

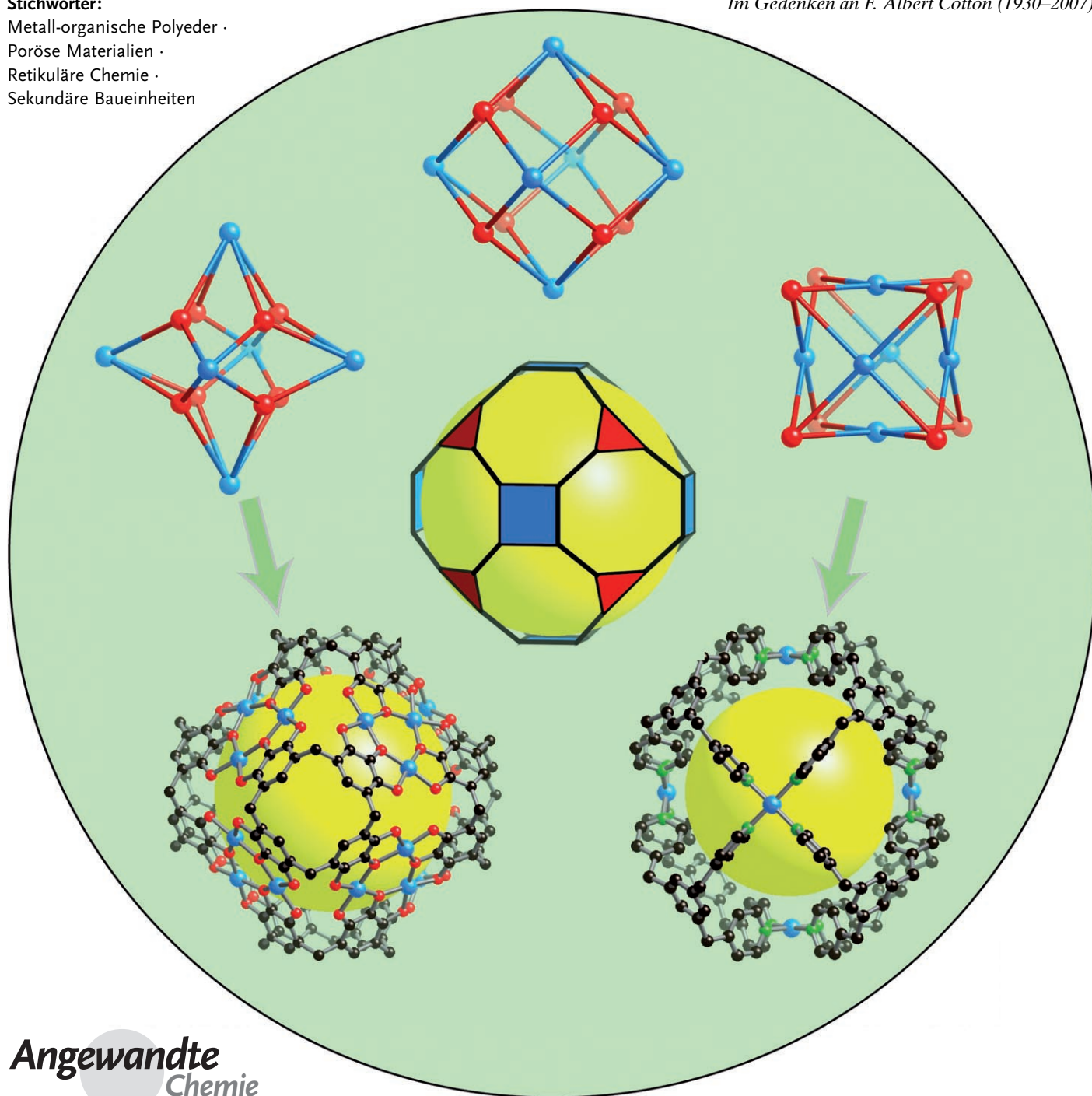
Retikuläre Chemie metall-organischer Polyeder

David J. Tranchemontagne, Zheng Ni, Michael O'Keeffe* und Omar M. Yaghi*

Stichwörter:

Metall-organische Polyeder ·
Poröse Materialien ·
Retikuläre Chemie ·
Sekundäre Baueinheiten

Im Gedenken an F. Albert Cotton (1930–2007)



Metall-organische Polyeder (MOPs) sind diskrete metall-organische molekulare Anordnungen. Sie werden als Wirtmaterialien eingesetzt, und es besteht die Möglichkeit, die Hohlräume innerhalb der Struktur bezüglich Größe, Funktionalität und Art der aktiven Metallzentren gezielt einzustellen. Als Folge hiervon kommen MOPs für eine Vielzahl von Anwendungen in Frage, z. B. als hoch selektive Speichermaterialien für Gase und andere Gastmoleküle oder als nanoskalige Reaktionsumgebungen („Nanoreaktoren“). Dieser Aufsatz stellt die neun wichtigsten Polyeder vor und beschreibt die Entwurfsprinzipien für die fünf Arten von Polyedern, die am ehesten aus der Anordnung sekundärer Baueinheiten resultieren. Beispiele solcher Polyederformen, von denen die metall-organischen Kristalle bekannt sind, werden vorgestellt.

1. Einleitung

Die retikuläre Chemie^[1] befasst sich mit dem Entwurf und der Synthese von Verbindungen, die aus diskreten, in sich abgeschlossenen sekundären Baueinheiten (SBUs; secondary building units) gebildet werden, die durch starke chemische Bindungen verknüpft sind. Eine grundlegende Annahme, die von zahlreichen experimentellen Daten untermauert wird,^[2] besteht darin, dass nur eine kleine Zahl bekannter, hochsymmetrischer Strukturen resultiert, wenn symmetrische SBUs über einfache Verbindungsstücke (Linker) zusammengefügt werden.^[3,4] Ein Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die eindeutige Strukturbestimmung komplexer Kristalle, für die nur unzureichende Pulver-Röntgenbeugungsdaten verfügbar sind, erleichtert wird, wenn man bereits weiß, welche Strukturen man zu erwarten hat.^[5] Das am weitesten fortgeschrittene Teilgebiet dieser Disziplin ist das der metall-organischen Netzwerke (MOFs; metal-organic frameworks), die gewöhnlich zwei Bestandteile aufweisen: eine Metall-Komponente (formal kationisch) und eine organische Komponente (formal anionisch), die zusammen ein oftmals neutrales Netzwerk bilden. Die Möglichkeit, vorab festgelegte MOF-Strukturen gezielt synthetisieren zu können, gibt Chemikern relativ freie Hand beim Entwurf von porösen Materialien, die spezifische Zwecke erfüllen sollen.^[6]

In Strukturen mit ditopischen organischen Linkern kommt generell nur eine Art von anorganischer SBU und nur eine Art von Verknüpfung vor. Entsprechend weisen die Netzwerke, die die Topologie solcher Strukturen beschreiben, nur jeweils eine Art von Ecke (vertex) und Kante (edge) auf. Man spricht dann von ecken- und kantentransitiven Netzwerken oder Graphen. Wir kennen genau 20 solcher Netzwerke (eingeteilt in reguläre, quasireguläre und semireguläre), welche die Eigenschaft haben, Einbettungen (embeddings) aufzuweisen, in denen kein Abstand zwischen zwei Eckpunkten kleiner ist als die Kantenlänge.^[7]

Im allgemeineren Fall betrachten wir polytopische organische und anorganische SBUs, und die Standardnetzwerke (Default-Graphen) weisen nun zwei Arten von Ecken und eine Art von Kante auf. Die Kanten verknüpfen nun ungleiche Arten von Ecken, und für die Bedingung, dass eine

Einbettung existiert, in der kein Abstand zwischen ungleichen Ecken kleiner ist als eine Kantenlänge, haben wir 34 dieser Netzwerke identifiziert.^[8] Die in der retikulären Chemie bedeutsamsten Netzwerke fallen in diese Kategorie.

Statt Netzwerken können auch metall-organische Polyeder (MOPs) synthetisiert werden, die das Hauptthema dieses Aufsatzes sind.^[9] Die SBUs fungieren nun als topologische Polygone, und wir haben die Frage zu stellen, wie wir diese durch nur eine Art von Verknüpfung zusammenfügen können, um so geschlossene Strukturen („Polyeder“) zu erhalten. Die neun Strukturarten, die auf diese Weise zugänglich sind, werden in diesem Aufsatz vorgestellt und durch Beispiele von tatsächlich hergestellten Strukturen illustriert. Zweck dieses Aufsatzes ist es nicht, die vielen exzellenten Übersichtsartikel über polyedrische Moleküle zu ersetzen, die in jüngster Zeit erschienen sind.^[10] Vielmehr soll eine

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5215
2. Kantentransitive Polyeder	5216
3. SBUs und Linker	5217
4. Tetraedermoleküle	5217
5. Oktaedermoleküle	5219
6. Würfelmoleküle	5220
7. Kuboktaedermoleküle	5221
8. Heterokubische Moleküle	5221
9. Rhombisch-dodekaedrische Moleküle	5223
10. Allgemeine Trends der Winkelabweichung	5223
11. Zusammenfassung und Ausblick	5224

[*] Dr. D. J. Tranchemontagne, Dr. Z. Ni, Prof. Dr. O. M. Yaghi

Center for Reticular Chemistry
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095 (USA)
Fax: (+1) 310-206-5891
E-Mail: yaghi@chem.ucla.edu

Prof. Dr. M. O'Keeffe
Department of Chemistry and Biochemistry
Arizona State University
Tempe, AZ 85287 (USA)
E-Mail: mokeeffe@asu.edu



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

konzeptionelle Grundlage für den Entwurf und die Synthese solcher Materialien gegeben werden.

