

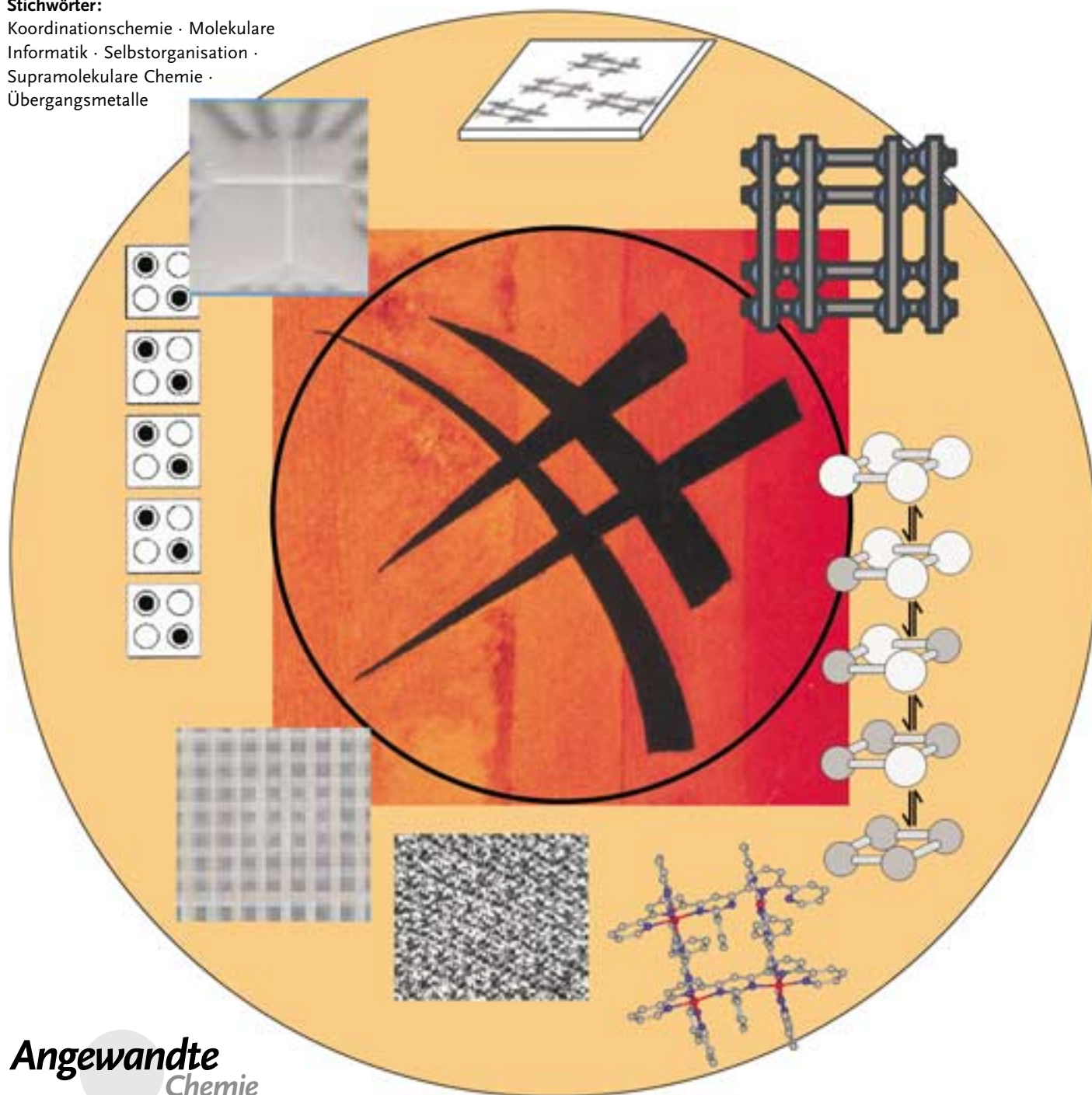
Selbstorganisation

Metallionen-Gitterarchitekturen: funktionelle supramolekulare Metallkomplexe

Mario Ruben, Javier Rojo, Francisco J. Romero-Salguero, Lindsay H. Uppadine
und Jean-Marie Lehn*

Stichwörter:

Koordinationschemie · Molekulare
Informatik · Selbstorganisation ·
Supramolekulare Chemie ·
Übergangsmetalle



Jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der supramolekularen Koordinationschemie haben Übergangsmetallkomplexe mit Gitterstruktur ins Blickfeld der Forschung gerückt. Die Synthesen dieser komplexen molekularen Einheiten beruhen auf Selbstorganisationsprozessen, in denen die Zielverbindungen durch Koordination organischer Liganden an Metallionen in einer Stufe aus einer Vielzahl von Komponenten thermodynamisch gesteuert aufgebaut werden. Die organischen Liganden und die Metallionen bestimmen die physikalischen, elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften der Gitterkomplexe, zusätzlich können jedoch auch „kollektive“ Eigenschaften auftreten. Funktionelle Gitterkomplexe sind interessant für die Nanotechnologie, z. B. hinsichtlich der Entwicklung einer (supra)molekularen Informationsspeicherung und -verarbeitung. Das Aufbringen dieser Komplexe auf Oberflächen führt zu ausgedehnten matrixartigen Anordnungen von Metallionen mit bisher unerreichten Dichten adressierbarer Elemente.

1. Einführung

Der anhaltende Innovationsdruck bei der Miniaturisierung elektronischer Bauelemente hat in den letzten Jahren zur Entwicklung einer Vielzahl von elektronischen Strukturen und Architekturen mit Speicher-, Steuer-, Schalt- sowie Prozessierungsfunktionen geführt, deren Abmessungen im Bereich von Molekülen liegen.^[1–3] Derselbe Trend zu immer kleineren Komponenten hat parallel dazu die direkte Implementierung und Integration von molekularen Komponenten in Informationsverarbeitungssysteme zu einem aktiven Forschungsgebiet avancieren lassen. Jedoch stehen einer breiteren Anwendung molekularer Komponenten noch ungelöste Probleme entgegen, z. B. beim Design logischer Architekturen oder bei der praktischen Umsetzung intermolekularer Vernetzungsstrategien.^[1] Diese Entwicklung wurde beschleunigt durch die rasche Annäherung der konventionellen magnetischen Aufzeichnungstechniken zur Datenspeicherung an das superparamagnetische Limit, das die maximal erreichbare Speicherdichte durch thermisch induzierte Lösprozesse begrenzt. Zur Datenspeicherung geeignete molekulare Verbindungen müssen 1) über zwei oder mehrere physikalisch-chemisch unterscheidbare und extern (z. B. durch die Änderung thermodynamischer Parameter oder elektromagnetischer Felder) ansteuerbare Zustände verfügen, die 2) im Nanometerregime adressierbar und schaltbar sind. Im Hinblick auf diese Anforderungen weisen Gitterkomplexe, in denen Metallionen in einem gleichmäßigen orthogonal-zweidimensionalen Netzwerk aus organischen Liganden angeordnet sind (Abbildung 1), vielversprechende Eigenschaften auf: 1) Ihre Redox- und Spindichtezustandsänderungen sind gut erforscht, 2) die intrinsisch zweidimensionale (2D) Anordnung einer diskreten Anzahl von Metallionen erinnert stark an – bei der Informationsspeicherung und -verarbeitung in mikroelektronischen Architekturen weit verbreiteten – matrixartige binäre Verschlüsselungsprinzipien, und 3) durch ihre spezielle geometrische Form sollten

Aus dem Inhalt

1. Einführung	3729
2. Konzepte	3731
3. Metallionen-Gitterkomplexe	3734
4. Mechanistische Aspekte der Selbstorganisation	3738
5. Multistabilität und Adressierbarkeit	3740
6. Zusammenfassung und Ausblick	3745

sich die Gitterkomplexe auf Oberflächen zu ausgedehnten 2D-Ensembles anordnen lassen. Die Dimensionalität

der Gitterarchitekturen und dabei insbesondere die Anzahl und Lage der Metallionen wird hauptsächlich durch die polytopen organischen Liganden bestimmt. In einem Selbstorganisationsprozess können die Metallionen mit ihrer spezifischen Elektronenkonfiguration individuell die von den Liganden vorgegebenen Koordinationsoptionen auslesen, interpretieren und in einen wirksamen Aufbaualgorithmus umsetzen.

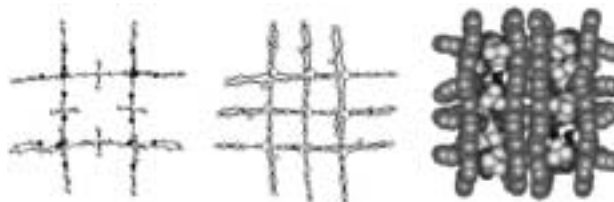


Abbildung 1. Röntgenstrukturanalysen ermittelte Molekülstrukturen einiger Metallionen-Gitterkomplexe.^[4a, 5a, 6]

[*] Dr. M. Ruben,⁺ Dr. J. Rojo,⁺⁺ Dr. F. J. Romero-Salguero,⁺⁺⁺
Dr. L. H. Uppadine, Prof. Dr. J.-M. Lehn
ISIS, Université Louis Pasteur
8, Allée Gaspard Monge, BP 70028
67083 Strasbourg cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 390-245-140
E-mail: lehn@isis.u-strasbg.fr

[*] Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
76021 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Dpto. Química Bioorgánica
IIQ, CSIC, Américo Vespucio s/n
41092 Sevilla (Spanien)

[+++] Dpto. Química Orgánica
Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, edificio „Marie-Curie“
14014 Córdoba (Spanien)

Dasselbe matrixartige 2D-Gittermotiv diente kürzlich als Grundstruktur für einen neuartigen molekularen 64-Bit-Logik- und Speicherchip.^[7a] Die Chiparchitektur basiert auf zwei orthogonalen Sätzen von jeweils acht Platindrähten. An jedem Kreuzungspunkt ist ein Bit molekularer Speicher (bestehend aus ca. 1000 Molekülen einer organischen Verbindung) zwischen dem oberen und dem unteren Draht eingelagert (Abbildung 2). Die Speicher- und Schalteinheit hat eine Gesamtoberfläche von $1 \mu\text{m}^2$, der Abstand zwischen benachbarten Drähten beträgt 40 nm. Obwohl die Funktionsprinzipien dieses molekularen Chips noch nicht endgültig geklärt sind,^[7b] konnten durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen Informationen effektiv geschrieben und gelesen werden. Gitterstrukturen aus Nanodrähten scheinen sich als generelles Konstruktionsmotiv für nanoskalige adressierbare Systeme durchzusetzen.^[7c]

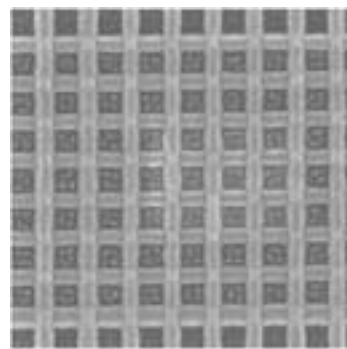


Abbildung 2. Ein molekularer 64-Bit-Speicherchip. Die Matrixstruktur besteht aus zwei aufeinander liegenden Sätzen von je acht Pt-Drähten (Abstand zwischen benachbarten Drähten ca. 40 nm).^[7a]

Zusätzliches Interesse an gitterartigen Molekülarchitekturen erwächst aus der Suche nach alternativen Rechen- und Funktionskonzepten für Computer. Ein Beispiel ist das Konzept der „zellulären Automaten“, das ursprünglich für Quantenpunkte entwickelt wurde. Molekulare Systeme sollen dabei nicht als ansteuerbare Schalter, sondern als strukturierte Ladungsbehälter betrachtet werden.^[8] Die Informationen werden zwar in binärer Form, jedoch als Ladungsverteilungen in (molekulare) „Zellen“ eingeschrieben. Eine Zelle besteht dabei aus einer kleinen Anzahl unterschiedlich geladener lokalisierter Redoxzentren, die zur intrazellulären elektronischen Kommunikation befähigt, aber nicht vollständig delokalisiert sind (Typ II nach Robin-Day-Klassifikation). Für jede Zelle ergeben sich so zwei entartete



Jean-Marie Lehn wurde 1939 in Rosheim, Frankreich, geboren. 1970 wurde er Professor an die Universität Louis Pasteur in Straßburg, bevor er 1979 ans Collège de France in Paris berufen wurde. Er erhielt 1987 den Nobelpreis für Chemie für seine grundlegenden Arbeiten zur molekularen Erkennung. Seine wissenschaftlichen Forschungen haben maßgeblich zur Definition einer neuen Disziplin beigetragen, der er den Namen „Supramolekulare Chemie“ gab. Er ist Autor von mehr als 700 Publikationen und Mitglied zahlreicher Akademien, Institutionen und industrieller Gremien.



Francisco José Romero-Salguero wurde 1967 in Baena, Spanien, geboren. An der Universität Córdoba erhielt er Diplome in Chemie (1990) und Lebensmittelchemie und -technologie (1992). Nach seiner Promotion (1995) untersuchte er als Postdoc bei Prof. J.-M. Lehn in Straßburg anorganische Nanoarchitekturen. Er kehrte 1998 an die Universität Córdoba zurück, an der er jetzt Professor ist. Seine Forschungsinteressen umfassen supramolekulare Synthesen sowie mikro- und mesostrukturierte Katalysatoren für organische Reaktionen.



Mario Ruben studierte in Spanien und Deutschland Chemie. Er promovierte bei Prof. D. Walther an der Universität Jena (1998, Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes). Anschließend untersuchte er als DAAD-Stipendiat bei Prof. J.-M. Lehn am ISIS-ULP in Straßburg supramolekulare Koordinationsverbindungen. Seit 2001 ist er am Institut für Nanotechnologie in Karlsruhe. Zurzeit leitet er eine Arbeitsgruppe, die funktionelle molekulare Systeme und ihre Einbindung in operationale Nanosysteme erforscht. Er koordiniert mehrere auf diesem Gebiet tätige europäische Netzwerke (FUN-SMARTs, BIOMACH).



Javier Rojo promovierte 1995 in der Gruppe von Prof. J. C. Carretero an der Universidad Autónoma in Madrid, Spanien. Danach arbeitete er als Postdoc bei Prof. J.-M. Lehn an der Universität Louis Pasteur in Straßburg (1995–98) und bei Prof. L. W. McLaughlin am Boston College (1998–99). Im Januar 2000 stieß er zur Kohlenhydrat-Forschungsgruppe des Spanish Research Council (CSIC) in Sevilla, wo er seit 2004 fest engagiert ist. 2001 erhielt er das Ramón y Cajal-Stipendium. Er untersucht die supramolekulare Erkennung von Kohlenhydraten und anderen Molekülen.



