ermöglicht eine Annäherung der langen Linker, sodass die Benzolringe der bpdc-Liganden über $\text{CH} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit benachbarten Linkern wechselwirken können (3.73 Å), wobei eine undurchdringbare Wand von bpdc-Einheiten entsteht. Zur Bildung einer Durchdringungsstruktur müssten die bpdc-Liganden zwischen die benachbarten Linker passen, was aber nicht möglich ist. Die gleiche Strategie zum Aufbau durchdringungsfreier Gerüste kann auf andere Strukturtypen wie das B-Netz in CaB_6 angewendet werden; Beispiele sind $[\text{M}(\text{AF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$, $\text{A} = \text{Si}$;^[129] $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{A} = \text{Si}$;^[130] $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{A} = \text{Ge}$;^[126]). Einige Cd^{II} -Koordinationspolymere mit fluorierten Liganden bevorzugen aufgrund schwacher intermolekularer Wechselwirkungen zwischen fluorierten Gruppen durchdringungsfreie Strukturen und bilden mit Gastmolekülen vornehmlich Clathratverbindungen.^[157] Aus breiten 2D-Schichten von $[\text{Cu}(\text{pzdc})]_n$ (pzdc = Pyrazin-2,3-dicarboxylat) und säulenförmigen Liganden L lassen sich 3D-Koordinationspolymere $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{pyz}$, 4,4'-bpy und Derivate) aufbauen.^[158,159] Die Schichten präsentieren keine effektiven

Fenster, sodass im 3D-Netzwerk keine Durchdringung auftreten kann.

Durch Durchdringung lassen sich andererseits sehr stabile Strukturen erzeugen.^[145, 152, 160–163] Wir haben dementsprechend mehrere Koordinationspolymere mit Durchdringungsstruktur hergestellt, wobei anstelle von 4,4'-bpy längere azpy-Liganden eingesetzt wurden. Es wurden stabile Durchdringungsgerüste mit Gasadsorptionseigenschaften erhalten.^[145] Ein zweifach durchdrungenes Koordinationspolymer von $[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(4,4'\text{-bpy})_{0.5}]_n$ (B-Netz in CaB_6) enthält stabile und dynamische Kanäle, die zu Adsorptionsisothermen mit Hystereseverhalten führen.^[152, 161] Mit einem ausreichend langen Liganden könnten hoch poröse Koordinationspolymere mit Durchdringungsstruktur aufgebaut werden. $[\{\text{Tb}_2(\text{adb})_3\} \cdot 20\text{dmsO}]_n$ (adb = 4,4'-Azodibenzoat), das einen langen Dicarboxylat-Linker enthält, weist eine zweifache Durchdringungsstruktur auf, wobei die einzelnen Gerüste ein einfaches kubisches Netz bilden (B-Netz in CaB_6). Trotz der Zweifachdurchdringung besetzen mindestens 20 dmsO-Gastmoleküle pro SBU die Poren, was 71 % des Kristallvolumens entspricht und weit mehr ist, als bisher bei Durchdringungsstrukturen beobachtet wurde.^[164]

Neben struktureller Diversität war auch der Aufbau multifunktionaler Gerüste Gegenstand von Synthesestudien mit unterschiedlichen Linkern (mindestens zwei). Bislang kennt man zwei Kombinationsmöglichkeiten für Linker: neutral-neutral und neutral-anionisch. $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{PF}_6]_n$ ist das erste Beispiel eines Koordinationspolymers mit unterschiedlichen neutralen Liganden.^[165] Es besteht aus Rechteckgittern, die gegeneinander verschoben sind und so kleinere rechteckige Kanäle bilden. Durch Kombination linearer Bipyridinliganden (4,4'-bpy, 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol, 9,10-Bis(4-pyridyl)anthracen, 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl) werden spezifisch Polymere vom Typ $[\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{L1})(\text{L2})\} \cdot \text{Gast}]_n$ mit Rechteckgittern variabler Abmessungen erhalten.^[96] Koordinationspolymere mit anionischen und neutralen organischen Linkern wurden aufgrund der hier leicht möglichen Ladungskompensation weit häufiger beschrieben.^[111, 158, 159, 166–181] $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{ox})\text{Cl}_2]_n$ (bpm = 2,2'-Bipyrimidin, ox = Oxalat) besteht aus alternierenden $\mu\text{-bpm-}$ und $\mu\text{-ox-}$ verbrückten Cu^{II} -Ketten, die wiederum durch Chlorbrücken verbunden sind, wodurch eine 2D-Rippenstruktur resultiert.^[176] Ketten von bpm-verbrückten zweikernigen Cu^{II} -Einheiten, die durch eine Carboxylatgruppe aus dem Succinatanion und eine Hydroxygruppe verknüpft sind, bilden die Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{suc})_{0.5}(\text{ClO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.^[166] Koordinierte ClO_4^- -Ionen zwischen benachbarten Ketten wirken ebenfalls verbrückend. Dieses Polymer enthält demnach vier unterschiedliche Linker, darunter zwei anorganische (OH^- und ClO_4^-).

Für Koordinationspolymere mit zwei Konnektorsorten (heterometallische Polymere) finden sich interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der Funktionalisierung von Mikroporen und -kanälen und bei Magneten auf molekularer Basis. Es wurden spezielle Bausteine vom Donortyp entwickelt, die aus organisch-anorganischen Brückenligandhybriden (Metalloliganden) zusammengesetzt sind.^[6, 182–201] Metalloliganden bieten etliche Vorteile: 1) Einfacher Zugang: Während die Herstellung von multifunktionalen

organischen Brückenliganden mehrere Synthesetufen erfordert, lassen sich multifunktionelle Metalloliganden durch Kombinieren einfacher Konnektoren und Linker erhalten. 2) Modifizierung der Koordinationseigenschaften: Durch die Lewis-Acidität und den elektrostatischen Effekt der Metallionen lassen sich die Koordinationseigenschaften funktionaler Gruppen in Metalloliganden verändern. 3) Amphoterische Eigenschaften: Zusätzlich zu den Lewis-basischen Koordinationstellen stellen Metalloliganden am Metallion auch Lewis-saure Stellen zur Verfügung. 4) Doppelfunktion der Metallionen: Metallionen können zweierlei Funktion haben, nämlich als Konnektoren im Rückgrat oder Gerüst und als Verzweigungsstellen. Es können sowohl Homometall- als auch Heterometall-Koordinationspolymere hergestellt werden.

Die ersten beschriebenen Metalloliganden waren Cu^{II} -Komplexe mit Oxamat, Oxamid, Benzoat und Propionat (Abbildung 13).^[182–184, 202] $[\text{RuCl}_2(\text{pyz})_4]$ enthält vier Pyrazin-

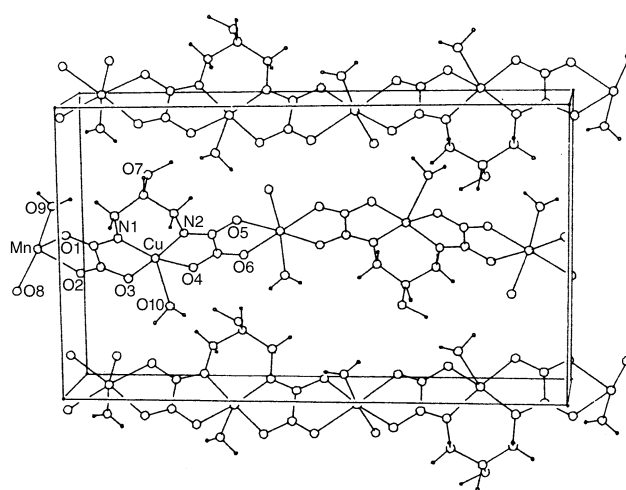


Abbildung 13. Perspektivische Ansicht der drei benachbarten Ketten in $[\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.^[202]

liganden in äquatorialer Position, deren freie *exo*-orientierte N-Donoratome quadratisch-planar orientiert sind. Der Komplex reagiert mit Ag^{I} -Salzen zu 2D- und 3D-Dimetallnetzwerken.^[191] Weit verbreitete Metalloliganden sind die Metalloporphyrine;^[6, 192, 194, 203] diese können an der Peripherie Substituenten mit Metallbindungseigenschaften tragen, z. B. Pyridin-,^[192] Carboxylat-^[194] und Cyanidgruppen.^[192] $\{\text{Cu}[\text{Cu}(\text{tpyp})]\}_n$ (H_2tpyp = 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)-21*H*,23*H*-porphyrin) enthält gemäß Strukturanalyse ein mit PtS verwandtes Gerüst.^[192] Dieses besetzt weniger als die Hälfte des Kristallvolumens, den übrigen Raum nehmen hochgradig ungeordnete Lösungsmittelmoleküle und Anionen ein.

Oxalat-verbrückte Polymere mit der allgemeinen Formel $\{\text{Kat}[\text{M}^{\text{I,II}}\text{M}^{\text{2,III}}(\text{ox})_3]\}_n$ (Kat = einwertiges Kation, $\text{M}^{\text{I,II}}$ = zweiwertiges Metallion) sind aus den Metalloliganden $[\text{M}^{\text{2,III}}(\text{ox})_3]^{3-}$ ($\text{M}^2 = \text{Cr}$,^[196] Fe ,^[198] Ru ^[199]) aufgebaut. Ein ähnlicher Metalloligand, $[\text{Cr}(\text{dto})_3]^{3-}$ (dto = Dithioacetat), wird für Dimetallaggregate wie $\{\text{NPr}_4[\text{MCr}(\text{dto})_3]\}_n$ ($\text{M} = \text{Fe}$, Co , Ni , Zn) verwendet.^[200]

Ein ausgesprochen interessanter Ansatz ist die Immobilisierung von koordinativ ungesättigten Metallzentren (UMCs, unsaturated metal centers) in Hohlraumgerüsten, da sich mit einer regelmäßigen Anordnung von Metallzentren in einem bestimmten Raum Regio-, Gestalt- oder Größen-selektivität auf Gastmoleküle übertragen lassen. Durch Kombination eines katalytischen Zentrums mit einem porösen System und effektive Abschirmung gegen Katalysatorgifte sind außerdem effiziente maßgeschneiderte Reaktionssysteme zugänglich, die den Peptidarchitekturen von Enzymen in biologischen Systemen nahekommen.^[204] Zur Immobilisierung von UMCs in porösen Wirtmaterialien wurden Zeolithe, polymere Matrices und Tonmaterialien durch Ionenaustausch oder Imprägnierung behandelt. Allerdings gelang es mit diesen Ansätzen nicht, ausreichend abgeschirmte und einheitliche UMCs zu erzeugen, und die Umgebung der UMCs war nicht eindeutig definiert. Vollständig abgeschirmte und einheitliche katalytische Zentren sollten sich aber erhalten lassen, indem die UMCs direkt in die Kanalwände von mikroporösen Koordinationspolymeren eingebaut werden. Dementsprechend wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt, nämlich die zweistufige Selbstorganisation. Bei diesem Ansatz wird in der ersten Stufe ein Metalloligand hergestellt, der im Gerüst zugleich als Linker und UMC (M^1) fungiert. In der zweiten Stufe wird der Metalloligand mit einem anderen Metallion (M^2) kombiniert, das im Gerüst die Funktion eines Knotens ausübt. Folglich liegen in der resultierenden Gerüststruktur zwei Arten von Metallzentren vor (Abbildung 14), und das Metallion in der

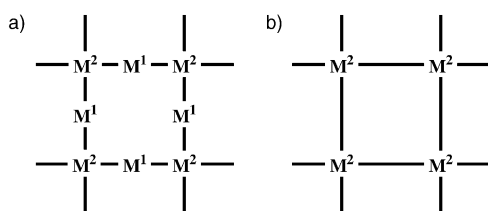


Abbildung 14. Dimetall-Gerüststruktur mit a) zwei Typen von Metalleinheiten (koordinativ gesättigtem M^2 und ungesättigtem M^1) und b) koordinativ gesättigtem M^2 .

Kanalwand präsentiert eine größere Angriffsfläche für die Koordination von Gastmolekülen. Mit dem Metalloliganden $\{[Cu(2,4\text{-pydca})_2(H_2O)] \cdot 2Et_3NH\}$ (pydca = Pyridin-2,4-dicarboxylat) als Linker wird das poröse Koordinationspolymer $\{[ZnCu(2,4\text{-pydca})_2(H_2O)_3(dmf)] \cdot dmf\}_n$ erhalten, in dem ein Zn^{II} -Ion am Netzwerkknoten als Konnektor fungiert und das Cu^{II} -Ion in der Kanalwand für eine Koordination von Gastmolekülen zur Verfügung steht.^[189] Kürzlich beschrieben wurden Metalloliganden mit dem Schiff-Base-Liganden $H_4\text{salphdc}$, $[M(H_2\text{salphdc})]$ ($M = Co^{II}, Cu^{II}$).^[201] Einkristalle von $\{[Zn_3Cu_2(OH)_2(\text{salphdc})_2] \cdot 2dmf\}_n$ (das die gleiche Topologie wie das Al-Netz in $SrAl_2$ aufweist) enthalten große Kanäle von etwa $14 \times 14 \text{ \AA}$ (Abbildung 15). Entlang der c -Achse sind koordinativ ungesättigte Cu^{II} -Ionen im Abstand von 6.1 \AA aufgereiht. Dieser Gerüsttyp war zuvor bereits erwartet worden, wurde damals aber nicht realisiert.^[407] Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel für eine Struktur, bei

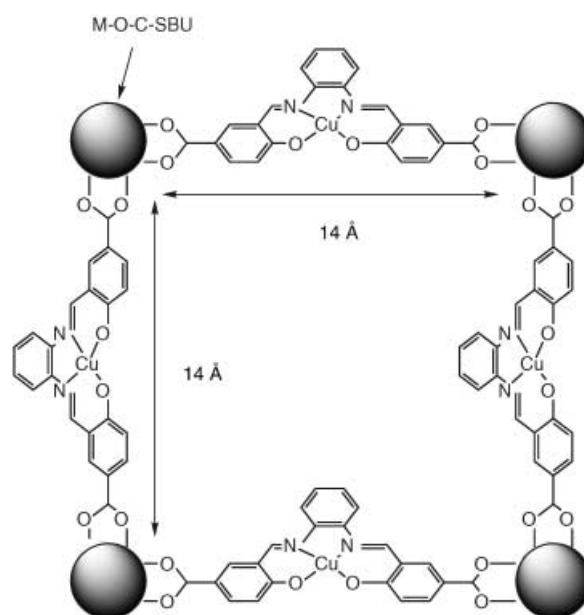


Abbildung 15. Struktur von $\{[Zn_3Cu_2(OH)_2(\text{salphdc})_2] \cdot 2dmf\}_n$; Blick entlang der c -Achse.

der Einheiten aus Metallo-Schiff-Basen in die Porenwände von porösen 3D-Gerüsten eingebettet sind. Das bei 298 K aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm von frisch präpariertem $\{[Zn_3Cu_2(OH)_2(\text{salphdc})_2] \cdot 2dmf\}_n$ stimmt gut mit dem Einkristall-Beugungsmuster überein. Scharf ausgeprägte Signale zeigen an, dass die Porenstruktur bis 573 K aufrechterhalten bleibt. Anstelle von Cu^{II} -Ionen können mit der gleichen Synthesemethode auch Co^{II} -Ionen als UMCs eingeführt werden. Das Röntgenbeugungsmuster von $[Zn_3Co_2(OH)_2(\text{salphdc})_2]$ ist mit dem von $\{[Zn_3Cu_2(OH)_2(\text{salphdc})_2] \cdot 2dmf\}_n$ in Einklang, was darauf hindeutet, dass das gleiche 3D-Gerüst und koordinativ ungesättigte Co^{II} -Ionen vorliegen. Viele Metallkomplexe mit Schiff-Base-Liganden weisen einzigartige katalytische Aktivitäten auf,^[205–207] woraus sich interessante Perspektiven für das Design von Porenwänden katalytischer poröser Materialien ergeben.

2.3. Nanospace-Engineering

Anorganische poröse Verbindungen wie Zeolithe oder Aktivkohlen mit hoher Gerüststabilität finden zahlreiche Anwendungen, z. B. in Adsorptions- und Trennprozessen, in der Katalyse, beim Stoffaustausch, in der nichtlinearen Optik, in elektronischen Bauelementen oder bei Flaschenschiff-Synthesen. Zeolithe haben eine hohe Kristallinität mit regelmäßigen Kanälen oder Hohlräumen, aber eine niedrige Porosität (und in einigen Fällen sehr große Oberflächen).^[208–214] Aktivkohlen hingegen weisen hohe Porositäten bei breiten Porengrößenverteilungen auf, sodass viele für spezielle porös-strukturelle Funktionen überflüssige Kanäle und Hohlräume und dementsprechend niedrige Speicher- und Trennkapazitäten für ein spezifisches Gastmolekül vorliegen. Außerdem sind die vorhandenen Synthesemethoden zur Steuerung und Feinabstimmung der Gerüststruktur für

beide Verbindungsklassen unzureichend. Kürzlich wurde über organische poröse Verbindungen berichtet, deren Gerüste durch Wasserstoffbrücken vernetzt sind.^[215–221] Einige dieser Materialien haben einzigartige katalytische Eigenschaften, kollabieren oder verformen sich aber bei Entfernung der Gastmoleküle aus den Poren. Koordinationspolymere basieren meist auf Koordinationsbindungen und unterstützenden Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Metall-Metall-Bindungen, π - π -, CH- π -, elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, wobei robuste und zugleich flexible Netzwerke resultieren. Die organischen Brückenliganden als Bausteine lassen sich leicht variieren, sodass maßgeschneiderte Strukturen zugänglich sind. Die für die katalytischen Funktionen benötigten Metallionen können problemlos in die Porenwände eingeführt werden.^[30,31,222–225] Die Hohlraumwände bestehen großteils aus organischen Molekülen, wodurch „leichte Materialien“ erhalten werden. Dementsprechend hat die Chemie der porösen Koordinationspolymere in letzten Jahren spektakuläre Fortschritte erlebt.

Folgende Punkte sind beim Design von porösen Koordinationspolymeren zu beachten: 1) Es ist nicht möglich, Verbindungen mit unbesetzten Hohlräumen direkt zu synthetisieren, da die Bildung von Vakuen naturgemäß nicht bevorzugt ist. Die Poren werden somit immer mit Gastmolekülen und Templaten aufzufüllen sein. Demnach ist es wichtig, Gastmoleküle von passender Größe auszuwählen, die sich bereitwillig verflüchtigen oder austauschen lassen. 2) Zur Erzeugung großer Mikroporen wird oft auf große Linker zwischen den Knoten (Konnektoren) zurückgegriffen, wobei aber häufig Durchdringungsstrukturen entstehen. Die Steuerung der Durchdringung ist eine zentrale Aufgabe beim Kristall-Engineering von Koordinationspolymeren (siehe Abschnitt 2.2). 3) Eine alternative Strategie ist die Erzeugung von Gerüststrukturen, deren Hohlräume topologischer Natur sind. Zum Beispiel werden das Diamantnetz und das B-Netz von CaB_6 häufig bei der Konstruktion von hoch porösen Koordinationspolymeren genutzt.

Hinsichtlich der Raumgeometrie werden nach Abbildung 16 vier Arten von porösen Strukturen unterschieden: 0D-Hohlräume (Punkte) sind vollständig von Wandmolekülen umgeben; hiermit kann ein bestimmtes Gastmolekül isoliert oder im Festkörper spezifisch angeordnet werden. Kanäle (1D), Schichten (2D) und kreuzende Kanäle (3D) werden häufig zur Aufnahme und zum Austausch von Gastmolekülen genutzt.

Nach einem Vorschlag von 1998 können poröse Koordinationsverbindungen in drei Kategorien klassifiziert werden: Verbindungen der ersten, der zweiten und der dritten Generation (Abbildung 17).^[11] Verbindungen der ersten Generation haben mikroporöse Gerüste, deren Strukturen nur durch die Gastmoleküle aufrechterhalten werden und irreversibel kollabieren, wenn die Gastmoleküle entfernt werden. Die zweite Generation zeichnet sich durch ein stabiles und robustes poröses Gerüst aus, das auch ohne Gastmoleküle permanente Porosität aufweist. Verbindungen der dritten Generation haben flexible und dynamische Gerüststrukturen, die auf äußere Stimuli wie Licht, elektrische Felder oder Gastmoleküle durch reversible Änderung

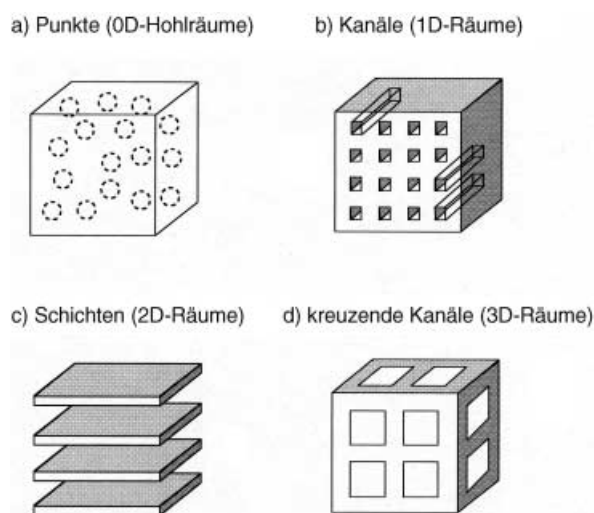


Abbildung 16. Klassen von Raumgeometrien unterschiedlicher Dimensionalität.

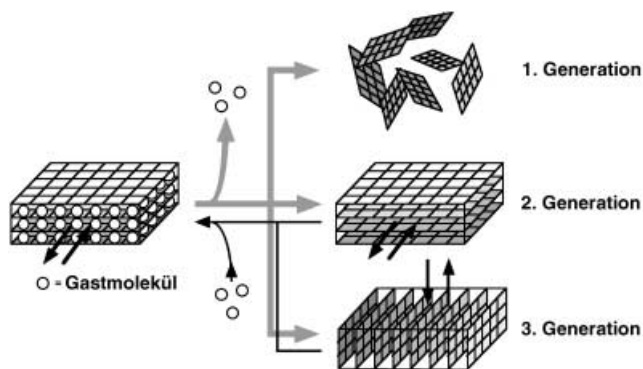


Abbildung 17. Klassifizierung von porösen Koordinationsverbindungen in Verbindungen der ersten, zweiten und dritten Generation.

der Kanal- oder Porenstruktur reagieren. Viele anorganische poröse Materialien, die auf kovalenten Bindungen basieren, gehören der zweiten Generation an, während poröse Koordinationspolymere auch zur flexiblen, dynamischen dritten Generation zu zählen sind.

3. Poröse Strukturen

3.1. Punkte (0D-Hohlräume)

Nanometergroße Poren, die voneinander isoliert und im Festkörper verstreut sind, kommen bei mehreren Koordinationspolymeren vor. Diese werden in zwei Kategorien aufgeteilt: Festkörper ohne Fenster und solche mit Fenstern, die aber sehr viel kleiner sind als die Gastmoleküle. In beiden Fällen ist ein Austritt der Gastmoleküle aus dem Festkörper gehindert. Zum Beispiel stellt ein 3D-Durchdringungsnetzwerk von $\{[\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{2/3}]\cdot 3/4\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\cdot 3/4\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ eine auch für kleinste Moleküle (mit der möglichen Ausnahme von H_2) unpassierbare Barriere bereit, wobei Hohlräume sehr effektiv von benachbarten Hohlräumen und der Umgebung isoliert werden (Abbildung 18).^[226] Die so abge-

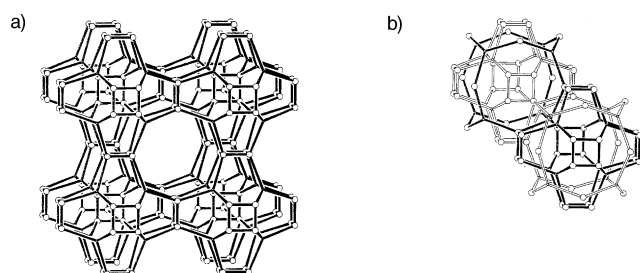


Abbildung 18. Ausschnitt aus einem unabhängigen 3D-Netzwerk (a) und den beiden unabhängigen, äquivalenten und verzahnten Gerüsten (b; durch ausgezogene bzw. offene Linien dargestellt) von $\{[\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{2/3}] \cdot 3/4 \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \cdot 3/4 \text{CH}_3\text{OH}\}_n$. Die tpt-Einheiten sind durch einen Punkt im Zentrum des Triazinliganden und drei weggehende Linien symbolisiert, die ZnCNZn-Einheiten sind durch direkte Zn...Zn-Verknüpfungen dargestellt.^[226]

sperrten Hohlräume sind außergewöhnlich weiträumig: Der Abstand von einem Zn_4 -Quadrat zum gegenüberliegenden und zum parallelen Zn_4 -Quadrat entspricht der Länge der Elementarzelle, 23.448(4) Å. Der Hohlraum ist hinreichend groß, um ca. neun 1,1,2,2-Tetrachlorethanmoleküle zusammen mit neun Methanolmolekülen aufzunehmen. In den 3D-Strukturen $\{[\text{M}^{\text{II}}(2,2'\text{-bpy})_3][\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\}_n$ stellt das Oxalatrückgrat perfekte Hohlräume für die Tris(bipyridyl)-Komplektionen bereit. Durch Variieren des Metallions kann die Hohlraumgröße eingestellt werden.^[227,228]

3.2. Kanäle (1D-Räume)

Koordinationspolymere mit regulären Kanälen in vielen Größen und Formen sind in großer Zahl synthetisiert und kristallographisch charakterisiert worden. Ein Beispiel ist $\{[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-Bis}(4\text{-pyridyl})\text{biphenyl})_2] \cdot 4(o\text{-Xylen})\}_n$, das große 2D-Netzwerke mit quadratischem Gitter enthält ($19.9 \times 20 \text{ Å}^2$), die sich jeweils unter Bildung von weiträumigen rechteckigen Kanälen stapeln (ca. $10 \times 20 \text{ Å}^2$).^[229] $\{[\text{Zn}(\text{in})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (in = Isonicotinat) besteht aus einem für 6^48^2-b -Netze charakteristischen zweifach durchdrungenen 3D-Netzwerk, ähnlich dem von α -Quarz, und bildet pseudo-hexagonale Kanäle von etwa 8.6 Å Durchmesser.^[230] $\{[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{L})] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (acac = Acetylacetonat, L = 2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-bis(4-vinylpyridin)) enthält zwei Sorten chiraler Kanäle mit unterschiedlichen Abmessungen ($17 \times 17 \text{ Å}^2$ und $7 \times 11 \text{ Å}^2$).^[231]

Ein nützliches Strukturmotiv zum Aufbau von porösen Gerüsten sind säulenverknüpfte Schichten, zumal sich Strukturen und Eigenschaften poröser Materialien durch einfache Modifizierungen an einem Säulenmodul einstellen lassen.^[12] Ein geeignetes Säulen-Schicht-System zum Design von Strukturen und Eigenschaften ist das Cu^{II} -Koordinationspolymer $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})_n]_n$ (CPL-1; coordination polymer 1 with pillared layer structure).^[158] Das Cu^{II} -Zentrum in CPL-1 ist von drei Carboxylat-Sauerstoffatomen, einem Stickstoffatom aus pzdc und einem Stickstoffatom aus pyz verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert (Abbildung 19a). Aus Cu^{II} und pzdc bestehende Blattstrukturen, deren Lücken zu

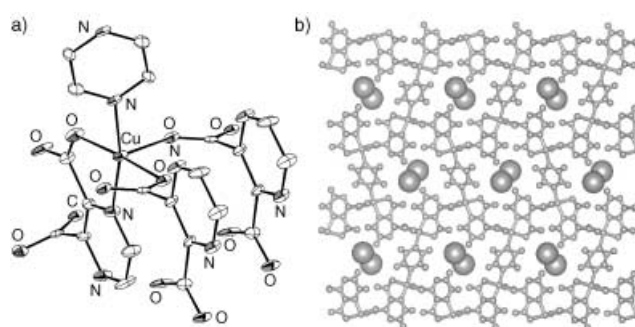


Abbildung 19. a) Koordinationsumgebung des Cu^{II} -Ions in CPL-1 und b) 3D-Struktur entlang der *a*-Achse. In den Kanälen sind H_2O -Gastmoleküle (Kalotten) eingeschlossen.^[158]

klein sind, um Moleküle durchzulassen, sind durch pyz-Liganden verbunden, wodurch eine poröse säulenverknüpfte Schichtstruktur entsteht (Abbildung 19b). Zwischen den Schichten entlang der *a*-Achse verlaufen Kanäle von ungefähr $4 \times 6 \text{ Å}^2$ Abmessung, die ein H_2O -Molekül pro Cu^{II} -Ion einschließen.