2. Kantentransitive Polyeder

Schon in der Antike war bekannt, dass die Gruppe der eckentransitiven Polyeder die fünf regulären (platonischen) Körper und die archimedischen Körper umfasst. Die platonischen Körper sind auch kanten- und flächentransitiv. Unter den archimedischen Körpern gibt es zwei (die quasiregulären Polyeder), die auch kantentransitiv sind, die aber zwei Arten von Flächen haben. Die Dualen^[11] der regulären Polyeder sind notwendigerweise reguläre Polyeder. Die Dualen der beiden quasiregulären Polyeder sind kanten- und flächentransitiv, weisen aber zwei Arten von Ecken auf. Es ist leicht einzusehen, dass diese Aufzählung vollständig ist.

In Abbildung 1 sind diese neun Polyeder gezeigt. Wir erkennen die vertrauten regulären Körper (oberste Reihe) und die quasiregulären Polyeder (das Kuboktaeder und das Icosidodekaeder). Die Dualen der quasiregulären Polyeder weisen zwei Arten von Ecken und eine Art von Fläche auf und sind Beispiele für catalanische Körper. Die Polyeder haben oft umständliche Namen, und wir wollen der Einfachheit halber die RCSR-Symbole verwenden (z. B. **ido** für Icosidodekaeder).^[14] Die Polyeder mit den Symbolen **ico**, **dod**, **ido** und **trc** haben Ikosaedersymmetrie; die übrigen fünf sind kubisch.

In Abbildung 1 sind außerdem die Polyeder dargestellt, die man erhält, wenn die Ecken durch Polygone ersetzt werden, deren Seitenzahl gleich der Valenz der Eckpunkte ist. Man bezeichnet diesen Vorgang zur Erzeugung verwandter Polyeder gewöhnlich als Abstumpfung oder Trunkierung, da

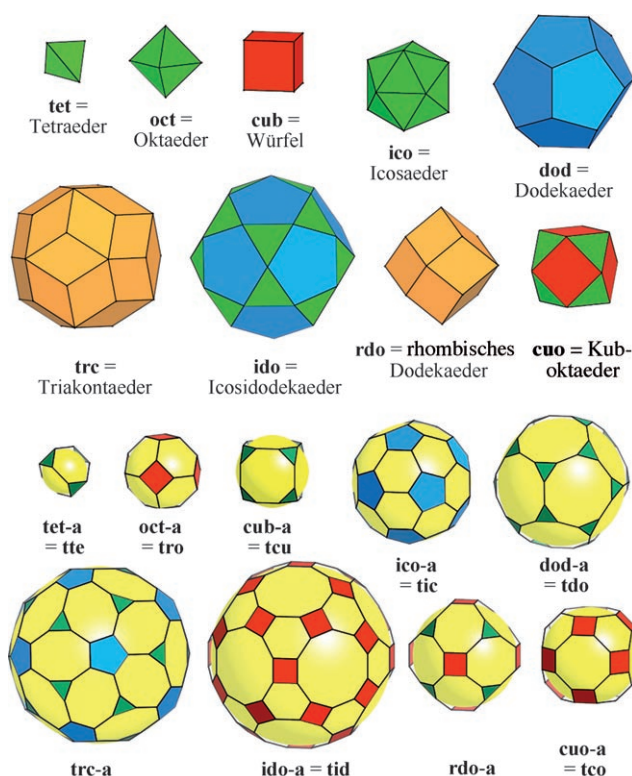


Abbildung 1. Obere zwei Reihen: die neun kantentransitiven konvexen Polyeder. Unten: die entsprechenden erweiterten (augmentierten) Polyeder. Zur Nomenklatur werden die RCSR-Symbole verwendet.^[14]

man sich die Entstehung der neuen Polyeder durch das Abschneiden der ursprünglichen Ecken vorstellen kann. Weil wir aber auch kontinuierliche Netzwerke betrachten wollen, be-



Omar M. Yaghi wurde 1965 in Amman, Jordanien, geboren. Er promovierte 1990 an der University of Illinois-Urbana bei Professor Walter G. Klemperer und war anschließend NSF-Stipendiat an der Harvard University bei Professor Richard H. Holm (1990–1992). Gegenwärtig ist er Christopher S. Foote-Professor am Institut für Chemie und Biochemie an der UCLA und Leiter des Center for Reticular Chemistry. Seine Forschungen betreffen die retikuläre Synthese von diskreten Polyedern und ausgedehnten Netzwerken aus organischen und anorganischen Baueinheiten.



David Tranchemontagne wurde 1981 in Nashua, New Hampshire, geboren. Er studierte Chemie an der University of New Hampshire (B.Sc. 2003) und promovierte 2007 an der UCLA bei Professor Omar M. Yaghi. An gleicher Stelle führt er derzeit seine Forschungen fort, die vor allem der Entwicklung poröser Materialien für chemische Anwendungen gelten.



Michael O'Keeffe wurde 1934 in Bury St Edmunds, England, geboren. Er erwarb seine Abschlüsse an der Universität in Bristol (B.Sc. 1954, Ph.D. 1958, D.Sc. 1976) und ist heute Regents-Professor für Chemie an der Arizona State University, wo er seit 1963 tätig ist. Seine Forschungsinteressen gelten vor allem der Untersuchung von Mustern in der Chemie und anderswo.



Zheng Ni wurde 1976 in Shanghai, China, geboren. Er studierte Chemie an der Universität in Fudan (B.S. 1997, M.S. 2000) und promovierte 2006 bei Professor Omar M. Yaghi an der UCLA mit einer Arbeit über den Einfluss des Verknüpfungswinkels auf die Kristallstrukturen metall-organischer Polyeder und Netzwerke am Beispiel von Oligothiophendicarboxylaten und Imidazolaten. Inzwischen arbeitet er in der Forschung bei ExxonMobil Research & Engineering.

vorzuzug wir den Begriff Augmentierung, der das Zusammenfügen trunkierter Polyeder beschreibt.^[3] Wenn die ursprüngliche Struktur das Symbol **xyz** hat, schreiben wir das Symbol der augmentierten Variante oft als **xyz-a**. Diese neun augmentierten Polyeder verkörpern die neun Möglichkeiten, um Polygone durch einen einzigen Verknüpfungstyp zu abgeschlossenen Strukturen zu verbinden, und sind das Hauptthema dieses Aufsatzes.^[15] Wie aus Abbildung 1 zu ersehen ist, können die Polygone drei, vier oder fünf Ecken aufweisen, was realen SBUs mit drei, vier oder fünf Erweiterungspunkten (Verknüpfungsstellen; points of extension) entspricht.

Die polyedrischen Moleküle können entweder aus einer Art von SBU (verknüpft durch einen ditopischen Linker) oder aus zwei SBUs mit mehr als zwei Erweiterungspunkten aufgebaut sein. Eine SBU mit n Erweiterungspunkten wird als n -valent bezeichnet. In den folgenden Abschnitten betrachten wir vor allem Fälle von kubischer Symmetrie, da nur wenige ikosaedrische Moleküle bekannt sind, für die Atomkoordinaten vorliegen. Ein Sonderfall ist der Würfel (er ist das einzige reguläre Polyeder, dessen Flächen eine gerade Seitenzahl haben). Ein Würfel kann entweder aus acht identischen SBUs aufgebaut sein, die durch einen ditopischen Linker verknüpft sind, oder aus vier identischen (z. B. kationischen) SBUs, die mit vier SBUs einer zweiten Art (z. B. anionischen) verknüpft sind. In diesem Fall sprechen wir von einem Heterowürfel.

3. SBUs und Linker

Die Geometrie einer metall-organischen Anordnung wird durch zwei wichtige Winkel charakterisiert: 1) den Winkel η zwischen den von der SBU ausgehenden Verbindungsgliedern (Abbildung 2); 2) den Winkel θ zwischen Verbindungsgliedern eines ditopischen Linkers (Abbildung 3). Die gezielte Entwicklung von Materialien beginnt mit dem Entwurf von SBUs und Linkern der richtigen Geometrie, und wir wollen einige Beispiele vorstellen.

4. Tetraedermoleküle

Eine tetraedrische Anordnung besteht aus vier trivalenten SBUs mit Verbindungsgliedern im Winkel η , die durch ditopische, im Winkel θ gebogene Linker verknüpft sind. Zwei Extremfälle mit $\eta = 60^\circ$, $\theta = 180^\circ$ und $\eta = 120^\circ$, $\theta = 70.5^\circ$ sind in Abbildung 4 gezeigt. Der intermediäre Fall mit $\eta = \theta = 109.5^\circ$ entspricht dem Adamantan-Käfig. Wenn wir $x = \sin(\eta/2)$ und $y = \sin(\theta/2)$ ansetzen, gilt allgemein: $4x^2 - 4xy + 3y^2 = 2$.