Lindsay Uppadine erhielt ihren Master-Abschluss 1997 von der Oxford University. Sie promovierte anschließend in der Arbeitsgruppe von Prof. P. D. Beer über ein Thema der Anionen- und Ionenpaar-Erkennung. Zurzeit forscht sie als CNRS-Stipendiatin in der Gruppe von Prof. J.-M. Lehn an der Universität Louis Pasteur in Straßburg.

Grundzustände, die intern durch Elektronendichteverchiebungen (z. B. durch den Transfer von Elektronen innerhalb der Zelle) ineinander umgewandelt werden können (Abbildung 3). Die elektrostatische Wechselwirkung mit benach-

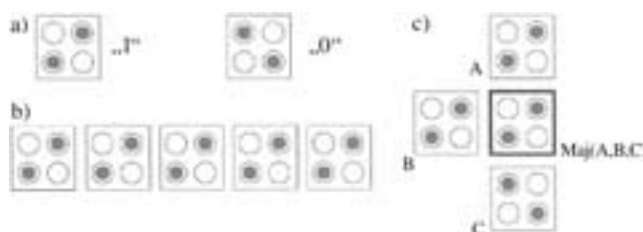


Abbildung 3. Das Funktionsprinzip von „zellulären Automaten“. a) Die Coulomb-Abstoßung sorgt für die Anordnung von lokalen Elektronendichtemaxima (schwarz) an den gegenüberliegenden Ecken einer (molekularen) „Zelle“ und erzeugt so die degenerierten Zustände „0“ und „1“. b) In Ketten von Zellen erzwingen interzelluläre Coulomb-Wechselwirkungen identische Informationen in allen Zellen der Kette. Die „0“/„1“-Entartung wird aufgehoben. c) Aufbauprinzip eines logischen Bauelements aus drei Zellen: Drei Input-Signale (A, B, C) bestimmen den Wert des Output-Signals $\text{Maj}(A,B,C)$.^[8]

barten Zellen (in einer ein-, zwei- oder dreidimensionalen Anordnung) hebt die Entartung der „1“- und „0“-Zustände auf. Da der interzelluläre Informationsaustausch ausschließlich auf Coulomb-Wechselwirkungen beruht und keine neuen Ladungszustände erzeugt werden, ist ein zellulärer Automat nicht auf einen Stromfluss angewiesen. Falls die Einstellung der Feinabstimmung zwischen intra- und interzellulären (bei Molekülen intra- und intermolekularen) Wechselwirkungen gelingt, könnte eine molekulare Variante dieses Ansatzes die Grundlage für ein alternatives Computerkonzept bilden.^[9]

Prinzipiell sollte es möglich sein, solche Zellen nicht aus einzelnen Quantenpunkten, sondern aus (supra)molekularen Einheiten aufzubauen. Dafür sind mehrkernige 2D-Metallkomplexe besonders attraktiv, da Selbstorganisationsstrategien mit geeigneten Liganden und Metallionen gezielt zu ausgedehnten Anordnungen mit bestimmten strukturellen und physikalischen Eigenschaften führen.^[3,10] Diese Synthesetechniken stoßen auf großes Interesse als Alternative zu den konventionellen (Top-down-)Herstellungsprozessen, die im Nanometerbereich zunehmend aufwändiger werden.^[3]

2. Konzepte

Die supramolekulare Koordinationschemie beschäftigt sich als aktives Teilgebiet der supramolekularen Chemie mit dem Aufbau von nanometergroßen mehrkernigen Komplexen. Durch koordinative Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Liganden können gezielt molekulare Architekturen aufgebaut werden, in die beide Komponenten ihre individuellen Eigenschaften einbringen. Unabhängig davon ergeben sich darüber hinaus neue, „kollektive“ Eigenschaften. Mithilfe dieser Designprinzipien wurde in den letzten

Jahren eine beachtliche Anzahl von verschiedenartigen supramolekularen Architekturen hergestellt, z. B. Helicate, Rotaxane, Catenane oder Käfigverbindungen.^[10]

Der Aufbau von Gitterkomplexen aus ihren Komponenten wird dabei durch einen Algorithmus gesteuert, der für ein gegebenes Metallion-Ligand-System durch die Koordinationsgeometrie des Metallions und die Eigenschaften der Bindungsstellen der Liganden definiert wird. Um Gitterstrukturen zu erzeugen, müssen die Hauptebenen zweier Liganden an einem Metallzentrum senkrecht aufeinander stehen. Die Übertragung dieses Konzepts von monotonen auf starre multitope Liganden führt automatisch zu einer gitter- oder matrixartigen 2D-Struktur. Getreu diesem Leitmotiv kann grundsätzlich jede Kombination von Metallionen und Liganden mit kompatiblen Koordinationseigenschaften regelmäßige 2D-Anordnungen von Metallionen erzeugen. Dieses Konstruktionsprinzip verlangt für Übergangsmetallionen mit tetraedrischen oder oktaedrischen Koordinationsgeometrien zwei- bzw. dreizählige Bindungsstellen in den entsprechenden multitopen Liganden (Abbildung 4).

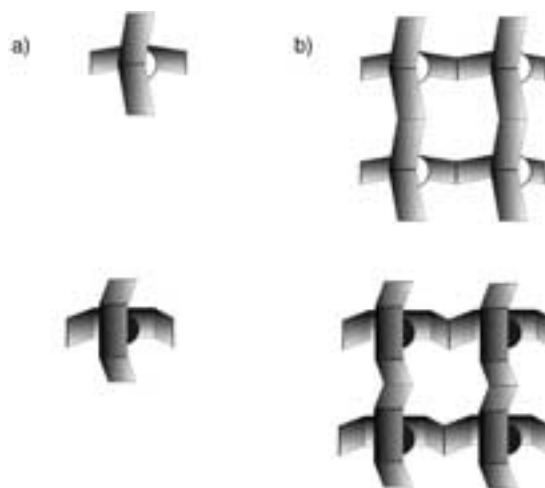


Abbildung 4. Konstruktionsprinzipien für die orthogonale Anordnung der Liganden L um ein Metallzentrum M. a) Aus monotopen Liganden ($n=1$) entstehen $[\text{ML}_2]$ -Einheiten; b) mit multitopen, z. B. ditopen ($n=2$), Liganden werden Gitterkomplexe $[\text{M}_4\text{L}_4]$ gebildet. (Koordinationsgeometrie der Metallionen: ○ tetraedrisch, ● oktaedrisch)

Die bisher synthetisierten Gitterkomplexe weisen gut definierte 2D-Anordnungen von Metallionen auf. So wurden bereits einige quadratische $[n \times n]$ - und rechteckige $[n \times m]$ -Gitterkomplexe mit $n, m \leq 4$ hergestellt, die Metallionen mit tetraedrischer und oktaedrischer (und in einzelnen Fällen quadratisch-bipyramidaler) Koordinationsgeometrie enthalten. Organische Liganden mit n Bindungsstellen ergeben also homoleptische $[n \times n]$ -Gitterkomplexe $[\text{M}_{(n^2)}\text{L}_{(2n)}]$ aus $2n$ Liganden und n^2 Metallionen.^[11] Gemische verschiedener Liganden mit einer unterschiedlichen Anzahl von Bindungsstellen ($n \neq m$) können zu heteroleptischen Gitterkomplexen $[\text{M}_{(n \times m)}\text{L}_{(n+m)}]$ mit rechteckigen Strukturen aus $(n+m)$ organischen Liganden und $(n \times m)$ Metallionen führen. In

unvollständigen Gitterkomplexen sind die verfügbaren Bindungsstellen nur teilweise besetzt, was zur Bildung von mehreren (p) $[n \times n]$ - oder $[n \times m]$ -Untergittern innerhalb einer Koordinationsverbindung führt (Abbildung 5).

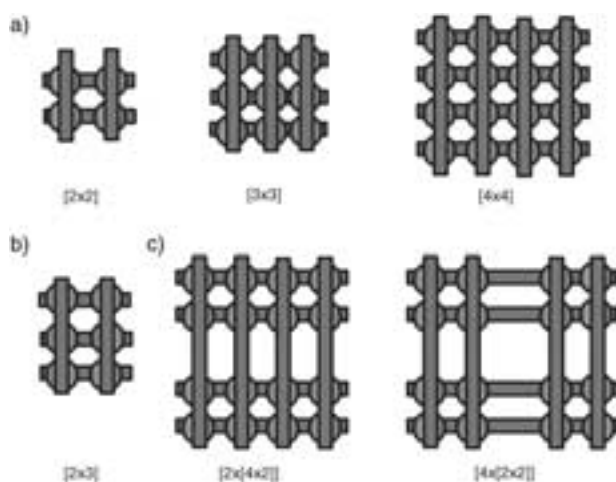


Abbildung 5. Verschiedene Typen von Gitterkomplexen: a) Quadrate $[n \times n]$, b) Rechtecke $[n \times m]$ und c) unvollständige Metallion-Ligand-Architekturen $[p \times [n \times m]]$.

Die Koordinationseigenschaften des Metallions bestimmen in der Regel das Design des Liganden. Um mit der Koordinationszahl der Metallionen – meist 4 oder 6 bei tetra- bzw. oktaedrischer Koordination – kompatibel zu sein, muss die entsprechende Anzahl von Donoratomen in der passenden räumlichen Anordnung im Liganden vorliegen. Die Zusammenstellung bisher zum Aufbau von Gitterkomplexen verwendeter Liganden in Abbildung 6 zeigt klar die Dominanz von Stickstoffdonoren (hauptsächlich Pyridinliganden). Zusätzlich werden auch Schwefel- und Sauerstoffdonoren in die Bindungsstellen einiger Ligandensysteme einbezogen.

Abgesehen von einigen frühen Beispielen,^[12] sind Gitterkomplexe aus tetra- oder oktaedrisch koordinierenden Metallionen und Poly(azaheteroarenen) mit zweizähligen bzw. dreizähligen Bindungsstellen erst in jüngster Zeit systematisch untersucht worden.^[4-6,13-26a]

Das erfolgreiche Lesen der Informationen von kompatiblen Metallionen (z.B. Art, Anzahl und Verfügbarkeit der elektronischen Orbitale, Ladung) und organischen Liganden (z.B. Anzahl und Anordnung der Donoratomen, Molekülkonformationen, Steifheit) führt zum selbstorganisierten Aufbau eines 2D-Gitterkomplexes. Ausnahmslos alle in Abbildung 6 gezeigten Liganden sind Chelatliganden, da deren Präorganisation und stärkere Bindung kooperative Effekte während des Selbstorganisationsprozesses begünstigen. Die aromatischen Ringsysteme (insbesondere Pyridinringe) in allen Liganden sorgen dafür, dass mit vielen M^I , M^{II} - und einigen M^{III} -Metallionen einerseits kinetisch labile Zwischenprodukte und andererseits thermodynamisch stabile Endprodukte entstehen. Die Steifheit der aromatischen Ringsysteme und ihre Beteiligung an π - π -Wechselwirkungen stabilisieren die Metallionen-Gitterkomplexe zusätzlich.

Vom energetischen Standpunkt betrachtet, konkurriert das Gittermotiv mit anderen Strukturen, z.B. diskreten Oligomeren und unendlichen Koordinationspolymeren. Die Gitteranordnung ist sowohl enthalpisch, da hier die maximale Anzahl verfügbarer Bindungsstellen besetzt wird, als auch entropisch, durch die Bildung der größten Anzahl von diskreten Teilchen, bevorzugt. Darüber hinaus können schwache Wechselwirkungen (π - π -Wechselwirkungen, H-Brücken) zwischen den Komponenten der Gitterkomplexe zur korrekten Ausrichtung der einzelnen Bausteine beitragen.

Drei Hauptfaktoren bestimmen die Selbstorganisation von supramolekularen Gitter wie auch von metallosupramolekularen Architekturen im Allgemeinen: 1) Ein Satz von Koordinationsbefehlen gewährleistet die korrekte (orthogonale) Geometrie und steuert den Prozess nach dem Prinzip der maximalen Besetzung von Bindungsstellen zugunsten des gewünschten Endprodukts;^[27] 2) interne Ausrichtungsfaktoren wie sterische Effekte verhindern die Bildung von unerwünschten Produkten. Stabilisierende Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals- oder π - π -Stapel-Wechselwirkungen) begünstigen die Bildung eines Produkts; 3) externe Faktoren wie die Koordination von Solvensmolekülen, Gegenionen oder anderen Liganden sorgen für eine Feinsteuerung des Aufbauprozesses. Zusätzlich zu diesen energetischen Einflüssen begünstigt die Entropie die Reaktion, da auf diese Weise die meisten diskreten Teilchen entstehen.

In ihrer Gesamtheit begünstigen all diese Faktoren die Bildung von diskreten, „geschlossenen“ Gitterarchitekturen gegenüber entsprechenden „offenen“ polymeren Strukturen, deren Entstehung nicht nur entropisch, sondern auch energetisch – durch das Vorliegen vakanter Bindungsstellen an den Enden der Polymerketten („sticky ends“) sowie durch sterische Überfrachtung benachbarter Bindungsstellen – erschwert wird.

Zusätzlich zu diesen grundsätzlichen Parametern kann auch das Ligandendesign zur Feinabstimmung von inhärenten funktionellen (z.B. elektronischen, optischen oder magnetischen) Eigenschaften eingesetzt werden. Eine weitere Bindungsstelle auf der „Rückseite“ der Liganden kann überdies als Ausgangspunkt für mehrstufige hierarchische Selbstorganisationsstrategien dienen.