Die Kanalabmessungen und die Oberflächeneigenschaften dieser Stab-Schicht-Koordinationsnetzwerke können durch Modifikation der Säulenliganden gesteuert werden. Säulenliganden mit unterschiedlichen Längen und Funktionalitäten wurden zur Synthese der Verbindungsreihe $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{L}] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ eingesetzt (Abbildung 20; L = pyz: CPL-1, $n = 1$,^[158] bpy: CPL-2, $n = 4$,^[158] pyre: CPL-3, $n = 4$,^[159] azpy: CPL-4, $n = 5$,^[159] dpe: CPL-5, $n = 4$,^[159] pia: CPL-6, $n = 5$ ^[158]). Die Strukturen einer Serie von Komplexen

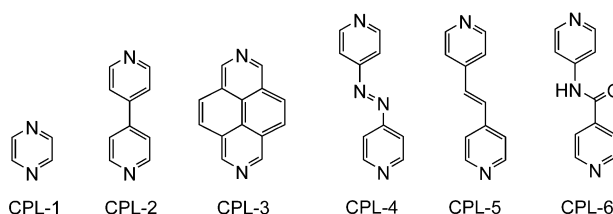


Abbildung 20. Als Säulenliganden in $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{L}] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ eingesetzte Linker.

mit ähnlichem Basisgerüst können gut durch Rietveld-Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme aufgeklärt werden. Durch Modifizierung der Säulenliganden ließen sich sowohl die Porengröße (ca. 8×6 (CPL-2), 8×3 (CPL-3), 10×6 (CPL-4), $10 \times 6 \text{ Å}^2$ (CPL-5)) als auch die Oberflächen-Funktionalität gezielt einstellen.

3.3. Schichten (2D-Räume)

Es existieren Dutzende von 2D-Koordinationspolymeren, wobei einige wenige in der Lage sind, mehrere Gastmoleküle zwischen ihre Schichten aufzunehmen. Das 1D-Strukturmotiv von $[\text{Cu}(\text{ca})(\text{ROH})_2]_n$ enthält Wasserstoffbrückenstellen, ca-O (H-Acceptor) und ROH (H-Donor),^[111] sodass

$[\text{Cu}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]$ eine Schichtstruktur einnimmt. Der Abstand zwischen den Kupferatomen in benachbarten Schichten beträgt 8.45 Å. Ohne intercalierte Moleküle, die die Schichten durch Bildung von Wasserstoffbrücken fest verknüpfen (Abbildung 21), ist eine Verbindung mit der Formel

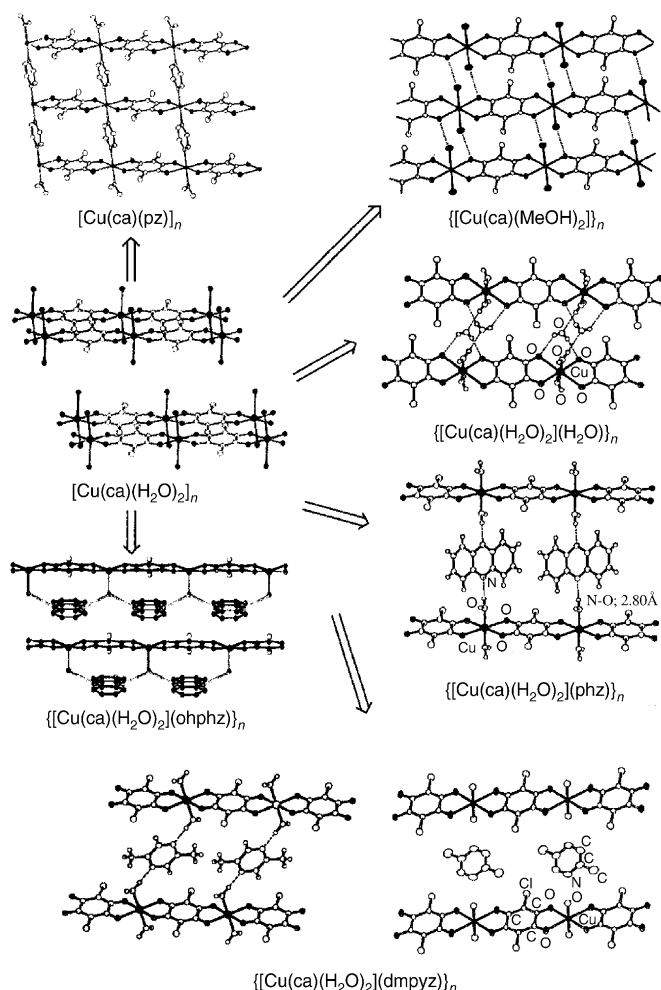


Abbildung 21. Intercalierung von Gastmolekülen zwischen die Schichten des Koordinationspolymers $[\text{Cu}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.^[232]

$[\text{Cu}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]$ thermodynamisch instabil.^[232] Bei der Einlagerungsverbindung $[\text{Cu}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{phz}_n$ (phz = Phenazin) z. B. stapeln sich die intercalierten phz -Moleküle im Abstand von 3.18 Å zu Säulen.^[232] Der Abstand zwischen den Schichten ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$) beträgt 9.25 Å. dmpyz -Moleküle (dmpyz = 2,5-Dimethylpyrazin) nehmen ebenfalls eine stapelförmige Anordnung zwischen den Schichten ein. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmpyz}_n$ bildet interessanterweise zwei Phasen, α und β , wobei der Stapelmodus von dmpyz bei beiden Phasen der gleiche ist, der Koordinationsmodus sich aber unterscheidet, sodass die Phasen unterschiedliche Farben aufweisen. Dies zeigt auch, dass der Schichtabstand flexibel ist – ein charakteristisches Merkmal für Gerüststrukturen von Koordinationspolymeren. Die Schichtabstände bei Einlagerungsverbindungen vom Typ $[\text{Cu}(\text{ca})$

$(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ liegen insgesamt zwischen 8.45 und 11.0 Å. Bezüglich einer Intercalation kann Folgendes abgeleitet werden: Die intercalierten Moleküle haben 1) eine π -Elektronenstruktur zur Bildung von Molekülstapeln und 2) Wasserstoffbrückenstellen in beide Richtungen zur Verknüpfung der Schichten. Ist z. B. die Bedingung (1) nicht erfüllt, etwa im Falle des nichtplanaren 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrophenazin (ohphz), werden keine Intercalatatapel gebildet, vielmehr verbrücken dann die ohphz -Moleküle die H_2O -Liganden innerhalb ein und derselben Kette (Abbildung 21).

Die Intercalationsverbindungen $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{phz}$) wurden ebenfalls synthetisiert und charakterisiert.^[233,234] Die Kristallstruktur von $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}_n$ besteht aus nichtkoordinierten H_2O -Gastmolekülen und Zickzackketten von $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Benachbarte Ketten sind durch Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft, und die Wassermoleküle sind zwischen den Schichten von $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ intercaliert. Die Spezies mit $\text{L} = \text{phz}$, $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{phz}_n$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$), ist isomorph zu $[\text{Cu}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{phz}_n$ und unterscheidet sich im Intercalationsmodus von der Spezies mit $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$.

Die beschriebenen molekularen Anordnungen zeigen drei Schlüsselfaktoren auf, die für die entstehenden Kristallstrukturen von Bedeutung sind: 1) Wasserstoffbrücken stabilisieren 2D-Schichten vom Typ $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, die flexibel sind und eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle zwischen die Schichten einlagern können. 2) Die intercalierten Gastmoleküle beeinflussen die Schichtstruktur und -dynamik von $[\text{M}(\text{ca})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. 3) Schichtstruktur und die Orientierung der Gastmoleküle können durch Wahl des Metallions eingestellt werden.

Ein anderes instruktives Beispiel aus dieser Materialklasse ist die Dimetallphase $\{(\text{Kation})[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\}_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$), die erstmals von Okawa et al. beschrieben wurde.^[195,235] Die Verbindungen zeigen ferromagnetisches,^[196] ferrimagnetisches^[199,236,237] oder gekippt-antiferromagnetisches Verhalten^[238,239] mit kritischen Temperaturen zwischen 5 und 44 K. Die Strukturen^[197,240] bestehen aus einem kontinuierlichen anionischen Netzwerk von Oxalat-verbrückten hexagonalen Schichten der beiden Metallatome. Zwischen den Schichten befindet sich ein organisches Gegenion des Typs $[\text{XR}_4]^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$; $\text{R} = \text{Ph}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$), das wahrscheinlich als Templat fungiert und den Aufbau der Netzstruktur beeinflusst.^[197] Durch Ersetzen dieses elektronisch „unschuldigen“ Kations durch ein elektroaktives Kation können Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, thermische Spin-Übergänge und nichtlineare optische Eigenschaften in das magnetische Material induziert werden. Die erste erfolgreiche Kombination eines organischen Donors mit einem polymeren Dimetall-Oxalatokomplex lieferte das halbleitende Hybridsalz $[\text{bedt-ttf}]_2[\text{Cu-Cr}(\text{ox})_3]$ (bedt-ttf = Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen),^[241] das durch Elektrokristallisation in Form eines mikrokristallinen Pulvers erhalten wird. Nichtlineare optische Eigenschaften lassen sich durch Einführung organischer Farbstoffe erzeugen.^[242,243] Materialien mit metallorganischen Decamethylmetallocenium-Kationen $[\text{Z}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)_2]$ ($\text{Z}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) als Gegenionen zeigen unterhalb T_c spontane Magnetisierung (Abbildung 22).^[244,245] Das

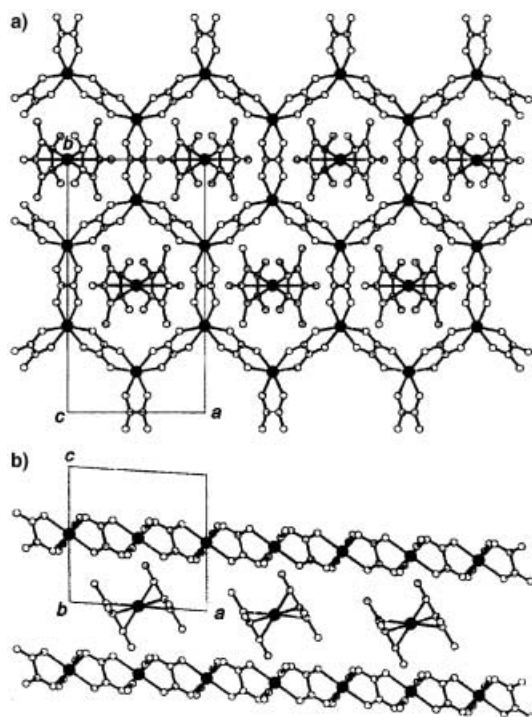


Abbildung 22. Struktur von $\{[\text{Fe}(\text{Cp}_2^*)][\text{MnFe}(\text{ox})_3]\}_n$; a) Blick auf die *ab*-Ebene, der die wabenförmig angeordneten magnetischen Strukturen verdeutlicht. b) Blick auf die *ac*-Ebene.^[244, 245]

kristalline Salz $[\text{bedt-ttf}]_3[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ ist ferromagnetisch und zeigt metallische Leitfähigkeit.^[246]

Ein anderes Koordinationspolymer mit Schichtstruktur ist $[\text{Cd}(1,5\text{-nds})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1,5-nds = 1,5-Naphthalindisulfonat).^[247] Die Verbindung kann durch Feststoff-Gas-Reaktion bei Raumtemperatur selektiv und reversibel Ammoniak und Amine ohne Dehydratation unter Bildung stabiler Addukte intercalieren. Bei der Intercalation von Aminen spielen unterschiedliche Wechselwirkungen eine Rolle. Zwei Äquivalente Amin werden durch Austausch der koordinierten H_2O -Moleküle unter Ausbildung von Koordinationsbindungen intercaliert, ein weiteres Äquivalent wird durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen eingebaut. Ebenfalls beobachtet wurden vom Gastmolekül abhängige Fest-fest-Phasenübergänge.

$[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ bildet eine Schichtstruktur, die durch Ausbildung von Ag^{I} -Alkohol-Koordinationsbindungen in $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L})_{0.5}]_n$ (L = Alkohole) mit intercalierten Alkohol-Gästen überführt werden kann. Interessanterweise ist die Gastspezies über einen weiten Bereich austauschbar, sodass eine Serie von Einschlussverbindungen mit Alkoholen mit gerader Zahl an Kohlenstoffatomen von Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) bis hin zu Eicosanol ($\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{OH}$) erhalten wurde.^[248]

3.4. Kreuzende Kanäle (3D-Räume)

Kreuzende Kanäle, die häufig bei Zeolithen auftreten, werden durch Vernetzung von 1D-Kanälen aus unterschiedlichen Richtungen aufgebaut. Allerdings sind Koordinations-

polymere mit 3D-Kanälen wegen ihrer Gerüstinstabilität, bedingt durch die hohe Porosität, relativ selten. $\{[\text{Ni}_6(1,3,5\text{-btc})_4(4,4'\text{-bpy})_6(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_9]\cdot\text{Gast}\}_n$ ist ein Beispiel für ein poröses Gerüst mit dreidimensional verlaufenden Kanälen. Die Verbindung ist aus 2D-Schichten von $\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2$ und 4,4'-bpy-Säulenliganden aufgebaut, wobei hexagonale, parallel zur Stapelrichtung verlaufende Kanäle von 12.3 und 11.0 Å Durchmesser entstehen.^[249] Zusätzlich existieren zwischen den Schichten drei 1D-Kanäle ($8 \times 4.4 \text{ Å}^2$), sodass insgesamt eine Struktur aus kreuzenden Kanälen resultiert. In $\{[\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bdc})_3]\cdot 8\text{dmf}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\}_n$ (IRMOF-1; „isoretikuläres metallorganisches Gerüst“) sind oktaedrische $\text{Zn}_4\text{-O-C}$ -Cluster durch Benzolmoleküle zu einer kubisch primitiven Struktur verknüpft (B-Netz in CaB_6), wobei ein außerordentlich steifes und hochporöses Gerüst aus gekreuzten Kanälen entsteht. Dank der einfachen Synthesemethode können auch andere Dicarboxylat-Linker unter ähnlichen Bedingungen eingesetzt werden, um unterschiedliche Porengrößen und Funktionalitäten bei gleichem Gerüsttyp einzustellen (IRMOF-2, ..., IRMOF-16; Abbildung 23). Zur Herstellung

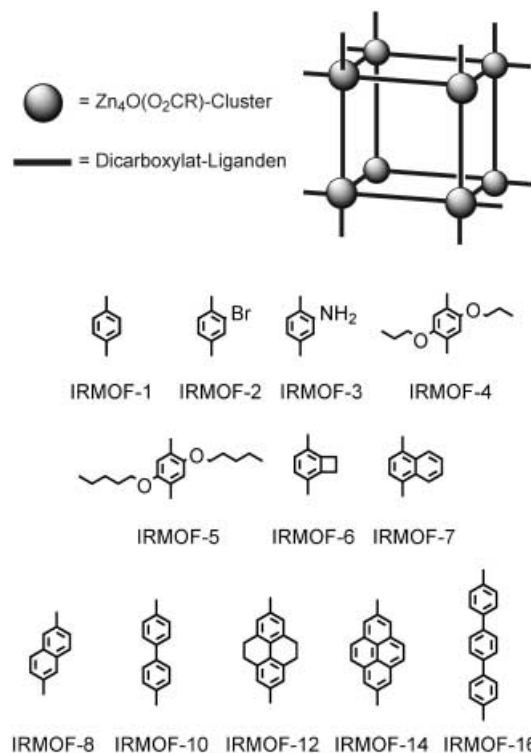


Abbildung 23. Dicarboxylat-Linker zur Herstellung von IRMOF-Materialien.

von IRMOF-2 bis IRMOF-7 werden 1,4-bdc-Linker mit Brom-, Amino-, *n*-Propoxy-, *n*-Pentoxy-, Cyclobutyl- und anellierten Phenylensubstituenten als funktionellen Gruppen in die Zielstruktur eingeführt, wobei die Substituenten in die Leerräume der Struktur ragen. Einige IRMOFs enthalten Mesoporen ($> 20 \text{ Å}$) und weisen extrem niedrige Kristall-dichten auf.

4. Funktionalität von Koordinationspolymeren

4.1. Überblick über die mikroporösen Eigenschaften

Die porösen Eigenschaften von Koordinationspolymeren sind für industrielle Anwendungen, z.B. in Trennverfahren, der heterogenen Katalyse und zur Gas-Speicherung, sowie aus wissenschaftlichem Interesse an der Bildung molekularer Aggregate und an anomalen physikalischen Eigenschaften räumlich isolierter Moleküle von Bedeutung. Die Eigenschaften poröser Verbindungen werden ganz entscheidend durch Adsorptionsprozesse beeinflusst, die wiederum nicht nur von der Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und der Oberfläche abhängen, sondern auch von der Porengröße und -form. Poren können wie in Tabelle 1 zweckmäßig nach

Tabelle 1: Klassifizierung von Poren.

Porentyp	Porengröße [Å]
Ultramikroporen	< 5
Mikroporen	5–20
Mesoporen	20–500
Makroporen	> 500

der Größe klassifiziert werden.^[250] Es gibt keinen grundsätzlichen Unterschied zwischen der Adsorption durch eine Makropore und der Adsorption auf einer Einzeloberfläche; beide Prozesse werden durch die Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Gleichung hinreichend beschrieben.^[251] Die Adsorption durch Mesoporen wird durch Kapillarkondensation beherrscht, was zu einer stark erhöhten Adsorption bei mittleren Relativdrücken führt. Dieser Effekt ist nicht auf Molekül-Festkörper-Wechselwirkung zurückzuführen, sondern auf rein geometrische Vorgaben, was durch die Kelvin-Gleichung gut veranschaulicht wird. Die Adsorption in einer Mikropore kann nicht als Adsorption von Molekülen auf einer festen Oberflächen betrachtet werden, vielmehr handelt es sich um ein Auffüllen eines nanoskopischen Raums, der ein tiefes Potentialfeld durch Überlappung sämtlicher Wandpotentiale erhält, mit Molekülen. Die Adsorptionsisothermen zeigen in diesem Fall einen steilen Anstieg bei sehr niedrigen Relativdrücken und ein Sättigungsplateau. Der Zusammenhang zwischen der Porenstruktur und dem Adsorptionstyp lässt sich nach einer IUPAC-Klassifizierung durch sechs unterschiedliche Adsorptionsisothermen wiedergeben (Abbildung 24).^[252,253] die mikroporöse (Typ I), nichtporöse und makroporöse (Typen II, III und VI) sowie mesoporöse Adsorbentien (Typen IV und V) charakterisieren. Die Unterschiede zwischen den Typen II und III sowie zwischen den Typen IV und V gehen auf die relativen Stärken der attraktiven Flüssig-fest- und Flüssig-flüssig-Wechselwirkungen zurück. Wenn die attraktive Flüssig-fest-Wechselwirkung stärker ist als die Flüssig-flüssig-Wechselwirkung, resultieren Adsorptionsisothermen des Typs II und IV, im umgekehrten Fall des Typs III und V. Die Adsorptionsisotherme des Typs VI spiegelt die stufenweise verlaufende Adsorption mehrerer Moleküllagen auf nicht- oder makroporösen festen Oberflächen wider. Adsorptionsprozesse bei Zeolithen

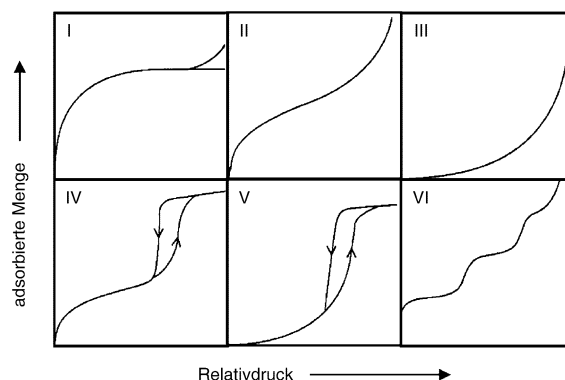


Abbildung 24. IUPAC-Klassifizierung von Adsorptionsisothermen.

und Aktivkohlen wurden vielfach beschrieben (siehe z.B. Lit. [31,33,254–262]).

Poröse Koordinationspolymere können viele Koordinationsarchitekturen bei einheitlichen und dynamischen Porenstrukturen einnehmen. Konventionelle poröse Materialien wie Aktivkohlen und Zeolithe haben oft spaltförmige bzw. zylindrische Poren, wohingegen Koordinationspolymere wegen ihrer kristallographisch wohldefinierten Struktur auch quadratische, rechteckige und dreieckige Porenformen bilden. Die einheitliche Mikroporosität bei Koordinationspolymeren äußert sich in charakteristischen Adsorptionsprofilen. Zum Beispiel besitzt eine quadratische Pore vier Eckpositionen, an denen sich jeweils ein tieferes attraktives Potential für die Wechselwirkung mit Gastmolekülen bildet als an den Wandmitten (Abbildung 25).^[263] Entsprechend zweier unterschiedlicher Adsorptionsplätze wird eine Zwei-

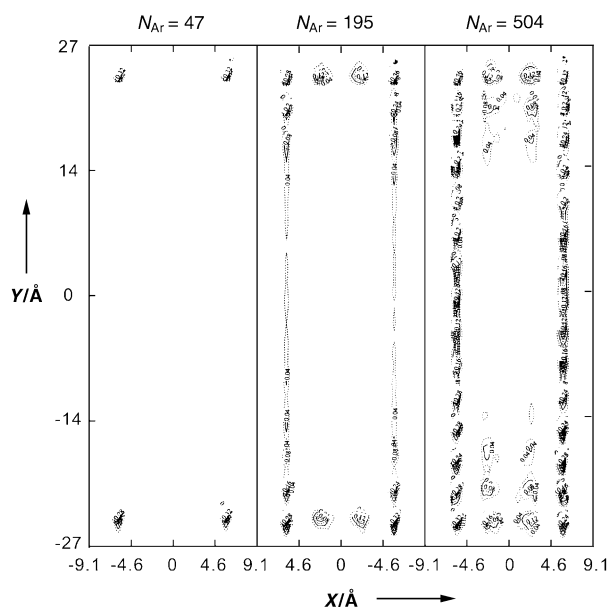


Abbildung 25. Konturdiagramm der konstanten lokalen Dichte von adsorbierten Ar-Molekülen bei unterschiedlichen Porenbeladungen (Monte-Carlo-Rechnungen, Porengröße $18.2 \times 54.6 \times 46 \text{ Å}^3$). N_{Ar} ist die Zahl der adsorbierten Argonmoleküle. Die lokalen Dichten wurden entlang der Richtung der Porenachse gemittelt und zeigen daher an, an welchen Stellen im Querschnitt der Pore Adsorption stattfindet.^[263]

stufenadsorption bei niedrigen Drücken erwartet. $[\text{Cu}(\text{bpd})\text{C}(\text{dabco})_{0.5}]_n$ ($\text{dabco} = 1,4\text{-Diazabicyclo}[2.2.2]\text{octan}$) (B-Netz von CaB_6) enthält einen einheitlichen Kanal mit quadratischem Querschnitt von $10.5 \times 10.5 \text{ \AA}$.^[264–266] Die Adsorptionsisotherme für Ar bei 87.3 K zeigt zwei Stufen bei einem Relativdruck von etwa 10^{-2} , entsprechend Porengrößen von ca. 9.5 bzw. 12 Å (Abbildung 26).^[267]

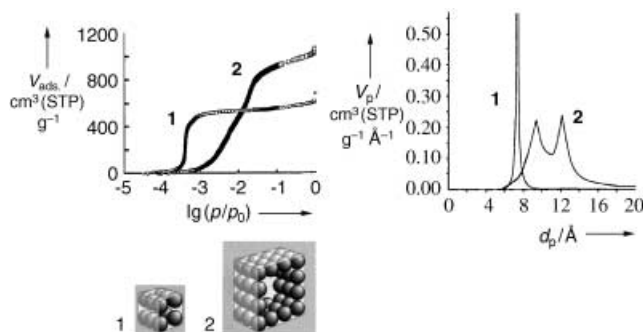


Abbildung 26. Adsorptionsisothermen für Ar bei 87.3 K (links) und Porengrößenverteilung (rechts) für die Koordinationspolymere $[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(\text{dabco})_{0.5}]_n$ (1) und $[\text{Cu}(\text{bpd})\text{C}(\text{dabco})_{0.5}]_n$ (2). Die Befüllung der Mikroporen mit Ar-Molekülen ist schematisch dargestellt.^[264] V_{ads} = adsorbiertes Volumen, V_p = Porenvolumen, d_p = Porendurchmesser, STP = Standardtemperatur und -druck.

Eine Vorgabe von nur sechs definierten Typen von Adsorptionsisothermen schließt die Annahme ein, dass Porositäten von Wirten durch den Adsorptionsprozess nicht geändert werden. Bei einer flexiblen und dynamischen Wirtstruktur, bei der z.B. ein Strukturübergang von nichtporös zu mikroporös während der Adsorption auftreten kann, erhält die Adsorptionsisotherme ein anderes, von den konventionellen Typen abweichendes Profil (Abbildung 24). In diesem Fall kann die Adsorptionsisotherme einer Kombination z.B. der Typen I und II oder III entsprechen. In Abbildung 27 etwa folgt die Adsorptionsisotherme bei niedriger Konzentration (niedrigem Druck) dem Typ II, entsprechend einer nichtporösen Phase und geht an einem bestimmten Punkt A, begleitet von einem plötzlichen Anstieg der Adsorption, in die Isotherme vom Typ I über. Bei Punkt B ist

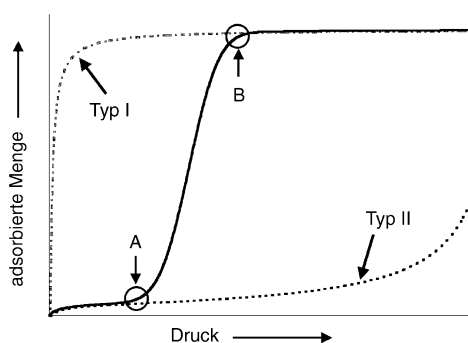


Abbildung 27. Adsorptionsisotherme bei einem Strukturübergang von nichtporös nach porös. Gestrichelte Linien markieren Isothermen vom Typ I (Füllung von Mikroporen) und II (Adsorption auf einer Oberfläche). Die Punkte A und B markieren das Einsetzen bzw. den Abschluss des Strukturübergangs.

der Strukturübergang von nichtporös nach porös abgeschlossen. Bei mehreren Strukturübergängen wird ein mehrstufiges Adsorptionsprofil beobachtet. Das Auftreten dieses Phänomens ist ein Charakteristikum von Koordinationspolymeren mit flexiblen und dynamischen Gerüststrukturen, die auf schwachen Wechselwirkungen wie Koordinationsbindungen, Wasserstoffbrücken, π - π -Stapelwechselwirkungen und Van-der-Waal-Kräften basieren. Selbst bei anorganischen porösen Materialien können strukturelle Flexibilität und Strukturänderungen eine Rolle spielen,^[211,268–272] allerdings sind die Strukturänderungen weit weniger drastisch als bei Koordinationspolymeren, da die Gerüste typischerweise auf starken Bindungen wie Si-O- oder Al-O-Bindungen basieren. Ein Gerüst, dessen Porengröße durch die Temperatur einstellbar ist, wurde bei einem Zeolith mit oktaedrischen und tetraedrischen Baueinheiten entdeckt,^[273] bei Adsorption von Gastmolekülen verhält es sich allerdings nicht flexibel, sondern robust.