Der erste Extremfall wird durch das metall-organische Polyeder IRMOP-51 realisiert (Abbildung 5).^[16] IRMOP-51 besteht aus SBUs aus Sulfat-abgesättigten trimeren Eisencarboxylatclustern, die durch Biphenyl-Linker verknüpft sind. Drei der sechs Erweiterungspunkte des Eisencarboxylatclusters sind durch Sulfatliganden abgesättigt, sodass drei Erweiterungspunkte mit $\eta = 68.7^\circ$ übrig bleiben. Der Biphenyl-Linker ist praktisch linear ($\theta = 175.9^\circ$). IRMOP-50, -52

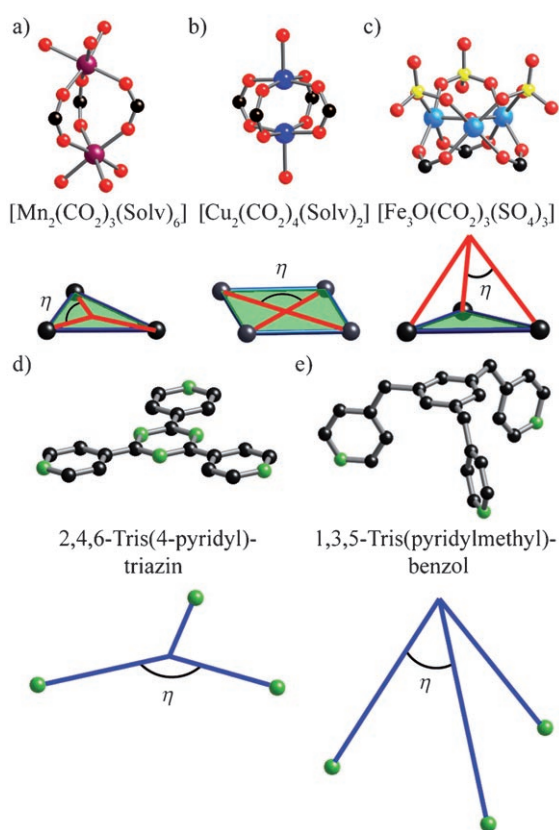


Abbildung 2. Beispiele von SBUs: a) Zwei Mn-Zentren (rosa), die durch drei Carboxylate verbrückt sind (C schwarz, O rot) und terminale Solvensliganden (rote Kugeln) an jedem Mn-Zentrum tragen. b) Zwei Cu-Zentren (blau), die durch vier Carboxylate verbrückt sind und einen terminalen Solvensliganden an jedem Cu-Zentrum tragen. c) Drei Fe-Zentren (hellblau), die durch drei Carboxylate verbrückt sind und absättigende Sulfatgruppen (S gelb) tragen. Darunter sind die zugehörigen Polygone dargestellt, die den Winkel η zwischen den Koordinationsvektoren der Verbindungsglieder verdeutlichen. Die grünen Polygone werden zwischen den Erweiterungspunkten des anorganischen Clusters aufgespannt. d,e) Beispiele von organischen SBUs (C schwarz, N grün) mit den zugehörigen Koordinationsvektoren.

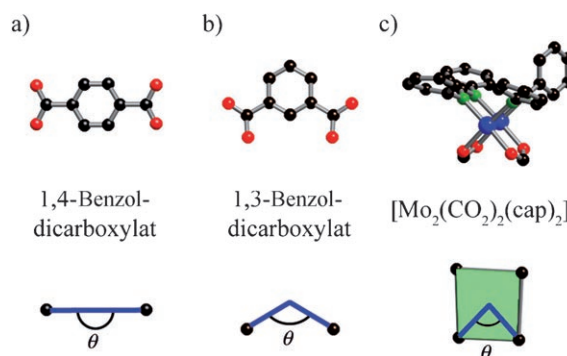


Abbildung 3. Beispiele von Linkern mit dem Winkel θ zwischen den Verbindungsgliedern. Sowohl organische (a und b) als auch anorganische Moleküle (c) können als Linker fungieren. Das grüne Quadrat beschreibt die Form des Mo-Clusters, einschließlich zweier sperriger, abgesättigter Aminidinatliganden (cap). Das Farbschema ist das gleiche wie in Abbildung 2 (Mo blau).

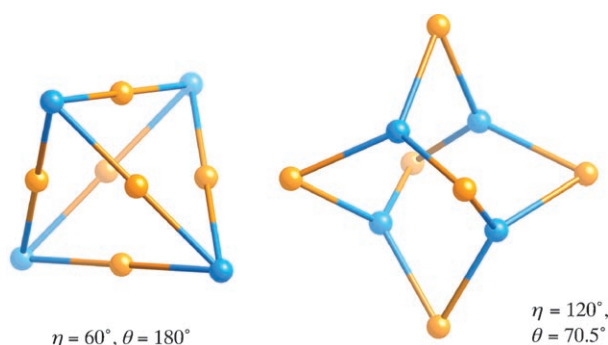


Abbildung 4. Zwei Anordnungen für die Verknüpfung von vier trivalenten SBUs zu einem Tetraeder.

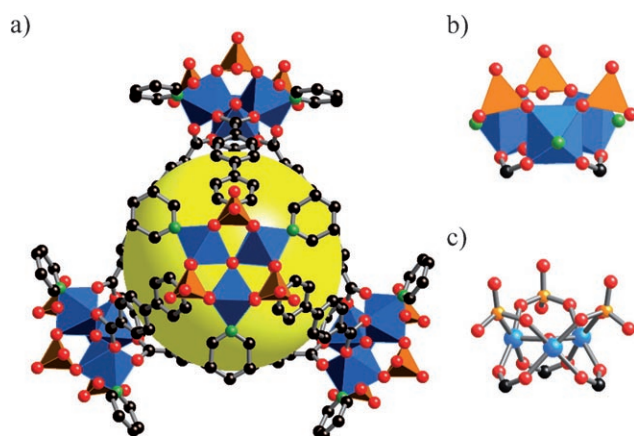


Abbildung 5. Beispiel für ein Tetraeder, das dem ersten Extremfall entspricht. a) Die tetraedrische Struktur von IRMOP-51. b) Die dreieckige $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CO}_2)_3(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ SBU mit dem Winkel η nahe 60° (Polyederdarstellung); die Sulfationen fungieren als absättigende Liganden, die C-Atome des Carboxylats sind die Erweiterungspunkte. c) Gleiche Struktur in Kugel-Stab-Darstellung. Fe blau, S orange, O rot, C schwarz, N grün. Die gelbe Kugel in (a) beschreibt den leeren Raum im Zentrum des Moleküls. Die koordinierenden Solvensmoleküle (Pyridin) sind in (b) und (c) weggelassen.

und -53 enthalten andere lineare Linker (Benzol, Tetrahydropyren bzw. Terphenyl anstelle von Biphenyl), haben ansonsten aber die gleiche Geometrie.^[16]

Der zweite Extremfall ist in Abbildung 6 dargestellt.^[17] In diesem Fall legen wir η als den Mittelwert der Winkel zwischen den Erweiterungspunkten des T-förmigen, einfach abgesättigten Mo-Schaukelradkomplexes fest (zwei 90° -Winkel, ein 180° -Winkel), d. h. $\eta = 120^\circ$. Außerdem legen wir θ als den Mittelwert der Winkel zwischen den sechs Thiophen-3,4-dicarboxylat-Linkern fest (vier 73.1° -Winkel und zwei 65.7° -Winkel), d. h. $\theta = 70.6^\circ$. In dieser Anordnung weicht das Molekül stark von der idealen Tetraedergeometrie ab, und die Punktgruppensymmetrie wird von T_d zu D_2 erniedrigt. Ein entscheidendes Merkmal dieser Strukturverzerrung ist das Herausdrehen der Carboxylatgruppen aus der Ebene des Thiophenrings (die Torsionswinkel betragen 56.0° und 1.2° für den einen Typ von Linker und 33.4° und 33.4° für den anderen).

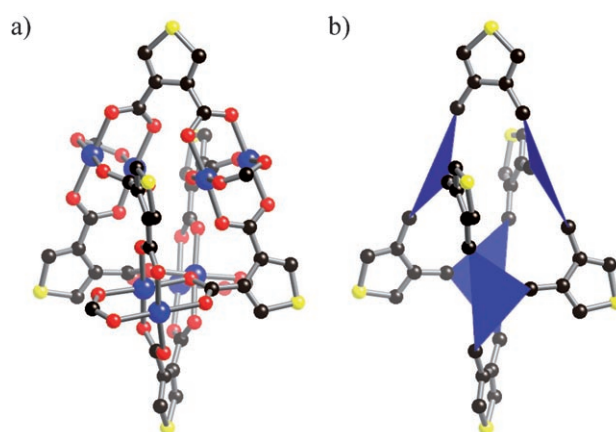


Abbildung 6. Beispiel für ein Tetraeder, das in etwa dem zweiten Extremfall entspricht. a) Das Tetraeder besteht aus vier Mo-Schaukelradclustern und sechs 3,4-Thiophendicarboxylat-Linkern. Eine Koordinationskante in jedem Mo-Schaukelrad ist durch einen $t\text{Bu-CO}_2^-$ Liganden besetzt. b) Die abgesättigten Schaukelrad-SBUs sind durch blaue Dreiecke dargestellt, die den tritopischen Charakter der SBUs verdeutlichen. ($t\text{Bu}$ -Gruppen sind weggelassen; Mo blau, C schwarz, O rot, S gelb.)

Ein anderes Beispiel für den zweiten Extremfall, diesmal mit organischen SBUs und anorganischen Linkern, ist die in Abbildung 7 gezeigte Struktur. Die SBUs bestehen aus 1,3,5-Benzoltricarboxylat (btc), als Linker fungieren quadratische,

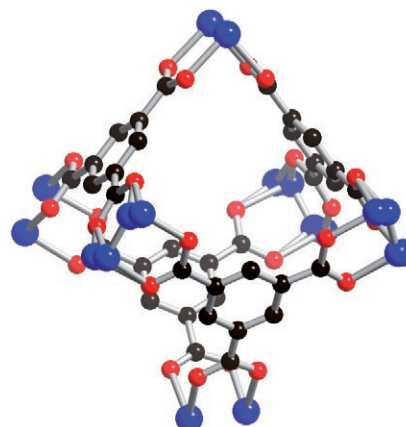


Abbildung 7. Tetraedrischer Käfig aus btc-SBUs ($\eta = 120^\circ$) und abgesättigten Mo-Schaukelradkomplexen als Linkern ($\theta = 83.4^\circ$). (Mo blau, C schwarz, O rot; absättigende Gruppen wurden weggelassen.)

abgesättigte Mo-Schaukelradkomplexe ($\eta = 120^\circ$, $\theta = 83.4^\circ$).^[18] Die starre Struktur der btc-SBU verhindert die gezielte Einstellung des η -Winkel, eine Feinabstimmung der Winkel kann aber über die nicht-ideale Koordination der Carboxylatgruppen an die abgesättigten dimeren Mo-Cluster vorgenommen werden.