Die Koordination von Poly(azaheterocyclen) als Liganden an Metallionen geht mit großen Konformations- und Energieänderungen einher. Im freien Zustand liegt in aromatischen α, α' -Azaheterocyclen eine *transoide* Konformation der Stickstoffdonoratome vor, die beim Koordinationsvorgang in die um 25–30 kJ mol⁻¹ energiereichere *cisoide* Konformation umgewandelt werden muss.^[26b] Diese Energieunterschiede werden in heterocyclischen „Falt-Codons“, zur Vorbestimmung der Form und der Händigkeit von molekularen Strängen durch „Helizitäts-Codons“, gezielt genutzt.^[26c] Analog bevorzugen α, α' -verknüpfte Bipyridin- oder Terpyridineinheiten im freien Zustand eine *transoid*-Konformation der Stickstoffatome relativ zu den ringverknüpfenden C-C-Bindungen. Daher muss die Konformationsenergie für die Umwandlung in das energetisch weniger günstige *all-cisoid*-Konformer durch Energie ausgeglichen werden, die bei der Koordination an das Metallion frei wird (Abbildung 7). Die Umwandlung der *all-transoid*- in die *all-cisoid*-Form des

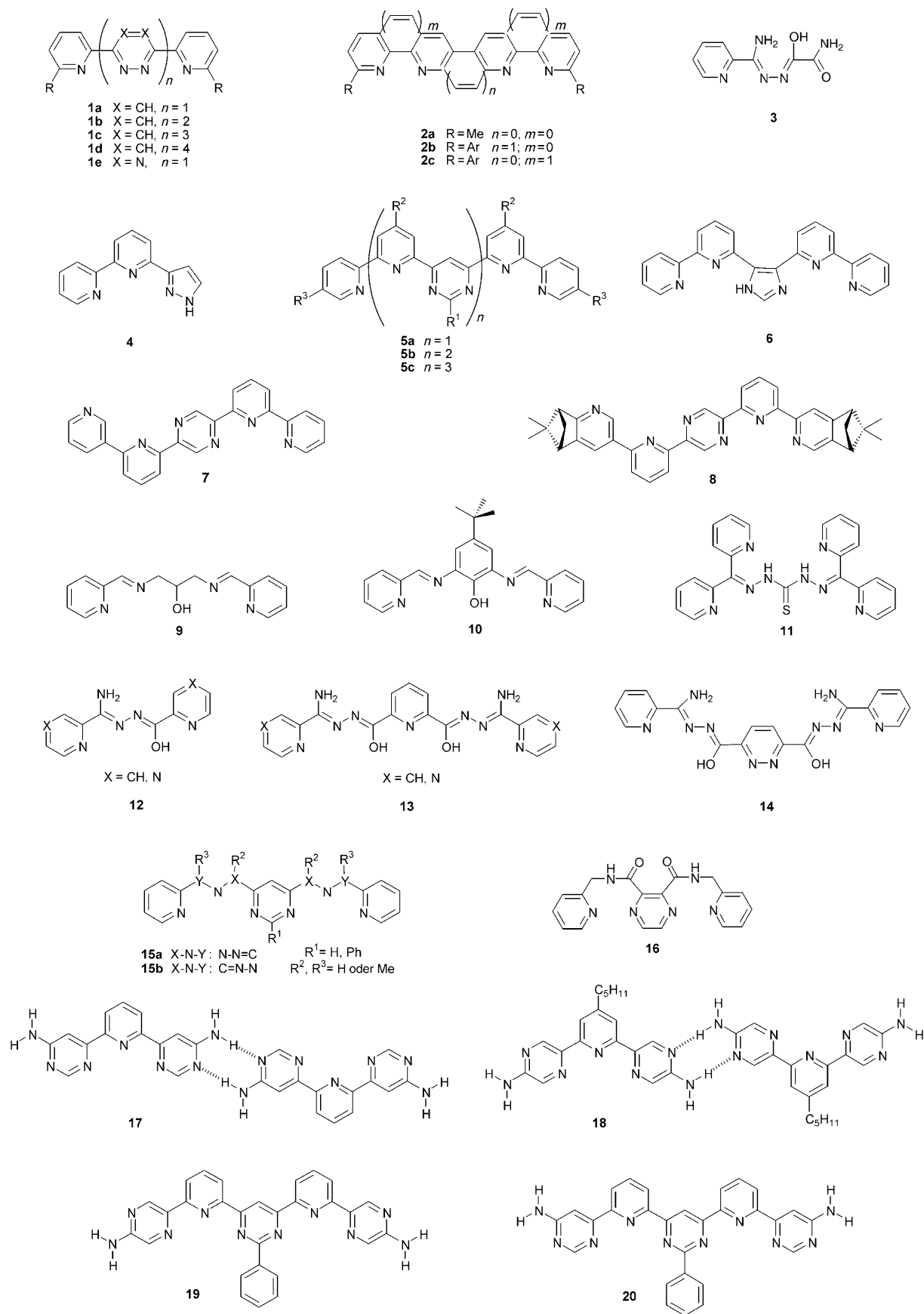


Abbildung 6. Die Liganden 1–20 wurden zum Aufbau von Gitterkomplexen verwendet.

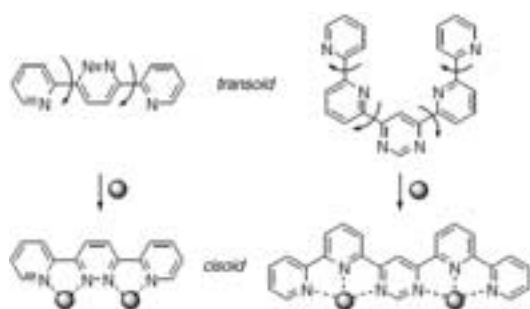


Abbildung 7. Für die vollständige Komplexbildung müssen alle Bindungsstellen von Poly(azaheterocyclen)-Liganden in *cisoider* Konformation vorliegen. Der erforderliche Konformationswechsel *all-transoid* → *all-cisoid* ist am Beispiel der Liganden **1a** (links) und **5a** (rechts) gezeigt.

Bis(terpyridin)-Liganden **5a** erfordert beispielsweise ungefähr 100 kJ mol^{-1} . Für den $[2 \times 2]$ - M_4 -Gitterkomplex mit vier Liganden müssen insgesamt 400 kJ mol^{-1} aufgebracht werden, und beim Selbstorganisationsprozess eines $[4 \times 4]$ - Pb_{16}^{II} -Komplexes (Abschnitt 3.3) werden entsprechend etwa 1600 kJ mol^{-1} benötigt!

Die Selbstorganisation von Gitterkomplexen beruht auf einem sorgfältig austarierten Zusammenspiel von sterischen, enthalpischen und entropischen Faktoren, zu denen sowohl die Liganden als auch die Metallionen beitragen. Mit ungeeigneten Kombinationen von Metallionen und Liganden scheitert der Organisationsprozess, d. h. er führt zu mehreren stabilen supramolekularen Produkten, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Nur sorgfältig optimierte Metallion-Ligand-Systeme bauen durch „programmierte“, d. h. gesteuerte, Selbstorganisation Metallionen-Gitterkomplexe auf.

3. Metallionen-Gitterkomplexe

3.1. $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe

Der erste $[2 \times 2]$ - M_4 -Gitterkomplex wurde durch spontane Selbstorganisation aus äquimolaren Lösungen von Bis(pyridyl)pyridazin-Liganden **1a** mit tetraedrisch koordinierenden Metallionen (Ag^I und Cu^I) erhalten (Abbildung 8).^[13]

Eine Röntgenstrukturanalyse des $[Cu_4^I(1a)_4]^{4+}$ -Gitterkomplexes bestätigt die fast planare, verzerrt-rhombische Anordnung der vier Metallionen. Jedes Metallion ist verzerrt-tetraedrisch koordiniert. Die durchschnittlichen Cu-N- und Ag-N-Bindungslängen betragen 2.0 bzw. 2.3 \AA . Die Cu^I -Ionen sind in einem Abstand von $d(Cu-Cu) = 3.57 \text{ \AA}$ angeordnet, die Cu-Cu-Cu-Winkel betragen 79° und 101° .

Durch die Reaktion von Cu^I -Ionen mit dem Bis(phenanthrolin)-Liganden **2c** wurde ein strukturell ähnlicher $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex erhalten, dessen Zusammensetzung jedoch von der gewöhnlichen $[M_4L_4]$ -Stöchiometrie abweicht. Der Komplex besteht aus dem erwarteten $[Cu_4^I(2c)_4]^{4+}$ -Grundkörper und zwei zusätzlichen Liganden **2c**, die in der oberen

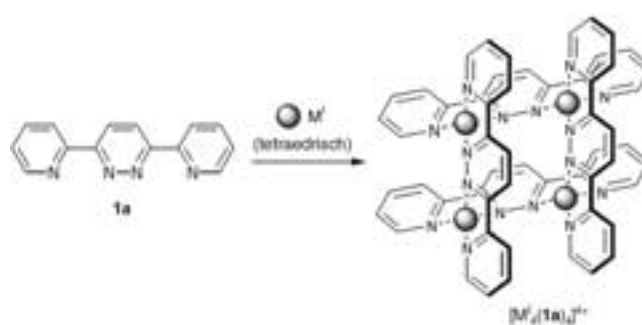


Abbildung 8. Der $[2 \times 2]$ -Metallkomplex $[M_4^I(1a)_4]^{4+}$ entsteht durch Selbstorganisation aus Ligand **1a** und tetraedrisch koordinierenden Metallionen ($M^I = Ag^I, Cu^I$).

und unteren „Furche“ durch mehrere $CH \cdots N$ - und π - π -Wechselwirkungen gebunden sind.^[14]

Ein weiterer $[2 \times 2]$ - $Cu_4^{II}L_4$ -Gitterkomplex wurde mit dem flexiblen Liganden **3** erhalten. Die beiden Untereinheiten der Liganden sind um ca. 90° gegeneinander verdreht, sodass eine annähernd quadratische Anordnung der Metallionen resultiert.^[15]

Liganden mit Terpyridin-Bindungsstellen ermöglichen die Komplexbildung oktaedrisch koordinierender Metallionen. Ionen vieler Übergangsmetalle der ersten und zweiten Reihe (z. B. $Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}$) sowie einiger Hauptgruppenmetalle (z. B. Pb^{II}) wurden in Gitterkomplexe eingebaut.^[4,6,11b,16-17,24] Die Vielfalt möglicher Übergangsmetallion-Ligand-Kombinationen führt zu einer Vielzahl von Gitterkomplexen mit breit variierbaren optischen, elektrochemischen, photophysikalischen und magnetischen Eigenschaften. In Liganden wie **5a** ist überdies durch die Wahl geeigneter Substituenten R^1, R^2 und R^3 eine Feineinstellung der Komplexeigenschaften möglich (Abbildung 9).

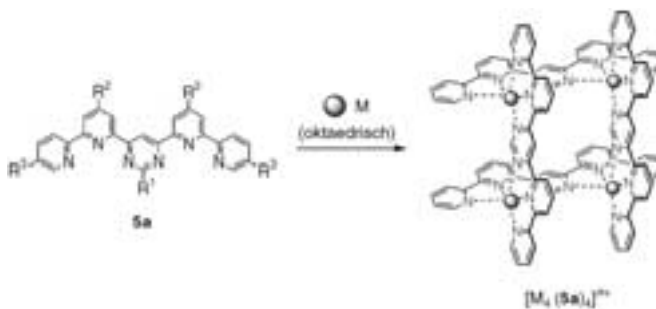


Abbildung 9. Selbstorganisation eines $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes aus dem Bis(terpyridin)-Liganden **5a** und oktaedrisch koordinierenden Metallionen.

Liganden vom Typ **5a** erzeugen 2D-Anordnungen mit Abständen von 6.0 – 6.5 \AA zwischen den Metallionen. In Komplexen der Liganden **4** und **6**, die anstelle des zentralen μ -Pyrimidinrings eine Imidazol- bzw. Pyrazolbrücke enthalten, sind die Metall-Metall-Abstände nur unwesentlich kürzer.^[18,19] Dichtere Anordnungen von Metallionen werden in Gitterkomplexen erreicht, wenn Liganden mit Sauerstoff- oder Schwefelatomen als verbrückenden Einheiten eingesetzt

werden (**9–12**, nach Deprotonierung). Hier werden Metall-Metall-Abstände von 4.0–4.6 Å erreicht (z. B. 4.04 Å im Phenoxo-verbrückten Gitterkomplex $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\mathbf{10})_4]^{4+}$).^[20–22]

Mit den Liganden **15**^[23] und **16**, die zusätzlich acide Protonen tragen, erhält man ionisierbare $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe. Die Bildungskonstanten und die Eigenschaften dieser Komplexe hängen somit vom Protonierungsgrad als einem weiterem steuernden Parameter ab (siehe auch die Abschnitte 5.1.1 und 5.1.4).^[24,25]

Obwohl einige Röntgenstrukturanalysen auf die Gegenwart von lose gebundenen Anionen im zentralen Hohlraum von $[2 \times 2]$ -Gitterarchitekturen hindeuten, scheint ihre Gegenwart für die Stabilität der Komplexe nicht entscheidend zu sein. Dass im $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex $[\text{Pb}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ Triflationen direkt an Pb^{II} -Ionen gebunden sind, ist wohl auf die hohe Koordinationszahl der großen Pb^{II} -Ionen zurückzuführen.^[17]

Die toposelektive Einführung von verschiedenen Metallionen unter Bildung heteronuclearer $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe ist besonders interessant, da verschiedene Metallionen in ein und derselben Architektur zu neuartigen Crossover-Eigenschaften führen könnte. Im Verlauf der ersten Synthese eines heteronuclearen $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes mithilfe einer Reaktionssequenz^[26a] zeigte sich ein interessante stereochemische Besonderheit: Die „winkelförmigen“ *R*- und *S*-Intermediate werden racemisch gebildet, doch nur die homochirale Reaktion führt zum gewünschten Produkt, das im homonuclearen Fall achiral und im heteronuclearen Fall chiral ist (Abbildung 10). Diese Beobachtung erinnert an den „Coupe de Roi“, bei dem ein achirales Objekt in zwei identische homochirale Komponenten zerlegt wird.

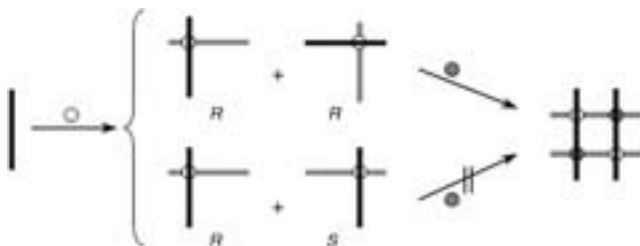


Abbildung 10. Selbstorganisation eines chiralen heterometallischen $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes aus zwei „winkelförmigen“ homochiralen Intermediaten.^[26a] Die Produkte sind im homometallischen Fall achiral, im heterometallischen Fall chiral.

Ein $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex mit zwei Paaren unterschiedlicher Metallionen kann als *syn*- und *anti*-Topoisomer (in dem gleiche Metallionen paarweise diagonal angeordnet sind) vorliegen; die Gestaltung eines selektiven Selbstorganisationsprozesses ist daher nicht trivial. Durch einen stufenweisen Prozess kann dennoch selektiv das *anti*-Topoisomer erhalten werden, wenn stark koordinierende Metallionen und die Terpyridinliganden **5a** eingesetzt werden. Dabei wird im ersten Schritt das Racemat des „winkelförmigen“ $[\text{M}^{\text{II}}(\mathbf{5a})_2]$ -Komplexes synthetisiert ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Os}^{\text{II}}$ oder Ru^{II} ; im Fall von Ru^{II} unter vorübergehender Blockierung der jeweils zweiten Bindungsstelle). Anschließend werden zwei $[\text{M}^{\text{II}}(\mathbf{5a})_2]$ -Einheiten durch ein zweites, schwächer koordinie-

rendes Metallion M^{II} verknüpft, wobei ausschließlich der heterometallische $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex entsteht. Diese zweite Reaktion verläuft unter spontaner chiraler Diskriminierung, d. h. aus dem racemischen $[\text{M}^{\text{II}}(\mathbf{5a})_2]$ -Gemisch werden selektiv die homochiralen Reaktionspartner zum C_2 -symmetrischen Gitterkomplex $[\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]$ kombiniert.