Strukturelle Stabilität ist ein wichtiger Faktor bei der Untersuchung von mikroporöser Funktionalität von Koordinationspolymeren. Man unterscheidet zwei Arten von Stabilität: 1) Strukturstabilität, d.h., das Gerüst bleibt erhalten, wenn Gastmoleküle aus den Poren entfernt werden; 2) thermische Stabilität. Ein bei hohen Temperaturen stabiles Gerüst erfordert starke Bindungen zwischen den Bausteinen, in manchen Fällen hängt die Stabilität außerdem vom Gerüstmodus ab. Methoden der Wahl zur Untersuchung der Stabilität sind die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) und die Thermogravimetrie (TG). TG-Daten liefern die Temperaturen T_1 und T_2 , bei denen die Gastmoleküle entweichen bzw. das Gerüst sich zersetzt, Informationen über die Gerüststabilität sind damit jedoch nicht zugänglich. Direkten Aufschluss über die Gerüststabilität liefert das XRPD-Muster eines gastmolekülfreien porösen Gerüsts, das durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 präpariert wird. Die Strukturanalyse liefert Hinweise zur Robustheit oder Flexibilität eines Gerüsts und zeigt z.B. an, ob eine kristalline Phase aufrechterhalten geblieben ist oder sich eine amorphe Phase gebildet hat. Über die direkte Beobachtung von leeren Kanälen nach Entfernung von Gastmolekülen durch Einkristall-Röntgenbeugung wurde kürzlich berichtet.^[229,274] Die Analysen zeigen, dass poröse Koordinationspolymere mit schwachen Koordinationsbindungen (z.B. Metallkation–neutraler N-Ligand) thermisch weniger stabil sind als anorganische Materialien. T_2 für diesen Typ von Gerüsten liegt typischerweise unterhalb von 473 K, es sind aber auch Materialien (z.B. solche mit M-O-Koordinationsbindungen) mit $T_2 > 573 \text{ K}$ bekannt.^[131]

Ein wichtiger Faktor für die Porenkapazität ist die spezifische Oberfläche. Typische Werte für spezifische Oberflächen und Porenvolumina stabiler poröser Koordinationspolymere (erhalten durch Gas-Adsorptionsstudien) sind in Tabelle 2 zusammengefasst.^[47,130,158,265,275–278] Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche eines Koordinationspolymers von $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (vergleichbar mit Zeolithen) auf $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist beschrieben worden. Dieser Wert ist weitaus höher als der Idealwert von Kohlenstoffmaterialien von $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, der sich aus der Summe zweier Graphitebenen errechnet. In der Praxis gilt, dass die spezifische Oberfläche umso größer ist, je

Tabelle 2: Spezifische Oberflächen (a) und Porenvolumina (d_p) stabiler poröser Koordinationspolymere.

Formel	d_p [Å]	a [m ² g ⁻¹]	$V(\text{Mikropore})$ [mL g ⁻¹]
[Co ₂ (NO ₃) ₄ (4,4'-bpy) ₃] _n	3 × 6	—	0.15
[Cu ₂ (pzdC) ₂ (4,4'-bpy)] _n	9 × 6	846	0.22
[Cu ₂ (pzdC) ₂ (pia)] _n	11 × 6	1013	0.27
[Cu(SiF ₆)(4,4'-bpy)] _{2n}	8.0	1337	0.56
[Cu ₂ (1,3,5-btc) ₃] _n	9.0	692	0.33
[Cu(1,4-bdc)] _n	6.0	545	0.22
[Cu(1,4-bdc)(dabco)] _{1/2n}	7.4	1947 (3894 ^[a])	0.71
[Cu(L1)(dabco)] _{1/2n} ^[b]	9.5	3013 (4520 ^[a])	1.08
[Cu(bpdc)(dabco)] _{1/2n}	10.8	3265	1.27
[Zn ₄ O(1,4-bdc) ₃] _n	11.2	2900 ^[c]	1.04
[Zn ₄ O(L2) ₃] _n ^[d]	9.3	2630 ^[c]	0.60
[Zn ₄ O(bpdc) ₃] _n	15.4	1936 ^[c]	0.69

[a] Bestimmt durch BET-Diagramme unter Annahme von $2a_M$ an den Eckpositionen (a_M : Querschnitt eines Sondenmoleküls). [b] L1 = *trans*-OOC(C₆H₄)CH=CHCOO⁻. [c] Bestimmt durch Langmuir-Diagramme. [d] L2 ist der in Abbildung 23 gezeigte Ligand in IRMOF-6.

dünnere die Porenwände sind. Bei anorganischen Zeolithen enthalten die Porenwände in der Tiefe zumindest einige Si-, O- und Al-Atome, bei Koordinationspolymeren dagegen kann eine Wand nur die Dicke eines einzigen Kohlenstoffatoms aufweisen, z. B. bei 4,4'-bpy. Dies bedeutet, dass alle Atome, die ein Gerüst aufbauen, als Oberflächenatome zur Verfügung stehen können. Eine wichtige Eigenschaft, neben hoher Porosität, ist eine regelmäßige Porenverteilung im Festkörper. Diese lässt sich sowohl bei Koordinationspolymeren als auch bei anorganischen porösen Materialien leicht erreichen. Ein Ensemble räumlich eingegrenzter Moleküle kann eine gänzlich andere Anordnung einnehmen als in der freien Volumenphase. Die Forschung zu Nanospace-Anwendungen mit maßgeschneiderten Poren befindet sich noch im Anfangsstadium. In Abschnitt 5 werden neueste Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt.

Basierend auf kristallographischen und Adsorptionsdaten von porösen Koordinationspolymeren wurden Monte-Carlo(MC)-Simulationen zur Adsorption von kleinen Molekülen, die in Kohlenstoff- und anderen anorganischen Materialien häufig vorkommen, durchgeführt.^[279–281] In diesen Simulationen zeigt sich auch ein Vorzug der porösen Koordinationspolymere, denn wegen der gut charakterisierten, regelmäßigen Strukturen müssen keine weitreichenden Annahmen zur Gaststruktur getroffen werden. Die MC-Simulationen wurden auf der Basis von HF- und B3LYP-Ladungsdichten für Gerüststrukturen von [Zn(1,4-bdc)]_n und [Cu₃(1,3,5-btc)₂]_n ausgeführt.^[282] Die isothermischen Adsorptionswärmen für N₂, Ar und H₂ sind klein und liegen im Bereich von Werten für Physisorptionen (< 10 kcal mol⁻¹). Bei [Cu₃(1,3,5-btc)₂]_n verteilen sich die adsorbierten Ar-Atome zu einer Kleeblattstruktur. Axial koordiniertes Wasser beeinflusst die Adsorption: Bei niedrigen Drücken wird in Gegenwart von koordiniertem Wasser mehr Ar adsorbiert als durch wasserfreies [Cu₃(1,3,5-btc)₂]_n, während wasserkoordiniertes [Cu₃(1,3,5-btc)₂]_n weniger Ar adsorbiert als wasserfrei [Cu₃(1,3,5-btc)₂]_n (Abbildung 28). Das koordinierte Wasser unterstützt zwar einerseits die Adsorption,

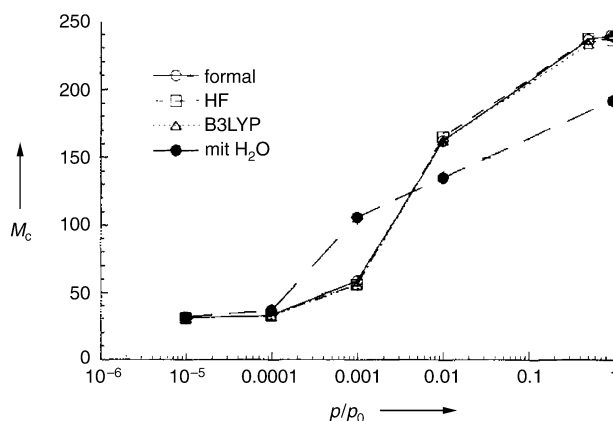


Abbildung 28. Berechnete Isothermen für die Adsorption von Ar in [Cu₃(1,3,5-btc)₂]. Drei Ladungsdichtemodelle wurden eingesetzt: Formalladung, HF/4-31G, B3LYP/4-31G.^[282] M_z = Moleküle pro Zelle.

engt aber andererseits die Hohlräume für die eindringenden Ar-Moleküle ein.

4.2. Robuste Nanospace-Gerüste

4.2.1. Gas-Speicherung

Ein herausragendes Merkmal poröser Materialien ist ihre Eigenschaft, Verbindungen selektiv zu speichern. In Tabelle 3 sind poröse Koordinationspolymere nach ihrer Funktionalität, ihren Eigenschaften als Wirte für Gast- oder Reaktant-Moleküle und nach Generationstypen entsprechend ihrer strukturellen Flexibilität oder Stabilität (siehe Abbildung 17) klassifiziert.

Die Adsorption von Gasen bei Umgebungstemperatur ist für Anwendungen wie Speicherung und Transport von Bedeutung. Eine nützliche Strategie zur Erzeugung von Adsorbentien beruht darauf, gastmolekülfreie stabile Gerüste herzustellen (Verbindungen der zweiten Generation; siehe Abbildung 17). Ein erster Bericht über Gasadsorption bei Umgebungstemperatur erschien 1997. Das untersuchte Gerüst, $[[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O]_n$ ($M = Co, x = 4$; $Ni, x = 4$; $Zn, x = 2$), besteht aus $M(NO_3)_2$ - und 4,4'-bpy-Einheiten und lässt sich als „Nutm-und-Feder-Struktur“ beschreiben (Abbildung 29a).^[47] Der effektive Mikroporenquerschnitt der getrockneten Probe beträgt etwa $3 \times 6 \text{ Å}^2$ (unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien) (Abbildung 29b). Die Verbindung adsorbiert bei 0–36 atm reversibel CH₄, N₂ und O₂ ohne Zusammenbruch des Kristallgerüsts (Abbildung 29c). Ähnliche Koordinationspolymere mit Gas-Adsorptionseigenschaften wurden mittlerweile synthetisiert.^[126, 130, 131, 145, 264–266, 276–278, 285, 306, 308, 311, 314, 323, 329] Die Adsorption von N₂ oder Ar bei niedrigen Temperaturen wird allgemein zur Untersuchung von Mikroporen herangezogen. In Abbildung 30 sind N₂-Adsorptionsisothermen von CPL-1, -2 und -5 bei 77 K angegeben.^[277] Alle CPL-Proben zeigen Adsorptionsisothermen vom Typ I, was das Vorliegen von Mikroporen und die Abwesenheit von Mesoporen bestätigt. Der stark abgewinkelte Verlauf der N₂-Adsorption bei niedrigen Relativdrücken zeigt an, dass die Mikroporen

Tabelle 3: Auswahl an funktionellen mikroporösen Koordinationspolymeren.^[a]

Verbindung	Funktionalität ^[b]	Gäste oder Reaktanten	Generation ^[c]	Literatur
$[\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\text{iPrO})_2(\text{L1})]_n$, $[\text{Zr}_2(\text{tBuO})_4(\text{L1})]_n$	AD	N ₂ , Hexan, Benzol, Ethylacetat		[283, 284]
$\{[\text{V}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})]\cdot 0.75(1,4\text{-H}_2\text{bdc})\}_n$	AD	N ₂ , Et ₂ O	CCT	[285]
	AD	Trimethylbenzol, 2-Methyl-1-propanol	CCT	
$\{[\text{Cr}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})]\cdot 0.75(1,4\text{-H}_2\text{bdc})\}_n$			CCT	[286, 287]
	AD	N ₂		
	AD	H ₂ O	3rd-II-1	
$\{[\text{Cr}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})]\cdot 0.75(1,4\text{-H}_2\text{bdc})\}_n$ (H ₂ O-haltiger Wirt)	GE	dmf	CCT	
$\{[\text{Fe}_2(\text{NCS})_4(\text{azpy})_4]\cdot \text{EtOH}\}_n$			3rd-II-1	[288]
$\{[\text{Fe}(\text{Ni}(\text{bpca})_2)]_{1.5}\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 4.5\text{CHCl}_3\cdot 3\text{MeOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	EtOH, MeOH, 1-PrOH	3rd-II-1	[289]
	AE	PF ₆ [−]	[d]	
	GE	CHBr ₃	[d]	
$\{[\text{Co}_{1.5}[\text{Co}(\text{tcpp})](\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{py}\}_n$			2nd	[203]
	AD	hydrophile Gäste, N ₂		
	selektive AD	H ₂ O aus Lösungen von Benzol, Toluol, thf		
$\{[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$			2nd ^[e]	[47]
$\{[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2]\cdot 2\text{EtOH}\cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N ₂ , O ₂ , CH ₄		
			CAT	[153]
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2]_n$	AD	thf, H ₂ O, Me ₂ CO	CAT	
$\{[\text{Co}_2(\text{azpy})_3(\text{NO}_3)_4]\cdot \text{Me}_2\text{CO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	selektive AD	cyclische Ether, Me ₂ CO	3rd-II-1	[153]
			CAT	[145]
$\{[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{azpy})_2]\cdot 0.5\text{EtOH}\}_n$	AD	CH ₄	2nd ^[e]	[145]
	AD	CH ₄		
$[\text{M}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ (M = Co, Ni, Zn)			2nd (Zn), 3rd-I (Co, Ni)	[106]
	AD	NH ₃	2nd (Zn) CAT (Co, Ni)	
$\{[\text{Co}(1,3,5\text{-Hbtc})(\text{py})_2]\cdot 1.5\text{py}\}_n$			2nd	[45]
	selektive AD	aromatische Gäste		
$\{[\text{Co}_3(\text{Citrat})_2(4,4'\text{-bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$			3rd-II-1	[290]
$\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	MeOH, EtOH		
	GE	sperrige Gäste (Alkohole, Nitrile, Ether, dmf etc.)	CCT oder CAT 3rd-II-1	[291]
$\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 44\text{H}_2\text{O}\}_n$			CCT oder CAT	[291]
	GE	sperrige Gäste (s.o.)	3rd-II-1	
$\{[\text{Co}_3(\text{bpdc})_3(4,4'\text{-bpy})]\cdot 4\text{dmf}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$				[292]
	AD	Kohlenwasserstoffe		
$\{[\text{Co}_5(\text{im})_{10}]\cdot 2(3\text{-Methyl-1-butanol})\}_n$			2nd	[293]
	GE	EtOH, Toluol, Xylol	2nd	
$\{[\text{Ni}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]\cdot 2\text{EtOH}\}_n$			2nd	[294, 295]
	AD	MeOH	CCT	[295, 296]
	AD	N ₂ , Ar, CO ₂ , N ₂ O	3rd ^[f]	[295, 296]
		Toluol	2nd	[295]
$\{[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 4(o\text{-Xylol})\}_n$			[d]	[297]
	GE	Mesitylen, Styrol, Nitrobenzol, Cyanbenzol	CCT	
$\{[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 1.7(\text{Mesitylen})\}_n$			2nd ^[e]	[297]
	GE	Nitrobenzol, o-Xylol	2nd ^[e]	
	AD	Benzol		
$\{[\text{Ni}_3(\text{L}_3)_3(\text{ctc})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}\}_n$			3rd-II-1	[298]
	GE	[Cu(NH ₃) ₄]\cdot 2ClO ₄	2nd ^[e]	
$\{[\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{py})_6(\text{eg})_6]\cdot x(\text{eg})\cdot y(\text{H}_2\text{O})\}_n$	AD	MeOH, EtOH, PhOH	3rd-II-1	
			2nd ^[e]	[299]
	AD	MeOH, EtOH	CCT ^[g]	
$\{[\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{py})_6(1,2\text{-pd})_3]\cdot 11(1,2\text{-pd})\cdot 8(\text{H}_2\text{O})\}_n$			CAT	[299]
	AD	EtOH, 2-Methyl-1-butanol	CAT	

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Verbindung	Funktionalität ^[b]	Gäste oder Reaktanten	Generation ^[c]	Literatur
$\{[\text{Ni}_3(\text{L4})_3(1,3,5\text{-btc})_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}\}_n$			3rd-I	[103]
$\{[\text{Ni}_7(\text{suc})_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	Phenol	3rd-II-1	[300]
$\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{ClO}_4 \cdot 1.5 (4,4'\text{-bpy}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2		
$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AE	PF_6^-	[d,e]	[301]
$\{[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	MeOH	3rd-II-1	[167]
$[\text{Cu}(\text{Dicarboxylat}(1))(\text{dabco})_{0.5}]_n$	AD	N_2	2nd ^[e]	[302]
$\{[\text{Cu}(\text{AF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (A = Si, Ge)	AD	Ar, CH_4	2nd ^[e]	[264–266]
$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{PL})] \cdot x (\text{H}_2\text{O})\}_n$	AD	CH_4 , Ar	2nd ^[e]	[126, 130]
$\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{PL})] \cdot x (\text{H}_2\text{O})\}_n$	AD	H_2O	CCT	[126]
$\{[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2 , CO_2 , Ar, CH_4	2nd ^[e]	[158, 159, 277, 303]
$[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(4,4'\text{-bpy})_{0.5}]_n$	AD	O_2	2nd	[303]
$\{[\text{Cu}_2(\text{bz})_4(\text{pyz})] \cdot 2 \text{MeCN}\}_n$	AD	N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , MeOH	CCT	[152]
$[\text{Cu}(\text{Dicarboxylat}(2))]_n$	AD	N_2 , CH_4 , MeOH	3rd-II-1	[161]
$\{[\text{Cu}_2(\text{bz})_4(\text{pyz})] \cdot 2 \text{MeCN}\}_n$	AD	N_2	[d]	[304]
$\{[\text{Cu}_2(\text{o-Br-1,4-bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{dmf} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2	[d]	[305, 306]
$\{[\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{dmf} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2 , Ar, O_2 , Xe, CH_4	1st	[138]
$\{[\text{Cu}_{24}(1,3\text{-bdc})_{24}(\text{dmf})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 50 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{dmf} \cdot 6 \text{EtOH}\}_n$	GE	CHCl_3 , Benzol, MeCN, MeOH, EtOH, thf, dmsO	2nd ^[e]	[138]
$\{[\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{dmf} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2 , Ar, CO, CH_4 , CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol, C_6H_{12} , <i>m</i> -Xylol	2nd ^[e]	[160]
$\{[\text{Cu}_{24}(1,3\text{-bdc})_{24}(\text{dmf})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 50 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{dmf} \cdot 6 \text{EtOH}\}_n$	GE	organische Solventien	2nd ^[e]	[307]
$\{[\text{Cu}_2(\text{atc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}\}_n$	GE	H_2O	CCT	
$\{[\text{Cu}_2(\text{atc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2 , Ar, CH_2Cl_2 , Benzol, CCl_4 , C_6H_{12}	3rd-II-1	[137]
$\{[\text{Cu}(\text{pymo})_2] \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2	2nd	[308]
$\{[\text{Cu}_3(\text{L4})_3(1,3,5\text{-btc})_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	MClO_4 (M = NH_4 , Li, Na, K, Rb)	CCT	
$[\text{Cu}(\text{L5})_2]_n$	GE	MeOH, EtOH	2nd	[309]
$\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy}\}_n$	GE	Phenol	CCT	
$\{[\text{Cu}_5(\text{bpp})_8(\text{SO}_4)_4(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{EtOH} \cdot 25.5 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	diverse Gäste	3rd-II-1 ^[h]	[310–313]
$\{[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot \text{Solvens}\}_n$	AD	koordinierende Solventien	3rd-II-1	
$\{[\text{Cu}(\text{tcnb})(\text{thf})] \cdot \text{PF}_6\}_n$	AD	N_2 , Ar, CO_2	3rd ^[f]	[314]
$\{[\text{Cu}_3(\text{ptmtc})_2(\text{py})_6] \cdot 2 \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N_2 , Ar, CO_2	3rd-I	[315]
$\{[\text{Cu}(\text{in})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	MeOH, MeCN	3rd-I	
$\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	Amylacetat, MeNO_2 , 4-Methyl-2-pentanone, <i>n</i> -Decan, Tetrachlorethan	2nd ^[e]	[134]
$\{[\text{Cu}(\text{L6})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{NO}_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD		CCT	
$\{[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{bpdc})_2] \cdot 4 \text{def} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD		3rd-II-1 ^[i]	[316]
$\{[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{ndc})_2] \cdot 4 \text{def} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD		3rd-I	[317]
	selektive AD	MeOH	3rd-I	[318]
	AE	MeOH, EtOH, 1-PrOH	2nd ^[e]	
	AE	SO_4^{2-} , BF_4^-	CCT	[319]
	GE	PF_6^- , <i>p</i> -MePh SO_3^-	[d,e]	[116]
	GE	NH_3	3rd-I	
	GE	Benzol, CHCl_3 , <i>i</i> PrOH, thf, Toluol	CCT	[156]
	GE	Benzol, CHCl_3 , <i>i</i> PrOH, thf, Toluol	2nd	
	AD	Benzol	CAT ^[j]	[156]

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Verbindung	Funktionalität ^[b]	Gäste oder Reaktanten	Generation ^[c]	Literatur
$\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{Dicarboxylat})_3] \cdot x(\text{def})\}_n$ (MOF-5, IRMOF-1–16)	AD	Ar, N ₂ , C ₆ H ₁₂ , CCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ , Benzol, CH ₄ , CHCl ₃	2nd ^[e]	[131, 276]
$\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{Dicarboxylat})_3] \cdot x(\text{def})\}_n$ (MOF-5, IRMOF-6, 8)	AD	H ₂	[d]	[320]
$\{[\text{ZnO}(\text{tta})(\text{dma})_2] \cdot 3 \text{ dma} \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	AD	N ₂ , Ar, CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , Benzol, C ₆ H ₁₂	[d]	[321]
$\{[\text{Zn}(1,4\text{-bdc})] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	N ₂ , CO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , Benzol, C ₆ H ₁₂	[d]	[322, 323]
$\{[\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3] \cdot 6 \text{ MeOH}\}_n$	AD	N ₂ , Ar, CO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , Benzol, CCl ₄ , C ₆ H ₁₂ , MeOH	3rd-II-1	[323, 324]
$\{[\text{Zn}_2(1,3,5\text{-btc})(\text{NO}_3)] \cdot 5 \text{ EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	EtOH	2nd	[323, 325]
$\{[\text{Zn}_3(\text{tpt})_2] \cdot 6 \text{ Solv}\}_n$ (Solv = PhNO ₂ , PhCN)	selektive GE	dmf, Alkohole	CCT	[162]
$\{[\text{Zn}(1,4\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{dmf}\}_n$	GE	Benzol, Mesitylen, <i>cis</i> -Stilben, CHCl ₃	2nd ^[e]	[326]
$\{[\text{Zn}(\text{in})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	AD	MeOH	3rd-I	[326]
$\{[\text{Zn}_3\text{O}(\text{L7})_6] \cdot 2 \text{ H}_3\text{O} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	AD	N ₂	CAT	[230]
$\{[\text{Zn}(\text{dimto})_2] \cdot x(\text{dmf})\}_n$	AD	N ₂	2nd ^[e]	[230]
$\{[\text{Zn}_3\text{O}(\text{L7})_6] \cdot 2 \text{ H}_3\text{O} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	AE	I ₃ [−] , PF ₆ [−] , <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ [−]	3rd-I	[141]
$\{[\text{Zn}(\text{dimto})_2] \cdot x(\text{dmf})\}_n$ (durch MeCN-Austausch erhaltenes Material)	CE	Alkalimetallionen	[e]	[327]
$\{[\text{Zn}(\text{dimto})_2] \cdot x(\text{dmf})\}_n$ (durch MeCN-Austausch erhaltenes Material)	enantioselektive CE	[Ru(2,2'-bpy) ₃] ²⁺	2nd ^[e]	[327]
$[\text{Mo}(\text{Dicarboxylat}(3))_n]$	GE	MeCN	[e]	[327]
$[\text{Rh}(\text{Benzoatderivate})_2(\text{pyz})_{0.5}]_n$	AD	N ₂ , Ar, O ₂ , CH ₄	2nd ^[e]	[328]
$[\text{Rh}(\text{bz})_2(\text{pyz})_{0.5}]_n$	AD	N ₂	[k]	[329]
$\{[\text{Pd}(\text{tib})] \cdot \text{NO}_3\}_n$	AD	CO ₂	3rd-II-1	[330, 331]
$\{[\text{Ag}(3\text{-pySO}_3)] \cdot 0.5 \text{ MeCN}\}_n$	AD	N ₂	[e,f]	[332]
$\{[\text{Ag}(4\text{-teb})(\text{CF}_3\text{SO}_3)] \cdot 2 \text{ Benzol}\}_n$	AE	I [−]	[f]	[333]
$\{[\text{Ag}(4\text{-teb})(\text{CF}_3\text{SO}_3)] \cdot 2 \text{ Benzol}\}_n$	selektive AD	MeCN aus anderen Nitrilen	3rd-II-1	[132, 334]
$\{[\text{Ag}(\text{hat})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ MeNO}_2\}_n$	GE	aliphatische und aromatische Gäste (2nd), aromatische Alkohole (3rd)	2nd, 3rd-II-2	[335]
$\{[\text{Ag}_3(\text{NO}_3)(\text{L8})_4] \cdot 2 \text{ NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	GE	H ₂ O	[d]	[335]
$\{[\text{Ag}(\text{edtpn})] \cdot \text{Anion}\}_n$	AE	NO ₂ [−]	3rd ^[ll]	[336]
$\{[\text{Ag}(3,3'\text{-Py}_2\text{S})] \cdot \text{Anion}\}_n$	AE	NO ₃ [−] , CF ₃ SO ₃ [−] , ClO ₄ [−]	2nd ^[m]	[337]
$\{[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{NO}_3\}_n$	AE	BF ₄ [−] , ClO ₄ [−] , PF ₆ [−] , NO ₃ [−]	CCT ^[ll] , 3rd-II-2	[338]
$\{[\text{Ag}(\text{btp})] \cdot \text{CF}_3\text{CO}_2\}_n$	AE	PF ₆ [−] , MoO ₄ ^{2−} , BF ₄ [−] , SO ₄ ^{2−}	3rd-II-2	[339]
$\{[\text{Ag}(\text{bpp})] \cdot \text{ClO}_4\}_n$	AE	CF ₃ CO ₂ [−] , ClO ₄ [−] , PF ₆ [−]	[m]	[340]
$\{[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{Anion}\}_n$	AE	PF ₆ [−]	CCT ^[ll]	[341]
$\{[\text{Ag}(3,3'\text{-Py}_2\text{O})] \cdot \text{Anion}\}_n$	AE	BF ₄ [−] , NO ₃ [−]	3rd-II-2	[342]
$\{[\text{Ag}(\text{bpcah})] \cdot \text{Anion}\}_n$	AE	BF ₄ [−] , ClO ₄ [−] , PF ₆ [−] , NO ₃ [−]	3rd-II-2	[343]
$\{[\text{Ag}(2,4'\text{-Py}_2\text{S})] \cdot \text{Anion}\}_n$	AE	ClO ₄ [−] , CF ₃ SO ₃ [−] , NO ₃ [−]	CCT ^[ll]	[344]
$\{[\text{Ag}_4(\text{L9})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4] \cdot x \text{ MeNO}_2 \cdot x \text{ EtOH}\}_n$	AE	BF ₄ [−] , ClO ₄ [−] , PF ₆ [−]	2nd ^[ll]	[345]
$\{[\text{Cd}_2(\text{azpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 2 \text{ Me}_2\text{CO}\}_n$	GE	Diethylether, H ₂ O	CCT	[346]
$[\text{Cd}(1,5\text{-nds})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	GE	H ₂ O	2nd ^[e]	[145]
$\{[\text{InH}(1,4\text{-bdc})_2] \cdot 1.5 \text{ dmf} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	AD	CH ₄	CCT	[145]
$\{[\text{Tb}_2(\text{adb})_3(\text{dmso})_4] \cdot 16 \text{ dmso}\}_n$	AD	NH ₃ , Alkylamine	3rd-II-1	[247]
$\{[\text{Tb}_2(\text{adb})_3(\text{dmso})_4] \cdot 16 \text{ dmso}\}_n$	AD	N ₂	[d]	[230]
$\{[\text{Tb}_2(\text{adb})_3(\text{dmso})_4] \cdot 16 \text{ dmso}\}_n$	GE	CHCl ₃ , dmf	[d]	[164]
$\{[\text{Tb}_2(\text{adb})_3(\text{dmso})_4] \cdot 16 \text{ dmso}\}_n$	AD	CO ₂	3rd ^[f]	[164]

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Verbindung	Funktionalität ^[b]	Gäste oder Reaktanten	Generation ^[c]	Literatur
$\{[\text{Tb}_2(1,4\text{-bdc})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	AD	H_2O , NH_3	2nd	[49]
$\{[\text{Tb}(1,4\text{-bdc})(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{DMF}\}_n$			2nd	
$\{[\text{Ln}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = La, Er)	AD	H_2O	3rd-I	[347]
	AD	CO_2 , CH_2Cl_2 , MeOH, EtOH, iPrOH	CAT	
	AD	CO_2	2nd	[48]

[a] Aufgeführt sind Koordinationspolymere mit 1D-, 2D- und 3D-Strukturmotiven. Diskrete Moleküle, die durch Wasserstoffbrücken zu ausgedehnten Netzwerken verknüpft sind, werden nicht behandelt. L1 = Anthracenbisresorcin-Derivate. L2 = 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl. L3 = Hexazamakrocyclus mit Pyridyl-Substituenten. L4 = 1,8-Dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexazacyclotetradecan. L5 = 1,1,1-Trifluor-5-methoxy-5,5-dimethylacetylacetonat. L6 = Pseudorotaxan, L7 = chirale organische Liganden. L8 = Bis(4-pyridyl)dimethylsilan. L9 = 1,3,5-Tris(diphenylphosphanyl)benzol. Dicarboxylat(1) = Fumarat, 1,4-bdc, Styroldicarboxylat, bpd; Dicarboxylat(2) = Fumarat, 1,4-bdc, *trans*-1,4-Cyclohexandicarboxylat; Dicarboxylat(3) = Fumarat, 1,4-bdc, *trans-trans*-Muconat, Pyridin-2,5-dicarboxylat, *trans*-1,4-Cyclohexandicarboxylat. PLs (Säulenliganden) sind in Abbildung 20 gezeigt. [b] AD = Adsorption, GE = Gast-Austausch, AE = Anionen-Austausch, CE = Kationen-Austausch. [c] 1st = Verbindung der ersten Generation, 2nd = Verbindung der zweiten Generation, 3rd = Verbindung der dritten Generation, 3rd-I = Typ Kristallin-amorph-Übergang (CAT), 3rd-II-1 = Typ Kristallin-kristallin-Übergang (CCT) mit Einschluss oder Ausschluss von Gastmolekülen, 3rd-II-2 = Typ CCT mit Gast-Austausch. Gerüstübergänge, die nicht auf Reversibilität geprüft sind, sind durch CAT oder CCT gekennzeichnet. [d] Daten zur Gerüststruktur nach Entfernung oder Austausch von Gastmolekülen sind nicht im Detail überprüft. [e] Reversibilität ist nicht überprüft. [f] Art der Gerüstbewegung ist unbekannt. [g] Nach eintägigem Einwirken von MeOH und EtOH liegt eine kubische Phase mit der zum ursprünglichen Gerüst gleichen Symmetrie vor. Nach 1 Woche ist die Struktur in eine tetragonale Form übergegangen. [h] Die nach Entfernen der Gastmoleküle erhaltene β -Phase wandelt sich allmählich in eine α -Phase um. [i] Dieser Übergang ist nicht vollständig reversibel: In THF bei Raumtemperatur aufbewahrte (1 Woche) gastfreie Proben ergaben XRPD-Muster, die einem ca. 1:1-Gemisch von Verbindungen mit und ohne Gäste zugeschrieben werden. [j] Adsorption/Desorption und Austausch von Gästen ist nicht reversibel. [k] Das frisch bereitete Koordinationspolymer enthält keine effektiven Leerräume im Gerüst. [l] Ein erster Gast-Austausch ist von CCT begleitet, nachfolgende Austauschprozesse liefern das gleiche Kristallsystem (kubisch). [m] Informationen zu einem Gast-Austausch sind zwar nicht verfügbar, es wird aber Reversibilität beobachtet.

eine sehr einheitliche Größe haben, charakteristisch für Koordinationspolymere. Durch α_s -Analyse und mithilfe der Dubinin-Radushkevich(DR)-Gleichung lassen sich Parameter wie Porenvolumen, spezifische Oberfläche und isothermische Adsorptionswärme ermitteln. Die Porengrößenverteilung von $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$, einem porösen 3D-Netzwerk aus Gitterschichten aus $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ und AF_6 -Anionen als Säulen (Abbildung 31a), wurde durch Ar-Adsorption bei 87,3 K nach der Horvath-Kawazoe(HK)-Methode bestimmt.^[126,130] Das Differentialdiagramm des Porenvolumens zeigt ein einzelnes scharf ausgeprägtes Signal bei 8 Å (Abbildung 31b). Demnach besitzt die Verbindung relativ einheitliche quadratische Poren von $8 \times 8 \text{ Å}^2$, wie in Abbildung 31a gezeigt. Das Ergebnis stimmt recht gut mit der Kristallstruktur überein.