Eine dritte tetraedrische Verbindung, die dem zweiten Extremfall nahekommt – erneut mit organischen SBUs und anorganischen Linkern –, ist in Abbildung 8 gezeigt ($\eta = 118.7^\circ$ und 120° , $\theta = 84.8^\circ$ und 86.2°).^[19] Der mit dem Ligan-

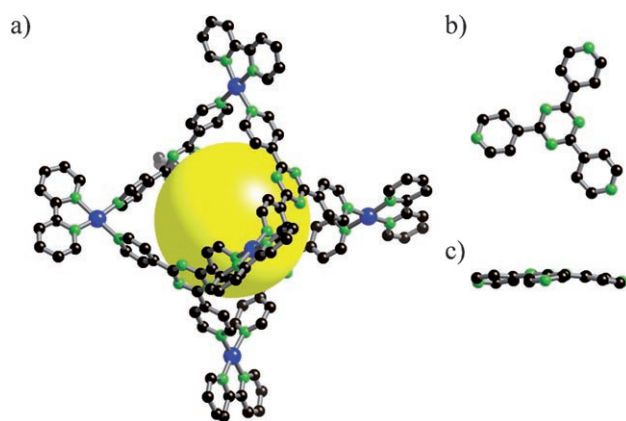


Abbildung 8. a) Der tetraedrische Käfig $[(bpy)_6Pd_6(tpt)_4]^{12+}$ ($bpy = 2,2'$ -Bipyridin, $tpt = 2,4,6$ -Tris(4-pyridyl)-triazin). b) Ansicht von oben und c) Seitenansicht einer der tpt -SBUs in der tetraedrischen Anordnung. (Pd blau, C schwarz, N grün.)

den $2,2'$ -Bipyridin abgesättigte Pd-Linker weist einen Winkel θ von knapp über 90° auf und weicht damit deutlich von 70.5° ab. Die große $2,4,6$ -Tris(4-pyridyl)triazin(tpt)-SBU ist in der Lage, ihre Form geringfügig zu verbiegen, um so den erforderlichen η -Winkel einzunehmen (Abbildung 8b und c). Fujita und Mitarbeiter haben eine Vielzahl von Anwendungen dieser und ähnlicher tetraedrischer Verbindungen beschrieben, die aus Pd^{2+} oder Pt^{2+} , tpt und verschiedenen absättigenden Liganden aufgebaut waren, wobei die Moleküle oft als Oktaeder mit abwechselnd fehlenden Flächen abgebildet wurden.^[20–25]

Abbildung 9 zeigt ein ideales Beispiel für den intermediären Fall mit $\eta = \theta = 109.5^\circ$ (die Struktur wurde aus NMR-Spektren abgeleitet).^[26] Vier tritopische organische SBUs

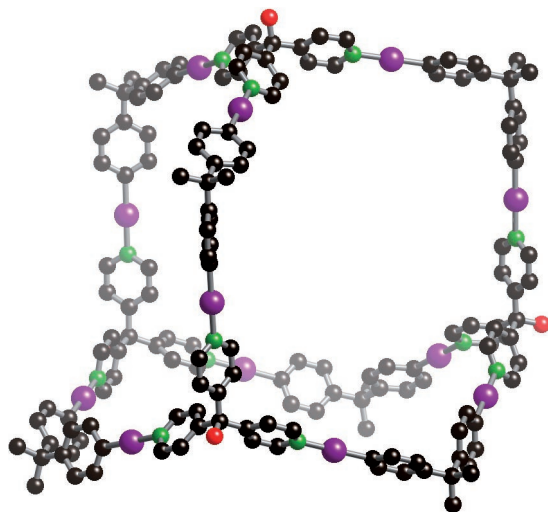


Abbildung 9. Die vorgeschlagene Struktur eines Tetraedermoleküls für den speziellen Fall $\eta = \theta = 109.5^\circ$ (die Struktur wurde auf der Grundlage von NMR-Daten vorgeschlagen). Die organischen SBUs, die über zentrale sp^3 -hybridisierte C-Atome verfügen, sind mit den Organoplatin-Linkern verknüpft, die ebenfalls zentrale sp^3 -hybridisierte C-Atome enthalten. Zwei Phosphanliganden an jedem Pt-Zentrum sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. (Pt violett, C schwarz, N grün, OH rot.)

werden durch sechs Organoplatin-Linker verbunden. In der Mitte sowohl des Metall-Linkers als auch der organischen SBU befinden sich sp^3 -hybridisierte C-Atome, von denen anzunehmen ist, dass sie Winkel um 109.5° erzeugen.

5. Oktaedermoleküle

Eine oktaedrische Anordnung besteht aus sechs tetraivalenten SBUs mit Verbindungsgliedern im Winkel η , die durch ditopische, im Winkel θ gebogene Linker verknüpft sind. Zwei Extremfälle, $\eta = 60^\circ$, $\theta = 180^\circ$ und $\eta = 90^\circ$, $\theta = 90.0^\circ$, sind in Abbildung 10 gezeigt. Wenn wir $x = \sin(\eta/2)$ und $y = \sin(\theta/2)$ ansetzen, gilt allgemein: $4x^2 - 4xy + 2y^2 = 1$.

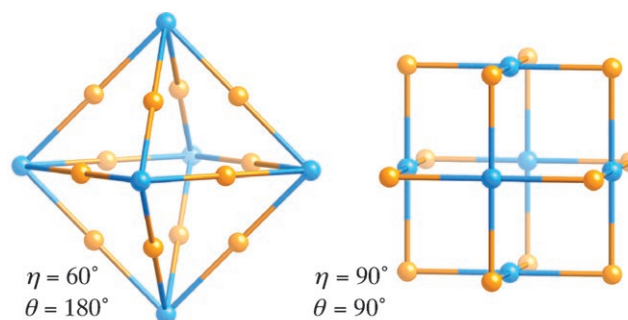


Abbildung 10. Zwei Anordnungen für die Verknüpfung von sechs tetraivalenten SBUs zu einem Oktaeder.

Wir halten zunächst fest, dass uns kein Beispiel für den ersten Extremfall bekannt ist. Der Grund ist wahrscheinlich, dass es nur wenige tetraivalente Metall-SBUs mit einem η -Winkel von 60° gibt.

Das erste Beispiel für den zweiten Extremfall ($\eta = 90^\circ$, $\theta = 90.0^\circ$) ist MOP-28 (Abbildung 11).^[27] Der Cu-Schaukelradkomplex ist leicht verzerrt, kann aber einen mittleren Winkel η von 90.0° einnehmen. Die Schaukelräder sind durch $2,2':5',2''$ -Terthiophen-5,5''-dicarboxylat($ttdc$)-Linker, die einen θ -Winkel von 90.0° haben, verknüpft.

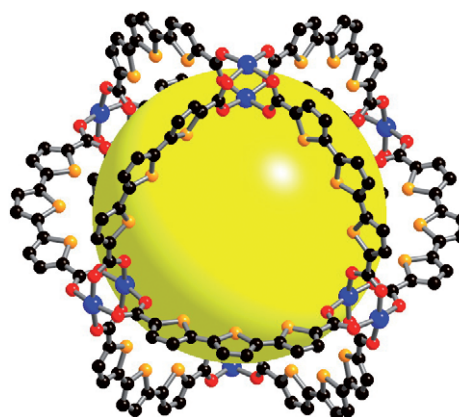


Abbildung 11. Oktaedrische Anordnung MOP-28 als Beispiel für den zweiten Extremfall. Schaukelradförmige Cu-SBUs ($\eta = 90.0^\circ$) werden durch $ttdc$ -Linker verknüpft ($\theta = 90^\circ$). (Cu blau, C schwarz, O rot, S orange.)

Ein vergleichbarer Fall, mit Winkeln von $\eta = 82.2^\circ$ und $\theta = 120^\circ$, ist in Abbildung 12 gezeigt.^[28] Die Erweiterungspunkte sind das C-Atom der Carboxylatgruppe in der 5-Position und das N-Atom des 2,5-Pyridindicarboxylat-Linkers

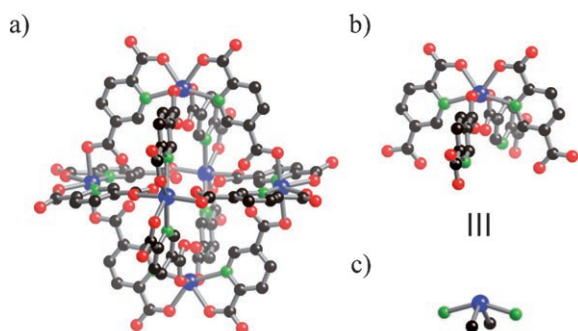


Abbildung 12. Ein Beispiel für den Aufbau eines Oktaeders, das in etwa dem zweiten Extremfall entspricht. a) Die oktaedrische Anordnung $[\text{In}_6(2,5\text{-pdc})_{12}]^{6-}$ (2,5-pdc = 2,5-Pyridindicarboxylat). b) Die Geometrie einer einzelnen In^{3+} -SBU mit dem C-Atom der 5-Carboxylatgruppe und dem N-Atom des Linkers als Erweiterungspunkte. c) Vereinfachte Darstellung der SBU in (b). (In blau, C schwarz, N grün, O rot.)