Dieser streng sequenzielle Syntheseansatz führt die verschiedenen Metallionen nach abnehmender Bindungsstärke in den Gitterkomplex ein. Dieser Strategie konsequent folgend, konnte auch ein Gitterkomplex mit drei verschiedenen Metallionen durch Umsetzung einer äquimolaren Mischung der „winkelförmigen“ Komplexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mathbf{5a})_2]$ und $[\text{Os}^{\text{II}}(\mathbf{5a})_2]$ mit Fe^{II} -Ionen hergestellt werden.^[26a]

Ein noch komplexerer, dreistufiger Organisationsprozess führte zu einer Reihe von $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{M}_2^{\text{II}}(\mathbf{15a})_4]$ -Gitterkomplexen ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$): Der Bis(hydrazon)-Ligand **15a** ($\text{R}^2 = \text{H}$ und Me , $\text{R}_{\text{links}}^2 \neq \text{R}_{\text{rechts}}^2$) enthält ionisierbare und nicht ionisierbare Bindungsstellen. In Abhängigkeit von der Ladung der Hydrazoeinheit lassen sich die verschiedenen Metallionen regio-, redox- und chiroselektiv in den Gitterkomplex einbinden.^[24b]

Die erste stereoselektive Synthese eines $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes wurde mit dem chiralen Liganden **8** erreicht, der sich vom Ligandengerüst **7** durch die Einführung chiraler Pineneinheiten ableitet. Je nach der Konfiguration dieser Substituenten sind verschiedene Diastereomere von **8** zugänglich (in Abbildung 6 ist nur ein Isomer gezeigt). Die Reaktion von **8** mit Zn^{II} -Ionen liefert den vierkernigen Gitterkomplex $(\text{all-}\Delta)[\text{Zn}_4((R,R)\text{-}\mathbf{8})_4]^{8+}$ mit hohem Diastereomerenüberschuss als Hauptprodukt.^[28]

3.2. $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexe

Der erste $[3 \times 3]$ -Gitterkomplex, $[\text{Ag}_9^{\text{I}}(\mathbf{1b})_6](\text{OTf})_9$, entsteht durch die Selbstorganisation von sechs Äquivalenten des tritopen Liganden **1b** mit neun Äquivalenten Ag^{I} -Ionen.^[29] In der trapezoiden Grundstruktur des $[3 \times 3]$ - Ag_9^{I} -Gitterkomplexes weichen die Ag-Ag-Ag -Winkel mit 73° und 107° stark von 90° ab.

Die Selbstorganisation von oktaedrisch koordinierenden Metallionen mit dem potenziell zur Bildung von $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexen befähigten Liganden **5b** führt zu unvollständig besetzten Gitterkomplexen (siehe Abschnitt 3.5).^[30a] Mit den großen Metallionen Pb^{II} oder Hg^{II} wurden $[3 \times 3]$ -Spezies zwar in Lösung durch Elektrospray-Massenspektrometrie nachgewiesen, ihre Isolierung gelang jedoch nicht.^[30b] Das Koordinationsverhalten kann mit einer leichten Krümmung des Liganden **5b** in der durch Metallkoordination erzeugten *all-cisoid*-Konformation erklärt werden.^[30c] Dieses Abweichen von der linearen, gestreckten Ligandenform in **5b** behindert den Koordinationsprozess offenbar maßgeblich, und nur sehr große Metallionen wie Hg^{II} und Pb^{II} können die notwendige lineare Ausrichtung der Bindungsstellen erzwingen.

Die polytopen aromatischen Liganden **13** ergeben mit Mn^{II} -, Cu^{II} - oder Zn^{II} -Ionen neunkernige $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexe, in denen die Liganden gruppenweise parallel angeordnet sind. Benachbarte Metallionen sind über Alkoxo-

Gruppen miteinander verbrückt. Spektroskopische Daten deuten darauf hin, dass sich entsprechende Gitterkomplexe auch mit Ni^{II}-, Co^{II}- oder Fe^{III}-, jedoch nicht mit Pb^{II}-Ionen aufbauen lassen.^[5,21] Die homoleptischen [M₉(**13**)₆]ⁿ⁺-Komplexe haben eine annähernd planare quadratische Grundstruktur mit Metall-Metall-Abständen von 4.0–4.3 Å (Abbildung 11).

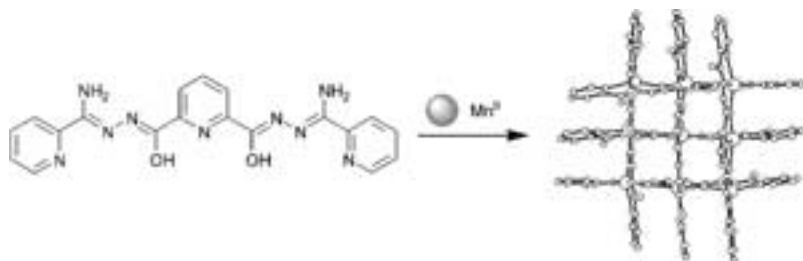


Abbildung 11. Selbstorganisation eines [3 × 3]-Gitterkomplexes. Rechts: Molekülstruktur des Komplexkations [Mn₉(**13**)₆]⁶⁺.^[5a]

3.3. [4 × 4]-Gitterkomplexe

Der größte bekannte Gitterkomplex, [Pb₁₆^{II}(**5c**)₈](OTf)₃₂, wurde bei der Reaktion von acht Äquivalenten des tetrato-pen Liganden **5c** mit sechzehn Äquivalenten Pb^{II}-Ionen in quantitativer Ausbeute isoliert.^[17] Dieser Gitterkomplex entstammt somit einem Selbstorganisationsprozess von 24 Komponenten, in dessen Verlauf 96 koordinative Bindungen gebildet werden.^[6] Dieses Beispiel bestätigt die Leistungsfähigkeit der metallosupramolekularen Chemie für den Aufbau komplexer Strukturen in einem Reaktionsschritt.

Das kationische Grundgerüst des [4 × 4]-Pb₁₆-Gitterkomplexes besteht aus 8 Molekülen des Liganden **5c**, 16 Pb^{II}-Ionen, 16 Triflationen und 8 koordinierten Wassermolekülen; 16 weitere Triflationen und ein Wassermolekül befinden sich in der Umgebung dieses Kations. Die acht Liganden **5c** sind in zwei Sätze von jeweils vier orthogonal zueinander stehenden inneren und äußeren Liganden gruppiert. Daher entspricht der Komplex eher einer Anordnung von vier [2 × 2]-Untergittern als einem regelmäßigen [4 × 4]-Gitter (Abbildung 12).

Die vier inneren Liganden sind so angeordnet, dass eine wirksame Stapelung der aromatischen Gruppen resultiert (der durchschnittliche Ligand-Ligand-Abstand entspricht mit 3.62 Å dem Van-der-Waals-Kontakt). Die sechzehn verzerrt sieben-, acht- oder neunfach koordinierten Pb^{II}-Ionen bilden eine sattelähnliche Struktur mit einem durchschnittlichen Pb-Pb-Abstand von 6.3 Å und Pb-Pb-Pb-Winkeln von 89.5°. Dabei sind die „offenen“ Seiten der Koordinationspolyeder zum jeweiligen Zentrum der vier [2 × 2]-Pb₄^{II}-Untereinheiten hin ausgerichtet und durch je ein oder zwei der 16 intern koordinierten Triflationen besetzt. Weitere Triflationen fungieren als Brückenliganden zwischen benachbarten Pb^{II}-Ionen, sodass jede Pb₄^{II}-Untereinheit auf drei Seiten von Triflationen verbrückt ist, während die restlichen Koordinationsstellen mit nicht verbrückenden Triflationen oder Wassermolekülen besetzt sind.

3.4. Rechteckige [n × m]-Gitterkomplexe (n ≠ m)

Die Synthese von rechteckigen Gitterkomplexen erfordert den Einbau von zwei Liganden mit unterschiedlicher Anzahl von Bindungsstellen. Allerdings können die Reaktionen mit unterschiedlichen Liganden zu Gemischen homo- oder heteroleptischer Produkte führen, wie es z.B. für die Umsetzung der di- und tritopen Liganden **1a** bzw. **1b** mit AgOTf beschrieben worden ist.^[31a] Löst man die drei Komponenten im Verhältnis 3:2:6 in Nitromethan, so entsteht ein heteroleptischer [2 × 3]-Gitterkomplex als Hauptprodukt (90%); die homoleptischen [2 × 2]- und [3 × 3]-Spezies werden als Nebenprodukte (8% bzw. 2%) erhalten (Abbildung 13). Die hohe Selektivität kann mit der geringeren Bindungskonstante des zentralen Metallions im [3 × 3]-Gitterkomplex sowie mit Solvatisierungseffekten und thermodynamischen Einflüssen erklärt werden. Im [2 × 3]-Gitterkomplex sind die Ag^I-Ionen in einer rhomboedrisch verzerrten Matrix mit einem durchschnittlichen Ag-Ag-Abstand von 3.75 Å angeordnet.^[31a]

Rechteckige [2 × 2]-M₄^I-Gitterkomplexe werden auch erhalten, wenn Liganden wie **12** (Abbildung 6) in unterschiedlichen Konformationen über unterschiedliche verbrückende Gruppen koordinieren.^[21a,31b,32]

3.5. Unvollständige Gitterkomplexe [p × [n × m]]

Der Versuch, einen [5 × 5]-Gitterkomplex aus dem pentatopen Liganden **1d** und Ag^I-Ionen aufzubauen, führte zur Isolierung von zwei neuartigen vielkernigen Architekturen: Eine Verbindung weist Merkmale eines Vierfach-Helicates auf, die zweite ist ein unvollständig koordinierter Gitterkomplex (Abbildung 14).^[33] Beide Spezies stehen miteinander im Gleichgewicht und kristallisieren gemeinsam aus derselben Lösung. Die unvollständige Besetzung der Bindungsstellen von Ligand **1d** im [2 × [2 × 5]]-Komplex ist die Folge einer 180°-Drehung um die zentrale C-C-Bindung. Dadurch werden sterische Wechselwirkungen verringert, die in einem virtuellen [5 × 5]-Komplex zur Überfrachtung führen würden.

Eine Röntgenstrukturanalyse des zwanzigkernigen Komplexes [Ag₂₀^I(**1d**)₉]²⁰⁺ bestätigt den Aufbau aus zwei rechteckigen [2 × 5]-Ag₁₀^I-Untergittern. Die 10 Ag^I-Ionen dieser beiden Untergitter befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten der Ebene, die durch die fünf parallelen Liganden gebildet wird. Die Bis(pyridazin)-Einheit der zentralen Bindungsstelle dieser Liganden liegt in der *transoiden* Konformation vor und kann daher nicht besetzt werden. Das gesamte verzerrt rhomboedrische [2 × [2 × 5]]-Arrangement (23.3 × 23.3 Å) kann als „Gitter von Gittern“ beschrieben werden. Innerhalb der [2 × 5]-Untergitter liegt der durchschnittliche Ag-Ag-Abstand bei 3.73 Å, zwischen den [2 × 5]-Untergittern beträgt er 3.93 Å.^[33]

Versuche, [3 × 3]-Gitterkomplexe mit den Bis(terpyridin)-Liganden **5c** aufzubauen, führten zur Isolierung von [2 × 3]-Komplexen aus fünf Liganden und sechs Metallionen (Abbildung 15).^[30a] In diesen [2 × 3]-Komplexen liegen zwei vollständig besetzte Reihen aus je drei Metallionen vor, während

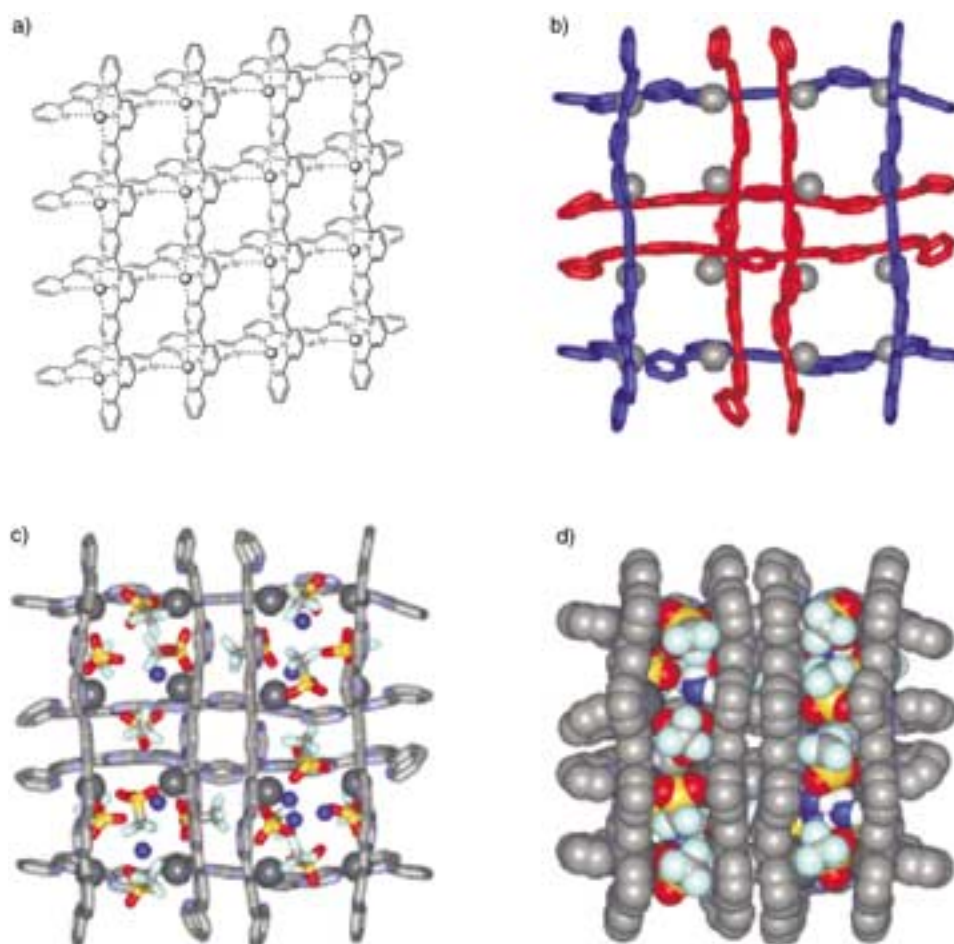


Abbildung 12. Ein $[4 \times 4]$ -Gitterkomplex aus acht Liganden **5c** und sechzehn Pb^{II} -Ionen: Struktur (a) und Stabmodell (b) des $[\text{Pb}_{16}^{\text{II}}(\mathbf{5c})_8]$ -Grundgerüsts. Das Grundgerüst mit koordinierten Triflationen und Wassermolekülen als Stabmodell (c) und als Kalottenmodell (d).^[6]

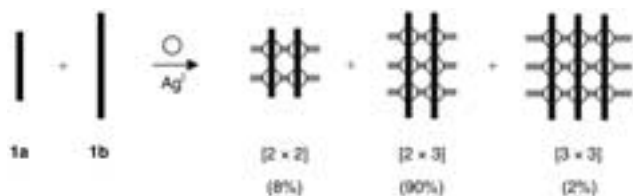


Abbildung 13. Synthese eines $[2 \times 3]$ -Gitterkomplexes aus drei ditopenen Liganden **1a**, zwei tritopenen Liganden **1b** und sechs Ag^{I} -Ionen.^[31]

die mittlere Reihe vakant bleibt. Da nur mit sehr großen Metallionen (Hg^{II} , Pb^{II}) Hinweise auf $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexe gefunden werden, wird die für kleinere Metallionen stärker ausgeprägte Krümmung des Liganden der entscheidende Faktor bei der Wahl des thermodynamischen Produkts. Diese Krümmung erschwert die Besetzung der zentralen Bindungsstellen und erzwingt ein Abweichen vom „Prinzip der maximalen Besetzung der Bindungsstellen“, sodass $[2 \times 3]$ -Strukturen bevorzugt werden. Oft entstehen bei diesen Reaktionen auch geringe Mengen weiterer unvollständiger Gitterkomplexe und cyclischer Strukturen.