Die Speicherung von Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, durch Adsorbentien wurde als Alternative zur Speicherung durch Gaskomprimierung intensiv erforscht. Allerdings weist keines der bislang untersuchten konventionellen Adsorbentien eine für kommerziell-industrielle Zwecke ausreichende CH_4 -Speicherungskapazität auf. Selbst bei Aktivkohlen mit ihren großen spezifischen Oberflächen und Mikroporen verhindert ein hoher Anteil an Mesoporen und Makroporen die effektive Adsorption von CH_4 , da singuläre Oberflächen keine CH_4 -Moleküle binden können, sodass größere Hohlräume nutzlos sind. Um bessere Adsorptionskapazitäten zu erreichen, muss sichergestellt sein, dass die Mikroporen einheitlich und dicht im Festkörper verteilt sind und die für Methanmoleküle passende Größe haben. Poröse Koordinationspolymere gelten daher als vielversprechende Kandidaten für die CH_4 -Speicherung.

Das erste poröse Koordinationspolymer, das in CH_4 -Adsorptionsstudien eingesetzt wurde, war $\{[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$. Die Verbindung adsorbiert bei 298 K und 30 atm etwa $52 \text{ cm}^3(\text{STD})\text{g}^{-1}$ Methan (Abbildung 29c).^[47] Die Säule-Schicht-Koordinationspolymere CPL-1, -2 und -6 adsorbieren ca. 18, 56 und $65 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ CH_4 (bei 298 K und 31 atm). Auch das Dreifach-Durchdringungsgerüst von $\{[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_4(\text{azpy})_3]\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}\}_n$, das trotz seiner Durchdringungsstruktur mikroporöse Kanäle aufweist, adsorbiert ca. $40 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ CH_4 (bei 298 K und 36 atm).^[145] Es ist das erste Koordinationspolymer mit Durchdringungsstruktur, bei dem die Fähigkeit zur Gasadsorption nachgewiesen wurde. Die Verbindungen $\{[\text{Cu}(\text{AF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (A = Si, Ge) zeigen bei Raumtemperatur und relativ niedrigen Drücken eine hohe CH_4 -Adsorptionsaktivität von 134 (Si) und $146 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ (Ge) bei 298 K und 36 atm.^[126,130] Auf der Basis von Kristallstrukturanalysen wurden großkanonische Monte-Carlo(GCMC)-Simulationen der CH_4 -Adsorption durchgeführt, die die experimentellen Ergebnisse gut reproduzieren.^[348]

Weitere Komplextypen mit hoher Methankapazität wurden in jüngerer Zeit synthetisiert. Das im Abschnitt 3.3 erwähnte IRMOF-6 enthält ein kubisches poröses 3D-Netzwerk und hat eine spezifische Oberfläche von $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Langmuir-Analyse).^[276] Die CH_4 -Adsorptionsisotherme zeigt eine Kapazität von $240 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ ($156 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-1}$) bei 298 K und 36 atm an (Abbildung 32). Auf das Volumen bezogen beläuft sich die Menge des bei 36 atm von IRMOF-6 adsorbiertem Methans auf 70 % der Methanmenge, die in Druckzylindern bei wesentlich höherem Druck (205 atm) gespeichert wird. Ein anderer Typ von hochporösen Koordinationspolymeren mit Methanadsorptionseigenschaften sind die Carboxylat-verbrückten 2D-Polymere $[\text{Cu}(\text{OOC-L-COO})]_n$ (L = Ph, CH=CH, Ph-Ph, Ph-CH=CH),^[306] die mit dem dabco-Liganden zu dem 3D-

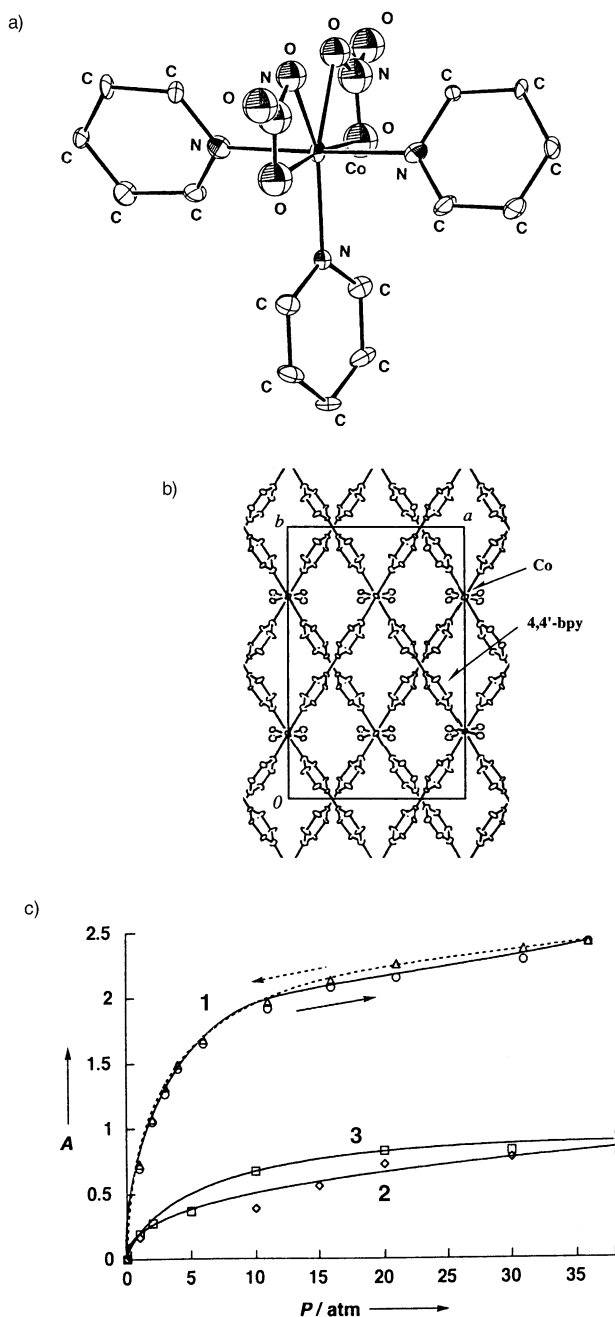


Abbildung 29. a) ORTEP-Darstellung des Co^{II} -Zentrums von $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; b) Blick entlang der c -Achse des Gerüsts; c) Isothermen für die Adsorption von CH_4 (1; Kreise: Adsorption, Dreiecke: Desorption), N_2 (2; Rauten) und O_2 (3; Quadrate) durch $[\text{Co}_2(\text{NO}_3)_4(4,4'\text{-bpy})_3]_n$ bei 298 K im Bereich 1–36 atm. A = absolute Adsorption in mmol adsorbiertes Gas pro Gramm wasserfreie Probe.^[47]

Netzwerk $[\text{Cu}(\text{OOC-L-COO})(\text{dabco})_{0.5}]_n$ (B-Netz in CaB_6) mit noch höherer Porosität verbrückt werden können (Abbildung 33).^[264–266] Speziell die Polymere mit $\text{L} = \text{Ph-Ph}$ und Ph-CH=CH haben eine Kapazität von 212 bzw. $213 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ (179 bzw. $199 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$) bei 298 K und 35 atm.^[264,265] Analysen hochaufgelöster Ar-Adsorptionsisothermen bei 87.3 K ergeben BET-Oberflächen von 3265

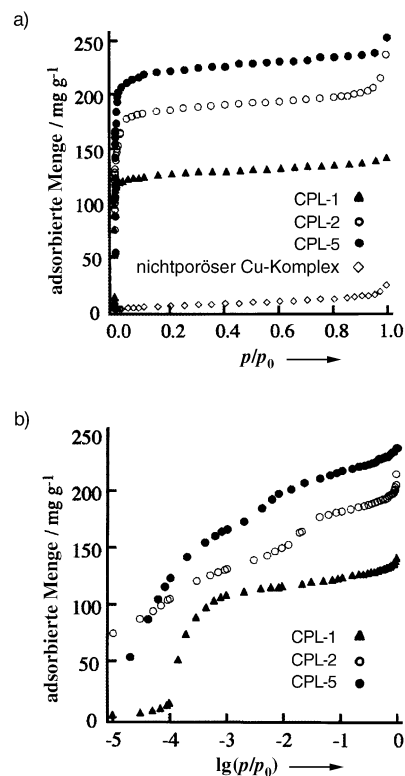


Abbildung 30. N_2 -Adsorptionsisothermen von CPL-1, -2 und -5 bei nichtlogarithmischer (a) und logarithmischer Auftragung (b) des Partialdrucks.^[277]

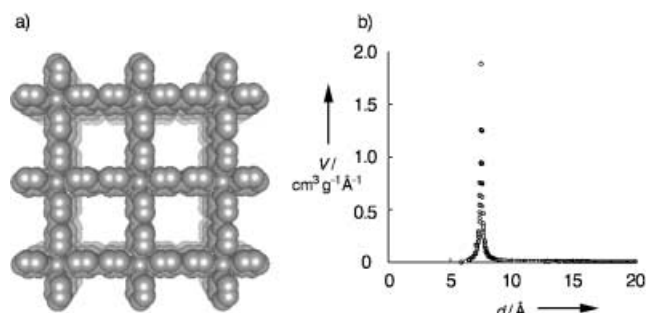


Abbildung 31. a) Mikroporöses Netzwerk von $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Blick entlang der c -Achse); der Kanalquerschnitt beträgt unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radii $8 \times 8 \text{ Å}^2$. b) Porengrößenverteilung, ermittelt aus Ar-Adsorptionsstudien.^[130]

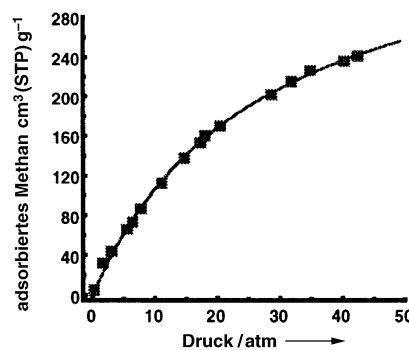


Abbildung 32. CH_4 -Adsorptionsisotherme für IRMOF-6 mit Anpassung der Langmuir-Gleichung an die Messwerte (298 K).^[276]

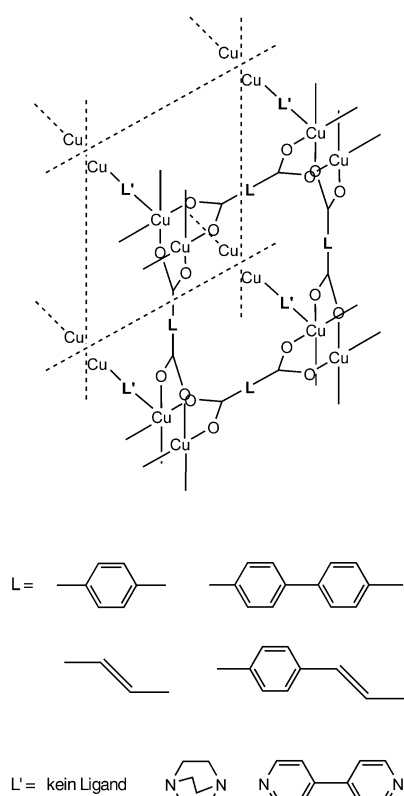


Abbildung 33. 3D-Koordinationspolymere $[\text{Cu}(\text{OOC-L-COO})(\text{dabco})_{0.5}]_n$ mit Methanadsorptionseigenschaften.

(L = Ph-Ph) und $3129 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (L = Ph-CH=CH). Die Kapazität für die Adsorption von CH_4 bei 35 atm steigt bemerkenswerterweise nicht mit dem Kanalquerschnitt an. Wahrscheinlich existiert eine optimale Obergrenze für quadratische Porenquerschnitte von etwa $12 \times 12 \text{ \AA}^2$. Bei diesen Abmessungen passen die CH_4 -Moleküle optimal in die Poren, und das Potential ist hinreichend tief für eine Methanspeicherung.

Wasserstoff (H_2) gilt als hochinteressante alternative Energiequelle, da es als Treibstoff weder Luftschadstoffe noch Treibhausgase freisetzt. Praktische Lösungen für die H_2 -Speicherung und den H_2 -Transport existieren bislang allerdings nicht. Die Entwicklung von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen und tragbaren elektronischen Geräten erfordert daher neue Materialien, die große Mengen H_2 bei Umgebungstemperatur und relativ niedrigen Drücken speichern können, und dazu klein, leicht und rasch wiederaufladbar sind. Metall-Hydrid-Systeme,^[349] Zeolithe^[350] und Kohlenstoff-Adsorbentien^[351–363] wurden unter diesem Aspekt erforscht. Neuere Studien befassen sich mit der H_2 -Adsorption durch die mikroporösen Zn^{II} -Cluster-Dicarboxylat-Koordinationspolymere MOF-5, IRMOF-6, IRMOF-8^[320] und durch Nickel(II)-phosphate.^[364] Messungen der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) und der inelastischen Neutronenbeugung (INS) lassen darauf schließen, dass Nickel(II)-phosphat koordinativ ungesättigte Ni^{II} -Positionen enthält, die für die H_2 -Moleküle in den Poren zugänglich sind.^[364] MOF-5 adsorbiert bis zu 4.5 Gew.-% H_2 (17.2 H_2 -Moleküle pro Formeleinheit) bei 78 K und 1.0 Gew.-% bei Raumtemperatur und 20 atm.^[320]

4.2.2. Austauschprozesse

Poröse Zeolithe weisen durch ihr anionisches Gerüst gute Ionenaustauscheigenschaften auf. Demgegenüber haben poröse Koordinationspolymere hauptsächlich kationische Gerüste (aus kationischen Metallionen und neutralen Brückenliganden) mit Gegenanionen in den Gerüstellücken und zeigen demgemäß Anionenaustauscheigenschaften.^[43, 116, 126, 141, 301, 319, 332, 336–338, 340–343] Über einen Anionenaustausch an einer Fest-flüssig-Grenzfläche wurde erstmals 1990 berichtet.^[43] $[[\text{Cu}(4,4',4'',4'''\text{-(Tetracyantetraphenyl)methan)}]\cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]_n$ enthält ein kationisches Gerüst mit großen Hohlräumen (Adamantan-Typ), die durch fehlgeordnete Nitrobenzol-Moleküle und BF_4^- -Ionen besetzt sind. Im Kristall findet leicht Anionenaustausch gegen PF_6^- -Ionen statt. Auch $[[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 1.5(4,4'\text{-bpy})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ mit einem Doppelketten-Strukturmotiv geht als partiell dehydratisierter Feststoff bereitwillig Anionenaustausch gegen PF_6^- -Ionen ein.^[301] $[[\text{Ag}_3\text{L}_4]\cdot 3\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (L = Bis(4-pyridyl)dimethylsilan), bestehend aus nanotubulären Schichten, die durch Verflechtung zweier unabhängiger gewellter Netzwerke aufgebaut sind, tauscht NO_3^- gegen NO_2^- .^[336] Der umgekehrte Austausch von $[[\text{Ag}_3(\text{L})_4]\cdot 3\text{NO}_2]_n$ gegen NO_3^- ist langsam, was aus den stärkeren Koordinationseigenschaften von NO_2^- gegenüber NO_3^- folgt. Mit dem Anionenaustausch einhergehende Kristallstrukturübergänge wurden mehrfach beschrieben (siehe Diskussion in Abschnitt 4.3.3).^[126, 337, 338, 341–343, 365]

4.2.3. Chemische Reaktionen

Metallionen spielen eine Schlüsselrolle bei vielen organischen Transformationen, wobei vielfach mit löslichen Spezies in homogener Lösung gearbeitet wird. Heterogene Katalysatoren haben andererseits den Vorteil, leicht regenerierbar zu sein; viele sind außerdem für industrielle Anwendungen wichtig. Als feste Katalysatoren wurden bislang jedoch fast ausschließlich anorganische Materialien eingesetzt. Besonders bewährt haben sich mikroporöse anorganische Zeolithe.^[366] Metallorganische Festkörper mit Zeolith-ähnlichen Eigenschaften zur Bindung von Gastmolekülen sind in jüngster Zeit zwar zunehmend in das Blickfeld gerückt, ihre katalytischen Aktivitäten sind aber noch weitgehend unerforscht.^[44, 141, 142, 283, 284, 292, 367–373] Poröse Koordinationspolymere mit heterogen-katalytischen Aktivitäten sind in Tabelle 4 aufgeführt.^[44, 141, 142, 283, 284, 292, 367–373] $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ ist aus 2D-Netzwerken mit von 4,4'-bpy-Einheiten umgebenen Hohlräumen aufgebaut und katalysiert formspezifisch die Cyansilylierung von Aldehyden.^[44] Dass das heterogene Polymer die katalytisch aktive Spezies ist, wird dadurch belegt, dass in Gegenwart von pulverförmigem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ oder 4,4'-bpy allein oder mit einer überstehenden CH_2Cl_2 -Suspension des Koordinationspolymers keine Reaktion stattfindet. Die mikroporösen Polymere $[\text{Rh}(\text{OOC-L-COO})_n]$ ($\text{L} = \text{CH}=\text{CH}$, Ph) zeigen hohe katalytische Aktivität beim Wasserstoffaustausch und bei der Hydrierung von Olefinen bei 200 K.^[372] Der Wasserstoffaustausch, bei dem die C-H-Bindungen der Olefinmoleküle nicht vollständig gespalten werden, findet ausschließlich innerhalb der Nano-

Tabelle 4: Mikroporöse Koordinationspolymere mit heterogen-katalytischer Aktivität.^[a]

Verbindung	katalytische Funktion	Gast- oder Reaktantmoleküle	Lit.
Ti ^{IV} -Aryldioxid-Koordinationspolymere ^[b,c]	Ziegler-Natta-Polymerisation	Ethen, Propen	[367]
[Ti ₂ Cl ₂ (iPrO) ₂ (L1)] _n , [Zr ₂ (tBuO) ₄ (L1)] _n ^[d]	Diels-Alder-Reaktion	Acrolein, 1,3-Cyclohexadien	[283, 284]
[[Co ₃ (bpbc) ₃ (4,4'-bpy)]·4 dmf·H ₂ O] _n	Photoreaktionen	Dibenzylketon-Derivate	[292]
[[Zn ₃ O(L2) ₆]·2 H ₂ O·12 H ₂ O] _n	Umesterung	Ester, Alkohole	[141]
[Cd(NO ₃) ₂ (4,4'-bpy)] _n	Cyansilylierung von Aldehyden	Aldehyde, Cyantrimethylsilan	[44]
[In ₂ (OH) ₃ (1,4-bdc) _{1.5}] _n ^[e]	Hydrierung von Nitroarenen und Oxidation von Sulfiden	Nitrobenzol, 2-Methyl-1-nitronaphthalin, Methylphenylsulfid, (2-Ethylbutyl)phenylsulfid	[368]
[[Ru(1,4-Diisocyanbenzol) ₂]-2 Cl] _n ^[d]	Hydrierung und Isomerisierung	1-Hexen	[369, 370]
[[Rh(4,4'-Diisocyanbiphenyl) ₂]-Cl·2.53·H ₂ O] _n ^[d]	Hydrierung und Isomerisierung	1-Hexen	[371]
[RhL] _n (L = Fumarat, bdc)	Wasserstoffaustausch und Hydrierung	Ethen, Propen, Buten	[372]
Pd ^{II} -Koordinationspolymergele ^[d]	Oxidation von Benzylalkohol	Benzylalkohol	[373]
[[Ln(L-H ₂)(L-H ₃)(H ₂ O) ₄]·x H ₂ O] _n (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb; x = 9–14)	Cyansilylierung von Aldehyden, Ringöffnung von <i>meso</i> -Carbonsäureanhydriden	Aldehyde, Cyantrimethylsilan, <i>meso</i> -2,3-Dimethylsuccinsäureanhydrid	[142]

[a] L1 = Anthracenbisresorcin-Derivate. L2 = chirale organische Liganden. H₄L3 = 2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-bisphosphonsäure. [b] Cokatalysator Methylalumoxan (MAO). [c] Aryldioxid = *p*-Benzoldioxid, 2,7-Naphthalindioxid, 4,4'-Biphenyldioxid. [d] Genaue Kristallstruktur unbekannt. [e] Nichtporöses Material.

poren des Komplexes statt. Ein homochiraler Feststoff mit offener Gerüststruktur, [[Zn₃O(L)₆]·2 H₂O·12 H₂O]_n (L = chirale organische Liganden), zeigt bei Umesterungen enantioselektive katalytische Aktivität.^[141] Die beobachtete Größenselektivität lässt darauf schließen, dass die Katalyse hauptsächlich innerhalb der Kanäle stattfindet. Die Zr- und Ti-Koordinationspolymere [Zr(O^{*t*}Bu)₂(L)]_n und [Ti(O^{*i*}Pr)Cl(L)]_n (L = Anthracenbisresorcin-Derivat) katalysieren die Diels-Alder-Reaktion von Acrolein mit 1,3-Cyclohexadien.^[283, 284] Die katalytische Aktivität dieser Polymere ist weitaus höher als die der Einzelkomponenten L und M⁴⁺. Die homochiralen Lanthanoid-Bisphosphonate mit der allgemeinen Formel [[Ln(L-H₂)(L-H₃)(H₂O)₄]·x H₂O]_n (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb; x = 9–14; L = 2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-bisphosphonsäure (L-H₄)) katalysieren die Cyansilylierung von Aldehyden und Ringöffnungsreaktionen von *meso*-Carbonsäureanhydriden.^[142] Das 3D-Polymer [[Co₃(bpdc)₃(4,4'-bpy)]·4 dmf·H₂O]_n mit Zweifachdurchdringung und Säulenstruktur vermittelt die photochemische Flaschenschiff-Reaktion von *o*-Methyldibenzylketon mit weitaus höherer Ausbeute und Selektivität als bei Zeolithen.^[292] 1D-, 2D- und 3D-Ti^{IV}-Aryldioxid-Koordinationspolymere werden als Katalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen und Propen (mit Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator) eingesetzt,^[367] allerdings kommt es hierbei leicht zur Fragmentierung des Koordinationsgerüsts. Das nichtporöse Polymer [In₂(OH)₃(1,4-bdc)_{1.5}]_n^[368] und Pd^{II}-Koordinationspolymergele^[373] sind katalytisch aktiv in der Hydrierung von Nitroarenen und der Oxidation von Alkylphenylsulfiden (In^{III}-Koordinationspolymer) sowie der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd (Pd^{II}-Koordinationspolymere).

Die Verwendung von Metalloliganden als Baueinheiten könnte zu neuartigen porösen Koordinationspolymeren mit hohen katalytischen Aktivitäten führen. Durch Einführung von koordinativ ungesättigten Metallzentren (UMCs) in die Kanalwände werden aktive Stellen erzeugt, die für die Substratmoleküle besser zugänglich sind als die Knotenpositionen.^[189, 201]

4.3. Dynamische Nanospace-Gerüste

4.3.1. Design und Funktionalisierung von dynamischen Gerüsten

Eines der herausragendsten Merkmale bei Koordinationspolymeren ist ihre vielseitige Architektur, resultierend aus der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von molekularen Bausteinen und Wechselwirkungen. Unzählige Verbindungen bei gleichermaßen zahlreichen Gerüststrukturen wurden synthetisiert, sodass die Strukturchemie von Koordinationspolymeren mittlerweile ein ausgereiftes Niveau erreicht hat. Die nächste Entwicklungsstufe betrifft funktionelle Aspekte, die aus der Dynamik der Gerüststrukturen resultieren können.

Die dynamische Strukturumwandlung bei flexiblen Gerüsten ist ein charakteristisches Phänomen von Koordinationspolymeren der dritten Generation (Abbildung 17)^[11] und führt zu neuartigen Porenfunktionen. Innerhalb nur weniger Jahre wurde eine Vielzahl von Gastmolekül-induzierten Strukturumwandlungen entdeckt, die wie folgt kategorisiert werden können (Abbildung 34):

- 1) Gast-induzierte Kristallin-amorph-Umwandlung (CAT, Typ 3rd-I): Das Gerüst bricht wegen der nach Entfernen der Gastmoleküle wirkenden Packungskräfte zusammen, regeneriert sich aber unter erneuten Anfangsbedingungen.
- 2) Gast-induzierte Kristallin-kristallin-Umwandlung (CCT, Typ 3rd-II): Bei Entfernung oder Austausch von Gastmolekülen findet eine Strukturänderung statt, die Kristallinität bleibt aber aufrechterhalten.