(das Carboxylat an der 2-Position ist für die topologische Analyse ohne Bedeutung). Der Linker nimmt einen Winkel von $\theta = 120^\circ$ ein, und die Metall-SBU weicht von der quadratisch-planaren Geometrie (90°) ab. Für $\theta = 120^\circ$ ergibt sich aus der allgemeinen Beziehung zwischen η und θ ein η -Winkel von 86.2° . Die Berechnung zeigt, dass eine große Abweichung im Winkel θ des ditopischen Linkers ($120^\circ - 90^\circ = 30^\circ$) durch eine kleine Abweichung im Winkel η der quadratischen Metall-SBU ($90^\circ - 86.2^\circ = 3.8^\circ$) ausgeglichen werden kann. Die Fähigkeit der relativ flexiblen Metall-SBU, den η -Winkel auf die Strukturvorgaben des Linkers abstimmen zu können, ist der entscheidende Aspekt für den Aufbau dieser Struktur.

6. Würfelmoleküle

Eine würfelförmige Anordnung besteht aus acht trivalenten SBUs mit Verbindungsgliedern im Winkel η , die durch ditopische, im Winkel θ gebogene Linker verknüpft sind. Zwei Extremfälle, $\eta = 90^\circ$, $\theta = 180^\circ$ und $\eta = 120^\circ$, $\theta = 109.5^\circ$, sind in Abbildung 13 dargestellt. Wenn wir $x = \sin(\eta/2)$ und $y = \sin(\theta/2)$ ansetzen, gilt allgemein: $4x^2 - 4\sqrt{2}xy + 3y^2 = 1$.

Abbildung 14 zeigt ein Beispiel für den ersten Extremfall (Strukturvorschlag aus NMR-Daten).^[29] Die abgesättigten Ru-SBUs haben Winkel von $\eta = 90^\circ$, wie sie durch die oktaedrische Koordinationsumgebung erzeugt werden. Die SBUs sind durch lineare 4,4'-Bipyridin-Linker verbunden ($\theta = 180^\circ$).

Ein anderes Beispiel für den ersten Extremfall ist in Abbildung 15 gezeigt ($\eta = 96.0^\circ$, $\theta = 176.2^\circ$).^[30] Die Erweiterungspunkte sind die N-Atome der 4,5-Imidazoldicarboxylat-Linker (in Abbildung 15a und b grün gezeichnet). Die chelatisierende Koordination dieses Linkers an die Ni^{2+} -

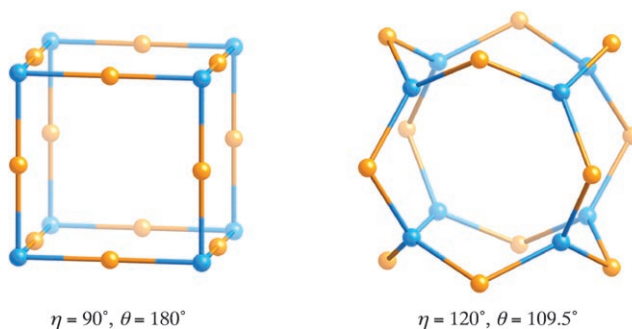


Abbildung 13. Zwei Anordnungen für die Verknüpfung von acht trivalenten SBUs zu einem Würfel.

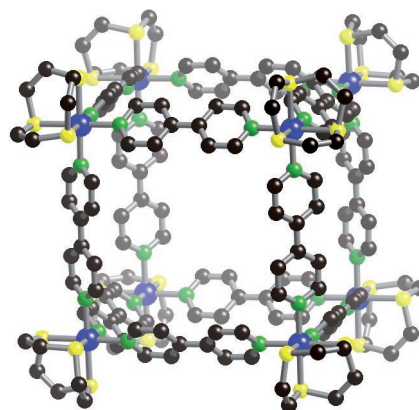


Abbildung 14. Ein Beispiel für den Aufbau eines Würfels. Das Modell für die einfache kubische Struktur $[\text{L}_8\text{Ru}_8(\text{bpy})_{12}]^{16+}$ ($\text{L} = 1,4,7$ -Trithioan; $\text{bpy} = 4,4'$ -Bipyridin) wurde auf der Grundlage von NMR-Daten vorgeschlagen. (Ru blau, C schwarz, N grün, S gelb.)

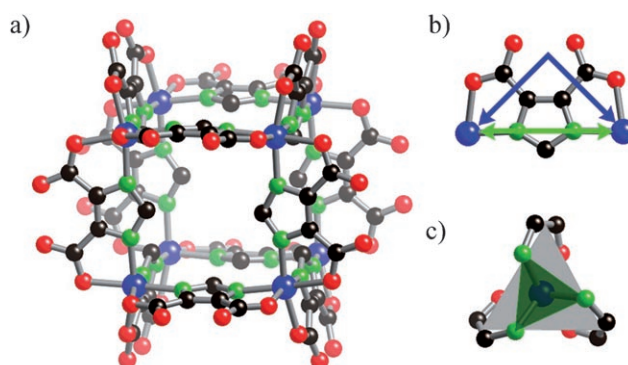


Abbildung 15. Ein Beispiel für den Aufbau eines Würfels. a) Der kubische Käfig bestehend aus acht Ni^{2+} -Zentren und zwölf 4,5-Imidazoldicarboxylat-Linkern. b) Der 4,5-Imidazoldicarboxylat-Linker, dessen Koordinationsvektoren von der Wahl der Erweiterungspunkte abhängen: grüne Pfeile, wenn man die N-Atome heranzieht; blaue Pfeile, wenn man die Mittelpunkte der C-C-Bindungen der chelatisierenden NCCO^- -Einheiten heranzieht. c) Die $[\text{Ni}(\text{NCCO})_3]^-$ -SBU, deren Form von der Wahl der Erweiterungspunkte abhängt: grüne Dreiecke, wenn man die N-Atome heranzieht, graue Dreiecke, wenn man die Mittelpunkte der C-C-Bindungen der chelatisierenden NCCO^- -Einheiten heranzieht. (Ni blau, C schwarz, N grün, O rot.)

Zentren zwingt die Ni-Im-Ni-Gruppierung in eine fast lineare Anordnung, entsprechend einem Winkel θ von annähernd 180° (grüner Pfeil in Abbildung 15b).

Wir können auch einen Vergleich mit dem zweiten Extremfall ($\eta = 120^\circ$, $\theta = 109.5^\circ$) anstellen, wenn wir die Mittelpunkte der chelatisierenden Gruppen anstelle der N-Atome des Imidazolrings als Erweiterungspunkte heranziehen. Die Metall-SBUs sind nun planare Dreiecke mit $\eta = 120^\circ$, und der Winkel θ des Linkers beträgt 92.3° (Abbildung 15b und c; blaue Vektoren bzw. graue Dreiecke). Der beobachtete θ -Winkel weicht stark von den erwarteten 109.5° ab. Dies liegt daran, dass sich die Erweiterungspunkte nicht zu den Kantenmitten orientieren, wie es bei der Formulierung der allgemeinen Beziehung zwischen η und θ für diesen Strukturtyp angenommen wurde. Die N-Atome der Linker orientieren sich zu den Kantenmitten des Ni_8 -Würfels und legen so die ideale Ausrichtung fest (Abbildung 15c, grünes Dreieck). Eine Verdrehung des von den Mittelpunkten der chelatisierenden Gruppen (Abbildung 15c, graues Dreieck) festgelegten Dreiecks um 23° verursacht die beobachtete starke Diskrepanz in θ ($109.5^\circ - 92.3^\circ = 17.2^\circ$).

7. Kuboktaedermoleküle

Eine kuboktaedrische Anordnung besteht aus zwölf tetraivalenten SBUs, die durch ditopische Linker verknüpft sind. Zwei Extremfälle sind in Abbildung 16 gezeigt. Die te-

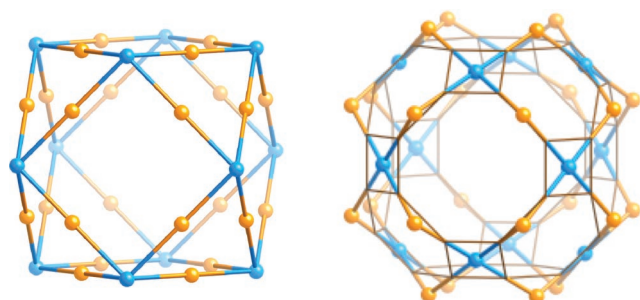


Abbildung 16. Zwei Anordnungen für die Verknüpfung von zwölf tetraivalenten SBUs zu einem Kuboktaeder. Die dünnen dunklen Linien in der rechten Struktur skizzieren ein abgestumpftes (augmentiertes) Kuboktaeder.

travalenten SBUs befinden sich nicht auf Positionen mit Vierfachsymmetrie, sodass keine einfachen Ausdrücke mehr für die Beziehung zwischen den Winkeln existieren. Wenn die Linker gerade sind und sich die Mittelpunkte der SBUs an den Ecken eines Kuboktaeders befinden (wie in Abbildung 16 rechts), gibt es zwei Winkel (60° und 90°) zwischen den von der Mitte der SBUs ausgehenden Verbindungsgliedern. Ist die SBU quadratisch mit 90° zwischen den Verbindungsgliedern (rechte Struktur in Abbildung 16), muss sich der ditopische Linker zu einem Winkel von 117° biegen (es ist wichtig, dass dieser Wert nahe bei 120° liegt).