Die Röntgenstrukturanalyse des $[2 \times 3]$ -Gitterkomplexes $[\text{Co}_6^{\text{II}}(\mathbf{5b})_5]^{12+}$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}$) zeigt deutlich die beiden Gruppen

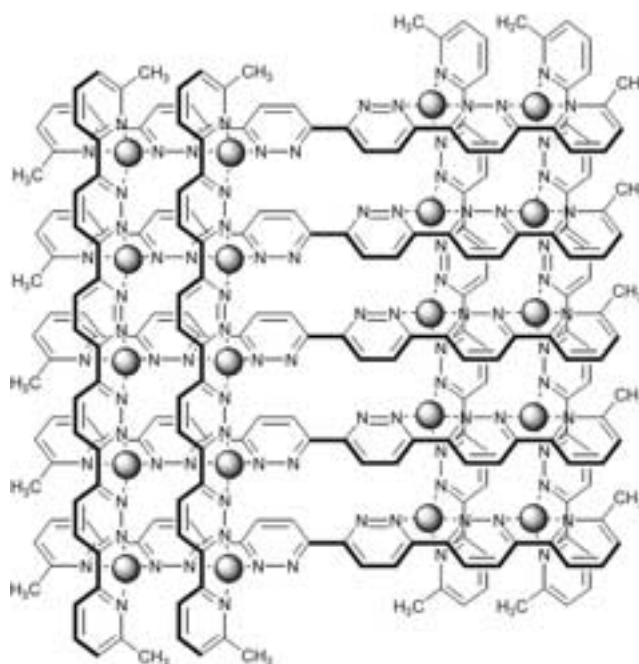


Abbildung 14. Der $[2 \times 2 \times 5]$ - $\text{Ag}_{20}^{\text{I}}$ -Gitterkomplex aus neun pentatopenen Liganden **1d** und zwanzig Ag^{I} -Ionen.^[33]

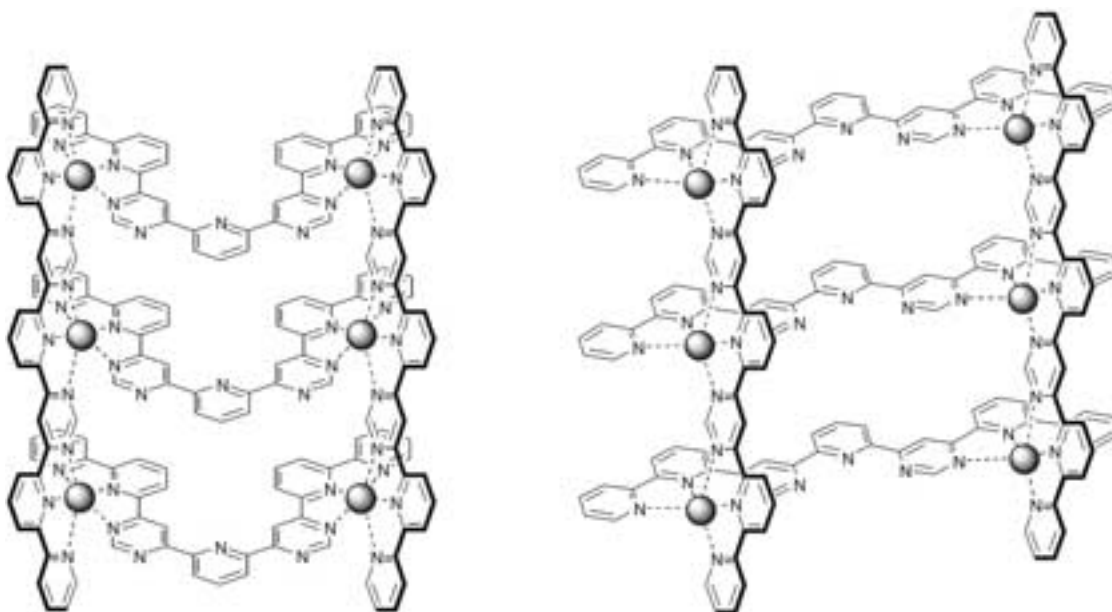


Abbildung 15. Zwei unvollständig besetzte $[2 \times 3]$ -Gitterarchitekturen, die bei der Selbstorganisation von Ligand **5b** mit Co^{II} -, Zn^{II} - oder Fe^{II} -Ionen erhalten wurden.^[30a]

von strukturell unterschiedlichen Liganden.^[30a] Die erste Gruppe besteht aus drei parallelen Liganden in einem Abstand von 6.7 Å, deren zentrale Bindungsstellen in *transoider* Konformation vorliegen und daher nicht zur Koordination zur Verfügung stehen. Die zweite Gruppe setzt sich aus zwei Liganden zusammen, deren *cisoiden* Bindungsstellen vollständig besetzt sind. Die Co^{II} -Ionen sind in zwei Dreierreihen mit einem Co-Co-Abstand von 6.5 Å angeordnet, der Abstand zwischen den Reihen beträgt 13.8 Å.

Durch Selbstorganisation von Ligand **14** mit Cu^{I} -Ionen wurde ein 12-kerniger Gitterkomplex erhalten, dessen Struktur sich von einem $[4 \times 4]$ -Gittermotiv ableitet. Dabei sind ausschließlich die Bindungsstellen in der Peripherie besetzt, während die zentralen Bindungsstellen vakant bleiben.^[34a] Auch ein $[4 \times [2 \times 2]]$ - Pb^{II} -Komplex mit einem von **14** abgeleiteten Liganden ist bekannt.^[34b]

4. Mechanistische Aspekte der Selbstorganisation

Die gitterartigen Intermediate, die sich während eines Selbstorganisationsprozesses bilden, wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper eingehend untersucht. Aus äquimolaren Mischungen von Bis(bipyridin)-Ligand **2a** und Cu^{I} -Ionen wurden verschiedene Spezies erhalten. Eine detaillierte Analyse identifizierte die drei Hauptkomponenten der Gleichgewichtsmischung: Eine Doppelhelix, ein Dreieck-Komplex und ein quadratischer $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex (Abbildung 16) stellen die Komponenten einer dynamischen kombinatorischen Bibliothek supramolekularer Komponenten dar; die Doppelhelix konnte durch Kristallisation isoliert werden.^[35] Auch Ligand **7** bildet mit äquimolaren Mengen Zn^{II} -Ionen eine Gleichgewichtsmischung, die sowohl Dreieck-Komplexe als auch vierkernige Produkte enthält.^[28]

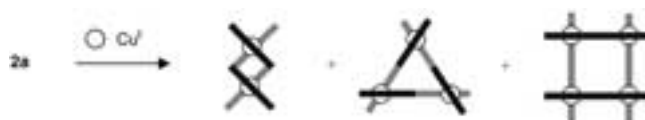


Abbildung 16. Die Produkte in der Gleichgewichtsverteilung von Ligand **2a** und Cu^{I} -Ionen: Doppelhelix, Dreieck-Komplex und quadratischer $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex.^[35] (grau: Ligandenteile im Hintergrund)

Der Bildungspfad des $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexes $[\text{Ag}_5^{\text{I}}(\mathbf{1b})_6]^{9+}$ wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie eingehend studiert.^[36] In Abhängigkeit vom Metall/Ligand-Verhältnis entstehen verschiedene Komplexe, die Intermediate des Selbstorganisationsprozesses darstellen. So wurden bei kleinen $\text{Ag}^{\text{I}}/(\mathbf{1b})$ -Verhältnissen Mischungen von nicht identifizierten Spezies beobachtet, während bei $\text{Ag}^{\text{I}}/(\mathbf{1b}) \approx 1:1$ hauptsächlich zwei $[\text{Ag}_n^{\text{I}}(\mathbf{1b})_n]^{n+}$ -Komplexe vorliegen. Beide Komplexe haben eine verwobene Struktur mit Bindungsstellen in *transoid*-Konformation. Ab einem $\text{Ag}^{\text{I}}/(\mathbf{1b})$ -Verhältnis von 6:5 bildete sich eine neue Spezies mit der Zusammensetzung $[\text{Ag}_6^{\text{I}}(\mathbf{1b})_5]^{6+}$, in der drei Liganden in der *transoiden* Form und zwei Liganden in der *all-cisoiden* Form vorliegen. Die weitere Zugabe von Ag^{I} -Ionen führt zu einer Umwandlung dieses Zwischenprodukts in den Gitterkomplex $[\text{Ag}_5^{\text{I}}(\mathbf{1b})_6]^{9+}$, wobei höchstwahrscheinlich noch eine $[\text{Ag}_6^{\text{I}}(\mathbf{1b})_5]^{6+}$ -Spezies durchlaufen wird, in der alle fünf Liganden die *cisoiden* Form angenommen haben. All diese Beobachtungen lassen auf eine positive Kooperation beim Aufbau des $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexes $[\text{Ag}_5^{\text{I}}(\mathbf{1b})_6]^{9+}$ schließen (Abbildung 17).

Der Anionen-Templateeffekt beim Aufbau von metallo-supramolekularen Architekturen ist von zirkularen Helicaten her bekannt.^[37] Dort wurde er als Beitrag zur dynamischen kombinatorischen Diversität etabliert. Entsprechend bilden

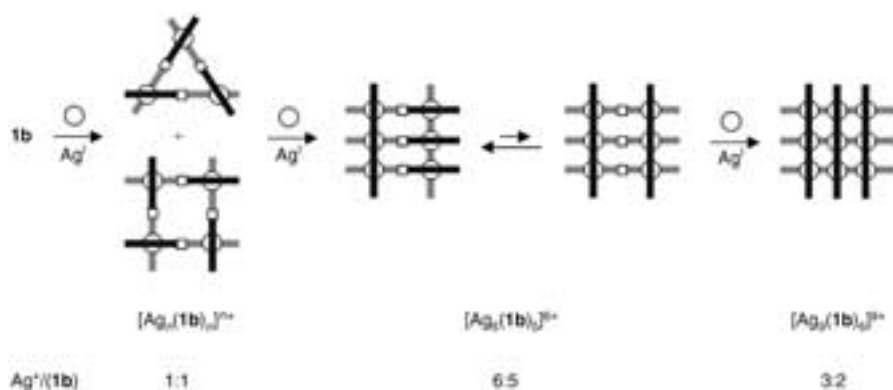


Abbildung 17. Selbstorganisationsprozesse bei der Bildung des $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexes $[Ag_9(1b)_6]^{9+}$. Die nicht komplexierten Bipyridin-Bindungsstellen (Quadrate) liegen wahrscheinlich in der stabileren *transoiden* Form vor.^[36]

Ni^{II} - oder Zn^{II} -Ionen mit Ligand **1e** in Gegenwart von BF_4^- - oder ClO_4^- -Ionen $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe (Abbildung 18),^[38] in denen die Metallionen oktaedrisch koordiniert sind. Dabei werden vier Koordinationsstellen durch N-Donoratome von zwei Liganden **1e** und die übrigen beiden von Acetonitril- und/oder Wassermolekülen besetzt. Im Hohlraum dieser

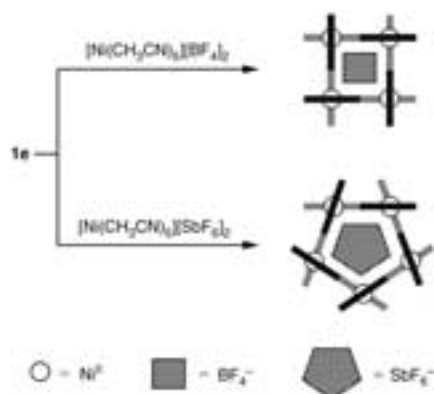


Abbildung 18. Templateeffekt der Anionen BF_4^- und SbF_6^- beim Aufbau supramolekularer Strukturen mit dem Ligand **1e**.