Die Strategie zur Erzeugung eines flexiblen und zugleich robusten Gerüsts besteht darin, starke kovalente und Koordinationsbindungen zusammen mit schwachen molekularen Wechselwirkungen zu nutzen. Tatsächlich werden die Koordinationspolymere im festen Zustand nicht nur durch Koordinationsbindungen, sondern auch häufig durch Wasserstoffbrücken, π - π -Stapelung, Van-der-Waals-Kräfte usw. stabilisiert. Intermolekulare Verknüpfungen durch solche schwächeren Wechselwirkungen erzeugen flexible Teilstücke in

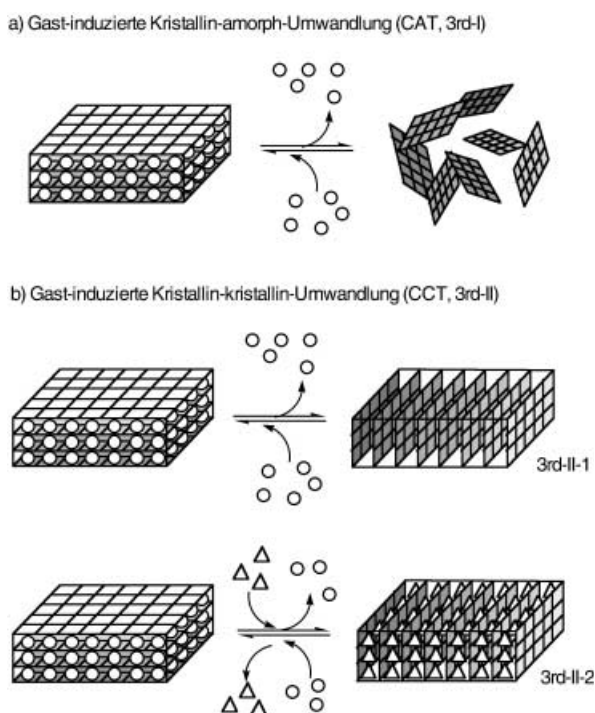


Abbildung 34. Klassifizierung von Gast-induzierten Strukturumwandlungen in Koordinationspolymeren.

einem Gerüst, sodass das System in zwei oder mehr Festphasen vorkommen kann. Abhängig vom äußeren Einfluss wird das System in der einen oder der anderen Phase vorliegen. Selbst Gerüste, die durch Koordinationsbindungen dreidimensional verwoben sind, können zu einem gewissen Grad flexibel sein, da ein Koordinationspolymer aus vielseitigen Metallionen als Konnektoren und flexiblen organischen Liganden als Linkern zusammengesetzt ist. Bei einem Cu^{II} -Komplex-Modul z.B. findet sich wegen des Jahn-Teller-Effekts eine flexible Koordinationsgeometrie an den apikalen Positionen. In den Linkergruppen entsteht Flexibilität durch Ringrotation um die C-C-Bindung z.B. in Dipyridyl oder einer sp^3 -hybridisierten Ethylengruppe. Die Strukturen der Koordinationspolymere reichen daher von robust bis flexibel und dynamisch.

Verbindungen der dritten Generation haben bistabile Zustände und können auf Gastmoleküle durch Gerüstumwandlung reagieren, wobei sich die Kanalstrukturen reversi-

bel an die Gastmoleküle anpassen (Abbildung 35). Ein anschauliches Beispiel ist die hoch selektive induzierte Anpassung (induced fit) bei Proteinen. Eine solche Gerüstflexibilität ist die Grundvoraussetzung für Porenfunktionalität. Die Verbindungen der dritten Generation zeigen ein charakteristisches Sorptionsverhalten, z.B. eine hohe Selektivität für den Einschluss von Gastmolekülen, hysteretische Sorption und stufenweise Adsorption, und könnten Anwendungen unter anderem bei der Gastrennung, als Aktuatoren und in der Sensorik finden. Einkristall-Einkristall-Umwandlungen von Koordinationspolymeren wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalysen direkt nachgewiesen.^[297,331,374]

Voraussetzung für ein rationales Design dynamischer Strukturen ist das Auffinden von strukturellen Prinzipien und Leitlinien für die Synthese. Ein Schlüssel hierzu liegt im Abwägen von Flexibilität gegen Robustheit sowie von Bistabilität gegen einfache Stabilität. Ein erfolgversprechender Ansatz ist das Design von „Baumaterial“ (Blöcken oder Strukturmotiven), das in das Gerüst eingeführt werden kann und für dynamische Porenfunktionen eine Rolle spielt. Solches „Baumaterial“ wird als *Funktionssynthons* (oder *Funktionsmodul*) beim Funktions-Engineering bezeichnet, im Unterschied zum supramolekularen Synthons beim Kristall-Engineering.^[375] Infrage kommende Module sind in Tabelle 5 und Abbildung 36 aufgeführt, die meisten davon sind leicht verfügbar und befinden sich bereits im Einsatz.

4.3.2. Kristallumwandlung durch Gastmoleküleinschluss

Bei Zeolithen werden Gastmolekül-induzierte Strukturumwandlungen (Kristallphasenübergänge) gewöhnlich nicht beobachtet. Bei Koordinationspolymeren hingegen wurden reversible Umwandlungen nachgewiesen. Das Phänomen tritt bei unterschiedlichsten Gastmolekülen auf, etwa bei Wasser, Alkoholen, Ketonen, Ethern bis hin zu aromatischen und aliphatischen Molekülen. Die Umwandlung findet statt, wenn ein gastfreier Wirt in die flüssige Phase einer Gastverbindung eingetaucht oder Gastmoleküldampf ausgesetzt wird.^[45,126,132,153,156,162,167,203,285,287,288,290,295–297,299,310,311,314,315,318,322–324,333,334,372,376–379] Bemerkenswerterweise können sogar überkritische Gase (N_2 , O_2 , CH_4) die Strukturumwandlung auslösen.^[152,161] Diese Strukturumwandlungen sind im Wesentlichen mit den im vorigen Abschnitt eingeführten Funktionssynthons verknüpft (Tabelle 5, Abbildung 36), die auf 1) Koordinationsbindungen, 2) Wasserstoffbrücken und 3) anderen schwachen nichtbindenden Wechselwirkungen (π - π -Stapel- und Van-der-Waals-Kräften) basieren. Die strukturelle Flexibilität von mikroporösen Koordinationspolymeren wird einer Kombination dieser drei Wechselwirkungstypen 1–3 zugeschrieben. Wenn die Gast-induzierte Strukturänderung individueller Funktionssynthons kooperativ über einen weiten Bereich im Festkörper akkumuliert, findet eine makroskopische Strukturumwandlung ohne Zusammenbruch der Kristallphase statt, was eine zur Kristallumwandlung hinreichend effektive Störung der Kristallstruktur anzeigt. Bei einem Funktionssynthons, das auf schwachen Koordinationsbindungen und/oder Wasserstoffbrücken basiert, wird die Strukturumwandlung daher bereits durch niedrige Gastmolekülkonzentrationen ausgelöst (sogar

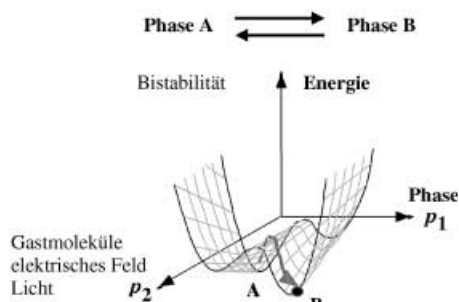
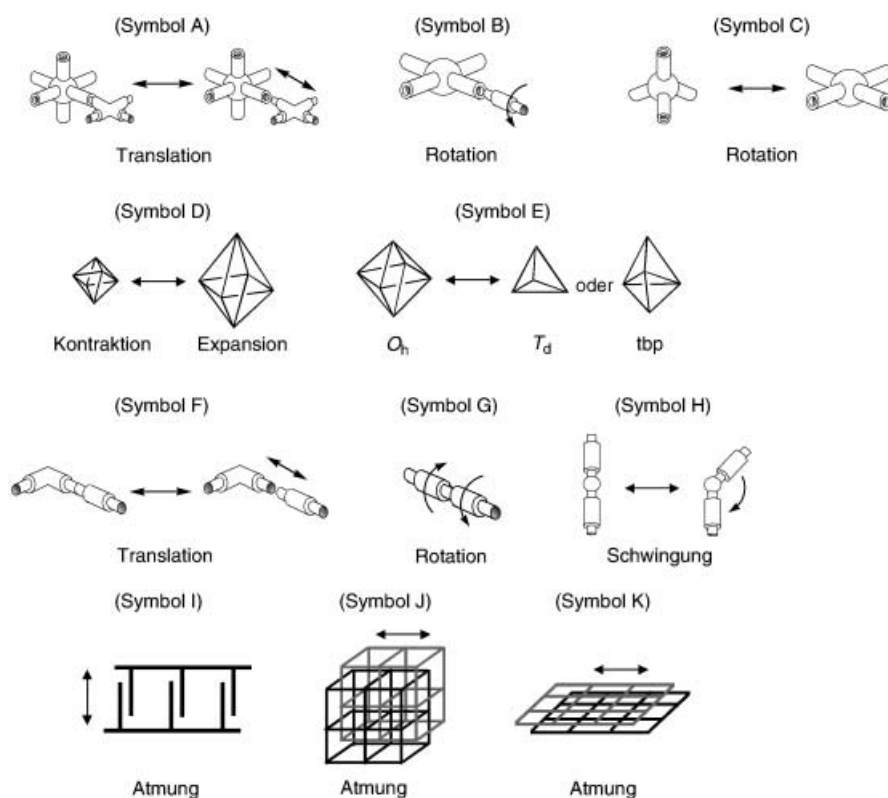


Abbildung 35. Strukturen in bistabilen Zuständen können auf Gastmoleküle, elektrische Felder und Licht mit Gerüstumwandlung reagieren.

Tabelle 5: Funktionssynthons und -module.

Stelle	Funktionssynthon ^[a]	chemischer Schlüssel	Beispiel
Konnektor/ Linker	Symbol A	Bindungsbildung, -spaltung	gedehnte Position bei Jahn-Teller-Verzerrung, Semikoordination
	Symbol B	Rotation um Koordinationsbindung	Ligand mit Einfachbindung
	Symbol C	T_d -sp-Umwandlung ^[b]	Ni ^{II}
Konnektor/ Linker	Symbol D	Spin-Crossover	Fe ^{II} , Co ^{II}
	Symbol E	O_h - T_d -, O_h -tbp-Umwandlung ^[c]	Co ^{II}
Linker	Symbol F	H-Brücke	koordiniertes Wasser–Carboxylat, koordiniertes Wasser–Pyridyl, CH...O-Wechselwirkung
		π - π -Stapelung	Wechselwirkung zwischen aromatischen Ringen
	Symbol G	photoaktive Bindung Rotation und Flipbewegung um Einfachbindung	Diarylethen C-C-, C-O-, C-N-Bindungen
andere Module	Symbol H	Scharnier	sp^3 -Bindung
	Symbol I	Verzahnung	[Cu ₂ (dhbc) ₂ (4,4'-bpy)] _n
	Symbol J	Durchdringung	[Cu(1,4-bdc)(dabco) _{0.5}] _n
	Symbol K	Verschiebung von Schichten	[Ni(NO ₃) ₂ (L) ₂] _n ^[d]

[a] Die Funktionssynthons A–K sind in Abbildung 36 schematisch dargestellt. [b] sp = quadratische Ebene. [c] tbp = trigonale Bipyramide. [d] L = 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl.


Abbildung 36. Schematische Darstellung von Funktionssynthons (siehe auch Tabelle 5).

in der Dampfphase). Wenn die Gerüste hingegen auf starren kovalenten Bindungen basieren, kann keine Strukturumwandlung stattfinden. Bei Gerüsten aus Funktionssynthons vom Van-der-Waals-Typ können sogar überkritische Gase eine Strukturumwandlung auslösen.

4.3.2.1. Streckung

Eine Strukturumwandlung, die durch Streckbewegungen um den Konnektor oder den Linker ausgelöst wird, resultiert aus einer Bindungsbildung oder -spaltung. Zum Aufbau solcher Gerüststrukturen wurde auf schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Semikoordination und Jahn-Teller-verzerrte Koordination zurückgegriffen.

Eine Adsorptions-Desorptions-Hysterese, begleitet von einer Umwandlung der Kristallstruktur, wird bei $\{[Cu_2(pzdc)_2(dpyg)] \cdot 8H_2O\}_n$ mit Säule-Schicht-Struktur beobachtet.^[167] Diese Verbindung führt bei Adsorption und Desorption von H₂O- oder MeOH-Molekülen eine reversible Kristall-Kristall-Umwandlung aus. Eine Strukturbestimmung durch hochauflösende Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie ergab, dass die Desorption und Adsorption der Gastmoleküle eine Kontraktion und Expansion der Kanäle zu Schicht-Schicht-Abständen von 9.6 bzw. 13.2 Å bewirkt. Das Volumen der Elementarzelle

nimmt bei Kontraktion um 27.9% ab (Abbildung 37). Die Verbindung adsorbiert MeOH und Wasser, aber kein N₂ oder CH₄ (Abbildung 38). Die Strukturumwandlung lässt sich auf die Spaltung und Bildung der Cu^{II}-Carboxylat-Bindung zurückführen. In H₂O-Lösung wurden 3D-Gerüste von $\{[Cu(AF_6)(4,4'-bpy)] \cdot xH_2O\}_n$ (A = Si, Ge, Ti) in 2D-Durch-

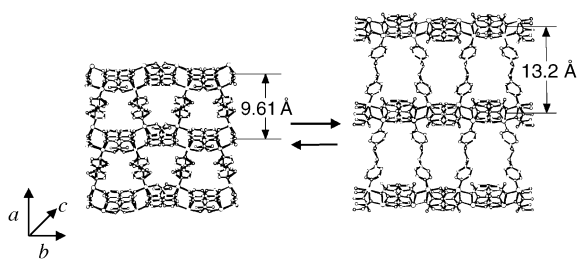


Abbildung 37. Reversible Kristall-Kristall-Umwandlung bei $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]_n$ mit Kontraktion und Expansion der Kanäle bei Adsorption und Desorption von H_2O - oder MeOH -Molekülen.^[167]

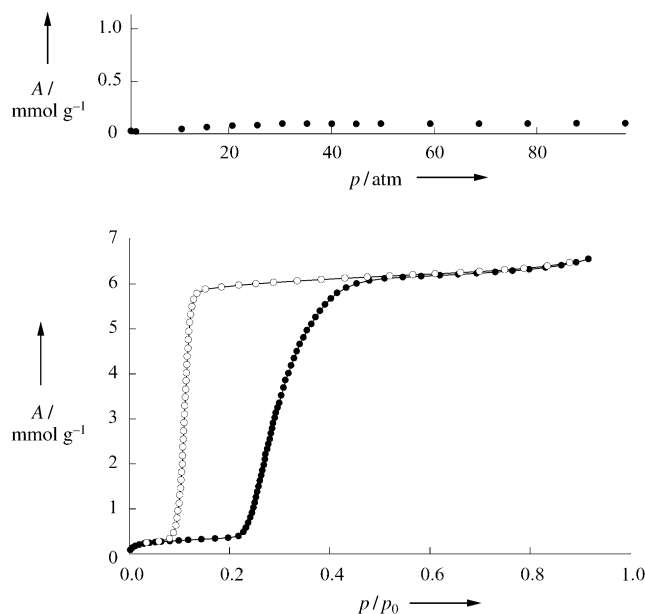


Abbildung 38. Adsorptionsisothermen für CH_4 (a) und MeOH (b) bei 298 K in $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]_n$.^[167]

dringungsnetzwerke $[\text{Cu}(\text{4,4'-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{AF}_6)_n$ umgewandelt.^[126,380] Um nachzuweisen, dass solche dynamischen Umwandlungen auch im Festzustand ablaufen, wurden 3D-Gerüste von $[\text{Cu}(\text{AF}_6)(\text{4,4'-bpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mehrere Tage einem H_2O -Dampf ausgesetzt. Dabei wurde die gleiche Umwandlung zum 2D-Durchdringungsgerüst beobachtet, was eine Festphasenumwandlung beweist. Außer den schwachen $\text{Cu-O}(\text{H}_2\text{O})$ - und $\text{Cu-F}(\text{AF}_6)$ -Bindungen werden bei dieser Umwandlung auch $\text{Cu-N}(\text{4,4'-bpy})$ -Bindungen gebildet und gespalten. Eine bedeutende Rolle spielen häufig die verlängerten Axialpositionen von Cu^{II} -Komplexen. Bei den M^{II} -Bis(acetylacetonato)-Derivaten ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$) treten charakteristische Einschlussphänomene auf.^[310–312,379] Das Cu^{II} -Bis(1,1,1-trifluor-5-methoxy-5,5-dimethylacetylacetonato)-Koordinationspolymer nimmt zwei unterschiedliche Kristallpackungen ein, entsprechend einer dichten, nichtporösen α - und einer porösen β -Form. In der β -Form koordinieren die Sauerstoffatome der Methoxygruppen an die Axialpositionen von Cu^{II} und bilden so eine sechsgliedrige cyclische Struktur (Abbildung 39). Die poröse β -Form hat eine hohe Affinität für Gastmoleküle, was durch die effiziente α - β -Umwandlung bei Kontakt mit Gastmolekülen in flüssiger Phase und im

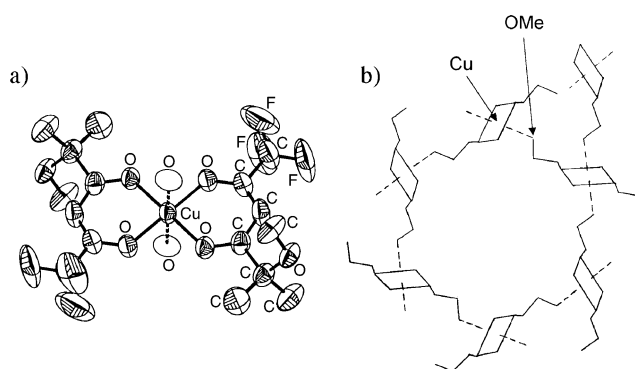


Abbildung 39. a) Cu^{II} -Baueinheit in $\beta\text{-}[[\text{CuL}_2]^{2/3} \text{C}_6\text{H}_6]_n$ ($\text{L} = 1,1,1$ -Trifluor-5-methoxy-5,5-dimethylacetylacetonat). b) Schematische Darstellung der Verknüpfung der Cu^{II} -Komplexe zu Kanälen. Die gestrichelten Linien zeigen schwache koordinative $\text{Cu}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen an. Die Rechtecke verdeutlichen die ungefähr quadratisch-planare Koordination um die Cu^{II} -Zentren in der Mitte der Rechtecke.^[310]

Dampf angezeigt wird. Die leere β -Form wandelt sich langsam in die dichte α -Form um; in Gegenwart von Propan wird die Umwandlung beschleunigt. Entscheidend für diese dynamische Strukturumwandlung ist die labile Koordination von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OMe}$.

Seitenüberdachte oktaedrische Cluster des Typs $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) reagieren mit Co^{II} zu den Koordinationspolymeren $[\{\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}]_n$ und $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot 44\text{H}_2\text{O}]$ (Abbildung 40 a, b).^[291] Bei diesen Verbindungen wird in Gegenwart von Diethyletherdampf ein sofortiger Farbwechsel von Orange nach intensivem Blauviolett oder Blau beobachtet.

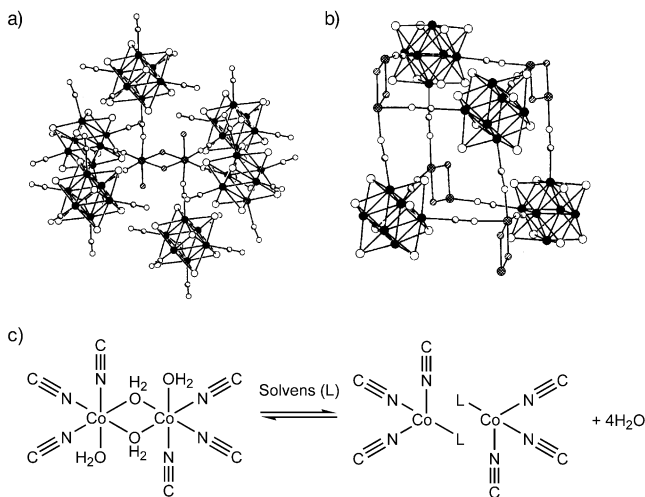


Abbildung 40. a) Lokale Umgebung des $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Clusters in der Struktur von $[\{\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}]_n$ (größere schwarze, weiße und kreuzschraffierte Kugeln: Re , S bzw. Co , kleinere schattierte, weiße und schraffierte Kugeln: C , N bzw. O). Die Co_2 - und Re_6 -Cluster befinden sich auf kristallographischen Inversionszentren. b) Würfelförmige Käfigeinheit mit Hohlraum in der Struktur von $[\{\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}]_n$; Atomsorten wie bei (a). Die kleinen und großen Eingänge zu den Hohlräumen entsprechen der Vorderseite bzw. Rückseite der Käfigflächen. c) Reversible Strukturumwandlung durch Spaltung und Bildung von Koordinationsbindungen: Umwandlung von oktaedrischem $\{\text{Co}(\text{NC})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}$ in $\{\text{Co}(\text{NC})_3(\text{L})\}$.^[291]

Nach Verdampfen des Ethers wechselt die Farbe wieder nach Orange. Der reversible Farbwechsel wird einer reversiblen Strukturumwandlung zugeschrieben, die von einer Spaltung und Bildung von Koordinationsbindungen (oktaedrisches $\text{Co}(\text{NC})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ zu $\text{Co}(\text{NC})_3(\text{L})$) verursacht wird (Abbildung 40c).

Koordinationsnetzwerke auf Basis von Metallsulfonaten zeigen ausgeprägte dynamische Eigenschaften wegen der flexiblen Koordination der schwach Lewis-basischen Metallsulfonate. Das 3D-Koordinationsnetzwerk $[\text{Ag}(\text{3-pySO}_3)]_n$ adsorbiert selektiv MeCN und ändert seine Struktur von einem tetragonalen zu einem triklinen System.^[333] Bei der Umlagerung des Netzwerks wird eine schwache Ag-O-Wechselwirkung gelöst und eine neue Ag-O-Wechselwirkung durch Rotation der Sulfonatgruppe gebildet. In dem Koordinationspolymer $[\text{Cu}_3(\text{ptmtc})_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ mit wabenförmiger Anordnung der Schichten existieren magnetische Wechselwirkungen zwischen den Cu^{II} -Ionen und den polychlorierten Triphenylmethylradikalen (Abbildung 41 a, b).^[317] Ein Großteil der Spindichte ist am zentralen Kohlenstoffatom des Radikalliganden lokalisiert, das durch die sechs sperrigen Chlor-Substituenten sterisch abgeschirmt ist. Das Gerüst geht einen reversiblen und selektiven solvensinduzierten (MeOH, EtOH) Strukturübergang vom amorphen in den kristallinen Zustand ein, wobei sich die magnetischen Eigenschaften drastisch ändern (Abbil-

dung 41 c). Die Strukturumwandlung kann der Bildung und Spaltung von Koordinationsbindungen von Gastmolekülen an die Cu^{II} -Ionen sowie von Wasserstoffbrücken zwischen koordinierten und eingeschlossenen Gastmolekülen zugeschrieben werden.

Die Spaltung und Bildung von Wasserstoffbrücken in Koordinationsgerüsten führt zu Änderungen der Gesamtstrukturen. Beispiele für Wasserstoffbrücken in Koordinationsgerüsten finden sich in Tabelle 5. Mehrere Verbindungen der dritten Generation, die aufgrund der Wirkung von Wasserstoffbrücken flexible Kanäle aufweisen, wurden synthetisiert. Berichtet wurde über Koordinationsnetzwerke aus makrocyclischen Ni^{II} -Komplexen und Carboxylat-Ionen.^[50, 103, 298, 309, 374, 381, 382] Ein Beispiel ist das 3D-Netzwerk $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})]_3(1,3,5\text{-btc})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (cyclam = 1,4,8,11-Tetrazacyclotetradecan), das als „molekulares Blumenband“ beschrieben wurde.^[378] Das Gerüst basiert auf Wasserstoffbrücken zwischen den btc^{3-} -Ionen und den an den Ni^{II} -Kationen koordinierten Wassermolekülen. Es weist parallel zur c -Achse Kanäle von 10.3 Å Durchmesser auf, die H_2O -Gastmoleküle einschließen, von denen einige Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen von $1,3,5\text{-btc}^{3-}$ bilden. Auf das Entfernen der Gastmoleküle reagiert das Gerüst mit einer Kristallstrukturumwandlung. Durch Eintauchen in Wasser wird die ursprüngliche Struktur innerhalb weniger Minuten wiederhergestellt. In $[\text{Ni}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_8)_3(\text{ctc})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_8$ = makrocyclischer Ligand 1,8-(4-Pyridylmethyl)-1,3,6,8,10,13-hexazacyclotetradecan) bindet die makrocyclische Ni^{II} -Einheit zwei ctc^{3-} -Ionen in *trans*-Position, die ctc^{3-} -Ionen wiederum koordinieren jeweils drei makrocyclische Ni^{II} -Komplexe. Es resultiert eine wabenförmige Schichtstruktur, wobei die Pyridyl-Substituenten an π - π -Wechselwirkungen mit Fischgrätengeometrie und an $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu Carbonsäuregruppen beteiligt sind.^[298, 382] Laut XRPD wird das Gerüst beim Entfernen der H_2O -Gäste deformiert und durch Wiederaanbindung von H_2O regeneriert. Dieser Wirt bindet im Festzustand $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot 2\text{ClO}_4$ in Acetonitril. $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ enthält lineare Ketten, die durch 4,4'-bpy-Moleküle (Wasserstoffbrücken zu koordinierten H_2O -Liganden) zu durchdringungsfreien Schichten verknüpft sind.^[150] Die Adsorption von N_2 , Ar- und CO_2 -Dampf setzt erst ab einem bestimmten Relativdruck ein („Gate-Druck“), unterhalb des Gate-Drucks wird praktisch keine Adsorption beobachtet.^[314] Dieses ungewöhnliche Adsorptionsverhalten hängt mit einer Strukturumlagerung unter Beteiligung der Wasserstoffbrücken zusammen. $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-Bis}(4\text{-pyridyl})\text{biphenyl})_2]_n$ enthält Gitternetzschichten von $20 \times 20 \text{ Å}^2$ bei einem kleinen Schicht-Schicht-Abstand von 4.1 Å. Die Schichten sind in einer Richtung überlappend, in der anderen versetzt gestapelt, sodass ungefähre Kanalabmessungen von $10 \times 20 \text{ Å}^2$ resultieren (Stapeltyp A). Ein Austausch der adsorbierten *o*-Xylol-Gäste durch Mesitylen führt zu einer gegenseitigen Verschiebung der Schichten, wobei Kanaldimensionen von ca. $15 \times 20 \text{ Å}^2$ entstehen (Stapeltyp B).^[297] Im Stapeltyp A bildet einer der C_6 -Ringe des Brückenliganden $\text{CH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken zu NO_3^- -Ionen. Im Stapeltyp B bilden hingegen beide C_6 -Ringe $\text{CH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken, was bedeutet, dass die Struktur-

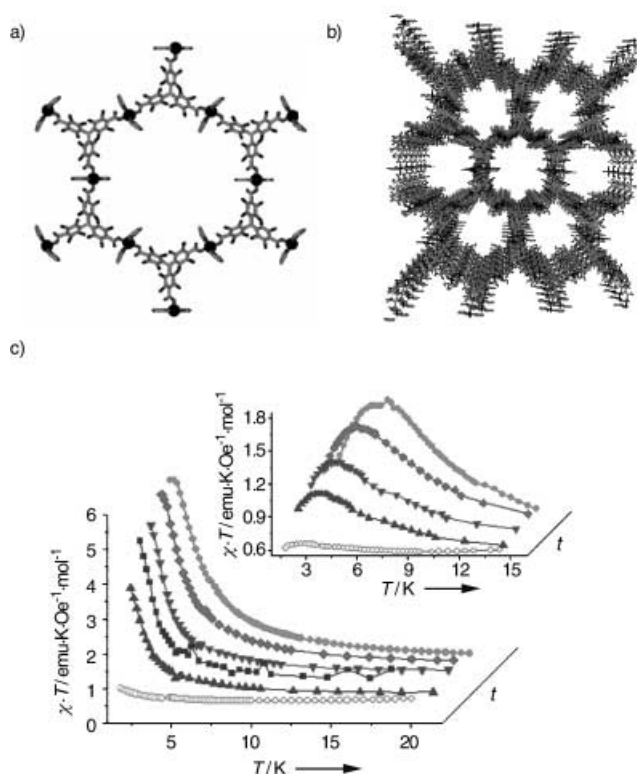


Abbildung 41. Hexagonale Mikropore (a) und Porenanordnung (b) entlang der c -Achse in der offenen Gerüststruktur von $[\text{Cu}_3(\text{ptmtc})_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{EtOH}$. c) Reversibles magnetisches Verhalten der amorphen und evakuierten Phase im Kontakt mit flüssigem Ethanol; aufgetragen ist χT als Funktion der Temperatur T in einem Feld von 1000 Oe. Einschub: bei 10000 Oe.^[317]

umwandlung mit einer Spaltung und Bildung von Wasserstoffbrücken einhergeht.