Ein Beispiel für diesen Strukturtyp, MOP-1, ist in Abbildung 17a gezeigt. MOP-1 besteht aus einer schaufelradför-

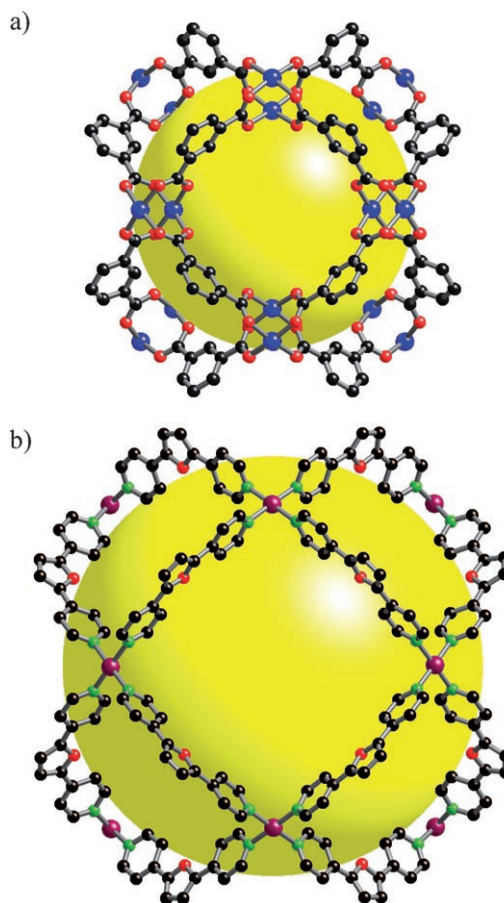


Abbildung 17. Zwei Beispiele für den Aufbau eines Kuboktaeders mit quadratisch-planaren Metall-SBUs. a) MOP-1 bestehend aus 12 schaufelradförmigen Cu-SBUs und 24 1,3-Benzoldicarboxylat-Linkern. b) Ein noch größerer kuboktaedrischer Käfig bestehend aus 12 Pd^{2+} -Zentren und 24 2,5-Bis(4-pyridyl)furan-Linkern. (Cu blau, Pd magenta, C schwarz, O rot, N grün.)

migen Cu-SBU ($\eta = 90^\circ$) und einem 1,3-Benzoldicarboxylat-Linker ($\theta = 120^\circ$).^[9] Ein anderes Beispiel ist in Abbildung 17b gezeigt; in dieser Struktur sind die Pd^{2+} -Zentren durch 2,5-Bis(4-Pyridyl)furan-Linker ($\eta = 90^\circ$, $\theta = 122.8^\circ$) zur kuboktaedrischen Anordnung verbunden.^[31]

Fujita und Mitarbeiter haben über ähnliche Beispiele von Kuboktaedern berichtet, darunter Strukturen, in denen die Pyridylgruppen in *meta*-Stellung zueinander an den Benzolringen angeordnet sind ($\theta = 120^\circ$) und kettenförmige Substituenten entweder in den Käfig hinein- oder aus ihm herausragen. Derartig aufgebaute Käfige wurden bisweilen als „Kugel“ bezeichnet.^[32–34]

8. Heterokubische Moleküle

Eine heterokubische Anordnung besteht aus zwei Arten von trivalenten SBUs mit Verbindungsgliedern in einem Winkel η_1 und einem Winkel η_2 . Wir nehmen an, dass die SBUs so zusammengefügt sind, dass die Verbindungsglieder zweier benachbarter SBUs colinear sind. Zwei Extremfälle, $\eta_1 = \eta_2 = 90^\circ$ und $\eta_1 = 120^\circ$, $\eta_2 = 33.6^\circ$, sind in Abbildung 18

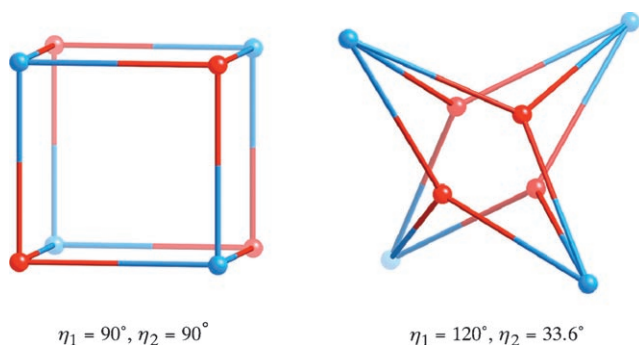


Abbildung 18. Zwei Anordnungen für die Verknüpfung von acht trivalenten SBUs zweier unterschiedlicher Typen zu einem Heterowürfel.

gezeigt. Wenn wir $x = \sin(\eta_1/2)$ und $y = \sin(\eta_2/2)$ ansetzen, gilt allgemein: $3x^2 - 4xy + 3y^2 = 2$.

Der erste Extremfall eines Heterowürfels ($\eta_1 = \eta_2 = 90^\circ$) entspricht dem in Abbildung 19 dargestellten Metallcyanidkäfig ($\eta_1 = 93.6^\circ, \eta_2 = 91.5^\circ$).^[35] Den vier $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CN})_3\}$ -

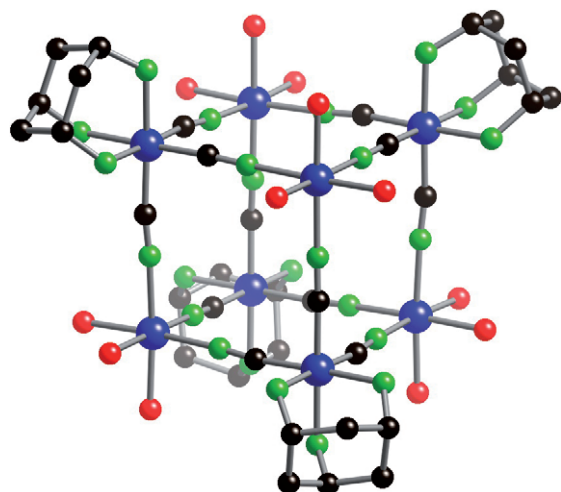


Abbildung 19. Ein Beispiel für den ersten Extremfall ($\eta_1 = \eta_2 = 90^\circ$) eines Heterowürfels, bestehend aus vier $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CN})_3\}$ -SBUs mit $\eta_1 = 93.6^\circ$ und vier $\{\text{Co}(\text{tach})(\text{CN})_3\}$ -SBUs mit $\eta_2 = 91.5^\circ$. (Co blau, C schwarz, N grün, O in H_2O rot.)

Zentren wird der Winkel η_1 zugeordnet, den vier $\{\text{Co}(\text{tach})(\text{CN})_3\}$ -Zentren der Winkel η_2 ($\text{tach} = \text{cis,cis-1,3,5-Triaminocyclohexan}$). Dieser Zuordnung ist im Einklang mit der Synthesestrategie und der intrinsischen Tetraedersymmetrie dieses Käfigs. Wenn beide Arten von Co-Zentren als Ecken gezählt werden, erhält man einen Heterowürfel.

Ein gutes Beispiel für den zweiten Extremfall ($\eta_1 = 120^\circ, \eta_2 = 33.6^\circ$) ist in Abbildung 20 gezeigt.^[36] Die erste der beiden SBUs, die Trithiocyanurat-Einheit, weist einen η_1 -Winkel von 120° auf (Abbildung 20a). Die zweite SBU, mit $\eta_2 = 35.6^\circ$, besteht aus der Zn_3L -Einheit ($\text{L} = 1,3,5\text{-Tris-(1,4,7,10-tetrazacyclododecan-1-ylmethyl)benzol}$) (Abbildung 20b), die über Zn-S-Bindungen an die erste SBU geknüpft ist. Sämtliche äquatorialen Koordinationsstellen am Zink sind durch den makrocyclischen Liganden der zweiten SBU besetzt, sodass

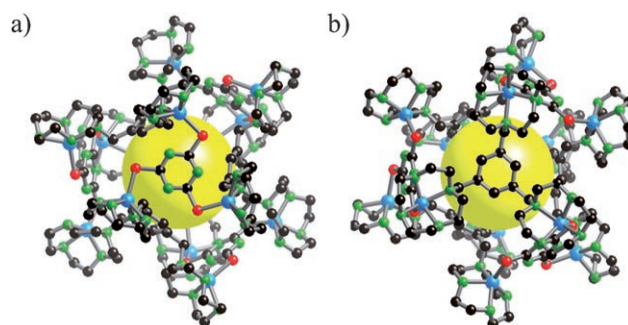


Abbildung 20. Ein Beispiel eines Heterowürfels der Formel $[(\text{Zn}_3\text{L})_4(\text{tca})_4]^{12+}$, $\text{L} = 1,3,5\text{-Tris-(1,4,7,10-tetrazacyclododecan-1-ylmethyl)benzol}$, $\text{tca} = \text{Trithiocyanurat}$. a) Ansicht des Moleküls mit der tca -SBU im Vordergrund. b) Ansicht des Moleküls mit der Zn_3L -SBU im Vordergrund. (Zn blau, C schwarz, N grün, S rot.)

zur Koordination der S-Atome der Trithiocyanurat-SBU nur die apikale Stelle übrig bleibt.

MOP-54 ist ein Beispiel für den zweiten Extremfall mit großen Abweichungen von den charakteristischen Winkeln ($\eta_1 = 109^\circ, 115^\circ, 116^\circ; \eta_2 = 65.2^\circ, 67.9^\circ, 68.3^\circ$; Abbildung 21).^[16] Interessant ist aber, dass die beobachteten η_1 - und η_2 -Winkel von MOP-54 die allgemeine Gleichung gut erfüllen. Mit $\eta_2 = 67.1^\circ$ (dem Mittelwert der beobachteten η_2 -Werte) ergibt die Gleichung $\eta_1 = 108.7^\circ$.