Gitterkomplexe ist ein Anion eingeschlossen. Darüber hinaus sind die Liganden zu einem chiralen Netz verwobenen (die Racemattrennung gelang durch Kristallisation).^[38b] Wird nun der Organisationsprozess unter identischen Bedingungen jedoch in Gegenwart des größeren Anions SbF_6^- durchgeführt, so entsteht als einziges Produkt ein fünfkerniger Ni^{II} -Komplex (Abbildung 18).^[39]

Wie schon erwähnt, beruht die Selbstorganisation auf dem „Prinzip der maximalen Besetzung der Bindungsstellen“ und der Auswahl (oder Steuerung) des Reaktionspfads durch geeignete Substitutionsmuster des Liganden. Im gleichen Sinne können auch die Lösungsmiteigenschaften oder die Konzentration der Komponenten das Ergebnis des Organisationsprozesses stark beeinflussen. Eine 1:1-Mischung von Ligand **2a** ($R=H$) und Cu^{II} -Ionen in Acetonitril führt zu Mischungen von $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexen und hexagonalen

Architekturen (Abbildung 19). Der Anteil an Hexamer in Acetonitrillösungen kann durch Erhöhung der Konzentrationen gesteigert werden kann.^[40] Eine Röntgenstrukturanalyse des Hexamers bestätigte das Vorliegen von Acetonitril- und Hydroxo-Liganden in der Koordinationssphäre der fünffach koordinierten Cu^{II} -Ionen. Dagegen wird in wasserfreiem Nitromethan ausschließlich der $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex gebildet. Der Wechsel zwischen den Lösungsmitteln Nitromethan und Acetonitril führte zur reversiblen Bildung von reinem Gitterkomplex einerseits und der Gleichgewichtsmischung von Gitterkomplex und

Hexamer andererseits. Dieser Prozess veranschaulicht somit drei, für alle molekularen Aufbauprozesse wichtige Merkmale: 1) die Selbstorganisation mit Substratbindung, 2) die dynamisch-kombinatorische Strukturbildung und 3) die Anpassung an äußere Einflüsse, die den Selbstorganisationsprozess „lernfähig“ macht.^[40]

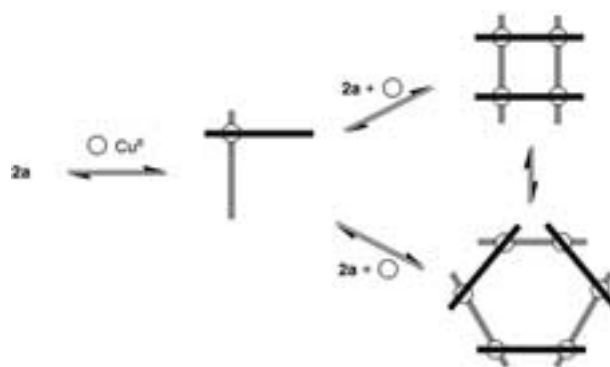


Abbildung 19. Die adaptive Selbstorganisation des $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes $[Cu_4(2a)_4]^{8+}$ und des cyclischen Hexamers $[Cu_6(2a)_6]^{12+}$ ausgehend vom ditopen Liganden **2a** ($R=H$) und Cu^{II} -Ionen. Die Produkte liegen in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht vor.^[40]

Die Ergebnisse einer Vielzahl von Experimenten zeigen, welche Faktoren die Bildung vielkerniger $[n \times n]$ -Gitterkomplexe erschweren: 1) die (teilweise) *transoide* Konformation einiger Bindungsstellen der Liganden, 2) eine gekrümmte oder „glockenartige“ Form der Liganden („pinching-in“) und 3) zentrale Bindungsstellen mit nur schwach koordinierenden Donoratomen. Andererseits sind folgende Faktoren der Bildung von Gitterkomplexen zuträglich: 1) der Trend zu einer maximalen Anzahl von Bindungen („Prinzip der maximalen Besetzung der Bindungsstellen“), 2) die Maximierung stabilisierender π - π -Kontakte zwischen den Liganden und 3) Wechselwirkungen mit geeigneten Gastmolekülen (z.B. Gegenionen, Ligand- oder Solvensmolekülen). So bestimmt ein empfindliches Gleichgewicht aus internen

Faktoren (z. B. Metallkoordination, Spannung und Substitutionsmustern) und externen Parametern (z. B. Reaktionsbedingungen, Gegenionen) den Reaktionspfad, der zum Produkt des Selbstorganisationsprozesses führt.

5. Multistabilität und Adressierbarkeit

Eine erfolgreiche Informationsspeicherung und -verarbeitung mit hohen Speicherdichten im Nanometerregime wird typische Moleküleigenschaften (definierte Größe, Monodispersität, Heteronuclearität) sowie intrinsische funktionelle Eigenschaften (unterschiedliche magnetische, Redox- oder Spinzustände) nutzen können. Planare mehrkernige Übergangsmetallkomplexe erscheinen als besonders erfolgversprechende Kandidaten für neuartige Mehrebenen-Informationsspeichersysteme, da sie zwei Hauptvoraussetzungen für nanoskalige Speicherbausteine erfüllen können: 1) Multistabilität und 2) Adressierbarkeit.

5.1. Multistabilität

5.1.1. Redoxzustände

Schon die erste Publikation zu den elektrochemischen Eigenschaften von $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexen berichtete über das Auftreten einer Folge von sieben reversiblen Einelektronenreduktionen im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1a})_4](\text{BF}_4)_4$.^[13a] Auch für einige vierkernige $[2 \times 2]$ -Oligopyridin-Gitterkomplexe $[\text{M}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ wurden Folgen separierter Einelektronenreduktionen gefunden.^[41] Dabei scheint die Art der M^{II} -Ionen lediglich eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Einführung von elektronenspendenden oder -ziehenden Substituenten an den Liganden führte zu einer systematischen Variation des ersten Reduktionspotentials. Es überrascht nicht, dass mit einem Co_4^{II} -Komplex dieser Familie die bisher ausgedehnteste Redoxserie für eine molekulare Verbindung realisiert werden konnte: Bei Raumtemperatur wurden zwölf separierte, reversible Einelektronenprozesse beobachtet.^[41]

Als vorteilhaft für mögliche elektronische Anwendungen könnte sich erweisen, dass die Reduktionspotentiale relativ niedrig sind, weshalb eine beträchtliche Stabilität der durch Mehrelektronenreduktionen generierten Spezies zu erwarten ist. Spektroelektrochemische Untersuchungen zeigen, dass sich die zusätzlichen Elektronen auf den koordinierten Liganden $\mathbf{5a}$ befinden. Im untersuchten Potentialbereich wurden hingegen keine metallzentrierten Reduktionsprozesse beobachtet. Die Co_4^{II} -Spezies zeichnen sich durch die erstaunlich regelmäßige Folge der Reduktionswellen (Abbildung 20), die große Stabilität der hoch reduzierten Spezies und die Reversibilität der Reduktion aus. Im Unterschied

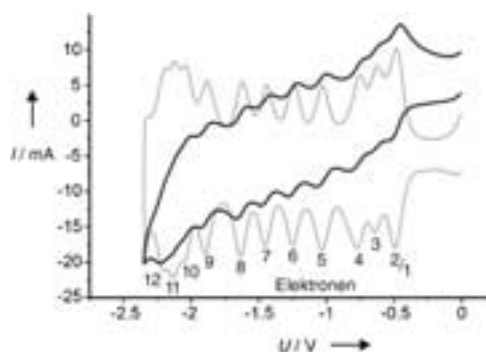


Abbildung 20. Bei Raumtemperatur wird für den Gitterkomplex $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ eine sequenzielle 12-Elektronen-Reduktion beobachtet. Schwarze Kurve: Cyclovoltammogramm (CV); graue Kurve: Dekonvolution des CVs. (Lösungsmittel: DMF; Referenz: Fc^+/Fc)^[41b]

dazu zeigten analoge M_4^{II} -Gitterkomplexe mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ oder Mn^{II} zwar auch Mehrelektronenreduktionen, jedoch waren die Cyclovoltammogramme wesentlich komplexer, und die reduzierten Spezies zersetzten sich leichter. Offensichtlich spielen die Eigenschaften des M^{II} -Ions für eine gute elektronische Kommunikation innerhalb der Gitterkomplexe eine entscheidende Rolle.^[41]

Die Oxidation des $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexes $[\text{Mn}_9(\mathbf{13})_6]^{6+}$ wurde mithilfe von Cyclovoltammetrie und Coulometrie eingehend untersucht.^[21a] Dabei tritt eine Serie von $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ -Oxidationen auf (Abbildung 21): Einer Vierelektronenoxidation bei $+0.61$ V, die als simultane Oxidation der vier Metallionen in den Ecken des Moleküls interpretiert wird, folgen vier Einelektronenwellen bei $+0.92, +1.13, +1.33$ und $+1.53$ V, die der stufenweisen Oxidation der vier verbleibenden Metallionen an der Peripherie zugeschrieben werden. Die Oxidation des zentralen Metallions konnte nicht experimentell beobachtet werden. Sequenzielle Veränderungen des Elektronenspektrums während der Oxidation sind in Einklang mit der Akkumulation von positiver Ladung im Gitterkomplex.

Auch der Protonierungszustand kann zur Modulation der elektrochemischen Eigenschaften von Gitterkomplexen genutzt werden, z. B. in $[2 \times 2]$ - Co_4^{II} - und $[2 \times 2]$ - Co_4^{III} -Komplexen mit dem deprotonierbaren Liganden $\mathbf{15a}$ ($\text{R}^2 = \text{H}$).^[42]

Die $[2 \times 2]$ - Co_4^{II} - und $[3 \times 3]$ - Mn_9^{II} -Gitterkomplexe stellen folglich faszinierende Elektronenreservoirs dar, die als elektronische Mehrebenensysteme mit verschiedenen Redoxzuständen betrachtet werden können. Das Ziel künftiger Studien sollte ein System sein, das die Funktionen eines Nano-Datenspeichers erfüllt und sowohl lokal, an einem bestimmten Metallion oder Ligand, als auch global, über den Gesamtreduxzustand des Gitterkomplexes, adressierbar ist (siehe Abbildung 21 und Lit. [3a]).

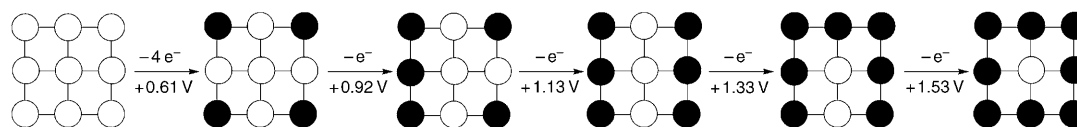


Abbildung 21. Auf der Basis von experimentellen Daten vorgeschlagene Oxidationssequenz der Mn^{II} -Ionen im $[3 \times 3]$ -Gitterkomplex $[\text{Mn}_9(\mathbf{13})_6]^{6+}$ (\circ Mn^{II} , \bullet Mn^{III}).^[21a]

5.1.2. **Magnetische Zustände**

Einzelmolekülmagnete (single molecule magnets, SMM) sind in jüngster Zeit ins Blickfeld der Forschung gerückt. Da die magnetischen Momente dieser Verbindungen nur sehr langsam relaxieren, erfüllen SMMs eine wichtige Voraussetzung für eine stabile magnetische Informationsspeicherung. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich dadurch aus, dass makroskopische (z. B. magnetische) und Quanteneigenschaften (z. B. Tunneleffekte) in monodispersen molekularen Einheiten nebeneinander vorliegen.^[43]

Das große Interesse für Anwendungen von SMMs in der magnetischen Datenspeicherung folgt aus ihrem nachweisbaren Magnetismus bei einer Größe von max. 2 nm – deutlich unterhalb des superparamagnetischen Limits, das derzeit die untere Grenze für die konventionelle Datenspeicherung definiert. Die Energiebarriere, die die langsame Relaxation des magnetischen Moments in diesen Molekülen bedingt, rührt hauptsächlich von der starken Anisotropie des resultierenden magnetischen Moments her. Das magnetische Moment folgt seinerseits aus der Spinkopplung der einzelnen Metallionen zu einem High-Spin-Grundzustand. Daher zeigen die SMMs eine axiale Nullfeldaufspaltung, was zu einem Doppelwandpotential mit einer Energiebarriere zwischen dem „Spin-up“- und dem „Spin-down“-Zustand führt. Die für die Datenspeicherung entscheidende Barrierenhöhe U lässt sich aus $U = |D|S^2$ bestimmen, wobei D der Nullfeldaufspaltungsparameter und S die resultierende Spinquantenzahl ist. Als Konsequenz ihrer Eigenschaften weisen SMMs in der Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen das externe magnetische Feld eine Hysterese auf (jedoch bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen), die eine molekulare Datenspeicherung prinzipiell ermöglichen sollte.^[44]

Magnetisch aktive Verbindungen für die molekulare Datenspeicherung müssen hinsichtlich zweier Parameter optimiert sein: 1) Eine möglichst hohe Spinquantenzahl S und 2) eine hohe Ising-Anisotropiebarriere, in der sich ein negativer Nullfeldaufspaltungsparameter D widerspiegelt, müssen vorhanden sein. Hohe Spinquantenzahlen S treten nur bei intramolekularer ferromagnetischer (FE) Kopplung der beteiligten Metallionenspins auf. Dagegen „vernichtet“ die meist in Metallkomplexen auftretende antiferromagnetische (AF) Kopplung Spindichte und macht ausschließlich AF-gekoppelte Moleküle nutzlos für magnetische Informationsspeicherung. Teilweise AF-gekoppelte molekulare Ferrimagnete, in denen der Grundzustandsspin aus gleichzeitigen FE- und AF-Kopplungen mit einer Nichtkompensation der Spins resultiert, bilden eine Ausnahme nutzbarer AF-SMMs. Ein negativer Nullfeldaufspaltungsparameter D wird in Komplexen von Metallionen mit geeigneten elektronischen Eigenschaften (z. B. Mn^{III}) gefunden, die außerdem eine niedrige Molekülsymmetrie aufweisen.

Die erste und immer noch wichtigste Verbindung mit SMM-Charakter ist der Spincluster „ Mn_{12} “.^[45] Später wurde diese Klasse um „ Fe_8 “, „ Fe_{19} “ und „ Mn_4 “ erweitert.^[46]

Die Suche nach neuen SMMs mit hohen Anisotropiebarrieren (möglichst oberhalb der Raumtemperatur) führte zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Gitter-

komplexen von Metallionen mit offenen Elektronenkonfigurationen. Beispielsweise sind $[2 \times 2]Co^{II}$ -Einheiten isolierte magnetische Domänen und somit Modellsysteme für die Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen in diskreten Einheiten.^[47] Es zeigte sich jedoch, dass in allen $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexen $[M_4^{II}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ ($M^{II} = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$ oder Cu^{II}) die spintragenden Metallionen intramolekular nur über schwache und ausschließlich antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen gekoppelt sind. Offensichtlich vermittelt die Pyrimidin-Brücke in den Liganden $\mathbf{5a}$ nur AF-, nicht aber der notwendigen FE-Austauschwechselwirkungen. Der kleine Kopplungsparameter J kann dem großen Metall-Metall-Abstand von 6.5 Å zugeschrieben werden, der durch die Pyrimidingruppe eingestellt wird.^[48] Der Wechsel zur negativ geladenen Phenoxo-Brücke führt zum $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex $[Cu_4^{II}(\mathbf{10}^-)]^{4+}$ mit noch schwächeren AF-Kopplungen.^[20]

Die erste schwache FE-Austauschkopplung in einem Gitterkomplex wurde für den Alkoxo-verbrückten Cu^{II} -Gitterkomplex $[Cu_4^{II}(\mathbf{12})_4]^{4+}$ beobachtet, während Komplexe mit allen anderen Metallionen ausschließlich AF-Kopplungen zeigten.^[21] Mit dem verwandten tritopen Liganden $\mathbf{13}$ ($X = CH$) wurde ein ebenfalls FE-gekoppelter $[2 \times 2]$ - Cu^{II} -Gitterkomplex mit „Windrad“-Struktur erhalten (Abbildung 22).^[49]

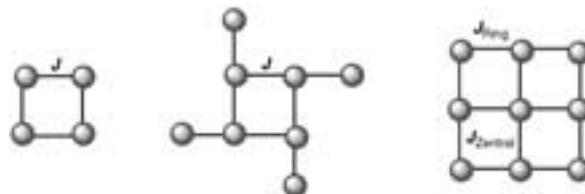


Abbildung 22. Definition der Kopplungskonstanten J in einem $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex, einem $[2 \times 2]$ -„Windrad“-Komplex und einem $[3 \times 3]$ -Gitterkomplex.