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2(\text{tc-ttf})\cdot\text{H}_2\text{O}$ enthält Kanäle, die aus einem dreidimensional wasserstoffverbrückten Netz aus $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ und $\text{H}_2(\text{tc-ttf})$ -Ionen aufgebaut sind.^[376] Beim Entfernen von zwei H_2O -Gastmolekülen wird eine Kristallstrukturumwandlung beobachtet (Abbildung 42), bei der die Spaltung und Bildung von Wasserstoff-

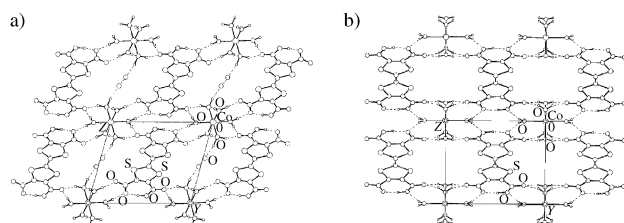


Abbildung 42. a) Struktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2(\text{tc-ttf})\cdot\text{H}_2\text{O}$; Projektion auf die *a*-Achse. Der Klarheit halber ist nur eine Sauerstoffatomposition des fehlgeordneten Wassermoleküls im Hohlraum dargestellt. b) Struktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2(\text{tc-ttf})$ (295 K); Projektion auf die *a*-Achse.^[376]

brücken eine wichtige Rolle spielt. Die Strukturänderung geht mit einer Verkleinerung des Kanalquerschnitts von etwa $9 \times 7 \text{ \AA}$ nach $8 \times 5 \text{ \AA}$ einher. Die wasserfreie Verbindung adsorbiert selektiv kleine polare Moleküle: Wasser und Methanol werden eingeschlossen, Ethanol, CS_2 und Acetonitril dagegen nicht. Die Gerüste $\{[\text{M}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{Co}$, $x = 4$; Ni , $x = 4$; Zn , $x = 2$) mit Nut-und-Feder-Struktur wurden hinsichtlich ihrer Gas-Adsorptionseigenschaften bei niedriger Temperatur untersucht.^[47] Insbesondere die Adsorptionseigenschaften und die Strukturflexibilität von $[\text{Ni}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]$ wurden intensiv erforscht.^[295, 296] Die Struktur enthält $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zwischen den am Metallzentrum koordinierten Nitrat-Ionen und den bpy-Gruppen jeder zweiten Doppelschicht. Die Spaltung und Bildung dieser Wasserstoffbrücken bedingt die flexiblen Eigenschaften des Gerüsts. Die Adsorption von EtOH durch $[\text{Ni}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]$ führt zu einer scherenförmigen Bewegung, bei der sich die Zellabmessungen um mehrere Prozent ändern. Durch diese Spreizung kann das Gerüst Toluolmoleküle aufnehmen, die größer sind als die Porenfenster. Die MeOH-Adsorptionsisothermen zeigen mehrere Stufen aufgrund von strukturellen Änderungen des Adsorbens, sodass nach vollständiger Besetzung der Nitrat-Stellen unterschiedliche Oberflächen-Stellen adsorbieren können. Koordinationsnetzwerke aus Co^{II} und 3-pia bestehen aus Schichten von $\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2$, die unter Bildung von Kanälen mit ins Innere ragenden H-Brücken-Donoren stapeln.^[153] Adsorption und Desorption von Gastmolekülen lösen eine Strukturumwandlung aus, die einem gegenseitigen Verschieben benachbarter Schichten entspricht, begleitet von einem An-Aus-Prozess der Wasserstoffbrückenanordnung von Amid-Gruppen (Abbildung 43).

4.3.2.2. Rotation

Rotation um eine Einzelbindung erzeugt strukturelle Flexibilität (Tabelle 5, Abbildung 36). Das Koordinationsge-

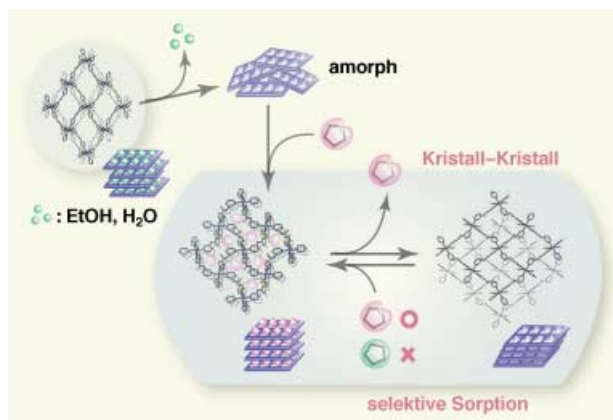


Abbildung 43. Kristall-Kristall- und Amorph-kristallin-Umwandlung von $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2]_n$ durch THF-Gäste.^[153]

rüst $\{[\text{Cu}(\text{in})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ mit expandierbarer Struktur reagiert auf Adsorption von MeOH, EtOH und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$.^[318] Die Struktur enthält Kanäle, die selektiv EtOH im Gemisch mit Pentan und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ einschließen. Die federartige Strukturexpansion entlang des Kanals bei Gastmoleküleinlagerung kann auf eine Rotation um die Cu-O oder Cu-N-Bindungen im Liganden zurückgeführt werden. $\{[\text{Cu}(\text{pymo})_2]\cdot\text{NH}_4\text{ClO}_4\}_n$ weist laut Röntgenstrukturanalyse eine Anordnung von quadratisch-planar koordinierten Cu^{II} -Ionen auf. Die pymo-Liganden bewirken einen Bindungswinkel von 120° zwischen den Cu^{II} -Komplexeinheiten. Das gebildete Gerüst enthält Ammonium-Ionen, Perchlorat-Ionen und H_2O -Moleküle in den Poren.^[308] Der Komplex sorbiert reversibel und selektiv AlClO_4 -Salze ($\text{A} = \text{NH}_4$, Li, Na, K, Rb) aus wässrigen AlClO_4 -Lösungen, wobei hochkristalline Clathrate $\{[\text{Cu}(\text{pymo})_2]\cdot\text{AlClO}_4\}_n$ entstehen. Rotation um Metall-Stickstoff-Bindungen spielt eine wichtige Rolle bei diesem Prozess.

Bei zweifach durchdrungenen (10,3)-b-Netzwerken aus tpt und ZnI sind trotz der Verzahnung 60 % des Volumens der Elementarzelle durch das Gastmolekül Nitrobenzol besetzt.^[162] Das Gerüstvolumen schrumpft beim Entfernen der Gastmoleküle um 23 % und schwillt bei erneuter Adsorption wieder an (Abbildung 44). Dieses federartige Anschwellen und Schrumpfen der Struktur wird einer Rotation um die Zn-N-Koordinationsbindungen zugeschrieben. Doppelschichtiges $[\text{Ni}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_{10})]_3 \cdot (1,3,5\text{-btc})_4$ mit offener Gerüststruktur, aufgebaut aus dem bismakrocyclischen Dinickel(II)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_{10})]$ und $1,3,5\text{-btc}^{3-}$, enthält 3D-Kanäle, die mit 36 Wasser- und 6 Pyridin-Gastmolekülen gefüllt

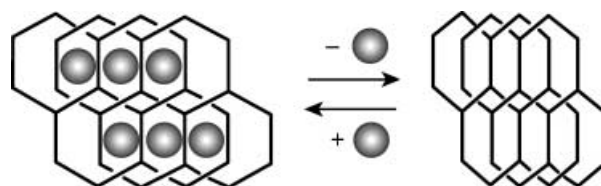


Abbildung 44. Schematische Darstellung der reversiblen Kontraktion und Expansion von $[\text{Zn}_3\text{I}_6(\text{tpt})_2]_n$ (Gast = Nitrobenzol, Cyanbenzol) bei Abgabe oder Aufnahme von Gastmolekülen.^[162]

sind.^[374] Die an den Rändern der Doppelschicht gebildeten Kanalwände bestehen aus *p*-Xylyl-Säulen. Beim Entfernen von allen Pyridin- und 32 Wassermolekülen findet eine federartige Kristallstrukturumwandlung statt, die einem Kippen der Säulen unter Rotation von C-C-Bindungen zugeschrieben wird; die Einkristallinität bleibt aufrechterhalten.

4.3.2.3. Atmung

3D-Gerüste mit Durchdringungs- und Verzahnungsstruktur sind charakteristisch für Koordinationspolymere. Dieser Gerüsttyp kann aufgrund von Schlüpf- und Gleitbewegungen der unabhängigen Netzwerke dynamische Eigenschaften aufweisen (Tabelle 5). Die Kristallstruktur von $[\{\text{Fe}_2(\text{NCS})_4(\text{azpy})_4\} \cdot \text{EtOH}]_n$ entsteht durch Zweifachdurchdringung von rhombischen 2D-Gittern, aufgebaut aus Fe^{II} -Ionen und azpy.^[288] Das Gerüst enthält Kanäle parallel zur *c*-Achse, die EtOH-Gastmoleküle aufnehmen können. Adsorption und Desorption von Gastmolekülen löst eine Strukturumwandlung durch eine Schlüpfbewegung der verzahnten Schichten aus. Dabei ändern sich die magnetischen Eigenschaften: Die vollständig desorbierte Verbindung zeigt kein Spin-Crossover, während die mit EtOH und MeOH beladenen Verbindungen ein einstufiges Spin-Crossover und die mit 1-Propanol beladene Verbindung ein zweistufiges Spin-Crossover zeigen. Das 3D-Koordinationspolymer $[\{\text{Cu}_5(\text{bpp})_8(\text{SO}_4)_4(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_5\} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{EtOH} \cdot 25.5 \text{H}_2\text{O}]_n$ mit ineinander verschlungenen 1D-Bändern und 2D-Schichten adsorbiert und desorbiert reversibel H_2O -Gastmoleküle, begleitet von einem Amorph-kristallin-Übergang.^[315] Die reversible federartige Strukturänderung, die wahrscheinlich auf variablen Ligandenkonformationen und der Flexibilität der Catenanstruktur basiert, wurde durch Kraftfeldmikroskopie nachgewiesen.

Flexible und dynamische mikroporöse Koordinationspolymere mit Verzahnung, $[\text{Cu}_2(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (CPL-p1), und Durchdringung, $[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(4,4'\text{-bpy})_{0.5}]_n$ (CPL-v1), wurden synthetisiert und charakterisiert.^[152,161] CPL-p1 enthält ein verzahntes 2D-Motiv (Abbildung 45), CPL-v1 ein 3D-Motiv

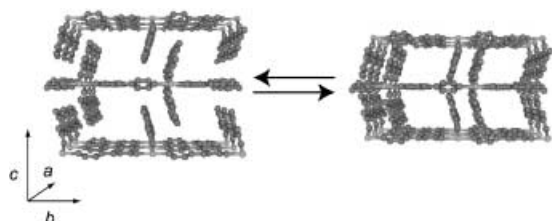


Abbildung 45. Reversible Kristall-Kristall-Strukturumwandlung bei $[\text{Cu}_2(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ mit Kontraktion und Reexpansion der Kanäle bei der Adsorption und Desorption von überkritischen Gasen.^[152]

mit gegenseitiger Durchdringung (Abbildung 33). Desorption von eingeschlossenem Wasser und Adsorption von Gastmolekülen lösen laut XRPD-Analyse eine drastische Kristallstrukturumwandlung bei CPL-p1 aus. Synchrotron-Röntgenbeugungsstudien zufolge ändern sich die Zellparameter

bei Dehydratisierung von $a = 8.167(4)$, $b = 11.094(8)$, $c = 15.863(2)$ Å, $\beta = 99.703(4)^\circ$ nach $a = 8.119(4)$, $b = 11.991(6)$, $c = 11.171(14)$ Å, $\beta = 106.27(2)^\circ$, entsprechend einer Kontraktion des Zellvolumens von 27 %. Diese Strukturumwandlung, insbesondere die Verkürzung der *c*-Achse, geht mit einer Verkleinerung der Lücke zwischen den Schichten einher und wird einer Gleitbewegung zweier π -gestapelter dhbc-Ringseinheiten unter Abnahme des Kanalquerschnitts zugeschrieben (Abbildung 45). Interessanterweise wird in Gegenwart von N_2 -Dampf unter 160 K eine Reexpansion der Struktur beobachtet (bestätigt durch XRPD). Diese Kontraktion und Expansion konnte mehrfach wiederholt werden. CPL-p1 zeigt charakteristische hysteretische Adsorptionsisothermen mit Gate-Drücken für CO_2 -Dampf und mehrere überkritische Gase (CH_4 , O_2 , N_2) (Abbildung 46a). Das gleiche Verhalten wurde bei Messung der

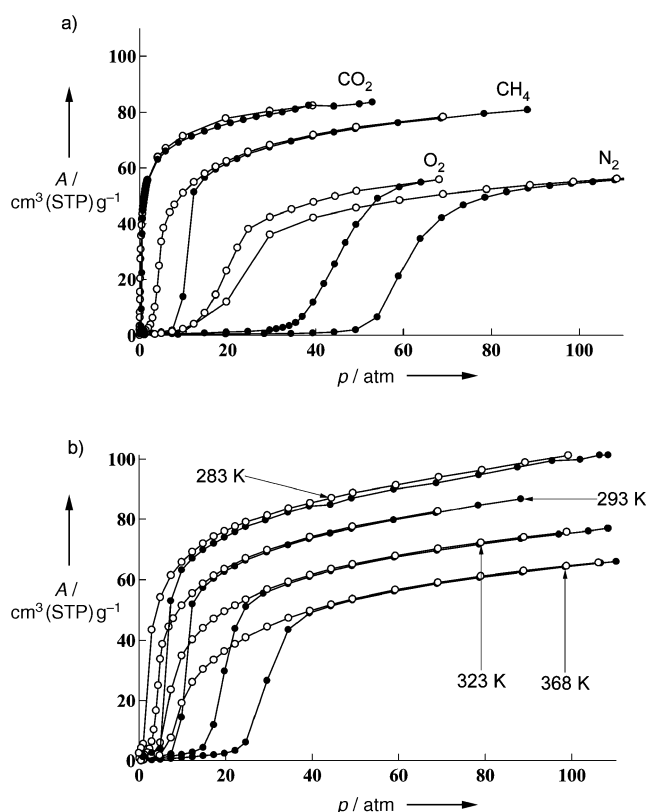


Abbildung 46. Eigenschaften von porösem $[\text{Cu}_2(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$. a) Adsorptions- (volle Kreise) und Desorptionsisothermen (offene Kreise) für N_2 , CH_4 , CO_2 und O_2 bei 298 K. b) Temperaturabhängigkeit der Adsorptions- (volle Kreise) und Desorptionsisothermen (offene Kreise) für CH_4 bei 283, 293, 323 und 368 K.^[152]

Temperaturabhängigkeit der Adsorptions- und Desorptionsisothermen beobachtet (Abbildung 46b). XPED-Studien bestätigen, dass dieses charakteristische Adsorptionsverhalten der Expansion und Kontraktion der Kristallstruktur bei Gasadsorption und -desorption zuzuschreiben ist. CPL-v1 zeigt ähnliche Adsorptionsisothermen, resultierend aus einer Gleitbewegung der Durchdringungsnetzwerke. Es sollte angemerkt werden, dass drastische Strukturumwandlungen durch Adsorption und Desorption von überkritischen Gasen

ausschließlich bei dynamischen Gerüsten vom Van-der-Waals-Typ auftreten. Koordinationspolymere dieses Typs könnten Anwendung in der Gastrennung und als Aktuatoren finden.

4.3.3. Kristallumwandlung durch Gastmolekülaustausch

Durch Gastmolekülaustausch induzierte Kristallumwandlungen werden hauptsächlich bei Anionenaustauschprozessen beobachtet. Ein von einer Strukturumwandlung begleiteter reversibler Anionenaustausch wurde erstmals 1996 beschrieben.^[339] Die Zugabe eines leichten Überschusses von NaPF_6 zu einer Suspension von kristallinem $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})]_n$ in Wasser bei Raumtemperatur führt zu einem Austausch der NO_3^- - gegen PF_6^- -Ionen, der nach 6 Stunden bei etwa 95 % der Kristalle abgeschlossen ist. Unter dem Lichtmikroskop erkennt man, dass die Kristalle bei vollständigem Austausch opak werden, dennoch werden scharf ausgeprägte Röntgenpulverbeugungsmuster erhalten. Bei Zusatz von KNO_3 wird die Transparenz der Kristalle wiederhergestellt, und es werden identische XRPD-Muster wie mit dem ursprünglichen Material erhalten. Das 1D-Koordinationspolymer $[\text{Ag}(\text{edtpn})(\text{NO}_3)]_n$ kann eine anionenabhängige Umlagerung unter Rekoordination am Ag^{I} -Zentrum eingehen.^[337] Im kristallinen Zustand werden im Zuge eines Anionenaustauschs supramolekulare Strukturumwandlungen zwischen $[\text{Ag}(\text{edtpn})(\text{NO}_3)]_n$, schichtförmigem $[\text{Ag}(\text{edtpn})\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3]_n$ und dem kastenförmigen 2D-Netzwerk $[\text{Ag}(\text{edtpn})\cdot\text{ClO}_4]_n$ beobachtet (Abbildung 47). Die

Helices $[\text{Ag}(\text{Py}_2\text{O})\cdot\text{X}]_n$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) enthalten zwei Anionen pro Windung, die zu zwei parallelen Säulen pro Helix gestapelt sind (Abbildung 48).^[343] Die vier Anionensorten X sind in wässriger Lösung ohne Zerstörung des Helixgerüsts gegenseitig austauschbar. Die Ganghöhe der Helix wird durch den Anionenaustausch reversibel gestreckt und ist proportional zum Volumen des Gastmoleküls (Abbildung 48). Ag^{I} -Koordinationspolymere mit dem ähnlichen Liganden 3,3'-Py₂S zeigen etwas veränderte Eigenschaften.^[338] Das 2D-Netzwerk $[\text{Ag}(3,3'\text{-Py}_2\text{S})(\text{NO}_3)]_n$ wird leicht in die 1D-Helix $[\text{Ag}(3,3'\text{-Py}_2\text{S})\cdot\text{PF}_6]_n$ umgewandelt, der umgekehrte Anionenaustausch verläuft hingegen nur langsam. Die Anionen in $[\text{Ag}(\text{L})(\text{X})]_n$ ($\text{L} = N,N'$ -Bis(3-pyridincarboxamid)-1,6-hexan; $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) mit Zickzackkonformation lassen sich vollständig gegen ClO_4^- -Ionen austauschen, wobei eine neue kristalline Phase mit einem verdrehten zickzackförmig angeordneten Koordinationspolymer, $[\text{Ag}(\text{L})\cdot\text{ClO}_4]_n$, entsteht.^[344] Der Austausch ist allerdings nicht reversibel und auch ein gegenseitiger Austausch zwischen $[\text{Ag}(\text{L})(\text{NO}_3)]_n$ und $[\text{Ag}(\text{L})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ findet nicht statt.

Der Austausch von neutralen Gastmolekülen wurde an einem 3D-Netzwerk vom ThSi_2 -Typ, $[\text{Ag}(4\text{-teb})(\text{OTf})]_n$ ($\text{OTf} = \text{Triflat}$), mit Kanälen von $15 \times 22 \text{ \AA}^2$ untersucht.^[334] Der Gastaustausch gegen nichtfunktionalisierte aliphatische und aromatische Moleküle bewirkt höchstens kleine Strukturänderungen von maximal 0.4 \AA pro Achse der orthorhombischen Zelle. $[\text{Cd}(\text{CN})_2]_{-2/3} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot t\text{BuOH}]_n$ mit einem 3D-Netzwerk und wabenförmigen Kanälen geht in Gegenwart

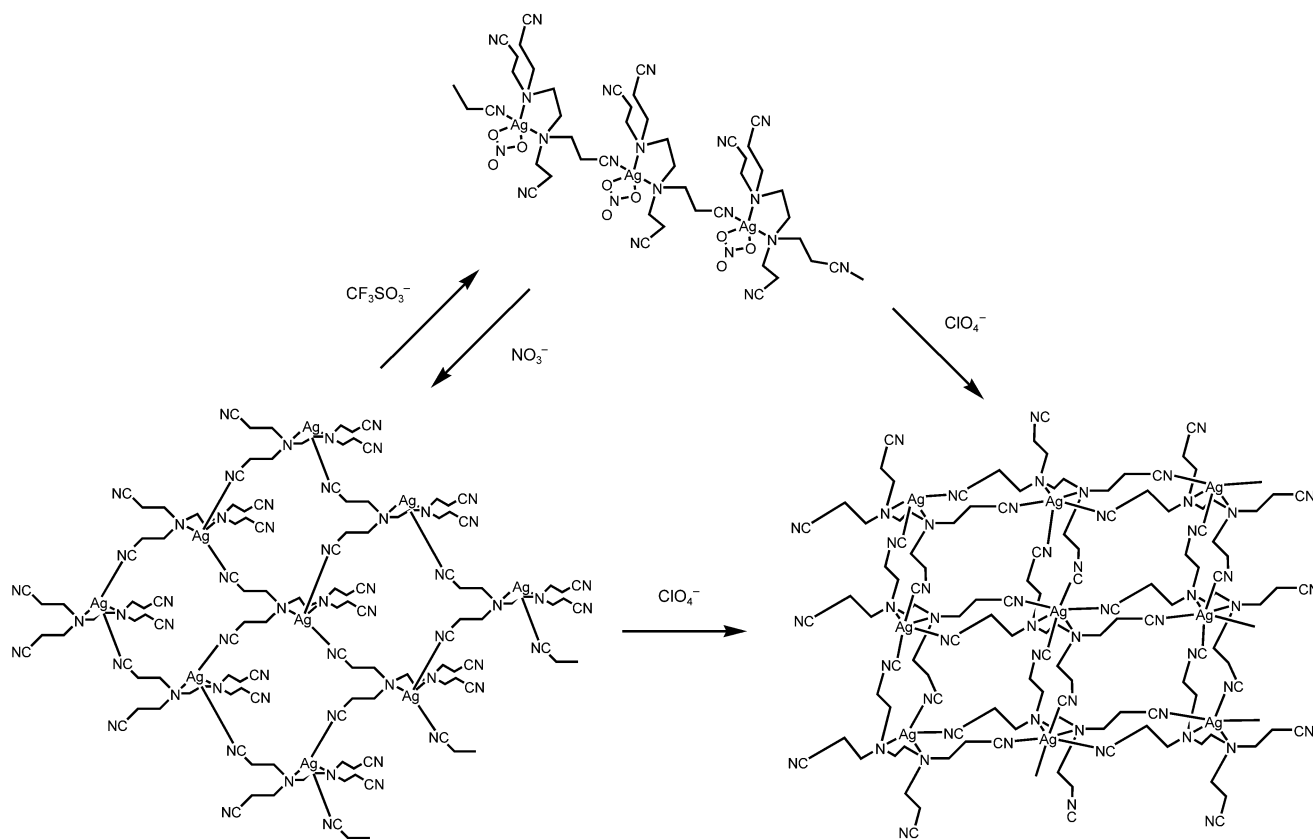


Abbildung 47. Durch Anionenaustausch induzierte Strukturumlagerung bei $[\text{Ag}(\text{edtpn})(\text{NO}_3)]_n$.

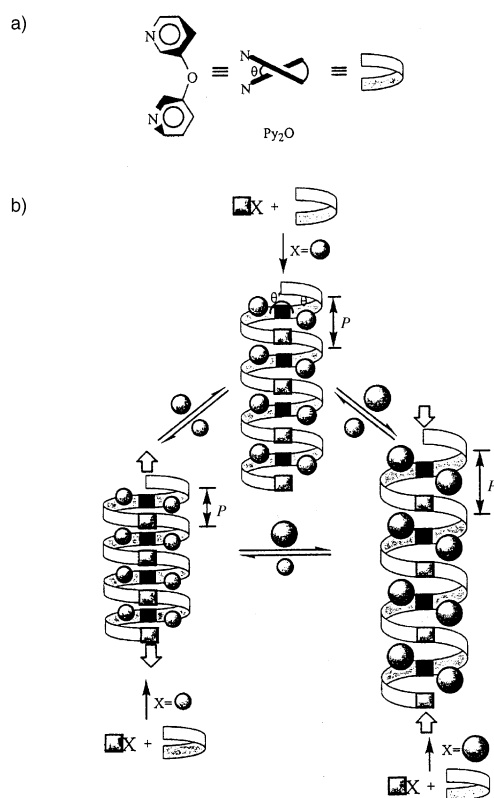


Abbildung 48. a) Schematisches Diagramm der stabilen synklinalen Konformation des Py₂O-Liganden. b) Design einer molekularen Feder durch Kombination eines linearen Ag⁺-Konnektors mit dem synklinalen Py₂O-Linker. Die Ganghöhe (*P*) ist durch Gegenionenaustausch einstellbar.^[343]

von Chloroform in einer bemerkenswerten Einkristall-Einkristall-Umwandlung in $[\{\text{Cd}(\text{CN})_2\} \cdot \text{CHCl}_3]_n$ mit 3D-Diamantnetzwerk über.^[383]

Der Mechanismus des Anionenaustauschs in Koordinationspolymeren ist nicht vollständig verstanden, es wurde aber eine Reihe von Ansätzen formuliert. Unter anderem wurde vorgeschlagen, dass die Anionen ohne Auflösung und Rekristallisation des Materials aus der Lösung in das Gerüst hineindiffundieren. Die Beobachtung, dass makroskopische Einkristalle während des Austauschs rasch opak werden und somit ihre Kristallinität verlieren,^[17,337,339] zeigt hingegen an, dass eine signifikante Umstrukturierung des Kristalls verbunden mit Änderungen der Kristallsymmetrie eintritt, was mit der Theorie eines reinen Festphasenmechanismus nicht vereinbar ist. Um zu klären, ob Gastaustauschprozesse nach einem Festphasen- oder solvensvermittelten Mechanismus ablaufen, müssen andere Messverfahren als die routinemäßig eingesetzten XRPD- und IR-Methoden eingesetzt werden. Der gegenseitige Anionenaustausch bei den kettenförmigen Koordinationspolymeren $[\{\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})\} \cdot \text{X}]_n$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{BF}_4$) in wässriger Lösung wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie und Kraftfeldmikroskopie untersucht. Den Studien zufolge liegt vermutlich ein solvensvermittelter Mechanismus und kein Festphasenmechanismus vor.^[342] Der reversible Anionenaustausch in den 2D-Netzwerken von $[\{\text{Mn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ und $[\{\text{Mn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot$

$2\text{NO}_3\}]_n$ ($\text{L} = 1,3,5\text{-Tris}(1\text{-imidazolyl})\text{benzol}$) wird auf der Grundlage von NMR- und Atomabsorptions-Spektroskopie als Festphasenprozess aufgefasst.^[365]

4.3.4. Kristallumwandlung durch physikalische Stimuli

Eine interessante Klasse von Koordinationspolymeren der dritten Generation wären Materialien, die auf physikalische Stimuli wie Licht, magnetische und elektrische Felder und Wärme reagieren. Über solche Kristallstrukturumwandlungen von porösen Materialien, die durch physikalische Stimuli ausgelöst werden, ist bislang allerdings nicht berichtet worden. Es wurden mehrere Versuche unternommen, die porös-strukturellen Eigenschaften von anorganischem mesoporösem Siliciumdioxid durch Bestrahlung mit Licht zu steuern. Das mesoporöse Organosiliciumdioxid MCM-41 mit *trans*-dpe-Gruppen in den Siliciumdioxidwänden ist synthetisiert worden.^[384] Bei UV-Bestrahlung findet eine photochemische Isomerisierung des *trans*-dpe-Isomers (BET-Oberfläche: $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Porendurchmesser: 39.8 \AA) zum *cis*-dpe-Isomer ($473 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 36.5 \AA) statt. Die geregelte Speicherung und Freisetzung von organischen Molekülen in mesoporösem MCM-41 wurde durch photokontrollierte und reversible intermolekulare Dimerisierung von Cumarin-Derivaten an den Porenausgängen realisiert.^[385] Das Cumarin-Dimer verhindert den Durchtritt durch die Pore, wodurch Gastmoleküle wie Cholestan, Pyren und Phenanthren gespeichert und freigesetzt werden können. Diese Art von anorganischem Material spielt eine zunehmend wichtige Rolle, während Koordinationspolymere mit solchen responsiven Eigenschaften bislang unbekannt sind. Es darf aber davon ausgegangen werden, dass Koordinationspolymere der dritten Generation, die auf physikalische Stimuli reagieren, in naher Zukunft entdeckt und zu einem zentralen Thema im Gebiet der funktionellen Koordinationspolymere werden.