Die Berechnung zeigt, dass im betreffenden (η_1, η_2)-Bereich eine große Differenz in η_2 ($67.1^\circ - 33.6^\circ = 33.5^\circ$) durch

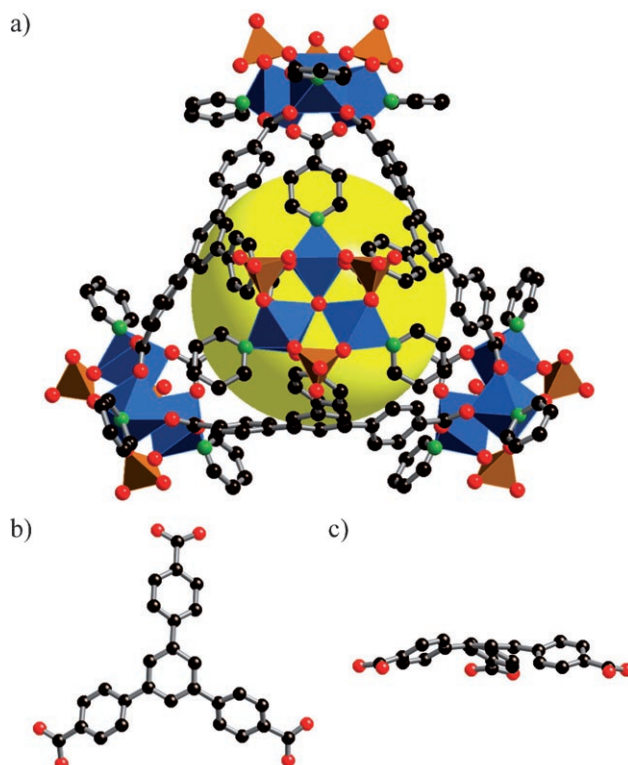


Abbildung 21. Ein Beispiel für ein heterokubisches Molekül. a) Die Struktur von MOP-54; b) Aufsicht und c) Seitenansicht der 1,3,5-Benzotribenzoat(btb)-SBU in der Kristallstruktur von MOP-54. (Fe blau, S orange, O rot, N grün.)

eine relativ kleine Veränderung in η_1 ($120^\circ - 108.7^\circ = 11.3^\circ$) kompensiert werden kann. Der große dreieckige Linker 1,3,5-Benzotribenzoat (btb) kann sich gut zum erforderlichen η_1 -Winkel verbiegen (Abbildung 21b und c). Die entstehende Diskrepanz in η_1 wird durch die verzerrte Fe-Carboxylat-Koordination ausgeglichen.

9. Rhombisch-dodekaedrische Moleküle

Eine rhombisch-dodekaedrische Anordnung besteht aus acht trivalenten SBUs und sechs tetravalenten SBUs mit Verbindungsgliedern im Winkel η_1 bzw. η_2 . Wir nehmen an, dass die SBUs so zusammengefügt sind, dass die Verbindungsglieder zweier benachbarter SBUs colinear sind. Es gibt drei Extremfälle: a) $\eta_1 = 120^\circ$, $\eta_2 = 48.2^\circ$; b) $\eta_1 = 109.5^\circ$, $\eta_2 = 70.5^\circ$; c) $\eta_1 = 60^\circ$, $\eta_2 = 90^\circ$ (Abbildung 22). Wenn wir $x = \sin$

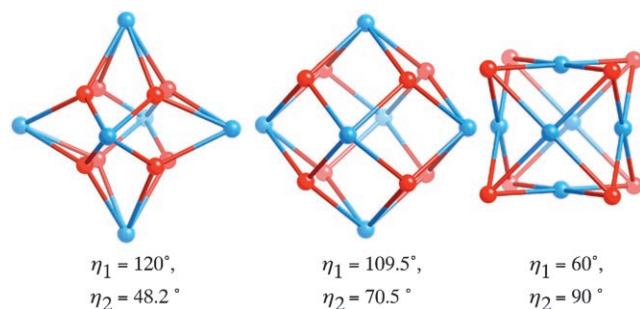


Abbildung 22. Drei Anordnungen für die Verknüpfung von acht trivalenten SBUs (rot) und sechs tetravalenten SBUs (blau) zu einem rhombischen Dodekaeder.

($\eta_1/2$) und $y = \sin(\eta_2/2)$ ansetzen, gilt allgemein: $2x^2 - 2\sqrt{2}xy + 3y^2 = 1$. Im Fall (b) nehmen die Ecken die Eckpositionen eines idealen rhombischen Dodekaeders ein. Im Fall (a) befinden sich die trivalenten Ecken auf den Flächen eines von den tetravalenten Ecken aufgespannten Oktaeders; diese Anordnung wird oftmals – und wie wir glauben falsch – als Oktaeder beschrieben. Im Fall (c) befinden sich die tetravalenten Ecken auf den Flächen eines von den trivalenten Ecken aufgespannten Würfels; diese Anordnung wird oftmals – wir glauben ebenfalls falsch – als Würfel beschrieben.

Eine dem Spezialfall (b) entsprechende Struktur wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben.

Abbildung 23 zeigt eine MOP-Struktur, die dem Extremfall (a) entspricht. Die Struktur ist aus Pyrogallol[4]aren-Einheiten aufgebaut, die über ihre Sauerstoffatome an Kupferzentren koordinieren und auf diese Weise Cu_3O_3 -Dreiecke bilden.^[37] Die große, kegelförmige Pyrogallol[4]aren-SBU hat einen Winkel $\eta_2 = 42.2^\circ$; die planare Cu_3O_3 -SBU hat einen Winkel $\eta_1 = 120^\circ$.

Der in Abbildung 24 gezeigte $[(\text{Me}_3\text{tacn})_8\text{Cr}_8\text{Ni}_6(\text{CN})_{24}]^{12+}$ -Käfig ($\eta_1 = 88.1^\circ$, $\eta_2 = 89.1^\circ$) ist ein interessantes Beispiel, das wir im Vergleich mit dem Extremfall (c) betrachten können.^[38] Die Geometrie der $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -SBU ist annähernd quadratisch-planar ($\eta_2 = 89.1^\circ$), wogegen der η_1 -Winkel der $(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Cr}(\text{CN})_3$ -SBU stark vom erwarteten Wert abweicht ($88.1^\circ - 60^\circ = 28.1^\circ$). Abbildung 24b verdeutlicht, wie der Strukturaufbau mit derartig starken Abwei-

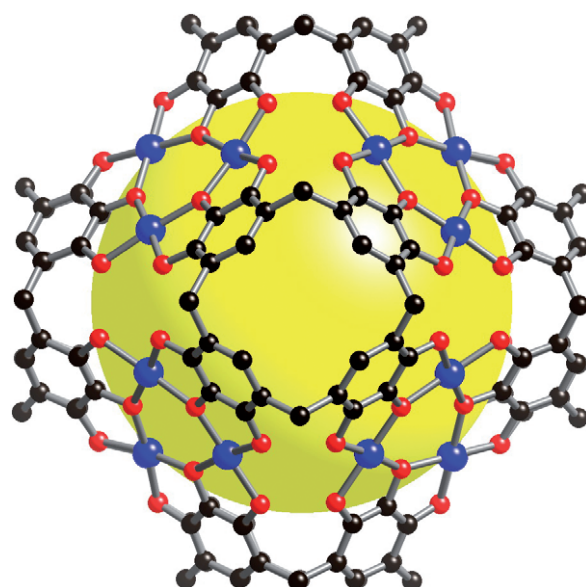


Abbildung 23. Ein Beispiel eines rhombischen Dodekaeders, das dem Extremfall (a) entspricht. Der Käfig besteht aus acht trivalenten planaren Cu_3O_3 -SBUs und sechs tetravalenten Pyrogallol[4]aren-SBUs. (Cu blau, C schwarz, O rot.)

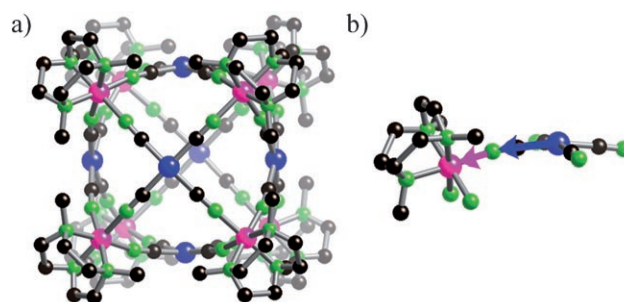


Abbildung 24. Ein Beispiel eines rhombischen Dodekaeders, das dem Extremfall (c) entspricht. a) Der kubische Käfig $[(\text{Me}_3\text{tacn})_8\text{Cr}_8\text{Ni}_6(\text{CN})_{24}]^{12+}$ ($\text{Me}_3\text{tacn} = N,N,N'$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan). b) Paarweise Einheit aus einer $(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Cr}(\text{CN})_3$ -SBU und einer $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -SBU; rosafarbene bzw. blaue Pfeile kennzeichnen Koordinationsvektoren. (Cr rosa, Ni blau, C schwarz, N grün.)

chungen in η_1 erfolgen kann: Die Koordinationsvektoren der Ni-SBU (blauer Pfeil) und der Cr-SBU (rosa Pfeil) sind nicht colinear, sondern merklich gewinkelt (C-N-Cr : $180^\circ - 169.0^\circ = 11.0^\circ$).

Ein anderes Beispiel für den Extremfall (c) ist in Abbildung 25 gezeigt ($\eta_1 = 90^\circ$, $\eta_2 = 55.6^\circ$).^[39] In dieser speziellen Konformation nimmt die 1,3,5-Tris(4-pyridylmethyl)benzol-SBU einen η_1 -Winkel von nahe 60° ein und könnte daher außerordentlich nützlich für den gezielten Entwurf von MOPs sein.