Im Zuge dieser Arbeiten wurden auch die magnetischen Eigenschaften einer Serie von neunkernigen $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexen $[M_9^{II}(\mathbf{13})_6]^{n+}$ mit zwei doppelt μ -O-verbrückenden Liganden $\mathbf{13}$ untersucht.^[21d] Wiederum wiesen die Cu^{II} -Komplexe ungewöhnliche magnetische Eigenschaften auf, die nur mit einer Kombination von FE- und AF-Kopplungen erklärt werden können. Die Signaturen der beiden Kopplungen sind jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen verschieden stark ausgeprägt (z. B. ist das FE-Verhalten unterhalb von 30 K besser erkennbar, da bei diesen Temperaturen alle AF-Beiträge zu einem effektiven $S = 0$ -Spinzustand koppeln). Für eine genauere Analyse der kombinierten AF/FE-Kopplung kann der $[3 \times 3]$ -Gitterkomplex als ein Ring von acht Metallionen mit einer Kopplungskonstante J_{Ring} betrachtet werden, der mit dem zentralen Metallion mit der Kopplungskonstante J_{Zentral} gekoppelt ist (Abbildung 22). Für den $[Mn_9^{III}(\mathbf{13})_6]^{15+}$ -Gitterkomplex wird AF-Verhalten gefunden, und es gilt $|J_{\text{Ring}}| \gg |J_{\text{Zentral}}|$.^[5b] Das simultane Auftreten beider Austauschvarianten in den Cu^{II} -Komplexen verweist auf einen effektiven Beitrag der orbitalgestützten magnetischen Ortho-

gonalität von Oxo-verbrückten Cu^{II} -Ionen zum Gesamtmagnetismus.^[5,50a]

Bisher gibt es weder in den FE-gekoppelten Cu_4^{II} - noch in den AF/FE-gekoppelten Cu_9^{II} -Gitterkomplexen Beweise für eine Anisotropiebarriere. Erste Hinweise auf magnetische Anisotropie in Gitterkomplexen konnten jedoch durch die Beobachtung von Metamagnet-Verhalten in AF-gekoppelten $[\text{3} \times \text{3}]\text{-Mn}_9^{\text{II}}$ - und $[\text{2} \times \text{2}]\text{-Co}_4^{\text{II}}$ -Komplexen gewonnen werden.^[50b,c]

Die Untersuchung und Manipulation der magnetischen Austauschwechselwirkungen in Metallkomplexen ist eine Grundvoraussetzung für die Anwendung von magnetisch aktiven Molekülen in Informationsspeichersystemen. Die Entdeckung von FE-Austauschwechselwirkungen in verschiedenen Cu^{II} -Gitterkomplexen ist ermutigend, doch müssen noch Wege zur Einführung einer Anisotropiebarriere gefunden werden, bei denen die FE-Kopplung erhalten bleibt. Hier ist das Konzept der Gitterkomplexe der schlecht kontrollierbaren Synthese von Oxometallclustern deutlich überlegen: Mit variablen Donoratomen, Brücken und paramagnetischen Metallionen bietet es eine systematische Synthesestrategie an, die über Optimierungsprozesse zu geeigneten molekularen Verbindungen für die magnetische Datenaufzeichnung führen könnte.

5.1.3. Elektronische Spinzustände

Unter den physikalischen Phänomenen, die als Grundprinzipien zur Verwirklichung molekularer magnetischer Datenspeicherung in Betracht kommen, ist der Spinübergang (spin transition, ST) zwischen Low-Spin- (LS) und High-Spin-Zuständen (HS) von Metallionen besonders vielversprechend.^[51] Die Erwartungen an ST-Systeme stützen sich auf die Vielzahl potenzieller Schreib- (Temperatur, Druck, Licht) und Leseparameter (magnetische, optische Eigenschaften).^[52] Untersuchungen des magnetischen Verhaltens der $[\text{2} \times \text{2}]\text{-Gitterkomplexe } [\text{Fe}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ haben gezeigt, dass einige dieser Verbindungen ST-Verhalten aufweisen. Die internen Spinzustände der Fe^{II} -Ionen in den Gitterkomplexen können zwischen dem diamagnetischen LS-Zustand ($S=0$) und dem paramagnetischen ($S=2$) HS-Zustand durch externe Parameter (Temperatur, Druck, Licht) makroskopisch geschaltet werden.^[53]

Das ST-Verhalten von $[\text{2} \times \text{2}]\text{-Gitterkomplexen } [\text{Fe}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ hängt direkt vom Substituenten an der 2-Position des Liganden $\mathbf{5a}$ ab. Alle Gitterkomplexe, in denen das Ligandenfeld durch R^1 nur wenig geschwächt wird ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{O}^-$), bleiben im gesamten untersuchten Temperaturbereich im diamagnetischen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-LS}$ -Zustand. Nur Gitterkomplexe mit Substituenten, die das Ligandenfeld durch sterische (und in geringerem Umfang elektronische) Effekte genügend abschwächen ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$), zeigen temperaturabhängiges ST-Verhalten (Abbildung 23). Der Schaltvorgang wurde sowohl in Lösung (durch $^1\text{H-NMR}$ - und UV/Vis-Spektroskopie) als auch im Festkörper (durch Röntgenstrukturanalyse, Messung der magnetischen Suszeptibilität und Mößbauer-Spektroskopie) verfolgt. Graduelle und unvollständige Gesamspinübergänge ohne Hysterese scheinen typisch für die magnetisch aktiven $[\text{2} \times \text{2}]\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Gitterkomplexe zu sein.

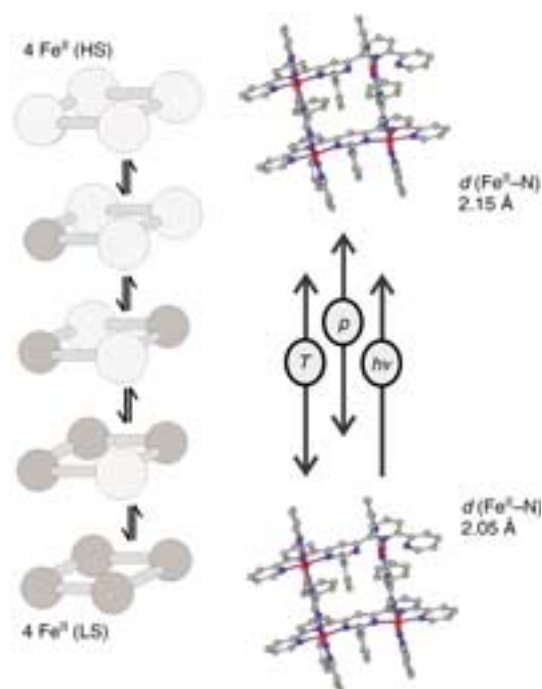


Abbildung 23. Der Schaltprozess zwischen Fe^{II} -Spinzuständen in $[\text{2} \times \text{2}]\text{-Gitterkomplexen } [\text{Fe}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ kann durch Temperatur, Druck oder Licht induziert werden. Die angegebenen Fe-N-Bindungslängen beziehen sich auf den 3 HS/1 LS- (oben) und den 1 HS/3 LS-Zustand (unten).^[54]

Die intramolekulare Kooperativität zwischen den vier Fe^{II} -Zentren konnte nachgewiesen werden.^[53] Zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrücken zur Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen führte zu einer Erhöhung des $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HS}$ -Anteils im gesamten Temperaturbereich, der Spinübergang verlief jedoch auch hier graduell und unvollständig.^[54]

In weiterreichenden Untersuchungen könnten sich über ST-Prozesse steuerbare molekulare Architekturen wie $[\text{Fe}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ als Anknüpfungspunkte für die Entwicklung einer „(supra)molekularen Spintronik“ anbieten.

5.1.4. Optische Zustände

Die UV/Vis-Spektren der $[\text{2} \times \text{2}]\text{-Gitterkomplexe } [\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{15a})_4]^{8+}$ und $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{15b})_4]^{8+}$ zeigen eine reversible pH-Modulation der optischen Eigenschaften in Lösung. Wegen der hohen positiven Ladung der Komplexkationen $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{15})_4]^{8+}$ können die acht aciden NH-Protonen der Bis(hydrazon)-Liganden $\mathbf{15}$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; siehe Abbildung 6) unterhalb pH 7 schrittweise und reversibel abgegeben werden.^[24a] Dabei wechselt die Farbe der $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{15a})_4]^{8+}$ -Lösung von Hellgelb bei niedrigem pH über Orange zu Tiefviolett bei neutralem pH. Zyklische Wiederholungen bestätigen die vollständige Reversibilität dieses Farbwechsels (Abbildung 24).

$\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen als Folge einer „Sandwich“-artigen Intercalierung der Phenylsubstituenten zwischen zwei Liganden $\mathbf{15a}$ im Gitterkomplex $[\text{Zn}_4^{\text{II}}(\mathbf{15a})_4]^{8+}$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) führen zu einer Emission, deren Intensität ebenfalls vom Protonierungsgrad des Liganden abhängt.^[55]

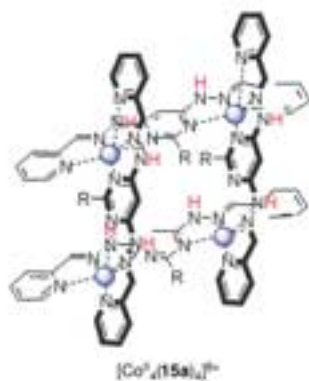
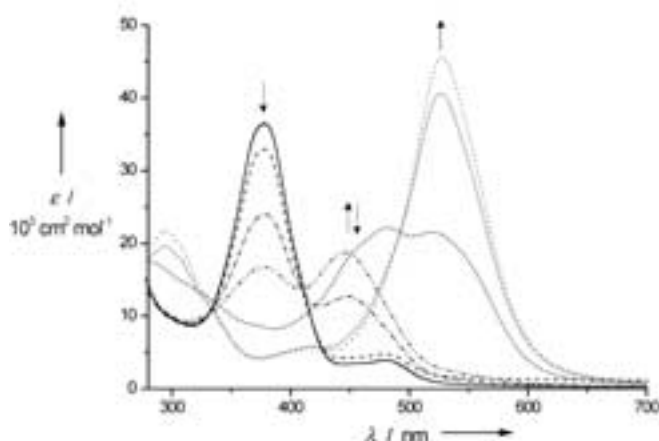


Abbildung 24. Farben und UV/Vis-Spektren einer Acetonitril/Wasser-Lösung des $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes $[\text{Co}_4^{II}(\mathbf{15a})_4](\text{BF}_4)_8$ in Abhängigkeit des pH-Werts ($R = \text{Ph}$; die abstrahierbaren Protonen sind rot gekennzeichnet).^[24a]

5.2. Zweidimensionale Ordnung und Adressierbarkeit

5.2.1. Zweidimensionale Selbstorganisation in Kristallen

Einfache einkernige Metallkomplexe mit Wasserstoffbrückendonoren und -acceptoren in die Liganden bilden in hierarchischen Selbstorganisationsprozessen geordnete Strukturen. Die mehrstufige hierarchische Selbstorganisation von Gitterkomplexen aus einkernigen Bausteinen könnte daher eine Alternative zur aufwändigen Synthese der Liganden für vielkernige Gitterkomplexe darstellen. Dieses Prinzip kann auch auf den Aufbau von schachbrettartigen „Gitter-von-Gitter“-Anordnungen aus $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexen übertragen werden (Abbildung 25).

Wohldefinierte supramolekulare 2D-Architekturen spielen eine zentrale Rolle für die gezielte Adressierung der einzelnen Metallionen. Eine generelle Schwierigkeit bei der Selbstorganisation dieser Systeme besteht in der Steuerung

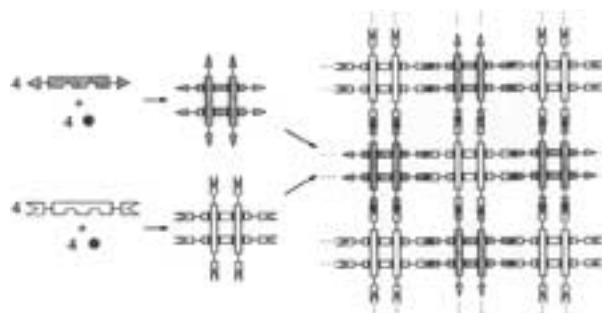


Abbildung 25. Konzept für eine zweistufige hierarchische Organisationssequenz zum Aufbau zweidimensionaler „Gitter von Gittern“.

der nichtkovalenten Wechselwirkungen, um eine positive Diskriminierung der gewünschten Anordnungen gegenüber unerwünschten Produkten wie Clustern zu erreichen. Die hierarchische Selbstorganisation einkerniger Metallkomplexe mit den Liganden **17** oder **18**, die selbstkomplementäre Wasserstoffbrücken bilden, veranschaulicht diese Problematik. Da die Energien zur Bildung der doppelten Wasserstoffbrücken ungefähr dieselbe Größenordnung haben wie die Energien von Kristallpackungsphänomenen und π - π -Wechselwirkungen, konnten in diesen Experimenten verschiedene thermodynamische Produkte beobachtet werden.

Die selbstkomplementären Aminopyridin-Einheiten des monotonen Liganden **17** führen dazu, dass die Metallionen von $[\text{Co}^{II}(\mathbf{17})_2](\text{PF}_6)_2$ im festen Zustand eine 2D-Gitter-Anordnung einnehmen.^[56] Die Komplexe sind intermolekular durch doppelte H-Brücken zwischen den Aminogruppen und den nichtkoordinierten Stickstoffatomen der Pyrimidinringe verbunden. Diese Verknüpfung arrangiert die Komplexe in sinusförmiger Anordnung zueinander und werbe sie zu einem 2D-Netzwerk (Abbildung 26). Ersetzt man das Gegenion PF_6^- durch BF_4^- , so bricht das Gitter partiell auf, und ein Viertel aller H-Brücken-Bindungsplätze bleibt vakant.