5. Nanospace-Labors

5.1. Niederdimensionale molekulare Anordnungen in Mikroporen

In einem Kanal eingeschlossene Moleküle bilden spezifische Anordnungen. Grund sind die definierten geometrischen Randbedingungen sowie eine verstärkte Adsorption durch Überlappung der Wechselwirkungspotentiale benachbarter und gegenüberliegender Kanalwände. Abbildung 49 zeigt Potentialprofile von CH_4 in einer spaltförmigen Graphitpore als Funktion der Spaltbreite w .^[259] Die Molekülposition ist durch einen Abstand z von der mittigen Ebene zwischen zwei Oberflächen definiert. Das Potential wird mit abnehmendem w tiefer und erreicht etwa -2700 K ($w = 5 \text{ \AA}$). Ein rechteckiger Kanal, der von vier Porenwänden umgeben ist, weist naturgemäß ein tieferes Potential auf als eine spaltförmige Pore. Diese Art von räumlich begrenzendem Effekt kann als ein stabilisierender Effekt der Mikropore angesehen werden. Er ermöglicht die Erzeugung einer definierten Anordnung von spezifischen Molekülen, die in der flüssigen Volumenphase nicht stabil wäre. Aktuelle Studien zielen auf Synthesestrategien für reguläre, hoch-

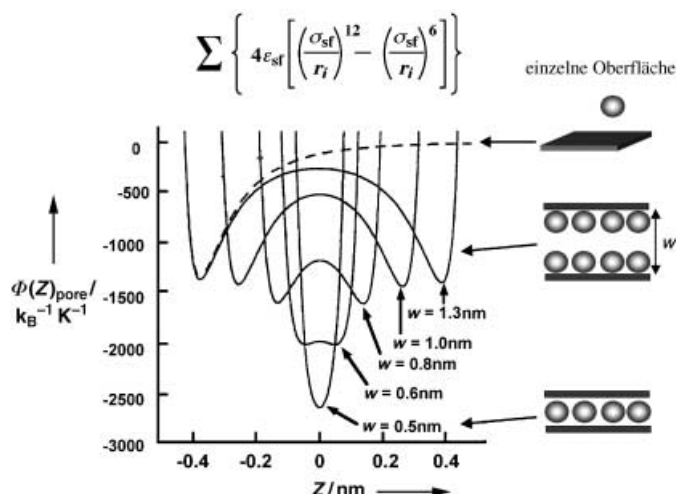


Abbildung 49. Potentialprofil von CH_4 in einer graphitischen spaltenförmigen Pore als Funktion der Porenweite w .^[259]

geordnete Poren- oder Kanalstrukturen zur Steuerung von Orientierung und Konformation eingeschlossener Gastmoleküle.^[386] Die Bildung von niederdimensionalen Anordnungen wie Ketten- und Leiterstrukturen ist wegen der ungewöhnlichen Quanteneigenschaften solcher Spezies und ihrer möglichen Verwendung als Nanodrähte von immenser Bedeutung.^[387] Gewöhnlich erfordern Nanodraht-Anordnungen rigorose Reaktionsbedingungen und sind im isolierten Zustand meist nicht stabil.^[388,389] 1D-Kanäle in mikroporösen Materialien bilden eine interessante Perspektive für die Bildung stabiler 1D-Anordnungen.

Eine I_2 -Kettenanordnung wurde mithilfe eines 1D-Kanals im Molekülaggregat von ttp hergestellt. Der Kanal hat eine quasi-zylindrische Topologie mit einer Abmessung von 5 \AA .^[390] Einschluss von I_2 in diesen 1D-Kanal führt zur Bildung einer I_2 -Kette entlang der Kanalrichtung. Eine Translationsfehlordnung von I_2 -Molekülen entlang der Kanalrichtung ist auf ein inkommensurables Verhältnis zwischen der Struktur von I_2 (Van-der-Waals-Länge 5.8 \AA) und der Wirtstruktur (10 \AA) zurückzuführen. Die I_2 -Kette ist elektrisch leitfähig: Die σ_{\parallel} -Werte liegen bei einem Potential von 50 V zwischen 10^{-6} und 10^{-8} Sm^{-1} und werden bei $500\text{--}1000 \text{ V}$ um einen Faktor $30\text{--}300$ verstärkt. Ein Anisotropiefaktor von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 30$ ist unmittelbar Folge der Kettenstruktur.

Durch Selbstorganisation von Calix[4]hydrochinon (chq) entstehen rechteckige Poren von $6 \times 6 \text{ \AA}^2$ mit redoxaktiven Porenwänden. Mikrometerlange Ag-Nanodrähte von 4 \AA Dicke bilden sich innerhalb der chq-Pore durch elektrochemische oder photochemische Redoxreaktion in wässriger Phase (Abbildung 50). Die Ag-Drähte liegen als kohärent orientierte 3D-Anordnungen vor.^[391] Bandstrukturrechnungen zufolge sind sie metallisch und haben drei Elektronenleitungskanäle zur Verfügung.

Die spezifische Anordnung von polaren Molekülen ist unmittelbar mit dem Effekt der optischen Frequenzverdopplung (SHG, second harmonic generation) verknüpft. Polare Anordnungen mit SHG-Aktivität bilden sich in 1D-Kanälen z. B. in organischen Wirtgerüsten.^[392,393] Ein Beispiel hierfür

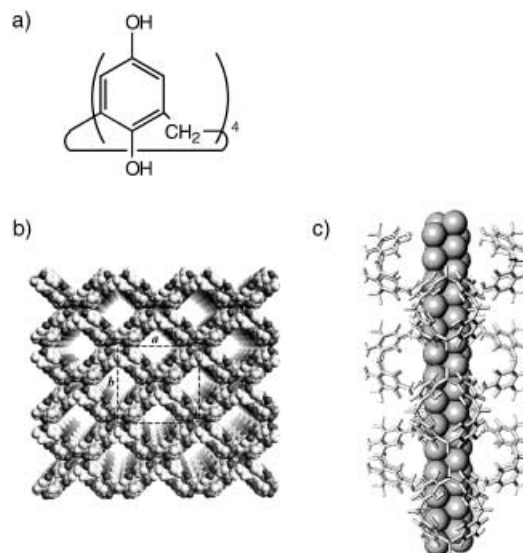


Abbildung 50. a) Molekülstruktur von chq. b) chq-Nanoröhren mit Poren von $6 \times 6 \text{ \AA}^2$ (Van-der-Waals-Volumen nicht berücksichtigt); die Poren sind 1.7 nm von benachbarten Poren getrennt. c) Ag-Nanodraht (Kalottenmodell) innerhalb einer chq-Nanoröhre (Stabmodell).^[391]

ist ein wasserstoffverbrücktes Gerüst aus Guanidinium- und Organodisulfonat-Ionen, das eine Säule-Schicht-Struktur mit Kanälen zwischen den Schichten aufweist, in die Gastmoleküle während der Kristallisation eingeschlossen werden.^[394,395] $\{\text{G}_2\text{tmbds} \cdot (\text{N,N-Dimethyl-4-nitroanilin})\}$ (G = Guanidinium, tmbds = 2,4,5,6-Tetramethylbenzol-1,3-disulfonat) zeigt eine zehnfach höhere SHG-Aktivität als Kaliumdihydrogenphosphat (KDP).^[395]

Beschrieben wurde die Synthese von metallischen Nanodrähten aus Übergangsmetallen wie Pt, Ag, Au und dime-tallischem Pt-Rh mithilfe von organischen mesoporösen Materialien und Kohlenstoffnanoröhrchen. Zum Beispiel wurden mit mesoporösem Siliciumdioxid (MCM-41) Pt-Nanodrähte mit 30 \AA Durchmesser erhalten und mit TEM strukturell charakterisiert.^[396] Dieser Nanodraht ist innerhalb des Kanals bei Temperaturen bis zu 500°C stabil. Ein gemischter Pt-Rh-Nanodraht wurde mithilfe von mesoporösem Hybridmaterial (HMM-1; Porendurchmesser 31 \AA) synthetisiert. Der Pt-Rh-Nanodraht zeigt durch seine niedrige Dimensionalität eine dreimal höhere Magnetisierung als eine Summierung der Werte für reines Pt und Rh ergäbe.^[397]

Mikroporöse Koordinationspolymere zählen durch ihre gute Funktionalisierbarkeit und Porenhomogenität zu den erfolgversprechendsten Kandidaten als Wirtssysteme zur Synthese spezifischer molekularer Aggregate. In Koordinationspolymeren wurden 1D-Kanäle mit Querschnitten vom ultramikroporösen bis hin zum mesoporösen Bereich erzeugt (Tabelle 1).^[130,158,229,276] Ziel dieser Arbeiten ist es, Moleküle in einer bestimmten Zahl in die Poren einzubetten (Speicherung) oder darin von anderen Molekülen zu trennen (Trennung, Austausch). In einigen Fällen entstehen beim Kristallisationsprozess 1D-Anordnungen von Solvensmolekülen.^[124,128,229,292,310,318,398] O_2 und NO , die zu den kleinsten stabilen paramagnetischen Molekülen bei Umgebungsbedingungen gehören, gelten als aussichtreiche Komponenten für

neue molekulare magnetische und dielektrische Materialien. Allerdings sind viele Ansätze, 1D-Aggregate dieser Moleküle in porösen Koordinationspolymeren^[399] und Kohlenstoffmaterialien^[400,401] herzustellen, gescheitert. Anders als bei aromatischen und polaren Molekülen, die intermolekulare Wechselwirkungen wie π - π -Stapelung und Wasserstoffbrücken eingehen können, wirken bei diesen einfachen Molekülen lediglich schwache Van-der-Waals-Kräfte, die kaum zur Bildung von 1D-Aggregaten beitragen. Die Nutzung einheitlicher Ultramikroporen, die eine starke räumliche Begrenzung bewirken, kann ein Schlüssel zur Erzeugung von regelmäßigen Aggregaten einfacher Moleküle sein. Kürzlich beschrieben wurde die Bildung einer 1D-Leiterstruktur von O₂ innerhalb des Kupfer-Koordinationspolymers [Cu₂(pzdC)₂(pyz)]_n (CPL-1) mit 4 × 6 Å² Porengröße.^[303] Die 1D-Anordnung von O₂-Molekülen wurde durch hochauflösende Synchrotron-Röntgenbeugung untersucht (Abbildung 51 a). Gemäß der Röntgenstrukturanalyse liegen die O₂-Moleküle selbst bei 130 K und 80 kPa (0.79 atm, d. h. weitaus höher als der Siedepunkt von 54.4 K von Sauerstoffgas unter Atmosphärendruck) im Festzustand und nicht im flüssigen Zustand vor. Dieser Befund wird dem räumlich einschränkenden Effekt von CPL-1 zugeschrieben. Die magnetische Suszeptibilität der adsorbierten O₂-Moleküle geht mit sinkender Temperatur gegen null, was einen nichtmagnetischen Grundzustand des antiferromagnetischen Dimers (O₂)₂ anzeigt (Abbildung 51 b). Die antiferromagnetische Wechselwirkung wird zu $J/k_B \approx -50$ K bestimmt; der Wert ist größer als der der α -Phase mit $J/k_B \approx -30$ K ($H = -2 J S_1 S_2$).^[402] Im Raman-Spektrum wird ein scharf ausgeprägter Peak der O₂-Streckschwingungsmode beobachtet, der in einem energetisch höheren Bereich liegt als der von festem α -O₂ unter Atmosphärendruck und in einem ähnlichen Bereich wie der von α -O₂ bei 2 GPa (2.0 × 10⁴ atm) (Abbildung 51 c).^[403]

Ein poröser Wirt vermittelt die Bildung einer spezifischen Anordnung von Gastmolekülen, die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten werden kann. Hintergrund ist die Stabilisierung durch ein tiefliegendes Anziehungspotential der Mikroporen, die sich als „Nanospace-Labors“ betrachten lassen. Der verwandte Begriff „Nanoreaktor“ ist bereits vor einigen Jahren eingeführt worden. Unter Nanoreaktoren versteht man eine Serie von nanoskaligen Reaktionsräumen zur Synthese von Verbindungen unter Nutzung der spezifischen Nanoraumbedingungen. Nanospace-Labors umfassen nun Nanoreaktoren und darüber hinausgehend spezielle Anordnungen von Molekülen und Funktionalitäten wie nichtlineare optische und magnetische Eigenschaften.

5.2. Moleküle und Atome in Nanoräumen

Moleküle und Atome, die in einem begrenzten Nanoraum angeordnet werden, zeigen charakteristische Eigenschaften niederdimensionaler und nanoskaliger Aggregate. Darüber hinaus kann ein Nanoraum einen Druck-Effekt auf Gastmoleküle ausüben, der z. B. bei eingeschlossenen Übergangsmetallkomplexen ein Spin-Crossover auslösen kann.^[228] [Co(2,2'-bpy)₃][NaCr(ox)₃] besteht aus einem wabenförmigen Netzwerk aus [NaCr(ox)₃], das [Co(2,2'-bpy)₃]²⁺-Gastkatio-

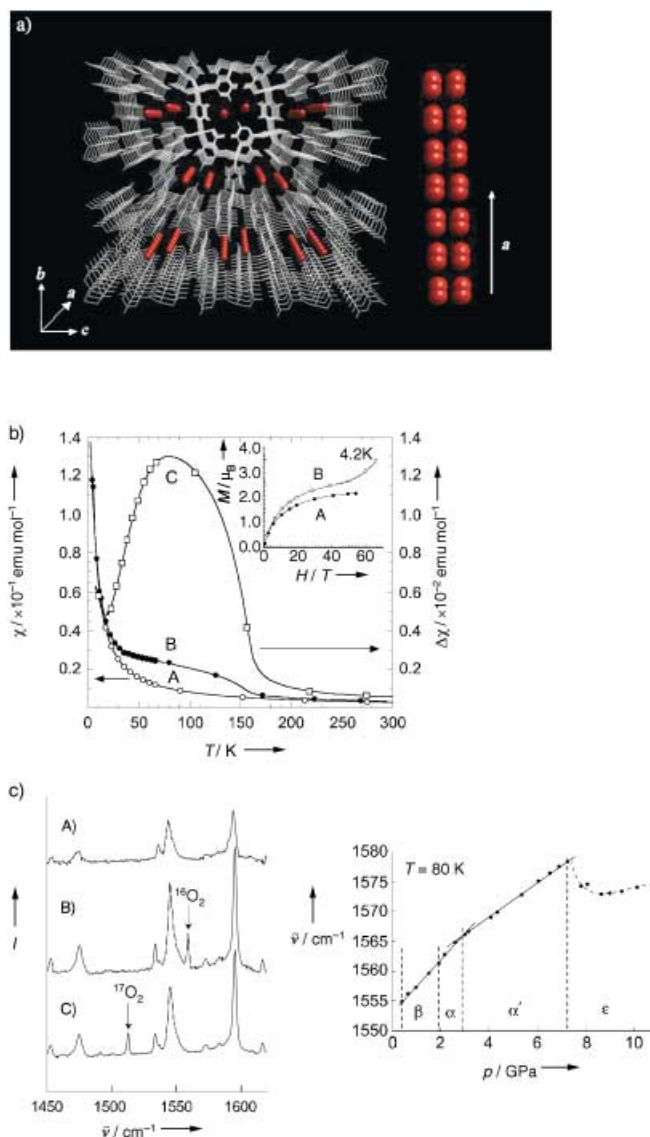


Abbildung 51. a) Perspektivischer Blick entlang der *a*-Achse von CPL-1 mit adsorbiertem O₂ (links) und Ansicht der O₂-Leiter-Struktur (rechts) bei 90 K. b) Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CPL-1 (A) und CPL-1 mit adsorbierten O₂-Molekülen (B); C: Differenzkurve; Einschub: Magnetisierung von A und B im Hochfeld. c) Links: Raman-Spektren bei 90 K von CPL-1 (A), CPL-1 mit 80 kPa ¹⁶O₂ (B) und 80 kPa ¹⁷O₂ (C). Pfeil: Signal der O₂-Streckschwingung des adsorbierten O₂-Moleküls. Die Abszissen wurden an den Standardlinien einer Neon-Lampe kalibriert, die Auflösung ist 0.6 cm⁻¹. Rechts: Druckabhängigkeit der Schwingungsenergien von festem Sauerstoff bei 80 K.^[303]

nen in seinen hexagonalen Leerräumen enthält. Die Kationen befinden sich – wie in der entsprechenden Volumenphase – im High-Spin-Zustand ⁴T₁(t_{2g}⁵e_g²). Durch Ersetzen des Na⁺- durch das kleinere Li⁺-Ion werden die Leerräume kleiner. Dadurch verkürzt sich die Co-N(2,2'-bpy)-Bindung, und ein Low-Spin-Grundzustand, ²E(t_{2g}⁶e_g¹), wird ausgebildet. [Co(2,2'-bpy)₃][LiCr(ox)₃] kann also mithilfe einer nanoskaligen Pore in ein Spin-Crossover-System überführt werden (siehe dazu die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität, Abbildung 52).

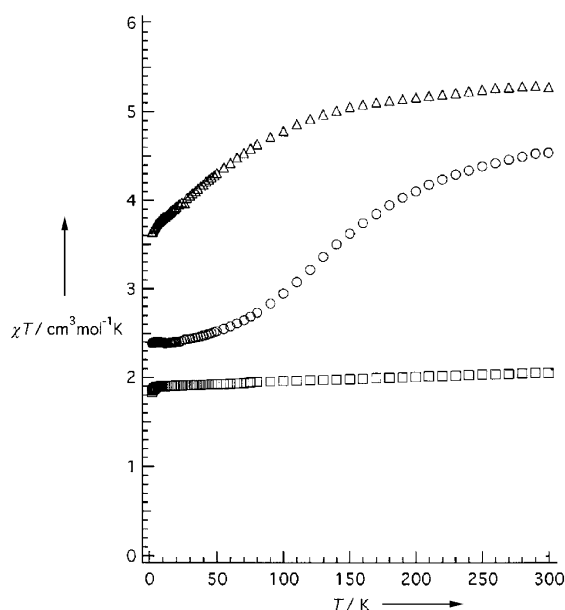


Abbildung 52. Magnetische Suszeptibilität polykristalliner Proben von $[\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_3][\text{NaCr}(\text{ox})_3]$ (Dreiecke), $[\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]$ (Kreise) und $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})_3][\text{NaCr}(\text{ox})_3]$ (Quadrate), aufgetragen als χT gegen Temperatur T .^[228]

Ein isolierter Metallcluster eines nichtmagnetischen Elements sollte ein magnetisches Moment erhalten, wenn er eine ungerade Zahl von Elektronen enthält. Wenn solche Cluster periodisch geordnet werden und ihre magnetischen Momente wechselwirken, wird sich das entstehende Material hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften signifikant vom isolierten Cluster und von der Volumenphase unterscheiden. Periodisch angeordnete Kalium-Cluster wurden mithilfe von Zeolith LTA durch Dampfdiffusion von Kalium erzeugt. Dieses K-LTA-System ist unterhalb von 4 K ferromagnetisch.^[404] Die Eigenschaften der niederdimensionalen Quantenfluids ^3He und ^4He wurden intensiv erforscht. ^4He -Moleküle in mesoporösem Siliciumdioxid FSM-16 (1D-Poren mit 18 Å Durchmesser) weisen eine erhöhte Schwelltemperatur des suprafluiden Zustands (T_0) auf.^[405] Mit kleiner werdender Porengröße werden zunehmend größere T_0 -Werte beobachtet: T_0 von ^4He -FSM-16 ist zehnmal größer als T_0 des 2D-Fluids von ^4He auf einem Mylar-Film. Dieser Effekt wird der starken räumlichen Einschränkung zugeschrieben. Ähnliche Effekte der räumlichen Einschränkung auf Gastmoleküle – oder kooperative Phänomene, die sowohl auf die Gäste als auch auf das Wirtgerüst wirken

– können bei porösen Koordinationspolymeren mit ihrer ausgezeichneten Gerüstflexibilität und der Möglichkeit, redox- und photoaktive Bausteine einzuführen, erwartet werden. Koordinationspolymere mit diesen Eigenschaften werden sicher in nächster Zukunft entdeckt werden.

6. Perspektiven

Wie in diesem Aufsatz dargelegt wurde, erhalten Moleküle und Atome in Nanoräumen interessante Eigenschaften, die in der entsprechenden Volumenphase nicht beobachtet werden. Zur Entwicklung einer Chemie und Physik räumlich eingeschränkter Moleküle im niederdimensionalen Nanoräum ist eine mögliche Steuerung und Einstellung sowohl der Porengröße als auch der Porenform und Periodizität von allergrößter Bedeutung. Hierfür infrage kommende Kandidaten sind mesoporöse Siliciumdioxide (für Mesoporen) und Koordinationspolymere (für Mikroporen). Was die Anordnung von kleinen zwei- und dreiatomigen Molekülen betrifft, sind vor allem mikroporöse Verbindungen relevant, deren Gerüststruktur eine hocheffektive Adsorption in den Kanälen ermöglicht. Neben Größe und Form ist vor allem auch die Homogenität der Nanoräume in Koordinationspolymeren von zentraler Bedeutung. Eine besondere Rolle spielen poröse Koordinationspolymere für die Chemie von Gasen, die vielfach mit wichtigen Umwelt- und Energieaspekten zusammenhängen (z. B. H_2 , O_2 , CO , NO , CO_2 , CH_4).

Eine große Zahl von Koordinationspolymeren wurde bislang beschrieben (siehe Abbildung 1), sodass ein mittlerweile ansehnlicher Datenbestand vorliegt, der in zwei Kategorien eingeteilt werden kann: 1) Struktur und 2) Funktion. Porös-strukturelle Funktionen, von denen einige bereits realisiert wurden und andere nicht, sind in den Tabellen 3 und 4 sowie in der Abbildung 53 zusammengefasst.^[386] Neben

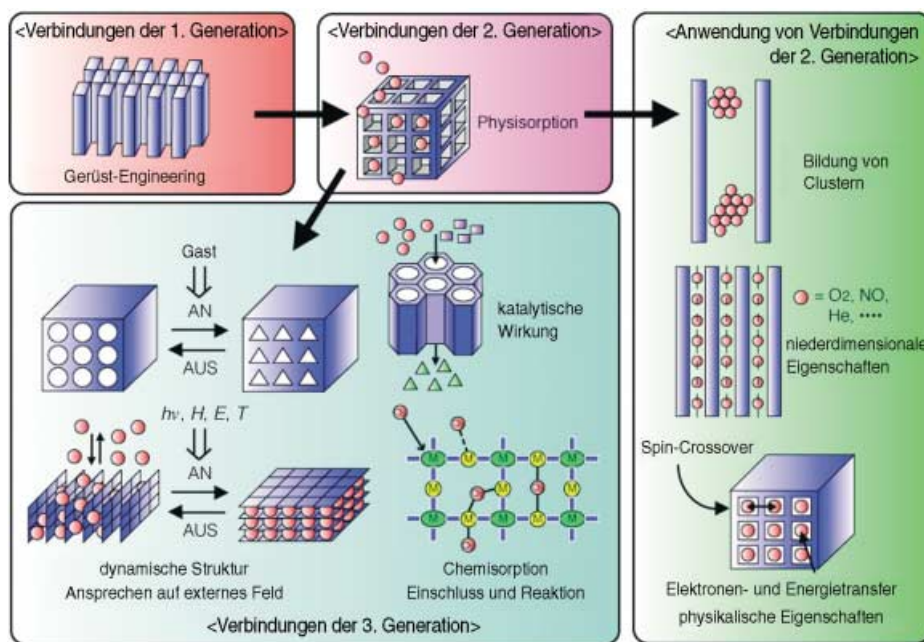


Abbildung 53. Überblick über porös-strukturelle Funktionen poröser Koordinationspolymere („Nanospace-Labors“).

diesen Funktionen ist auch der Gestaltaspekt (Form und Größe der Kristalle) zu berücksichtigen.

Folgende Entwicklungen bei porösen Koordinationspolymeren sind zu erwarten:

- **Kooperative Eigenschaften funktioneller Gerüste und Gäste:** Poröse Koordinationspolymere weisen Merkmale zweier Komponenten auf: des porösen Gerüsts und des Gastmoleküls. Die Eigenschaften funktioneller Gastmoleküle und die der porösen Gerüste (nichtlineare optische Eigenschaften, Leitfähigkeit, Magnetismus, Spin-Crossover, Fluoreszenzeigenschaften) sind bislang stets unabhängig voneinander untersucht worden. Es wurden mehrere Beispiele für eine Änderung der Gerüstfunktionalität durch Einschluss und Entfernung von Gastmolekülen beschrieben, bei denen sich die Koordinationsumgebung des Metallzentrums ändert. In diesen Systemen haben die Gastmoleküle selbst keine Funktionalität. Der nächste Schritt ist die Untersuchung kooperativer Eigenschaften von funktionellen Gerüsten und Gastmolekülen, die in räumlich eingeschränkten Mikroporen zu erwarten sind.
- **Dünnschicht-Verbindungen:** Gegenstand des Nanospace-Engineering ist die Steuerung von Größe, Form und Verteilung von Poren. Die hierdurch erzeugten Materialien enthalten zwar nanoskalige Kanäle oder Hohlräume, die Kristalle selbst sind aber mindestens mikrometergroß und unlöslich, weshalb die Präparation dünner Schichten nicht möglich ist. Ein Verfahren zur Herstellung solcher Schichten steht noch aus.
- **Mesoskalige Verbindungen:** Die nächste Aufgabe ist die Entwicklung mesoskaliger Koordinationspolymere. Damit sollte es gelingen, die Lücke zwischen den Top-down- und Bottom-up-Ansätzen für die Aggregation von Materialien zu schließen. Ziel ist die gesteuerte Anordnung von Kanälen und die Erzeugung von maßgeschneiderten „Porenmodulen“ für Nanofunktionseinheiten. Hierzu werden kleine Nanokristalle wie Nanowells, -drähte, -stäbe oder -punkte benötigt.^[406]

Abkürzungen

adb	4,4'-Azodibenzoat
atc	1,3,5,7-Adamantantetracarboxylat
azpy	4,4'-Azopyridin
bdc	Benzoldicarboxylat
bz	Benzoat
bedt-ttf	Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen
ben	Benzol
bpcah	<i>N,N'</i> -Bis(3-pyridincarboxamid)-1,6-hexan
bpdc	4,4'-Biphenyldicarboxylat
bpm	2,2'-Bipyrimidin
bpp	1,3-Bis(4-pyridyl)propan
bptp	4,6-Bis(2'-pyridylthio)pyrimidin
bpy	Bipyridin
btb	4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyl-tribenzoat
btc	Benzoltricarboxylat
ca	Chloranilat

chq	Calix[4]hydrochinon
ctc	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Cyclohexantricarboxylat
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
def	<i>N,N'</i> -Diethylformamid
dma	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
dmf	Dimethylformamid
dmpyz	2,5-Dimethylpyrazin
dms	Dimethylsulfoxid
dpe	1,2-Di(4-pyridyl)ethylen
dpyg	1,2-Di(4-pyridyl)glycol
edtpn	Ethylendiamintetrapropionitril
eg	Ethylenglycol
hat	1,4,5,8,9,12-Hexazatriphenylen
Hbpca	Bis(2-pyridylcarbonyl)amin
Hdhbc	2,5-Dihydroxybenzoesäure
Hdimto	4,6-Di(1-imidazolyl)-1,3,5-triazin-2-on
Hpymo	2-Hydroxypyrimidin
H ₆ tta	4,4',4''-Tris(<i>N,N</i> -bis(4-carboxyphenyl)amino)tri-phenylamin
im	Imidazol
in	Isonicotinat
ndc	2,6-Naphthalindicarboxylat
1,5-nds	1,5-Naphthalindisulfonat
ohphz	1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrophenazin
ox	Oxalat
pbaOH	2-Hydroxy-1,3-propylenbis(oxamato)
1,2-pd	1,2-Propandiol
pda	1,4-Phenylendiacetat
phz	Phenazin
pia	<i>N</i> -Pyridylisonicotinamid
pna	<i>N</i> -Pyridylnicotinamid
ptmtc	Tris(2,3,5,6-tetrachlor-4-carboxyphenyl)methyl-Radikal
py	Pyridin
pyre	Diazapyren
Py ₂ O	Oxybispyridin
Py ₂ S	Thiobispyridin
3-pySO ₃	3-Pyridinsulfonat
pyz	Pyrazin
pzdc	Pyrazin-2,3-dicarboxylat
salphdc	<i>N,N'</i> -Phenylbis(salicylidenimindicarboxylat)
suc	Succinat
tcnb	1,2,4,5-Tetracyanbenzol
tcpp	Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin
tc-ttf	Tetra(carbonyl)tetrathiafulvalen
4-teb	1,3,5-Tris(4-ethinylbenzonitril)benzol
thf	Tetrahydrofuran
tib	Tetrakis(imidazolyl)borat
tol	Toluol
tpt	2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin
ttp	Tris(<i>o</i> -phenylenedioxy)cyclotriphosphazen

Unsere Arbeiten wurden durch einen Grant-in-Aid for Creative Scientific Research (No. 13GS0024) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie unterstützt.