10. Allgemeine Trends der Winkelabweichung

In allen Beispielen, die wir oben vorgestellt haben, treten gewisse Abweichungen von den für die Extremfälle berechneten Winkeln auf. Die Faktoren, die dazu führen, dass die

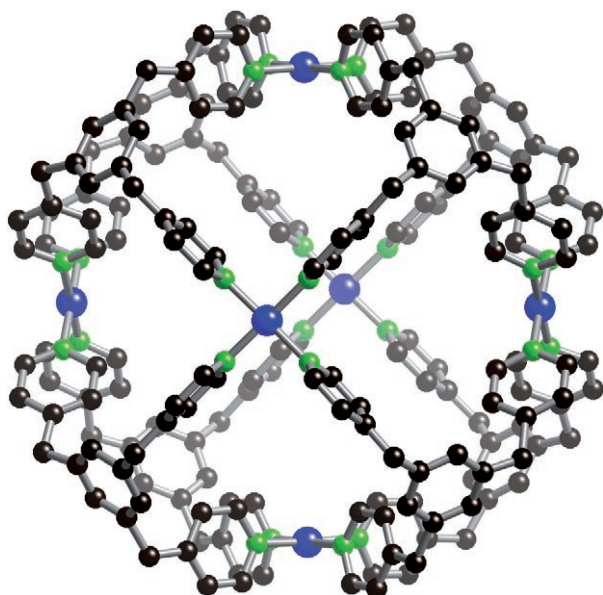


Abbildung 25. Ein Beispiel eines rhombischen Dodekaeders, das dem Extremfall (c) entspricht. Der Käfig besteht aus sechs quadratisch-planaren Pd^{2+} -Zentren und acht 1,3,5-Tris(4-pyridylmethyl)benzol-Linkern. (Pd blau, C schwarz, N grün.)

Abweichungen von den Extremwinkeln toleriert werden, können in zwei Kategorien zusammengefasst werden, entsprechend der Anwendbarkeit der allgemeinen Beziehungen zwischen den Winkeln η und θ auf die fraglichen Strukturen: kleine Abweichungen in einem der Winkel ($< 10^\circ$) und große Abweichungen ($> 10^\circ$) in einem der Winkel.

Wie wir an einigen Beispielen ausgeführt haben, bleiben kleine Abweichungen in einem der beiden Winkel ($< 10^\circ$) gewöhnlich innerhalb einer Toleranzgrenze, sodass der andere Winkel keiner Anpassung bedarf. Große Abweichungen in einem der Winkel werden durch kleine Abweichungen im anderen Winkel ausgeglichen. Der zweite Winkel bleibt dann nahe bei dem Wert, der mit der für das Polyeder geltenden Gleichung berechnet wurde. Drei der vier Moleküle mit signifikanter Abweichung zeigen dieses Verhalten.

Das Molekül in Abbildung 8 ist ein sehr gutes Beispiel: Die Gleichung ergibt, dass bei einem mittleren θ -Winkel von 85.5° der η -Winkel 118.3° betragen sollte. Der mittlere η -Wert beträgt 119.4° , entsprechend einer Differenz von 1.1° . Beim Molekül in Abbildung 12 ist die Situation ähnlich: Eine große Abweichung in θ von der Extremsituation wird durch einen η -Winkel ausgeglichen, der nahe bei dem Wert liegt, der aus der für den Oktaederfall geltenden Gleichung hervorgeht. Gleiches gilt für MOP-54 in Abbildung 21. In allen drei Fällen wird einer der Bausteine leicht verbogen, um den für die Bildung des Polyeders erforderlichen Winkel einzunehmen.

Es gibt drei Sonderfälle, bei denen dieses allgemeine Schema nicht gilt. Der erste Fall ist das tetraedrische Molekül in Abbildung 6. Die SBU weist η -Winkel von 90° , 90° und 180° zwischen den Erweiterungspunkten auf. Während der mittlere η -Wert 120° beträgt, führt der große Unterschied der einzelnen Winkel zu einer deutlichen Verzerrung der Molekülstruktur.

Der zweite Sonderfall betrifft das kubische Molekül in Abbildung 15. Das Aufbauschema zeigt eine deutliche Abweichung von den Extremwinkeln ($\eta = 120^\circ$, $\theta = 109.5^\circ$). Wie oben diskutiert wurde, sind die Erweiterungspunkte der SBUs – und entsprechend der Linker – nicht zu den Kantenmitten des zweiten Extremwürfels ausgerichtet. Die oktaedrische Koordination der Ni-Atome verhindert eine solche Orientierung.

Der dritte Sonderfall betrifft schließlich das rhombische Dodekaeder in Abbildung 24. In diesem Molekül wird eine deutliche Abweichung in η_1 nicht durch Änderung in η_2 kompensiert. Stattdessen weichen die Ni-C- und Cr-N-Koordinationsvektoren von einer colinearen Anordnung ab, sodass auf diese Weise die nötige Flexibilität für die Bildung des Moleküls zugelassen wird.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Aufsatz gibt einige Leitlinien für die zielgerichtete, vorhersagbare Synthese von metall-organischen Polyedern vor. Durch Verwendung geeigneter Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien können sowohl die SBUs als auch die Linker mit vorher festgelegten Geometrien erhalten werden. Die Möglichkeiten, die sich hieraus ergeben, sind praktisch grenzenlos. Insbesondere haben wir gezeigt, wie wichtig eine Kontrolle der Verknüpfungswinkel der SBUs und Linker ist. Zugleich sehen wir aber auch, dass kleine Abweichungen von der Idealgeometrie gut toleriert werden. Die hier vorgestellten Konzepte dürften in dem Maße an Bedeutung gewinnen, wie das Gebiet der retikulären Chemie immer wichtiger wird. Von zwei Ausnahmen abgesehen haben wir unsere Beispiele auf Moleküle beschränkt, für die explizite Atomkoordinaten verfügbar waren. Wir haben kein solches Beispiel mit ikosaedrischer Polyederstruktur gefunden, und die Herstellung solcher Spezies bleibt eine interessante Herausforderung. Wir verweisen jedoch auf die eleganten Dodekaedermoleküle, über die Olenyuk et al. berichtet haben, für die allerdings keine Atomkoordinaten zur Verfügung stehen.^[40]

Wir danken dem Department of Energy und der National Science Foundation für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 29. Oktober 2008

Online veröffentlicht am 4. Juni 2008

- [1] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705.
- [2] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 176.
- [3] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 3.
- [4] Man könnte dies auch im Sinne der Paulingschen Sparsamkeitsregel (rule of parsimony) betrachten, wonach „die Zahl unterschiedlicher Bauelemente in einer Kristallstruktur einem möglichst kleinen Wert zustrebt“. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010.

- [5] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268.
- [6] Zum Beispiel isoretikuläre Serien von Materialien: a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469; b) S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- [7] a) O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2003**, *59*, 22; b) O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2003**, *59*, 515.
- [8] a) O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2006**, *62*, 350; b) O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, *63*, 344.
- [9] a) M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368; b) B. Moulton, J. Lu, A. Mondal, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 863.
- [10] a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853; c) M. Fujita, K. Umamoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509; d) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972; e) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 371; f) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 351.
- [11] Das Dual eines Polyeders wird erhalten, indem die Flächen des ursprünglichen Polyeders durch Eckpunkte überspannt und diese über neue Kanten mit den Eckpunkten gegenüberliegender Flächen verbunden werden. Das Dual eines Duals ist das ursprüngliche Polyeder.
- [12] Wenn ein kantentransitives Polyeder zwei Arten von Eckpunkten hat, müssen die Flächen eine gerade Zahl von Kanten haben, sodass die Art der Eckpunkte entlang des Polyederumlaufs abwechselt. Ähnlich verhält es sich, wenn ein eckentransitives Polyeder zwei Arten von Flächen hat: In diesem Fall muss die Koordination (Valenz) jedes Eckpunkts geradzahlig sein, sodass abwechselnde Flächen um einen Eckpunkt angeordnet sind. Ein konvexes Polyeder kann aber niemals eine geradzahlige Koordinationszahl bei gleichartigen Flächen haben; die kleinstmögliche Konfiguration ist 4^4 , was bereits einem quadratisch-planaren Gitter entspricht (auf einer krümmungsfreien Oberfläche). Dementsprechend gibt es keine kantentransitiven Polyeder mit zwei Arten von Eckpunkten und zwei Arten von Flächen.
- [13] O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1035.
- [14] Die RCSR-Datenbank (Reticular Chemistry Structure Resource) enthält Daten von Polyedern und periodischen Gittern und kann nach verschiedenen Parametern durchsucht werden, z. B. nach dem Polyedersymbol (<http://rcsr.anu.edu.au/>).
- [15] Wie schließen diejenigen Fälle aus, in denen paarweise Polygone durch mehrere Linker verbunden sind. Hierzu gehören z. B. Prismen, in denen Paare von n -Gonen durch n äquivalente Linker verbunden sind.
- [16] A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Côté, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110.
- [17] M. J. Byrnes, M. H. Chisholm, N. J. Patmore, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9347.
- [18] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 841.
- [19] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469.
- [20] V. Maurizot, M. Yoshizawa, M. Kawano, M. Fujita, *Dalton Trans.* **2006**, 2750.
- [21] M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251.
- [22] M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6558.
- [23] Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000.
- [24] K. Nakabayashi, M. Kawano, T. Kato, K. Furukawa, S. Ohkoshi, T. Hozumi, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 164.
- [25] K. Takaoka, M. Kawano, T. Ozekiand, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2006**, 1625.
- [26] M. Schweiger, S. R. Seidel, M. Schmitz, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1255.
- [27] Z. Ni, A. Yassar, T. Antoun, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12752.
- [28] Y. Liu, V. C. Kravtsov, D. A. Beauchamp, J. F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7266.
- [29] S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681.
- [30] Y. Liu, V. Kravtsov, R. D. Walsh, P. Poddar, H. Srikanth, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* **2004**, 2806.
- [31] M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621.
- [32] N. Kamiya, M. Tominaga, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3816.
- [33] T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1083.
- [34] S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Science* **2006**, *313*, 1273.
- [35] J. Y. Yang, M. P. Shores, J. J. Sokol, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1403.
- [36] S. Aoki, M. Shiro, E. Kimura, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 929.
- [37] R. M. McKinlay, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 5944.
- [38] P. A. Berseth, J. J. Sokol, M. P. Shores, J. L. Heinrich, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9655.
- [39] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2002**, 2486.
- [40] B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434.