Eingegangen am 26. Mai 2003 [A610]

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Frankfurt am Main

- [1] C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431–1434.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- [3] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117–138.
- [4] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- [5] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511–522.
- [6] I. Goldberg, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3863–3870.
- [7] P. J. Hargman, D. Hargman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798–2848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684.
- [8] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192.
- [9] K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 96–107.
- [10] S. Kitagawa, M. Munakata, *Trends Inorg. Chem.* **1993**, *3*, 437–462.
- [11] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- [12] S. Kitagawa, R. Kitaura, *Comments Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 101–126.
- [13] S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 11–34.
- [14] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [15] M. Munakata, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, *46*, 173–303.
- [16] H. Okawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1191–1203.
- [17] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484.
- [18] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283–288.
- [19] M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1–9.
- [20] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804.
- [21] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [22] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [23] „Coordination Polymers“: J. C. Bailar, Jr., *Prep. Inorg. React.* **1964**, *1*.
- [24] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, New York, **1974**.
- [25] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [26] P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 297–411.
- [27] H. de Sainte Claire Deville, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1862**, *54*, 324.
- [28] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182.
- [29] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147.
- [30] B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, R. A. Schoonheydt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 565–577.
- [31] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [32] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [33] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [34] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77.
- [35] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304–307.
- [36] R. M. Barrer, *Molecular Sieves*, American Chemical Society, Washington, **1974**.
- [37] R. E. Wilde, S. N. Ghosh, B. J. Marshall, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2512–2516.
- [38] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [39] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391.
- [40] T. Iwamoto, *Inclusion Compd.* **1984**, *1*, 29–57.
- [41] T. Iwamoto, *Inclusion Compd.* **1991**, *5*, 172–212.
- [42] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 1221–1226.
- [43] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [44] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [45] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [46] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600–11601.
- [47] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725–1727.
- [48] L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3062–3067.
- [49] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651–1657.
- [50] H. J. Choi, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6309–6312.
- [51] H. Okamoto, M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2023–2039.
- [52] R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 107–131.
- [53] B. Scott, R. Willett, L. Porter, J. Williams, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2483–2492.
- [54] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207–209.
- [55] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, S. Iwabuchi, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 143–145.
- [56] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cooke, A. M. Deveson, D. Fenske, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2103–2110.
- [57] D. J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. R. Birge, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2663–2671.
- [58] A. M. A. Ibrahim, E. Siebel, R. D. Fischer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3521–3525.
- [59] D. J. Chesnut, D. Plewak, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2567–2580.
- [60] P. C. Healy, C. P. Pakawatchai, R. I. Papasergio, V. A. Patrick, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3769–3776.
- [61] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, M. Crew, L. R. Hanton, P. Hubberstey, S. Parsons, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2813–2817.
- [62] D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6026–6034.
- [63] W.-F. Yeung, W.-T. Wong, J.-L. Zuo, T.-C. Lau, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 629–631.
- [64] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2446–2453.
- [65] T. Iwamoto, T. Soma, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1849–1856.
- [66] G. A. Bowmaker, Effendy, J. C. Reid, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2139–2146.
- [67] S. Nishikiori, *J. Coord. Chem.* **1996**, *37*, 23–38.
- [68] S.-S. Yun, Y.-P. Kim, C.-H. Kim, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 2026–2028.
- [69] T. Kitazawa, T. Kikuyama, H. Ugajin, M. Takahashi, M. Takeda, *J. Coord. Chem.* **1996**, *37*, 17–22.
- [70] H. Yuge, C.-H. Kim, T. Iwamoto, T. Kitazawa, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 217–224.
- [71] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 283–295.
- [72] D. W. Knochel, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4828–4837.
- [73] J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5410–5411.

- [74] M. Munakata, J. C. Zhong, I. Ino, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Oiji, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 317, 268–275.
- [75] B. Du, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4353–4360.
- [76] J. O. Eriksen, A. Hazell, A. Jensen, J. Jepsen, R. D. Poulsen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, 56, 551–553.
- [77] B. Yan, H.-D. Wang, Z.-D. Chen, *Polyhedron* **2001**, 20, 591–597.
- [78] H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 981–994.
- [79] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Chazi, R. Kivekäs, M. Klinga, J. M. Moreno, *Chem. Commun.* **1998**, 1071–1072.
- [80] H.-Z. Kou, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4161–4164.
- [81] M. Ferbinteanu, S. Tanase, M. Andruh, Y. Journaux, F. Cimpoesu, I. Strenger, E. Riviere, *Polyhedron* **1999**, 18, 3019–3025.
- [82] N. Mondal, D. K. Dey, S. Mitra, V. Gramlich, *Polyhedron* **2001**, 20, 607–613.
- [83] A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J.-P. Audière, M. Kurmoo, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1287–1293.
- [84] A. Figuerola, C. Diaz, M. S. E. Fallah, J. Ribas, M. Maestro, J. Mahía, *Chem. Commun.* **2001**, 1204–1205.
- [85] H.-Z. Kou, S. Gao, O. Bai, Z.-M. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6287–6294.
- [86] B. Ziegler, M. Witzel, M. Schwarten, D. Babel, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 870–876.
- [87] D. Babel, W. Kurtz, *Stud. Inorg. Chem.* **1982**, 3, 593–596.
- [88] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3621–3627.
- [89] O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945–952.
- [90] J. Larionova, O. Kahn, S. Gohlen, L. Ouahab, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3349–3356.
- [91] A. K. Sra, G. Rombaut, F. Lahitête, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, J. V. Yakhmi, O. Kahn, *New J. Chem.* **2000**, 24, 871–876.
- [92] Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdager, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5095–5101.
- [93] G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3609–3614.
- [94] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 923–929.
- [95] S. Banfi, L. Carlucci, E. Caruso, G. Ciani, D. M. Proserpio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2714–2721.
- [96] K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2001**, 15–16.
- [97] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4044–4046.
- [98] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1049–1050.
- [99] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguti, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287–7288.
- [100] N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. Bunz, H.-C. zur Loye, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 603–605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 583–585.
- [101] H.-X. Zhang, B.-S. Kang, A.-W. Xu, Z.-N. Chen, Z.-Y. Zhou, A. S. C. Chan, K.-B. Yu, C. Ren, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2559–2566.
- [102] A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, C. E. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3845–3854.
- [103] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, 41, 155–162.
- [104] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1974–1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1920–1923.
- [105] T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2001**, 495–496.
- [106] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096–9101.
- [107] R. Murugavel, D. Krishnamurthy, M. Sathiyendiran, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 34–39.
- [108] H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3410–3422.
- [109] H. Endres, A. Knieszner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 770–772.
- [110] S. S.-Y. Chui, A. Siu, X. Feng, Z. Y. Zhang, T. C. W. Mak, I. D. Williams, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 467–470.
- [111] S. Kawata, S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi, M. Munakata, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1851–1854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1759–1761.
- [112] J. Zhang, M. M. Matsushita, X. X. Kong, J. Abe, T. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12105–12106.
- [113] M. M. Matsushita, M. Morikawa, T. Kawai, T. Iyoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 343, 87–96.
- [114] G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 78–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 74–77.
- [115] E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2811–2813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2699–2701.
- [116] E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 413–416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 399–402.
- [117] A. F. Wells, *Three Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.
- [118] „Further Studies of Three-Dimensional Nets“: A. F. Wells, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **1979**, 8.
- [119] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* **1984**, 168, 221–254.
- [120] M. O’Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structure I: Patterns and Symmetry*, American Mineralogical Association, Washington, **1996**.
- [121] S. Han, J. V. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1999**, 55, 332–341.
- [122] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 3–20.
- [123] G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 37–48.
- [124] K. Biradha, M. Fujita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3805–3810.
- [125] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, M. Schröder, *New J. Chem.* **1999**, 23, 573–575.
- [126] S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2568–2583.
- [127] T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1607–1611.
- [128] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2037–2040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1895–1898.
- [129] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129.
- [130] S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2161–2164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2081–2084.
- [131] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [132] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792–795.
- [133] K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1998**, 595–596.
- [134] L. Carlucci, N. Cozzi, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Commun.* **2002**, 1354–1355.
- [135] B. Rather, B. Moulton, R. D. B. Walsh, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2002**, 694–695.
- [136] H. Gudbjartson, K. Biradha, K. M. Poirier, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2599–2600.
- [137] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11559–11560.

- [138] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376–377.
- [139] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1984**.
- [140] Y. Cui, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, *Chem. Commun.* **2002**, 1666–1667.
- [141] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- [142] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395–10396.
- [143] K. Biradha, C. Seward, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 584–587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 492–495.
- [144] D. Hagman, C. Zubieta, D. J. Rose, J. Zubieta, R. C. Harshalter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 904–907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 873–876.
- [145] M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1288–1299.
- [146] M.-X. Li, G.-Y. Xie, Y.-D. Gu, J. Chen, P.-J. Zheng, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1235–1239.
- [147] N. Moliner, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 25–27.
- [148] S. Noro, M. Kondo, T. Ishii, S. Kitagawa, H. Matsuzaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1569–1574.
- [149] X. M. Chen, M. L. Tong, Y. J. Luo, Z. N. Chen, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 835–838.
- [150] A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W.-S. Li, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 913–914.
- [151] M.-L. Tong, X.-M. Chen, B.-H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5278–5281.
- [152] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 444–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 428–431.
- [153] K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3587–3600.
- [154] M.-L. Tong, Y.-M. Wu, X.-M. Chen, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4846–4848.
- [155] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1520–1526.
- [156] N. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 294–297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284–287.
- [157] K. Kasai, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2140–2141.
- [158] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 190–193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 140–143.
- [159] R. Kitaura, S. Noro, S. Kitagawa, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [160] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023.
- [161] K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1968–1971.
- [162] K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3542–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392–3395.
- [163] O. R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2705–2712.
- [164] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843–4844.
- [165] M.-L. Tong, X.-M. Chen, X. L. Yu, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 5–6.
- [166] S. Kawata, S. Kitagawa, M. Enomoto, H. Kumagai, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *283*, 80–90.
- [167] R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 141–143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133–135.
- [168] S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4790–4796.
- [169] S. M.-F. Lo, S. S.-Y. Chui, L.-Y. Shek, Z. Lin, X. X. Zhang, G.-H. Wen, I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6293–6294.
- [170] Z. Shi, L. Zhang, S. Gao, G. Yang, J. Hua, L. Gao, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1990–1993.
- [171] M. Moon, I. Kim, M. S. Lah, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2710–2711.
- [172] L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2676–2677.
- [173] S. Dalai, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, F. Lloret, N. R. Chaudhuri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 822–823.
- [174] J. Tao, M.-L. Tong, J.-X. Shi, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Chem. Commun.* **2000**, 2043–2044.
- [175] R. H. Groeneman, L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1998**, 2735–2736.
- [176] S. Decurtins, H. W. Schmalke, P. Schneuwly, L.-M. Zheng, J. Ensling, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5501–5506.
- [177] J. Tao, Y. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, T. Yuen, C. L. Lin, X. Huang, J. Li, *Chem. Commun.* **2002**, 1342–1343.
- [178] P. Lightfoot, A. Snedden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3549–3551.
- [179] L.-M. Zheng, X. Fang, K.-H. Lii, H.-H. Song, X.-Q. Xin, H.-K. Fun, K. Chinnakali, I. A. Razak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2311–2316.
- [180] J. Tao, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3669–3674.
- [181] C. S. Hong, S.-K. Son, Y. S. Lee, M.-J. Jun, Y. Do, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5602–5610.
- [182] Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J.-P. Renard, R. Georges, J.-C. Gianduzzo, J. Curely, Q. Xu, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 47–53.
- [183] V. Baron, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, M. Bonnet, J.-X. Boucherle, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3500–3506.
- [184] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3866–3874.
- [185] D. M. Ciurtin, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Chem. Commun.* **2002**, 74–75.
- [186] Y.-B. Dong, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1943–1949.
- [187] R. Horikoshi, T. Mochida, H. Moriyama, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3017–3024.
- [188] G. Dong, M. Hong, D. Chun-ying, L. Feng, M. Qing-jin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2593–2594.
- [189] S. Noro, S. Kitagawa, M. Yamashita, T. Wada, *Chem. Commun.* **2002**, 222–223.
- [190] S. Noro, S. Kitagawa, M. Yamashita, T. Wada, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 162–164.
- [191] L. Carlucci, G. Ciani, F. Porta, D. M. Proserpio, L. Santagostini, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1987–1991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1907–1911.
- [192] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.
- [193] C. V. K. Sharma, G. A. Broker, J. G. Huddleston, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1137–1144.
- [194] Y. Diskin-Posner, G. K. Patra, I. Goldberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2515–2523.
- [195] Z.-J. Zhong, H. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.* **1990**, 87–90.
- [196] J. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974–6979.
- [197] S. Decurtins, H. W. Schmalke, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütlisch, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *216*, 65–73.
- [198] S. G. Carling, C. Mathonière, P. Day, K. M. Abdul Malik, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1839–1843.
- [199] J. Larionova, B. Mombelli, J. Sanchiz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 679–684.

- [200] H. Okawa, M. Mitsumi, M. Ohba, M. Kodera, N. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 2139–2144.
- [201] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem./Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck.
- [202] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 782–789.
- [203] M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 118–121.
- [204] G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1749–1764.
- [205] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [206] L. Canali, D. C. Sherrington, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 28, 85–93.
- [207] Y. N. Ito, T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 603–619.
- [208] H. Li, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145–1147.
- [209] G.-Y. Yang, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8389–8390.
- [210] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2224–2226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2166–2168.
- [211] J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12706–12707.
- [212] N. Guillou, Q. Gao, P. M. Forster, J.-S. Chang, M. Noguès, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2913–2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2831–2834.
- [213] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1138–1139.
- [214] X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6024–6025.
- [215] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119–12120.
- [216] K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8341–8352.
- [217] Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5562–5571.
- [218] K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hyashida, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4117–4122.
- [219] K. Endo, T. Ezuhara, M. Koyanagi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 499–505.
- [220] T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8933–8940.
- [221] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737–2738.
- [222] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *New Dev. Zeolite Sci. Technol. Proc. Int. Zeolite Conf. 7th* **1986** [*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28].
- [223] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Innovation Zeolite Mater. Sci. Proc. Int. Symp.* **1987** [*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37].
- [224] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 635–663.
- [225] J. Rocha, M. W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 801–818.
- [226] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5385–5386.
- [227] S. Decurtins, H. W. Schmalke, R. Pellaux, P. Schniewly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1451–1460.
- [228] R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 361–368.
- [229] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4001–4003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3843–3845.
- [230] J. Sun, L. Weng, Y. Zhou, J. Chen, Z. Chen, Z. Liu, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4651–4653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4471–4473.
- [231] Y. Cui, S. J. Lee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6014–6015.
- [232] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Kondo, M. Katada, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4449–4461.
- [233] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, T. Ishiyama, K. Honda, H. Tobita, K. Adachi, M. Katada, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3902–3912.
- [234] B. F. Abrahams, K. D. Lu, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1793–1797.
- [235] M. Ohba, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.* **1991**, 1157–1160.
- [236] H. Tamaki, M. Mitsumi, K. Nakamura, N. Matsumoto, S. Kida, H. Okawa, S. Iijima, *Chem. Lett.* **1992**, 1975–1978.
- [237] H. Okawa, N. Matsumoto, H. Tamaki, M. Ohba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 233, 257–262.
- [238] C. Mathonière, S. G. Carling, D. Yusheng, P. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1551–1552.
- [239] C. Mathonière, C. J. Nuttall, S. G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1201–1206.
- [240] R. Pellaux, H. W. Schmalke, R. Huber, P. Fisher, T. Hauss, B. Ouladdiaf, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2301–2308.
- [241] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-García, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1459–1460.
- [242] S. Bénard, P. Yu, T. Coradin, E. Rivière, K. Nakatani, R. Clément, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 981–984.
- [243] Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 286, 469–474.
- [244] M. Clemente-León, E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-García, *Chem. Commun.* **1997**, 1727–1728.
- [245] E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-García, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 552–563.
- [246] E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, 408, 447–449.
- [247] J. Cai, J.-S. Zhou, M.-L. Lin, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1806–1811.
- [248] A. P. Côté, M. J. Ferguson, K. A. Khan, G. D. Enright, A. D. Kulynych, S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 287–292.
- [249] T. J. Prior, D. Bradshaw, S. J. Teat, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2003**, 500–501.
- [250] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry [*Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 578].
- [251] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [252] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.
- [253] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, **1984**.
- [254] C. Martin, N. Tosi-Pellenq, J. Patarin, J. P. Coulomb, *Langmuir* **1998**, 14, 1774–1778.
- [255] L. Mentastay, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, 11, 123–133.
- [256] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359–376.
- [257] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Nature* **1995**, 374, 42–44.
- [258] K. Kaneko, K. Shimizu, T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8705–8711.
- [259] K. Kaneko, K. Murata, *Adsorption* **1997**, 3, 197–208.
- [260] K. R. Matrangola, A. L. Myers, E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 1569–1579.
- [261] P. N. Aukett, N. Quirke, S. Riddiford, S. R. Tennison, *Carbon* **1992**, 30, 913–924.
- [262] R. K. Agarwal, J. A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130, 137–145.
- [263] M. J. Bojan, W. A. Steele, *Carbon* **1998**, 36, 1417–1423.

- [264] K. Seki, W. Mori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380–1385.
- [265] K. Seki, *Chem. Commun.* **2001**, 1496–1497.
- [266] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 332–333.
- [267] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470–475.
- [268] N. Khosrovani, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 2–11.
- [269] T. Takaishi, K. Tsutsumi, K. Chubachi, A. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 601–608.
- [270] T. G. Amos, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **2001**, *160*, 230–238.
- [271] R. L. Withers, Y. Tabira, J. S. O. Evans, I. J. King, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 186–192.
- [272] D. C. S. Souza, V. Pralong, A. J. Jacobson, L. F. Nazar, *Science* **2002**, *296*, 2012–2015.
- [273] S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Mair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacobinas, C. M. Brazenbarth, B. H. Toby, M. Tsapatsis, *Nature* **2001**, *412*, 720–724.
- [274] B. Rather, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2003**, 830–831.
- [275] K. Seki, *Langmuir* **2002**, *18*, 2441–2443.
- [276] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [277] D. Li, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8940–8945.
- [278] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [279] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, N. A. Seaton, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6523–6528.
- [280] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko, *Carbon* **1998**, *36*, 1459–1467.
- [281] K. Kaneko, R. F. Cracknell, D. Nicholson, *Langmuir* **1994**, *10*, 4606–4609.
- [282] *Organometallic Conjugation: Structures, Reactions and Functions of d-d and d- π Conjugated Systems* (Hrsg.: A. Nakamura, N. Ueyama, K. Yamaguchi), Kodansha-Springer, Tokio, **2002**.
- [283] T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8539–8640.
- [284] T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4793–4798.
- [285] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291–294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281–284.
- [286] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822–823.
- [287] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [288] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765.
- [289] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwarra, T. Ito, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3260–3262; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3130–3132.
- [290] J.-H. Liao, S.-H. Cheng, C.-T. Su, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 761–764.
- [291] L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763–2772.
- [292] L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D. H. Olson, N. J. Turro, J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 560–564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 542–546.
- [293] Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1442–1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384–1386.
- [294] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 375–376.
- [295] E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574–9581.
- [296] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001–10011.
- [297] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3545–3548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395–3398.
- [298] K. S. Min, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 303–313.
- [299] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158–5168.
- [300] N. Guillou, C. Livage, W. van Beek, M. Nogués, G. Férey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 668–671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 644–647.
- [301] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4292–4293.
- [302] T. Ohmura, W. Mori, M. Hasegawa, T. Takei, A. Yoshizawa, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 34–35.
- [303] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science* **2002**, *298*, 2358–2361.
- [304] R. Nukada, W. Mori, S. Takamizawa, M. Mikuriya, M. Handa, H. Naono, *Chem. Lett.* **1999**, 367–368.
- [305] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Lett.* **1997**, 1219–1220.
- [306] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 122–123.
- [307] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368–4369.
- [308] L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383–387.
- [309] J. W. Ko, K. S. Min, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2151–2157.
- [310] D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, S. I. Shergina, I. E. Sokolov, A. S. Zanina, S. A. Gromilov, Y. A. Dyadin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4179–4188.
- [311] D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1827–1839.
- [312] A. Y. Manakov, D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, J. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 12111–12118.
- [313] D. V. Soldatov, E. V. Grachev, J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 401–408.
- [314] D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 50–56.
- [315] L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1566–1570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1506–1510.
- [316] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 397–401.
- [317] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 190–195.
- [318] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2002**, 1340–1341.
- [319] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [320] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- [321] H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11482–11483.
- [322] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [323] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391–1397.
- [324] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186–2187.
- [325] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861–2868.
- [326] M. Edgar, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5168–5175.
- [327] D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 217–219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 153–156.
- [328] S. Takamizawa, W. Mori, M. Furihata, S. Takeda, K. Yamaguchi, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *283*, 268–274.
- [329] W. Mori, H. Hoshino, Y. Nishimoto, S. Takamizawa, *Chem. Lett.* **1999**, 331–332.

- [330] S. Takamizawa, T. Hiroki, E.-i. Nakata, K. Mochizuki, W. Mori, *Chem. Lett.* **2002**, 1208–1209.
- [331] S. Takamizawa, E.-i. Nakata, H. Yokoyama, K. Mochizuki, W. Mori, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4467–4470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4331–4334.
- [332] B. H. Hamilton, K. A. Kelly, T. A. Wagler, M. P. Espe, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4984–4986.
- [333] S. K. Mäkinen, N. J. Melcer, M. Parvez, G. K. H. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5176–5182.
- [334] G. B. Gardner, Y.-H. Kiang, S. Lee, A. Asgaonkar, D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6946–6953.
- [335] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801–2804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656–2659.
- [336] O.-S. Jung, Y. J. Kim, K. M. Kim, Y.-A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7906–7907.
- [337] K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6834–6840.
- [338] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, H. K. Chae, H. G. Jang, J. Hong, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2105–2110.
- [339] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [340] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, K. H. Yoo, *Chem. Lett.* **2002**, 500–501.
- [341] L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **2001**, 1762–1763.
- [342] A. N. Khlobystov, N. R. Champness, C. J. Roberts, S. J. B. Tandler, C. Thompson, M. Schröder, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 426–431.
- [343] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, J. K. Park, H. K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9921–9925.
- [344] S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4561–4568.
- [345] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, K.-M. Park, S. S. Lee, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 844–850.
- [346] X. Xu, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 790–793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 764–767.
- [347] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2712–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590–2594.
- [348] Y. Yokomichi, K. Seki, S. Kitagawa, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [349] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353–358.
- [350] J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, *20*, 967–970.
- [351] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, *386*, 377–379.
- [352] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4253–4256.
- [353] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2307–2309.
- [354] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science* **1999**, *285*, 1127–1129.
- [355] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, *285*, 91–93.
- [356] C. M. Brown, T. Yildirim, D. A. Neumann, M. J. Heben, T. Gennett, A. C. Dillon, J. L. Alleman, J. E. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 311–316.
- [357] A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. J. Yates, J. Liu, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 292–296.
- [358] R. T. Yang, *Carbon* **2000**, *38*, 623–641.
- [359] H. W. Zhu, *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 1237–1239.
- [360] V. Meregallo, M. Parrinello, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 143–146.
- [361] A. C. Dillon, M. J. Heben, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 133–142.
- [362] A. Cao, H. Zhu, X. Zhang, X. Li, D. Ruan, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 510–514.
- [363] G. E. Froudakis, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, R453–R465.
- [364] P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309–1312.
- [365] J. Fan, L. Gan, H. Kawaguchi, W.-Y. Sun, K.-B. Yu, W.-X. Tang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3965–3973.
- [366] W. Hölderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226–246.
- [367] J. M. Tanski, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2026–2033.
- [368] B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejkó, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2429–2432.
- [369] R. Tannenbaum, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 550–555.
- [370] R. Tannenbaum, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 207–215.
- [371] I. Feinstein-Jaffe, A. Efraty, *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 1–7.
- [372] S. Naito, T. Tanibe, E. Saito, T. Miyao, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 1178–1179.
- [373] B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5028–5032.
- [374] M. P. Suh, J. W. Ko, H. J. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10976–10977.
- [375] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
- [376] C. J. Kepert, D. Heseck, P. D. Beer, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3335–3337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3158–3160.
- [377] K. Nagayoshi, M. K. Kabir, H. Tobita, K. Honda, M. Kawahara, M. Katada, K. Adachi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, H. Kumagai, Y. Hosokoshi, K. Inoue, S. Kitagawa, S. Kawata, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 221–232.
- [378] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1490–1493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1405–1408.
- [379] D. V. Soldatov, A. T. Henegouwen, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1626–1636.
- [380] S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 363–370.
- [381] H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10622–10628.
- [382] K. S. Min, M. P. Suh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 449–455.
- [383] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10641–10643.
- [384] A. Mercedes, F. Belen, G. Hermenegildo, R. Fernando, *Chem. Commun.* **2002**, 2012–2013.
- [385] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350–353.
- [386] P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279–291.
- [387] A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, J. M. Ruitenbeek, *Nature* **1998**, *395*, 783–785.
- [388] J. D. Holmes, K. P. Jonston, R. C. Doty, B. A. Korgel, *Science* **2000**, *287*, 1471–1473.
- [389] Y. Kondo, K. Takayanagi, *Science* **2000**, *289*, 606–608.
- [390] T. Hertzsch, F. Budde, E. Weber, J. Hulliger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2385–2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2281–2284.
- [391] B. H. Hong, S. C. Bae, C.-W. Lee, S. Jeong, K. S. Kim, *Science* **2001**, *294*, 348–351.
- [392] O. König, H.-B. Burgi, T. Armbruster, J. Hulliger, T. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10632–10640.
- [393] K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D. Ward, *Science* **2001**, *294*, 1907–1911.
- [394] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, *276*, 575–579.
- [395] K. T. Holman, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1719–1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1653–1656.
- [396] Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C. H. Ko, H. J. Shin, R. Ryoo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3237–3240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3107–3110.
- [397] A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3373–3374.
- [398] Y.-P. Ren, L.-S. Long, B.-W. Mao, Y.-Z. Yuan, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 550–553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 532–535.

- [399] W. Mori, T. C. Kobayashi, J. Kurobe, K. Amaya, Y. Narumi, T. Kumada, K. Kindo, H. A. Katori, T. Goto, N. Miura, S. Takamizawa, H. Nakayama, K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 306, 1–7.
- [400] H. Kanoh, A. Zamma, N. Setoyama, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Langmuir* **1997**, 13, 1047–1053.
- [401] H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 755–759.
- [402] C. D. Gray, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 4714–4740.
- [403] H. J. Jodl, F. Bolduan, H. D. Hochheimer, *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 7376–7384.
- [404] Y. Nozue, T. Kodaira, T. Goto, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3789–3792.
- [405] H. Yano, S. Yoshizaki, S. Inagaki, Y. Fukushima, N. Wada, *Low Temp. Phys.* **1998**, 110, 573.
- [406] W. E. Buhro, V. Colvin, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 138.
- [407] B. Moulton, M. Zaworotko, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 117–123.

BE ON THE BALL!



Wollen Sie regelmäßig und aktuell über neue WILEY-VCH-Produkte und -News in Ihrem Interessensgebiet informiert werden? Gezielt, schnell und unkompliziert?

Registrieren Sie sich jetzt
für den kostenlosen
WILEY-VCH
Alerting Service

Dann registrieren Sie sich heute noch für den kostenlosen
WILEY-VCH Alerting Service unter <http://www.wiley-vch.de/home/pas>.

Sie erhalten regelmäßig einen E-Mail-Newsletter, der Sie auf dem neuesten Stand hält.

Erfahren Sie mehr, schneller, gezielter – und bleiben Sie am Ball!

www.wiley-vch.de