Die Anwendung des H-Brücken-Konzepts auf $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe ergab 2D-Anordnungen, die strukturelle Organisation auf zwei Ebenen aufweisen. Die Festkörperstruktur des $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes $[\text{Co}_4^{II}(\mathbf{19})_4](\text{BF}_4)_8$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt: Obwohl H-Brücken zwischen den Aminopyrimidin-Einheiten der Liganden zu einem 2D-Netz der Gitterkomplexe führen sollten, beobachtet man hier nur ein unendliches 1D-Kettenmotiv.^[57] Zwischen den Liganden benachbarter Komplexe, die nicht über H-Brücken verbunden sind, liegen π - π -Stapel-Wechselwirkungen vor. In $[\text{Co}_4^{II}(\mathbf{20})_4](\text{BF}_4)_8$ bilden sich die gewünschten Wasserstoffbrückennetzwerke ebenfalls nur teilweise, da auch hier π - π -Stapel-Wechselwirkungen wirksam konkurrieren.^[57]

Die strukturell unterschiedlichen Endprodukte bei der H-Brücken-dirigierten Organisation von ein- und vierkernigen Komplexen zeigen, wieviel von der Feinabstimmung von H-Brücken und anderen schwachen Wechselwirkungen zwischen den molekularen Komponenten abhängt. Diese Beispiele illustrieren das subtile energetische Wechselspiel zwischen H-Brücken und Kristallpackungseffekten, das alle hierarchischen Selbstorganisationsprozesse beeinflusst.

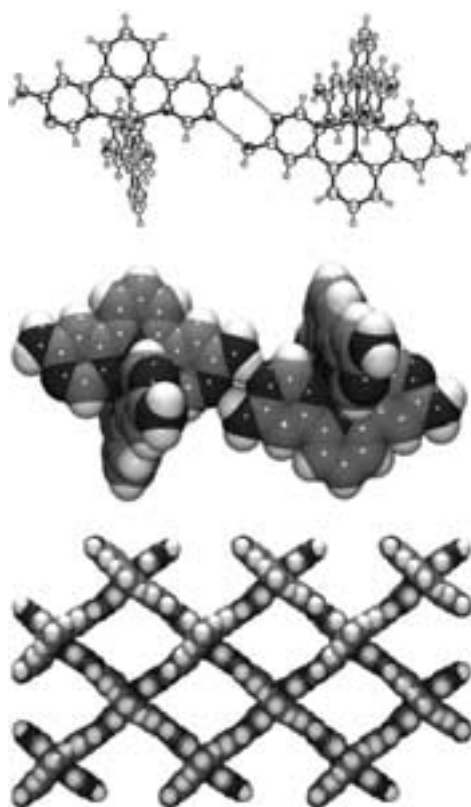


Abbildung 26. Struktur des Einkernkomplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{17})_2](\text{PF}_6)_2$ im Festkörper: Durch doppelte H-Brücken sind die Komplexionen zu sinusförmigen Anordnungen verbunden. Oben: Ausschnitt mit zwei Komplexionen in ORTEP-Darstellung. Mitte: Kalottenmodell. Unten: Das unendliche, pseudo-zweidimensionale Netzwerk aus einzelnen Komplexen im Kristallverbund.^[56]

5.2.2. Zweidimensionale Anordnung auf Oberflächen und Einzelmoleküladressierung

Das Aufbringen von Anordnungen supramolekularer Architekturen auf Oberflächen ist von zentraler Bedeutung für potenzielle Anwendungen in schaltbaren Bauelementen. In jüngster Zeit hat die Entwicklung von Rastersondentechniken (STM, AFM) den Weg geebnet für die Manipulation oberflächengebundener Objekte mit molekularer Auflösung.^[58] Auch dünne Filme metallo-organischer Gitterkomplexe wurden mit Rastersondentechniken untersucht. Bei diesen wichtigen Modellstudien wurde besonderes Augenmerk auf die selektive Manipulation einzelner Moleküle gelegt, um die nanometergenaue Ansteuerung der dicht gepackten aktiven Schaltelemente für Anwendungen in funktionellen Oberflächen (z. B. in Speichermedien) zu prüfen.

Stabile Monolagen der $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ wurden durch Verdampfen von verdünnten Aceton-Lösungen auf pyrolytischen Graphit (HOPG) aufgebracht. Auf diese Weise erhält man defektfreie Bedeckungen auf Flächen bis zu $0.5 \mu\text{m}^2$.^[59] Geordnete Strukturen bilden sich spontan und ausgehend von einzelnen Nucleationspunkten in einem zweidimensionalen Kristallisationsprozess. Dabei bestimmt das Substitutionsmuster des Ligan-

den **5a** die Orientierung relativ zur Oberfläche: Die $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexe des Liganden mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ und $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ stehen auf einer Kante senkrecht zur Oberfläche, während Gitterkomplexe mit $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ und $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$ flach auf der Oberfläche liegen. Die Abmessungen der einzelnen Gitterkomplexe werden durch die orthogonale Periodizität des Übergitters von $2.5 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ im STM-Bild korrekt wiedergegeben (Abbildung 27a).

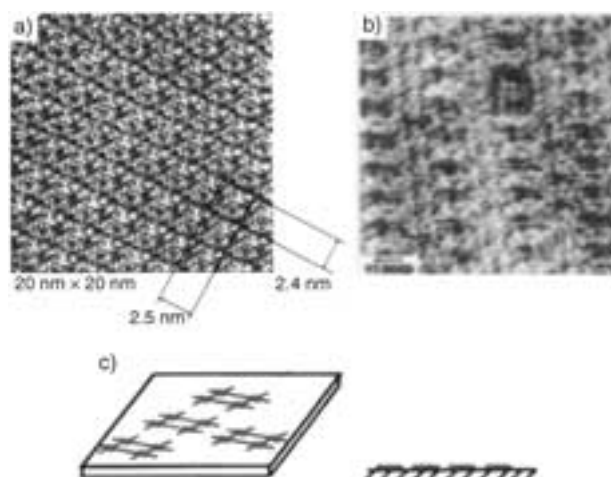


Abbildung 27. a) STM-Abbildung einer Monolage von $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\mathbf{5a})_4]^{8+}$ -Gitterkomplexen auf Graphit. b) Ein Gitterkomplex-Molekül wurde mithilfe einer STM-Spitze entfernt; dabei entsteht ein Loch in der Monolage. c) Schematische Darstellung der Lage der Gitterkomplexe auf der Graphitoberfläche (Aufsicht und Seitenansicht).^[59]

Durch einen an der STM-Spitze angewandten Spannungspuls von -500 mV (normalerweise wird im Abbildungsmodus ein Potential -50 mV verwendet) wird genau ein Gitterkomplex aus der Monolage entfernt. Bei dieser Adressierung eines einzelnen $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes durch STM entsteht ein Loch, dessen Größe genau den Dimensionen eines Moleküls entspricht (Abbildung 27b). Dieses Loch wandert 200-mal langsamer als Löcher in Cycloalkan-Monolagen, was die stärkere Adsorption der Gittermoleküle auf dem Graphitsubstrat widerspiegelt.^[60]

Analoge $[2 \times 2]$ - Co_4^{II} -Gitterkomplexe, deren Liganden **5a** zusätzliche *para*-Pyridyl- oder *n*-Propylthia-Substituenten tragen, wurden ebenfalls auf HOPG adsorbiert. Sie zeigten als Folge ihrer schwächeren Adsorption eine höhere Mobilität.^[61,62]

Dünne Filme von $[2 \times 2]$ - Co_4^{II} -Gitterkomplexen auf Goldoberflächen konnten mit STM in situ elektrochemisch abgetrennt und visualisiert werden. Filme, die ausschließlich aus reinen Gitterkomplexen bestehen, sind schlechte elektrische Leiter ($< 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$); Dotierung mit einem Überschuss an Cd^{II} -Ionen verbessert jedoch die Leitfähigkeit auf bis zu 10^{-2} Scm^{-1} . Obwohl dieser Anstieg beachtlich ist, bleibt die absolute Leitfähigkeit doch weit hinter der metallischer Leiter zurück (z. B. Kupfer: 10^6 – 10^8 Scm^{-1}).^[63] $[2 \times 2]$ - Co_4^{II} -Gitterkomplexe wurden auch in dünne Filme eingebracht,^[64a] wo sie als Komponenten^[64b] metallocsupramolekularer Poly-

mere neuartige Eigenschaften erzeugen können.^[64c] Erst kürzlich wurden $[3 \times 3]$ - Mn_9^{II} -Komplexe (mit einem Liganden ähnlich **13**, siehe Abbildung 6) auf einer Au(111)-Oberfläche mithilfe von STM-Techniken untersucht.^[65]

Weiterhin gelang es in einem zweistufigen Organisationsprozess an der Luft/Wasser-Phasengrenze, ausgehend von Ag^{I} -Ionen und dem Liganden **1a** ($\text{R} = \text{Ph}$) eine orientierte kristalline Monolage von $[2 \times 2]$ - Ag_4^{I} -Gitterkomplexen zu erzeugen. Durch Kompression konnte dieser Monolage in eine kristalline Doppellage umgewandelt werden, wobei die parallele Orientierung der Moleküle zur Phasengrenze weitgehend erhalten blieb.^[66]

In einer weiteren Publikation sind Ordnungsphänomene mit $[3 \times 3]$ -Gitterkomplexen an der gleichen Phasengrenze beschrieben. Beim Besprühen einer wässrigen Lösung von AgOTf mit Ligand **1b** bildet sich an der Wasser/Luft-Phasengrenze selbstorganisiert der $[3 \times 3]$ - Ag_9^{I} -Gitterkomplex $[\text{Ag}_9^{\text{I}}(\mathbf{1b})_6]^{9+}$. Dabei entstehen geordnete kristalline Filme von 13–20 Å Dicke, die auf ein Quarzsubstrat übertragen werden können.^[67] Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (grazing incidence X-ray diffraction, GIXD) zeigte, dass auch in diesem Beispiel das Substitutionsmuster des Liganden (**1b**) die Orientierung der Gitterkomplexe im Film steuert: So liegen die Komplexe mit $\text{R} = \text{Ph}$ parallel zur Phasengrenze, die Komplexe mit $\text{R} = \text{CH}_3$ stellen sich hingegen senkrecht dazu. Die Bildung von Gitterkomplex-Monolagen schließt also zwei Selbstorganisationsprozesse ein – konventionelle Synthesetechniken kommen nur noch bei der Synthese der Liganden zur Anwendung.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung von Selbstorganisationsprozessen zur Synthese von nanometergroßen, zweidimensionalen Anordnungen für Schaltelemente^[1,2] ergänzt die aktuelle Entwicklung neuer theoretischer Konzepte für die molekulare Datenspeicherung und Informationsverarbeitung. Metallionen-Gitterkomplexe haben in diesem Zusammenhang aus mehreren Gründen Interesse geweckt: Die Bildung von Gitterkomplex-Monolagen stellt eine zweistufige Selbstorganisationssequenz dar; aufwändige konventionelle Methoden werden nur noch zur Synthese der Liganden benötigt. Die Gitterkomplexe sind elektronische Mehrebenensysteme, die durch elektrochemische, magnetische und optische Einflüsse gesteuert werden können. Darüber hinaus ist es möglich, einzelne Gitterkomplexe auf Oberflächen nanometergenau zu adressieren. Die hier beschriebenen Ergebnisse für Gitterkomplexe (Multistabilität und nanoskalige Adressierbarkeit) müssen allerdings in einem funktionellen Arbeitsdesign umgesetzt werden, bevor sie für Anwendungen bereitstehen. Zu diesem Zweck müssen Wege gefunden werden für die direkte Ansteuerung, Detektion und Manipulation der elektronischen, optischen oder magnetischen Zustände einzelner Gitterkomplexe, eventuell sogar einzelner Metallionen, innerhalb von dicht gepackten Monolagen. Um Informationen bei Raumtemperatur zu speichern, müssen die beteiligten metastabilen Zustände ausreichend beständig sein. Die Implementierung und Integration (Verbindung, Verschal-

tung, Versorgung) funktioneller molekularer Komponenten in Rechnerarchitekturen wurde bisher noch nicht erforscht.

Eine Motivation zur Fortführung dieser Forschungsaktivitäten ergibt sich aus den theoretisch mit (supra)molekularen Elementen möglichen Speicherkapazitäten: Konventionelle Festplatten- oder CD-ROM-Technologien erreichen zurzeit Speicherdichten von $\sim 10^8 \text{ Bits cm}^{-2}$, während in biologischen Systemen wie DNA geschätzte Speicherdichten von $10^{21} \text{ Bits cm}^{-3}$ (d.h. $\sim 10^{10} \text{ Bits cm}^{-2}$) verwirklicht sind. Ein $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex nimmt auf einer Oberfläche eine Fläche von ca. $25 \times 25 \text{ \AA}^2$ ein. Setzt man pro $[2 \times 2]$ -Gittermolekül eine Speicherkapazität von einem Bit voraus, so ergibt sich für eine dicht gepackte Monolage eine theoretische Speicherkapazität von über $10^{12} \text{ Bits cm}^{-2}$.

In Analogie zum Konzept der Halbleiter-Quantenpunkte verhalten sich die Gitterkomplexe wie „Ionenpunkte“,^[3a] die überdies wesentlich kleiner als Quantenpunkte sind. Die Perspektiven für dieses Konzept wurden bereits erkannt: „... such architectures may foreshadow multistate digital supramolecular chips for information storage in and retrieval from inscribed patterns that might be addressable by light or electrically. Different states could, in principle, be characterized either by different local features at a given x, y coordinate, in ion dot fashion, or by specific overall optical or oxidation levels. Inducing ± 1 redox changes at specific locations in a single unit would then correspond to a sort of single electronics at ion dots.“^[3a]

Die Untersuchung von metallo-organischen Gitterstrukturen hat die Leistungsfähigkeit der supramolekularen Selbstorganisation von geordneten Nanostrukturen mit technologischem Potenzial aufgezeigt. Dabei wurde die Selbstorganisation insbesondere als Alternative zu den sehr aufwändigen konventionellen Herstellungsverfahren für nanoskalige Bauelemente eingeführt.^[3] Angesichts der geringen Anzahl untersuchter Metallion-Ligand-Kombinationen und der vielseitigen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen, sollten durch Einsatz von weiteren Metallionen und Liganden vielfältige Gitterarchitekturen mit diversen Moleküleigenschaften zugänglich werden. Das wird neuartige nanoskalige Systeme und Materialien mit einer reichen Palette an interessanten Eigenschaften hervorbringen, die der Entwicklung von neuen Forschungszweigen wie der supramolekularen Elektronik, Spintronik und Optotronik zugute kommen könnten.^[68]

Die Autoren danken Prof. M. Krische und Dr. E. Archer, University of Texas, Austin, herzlich für die Anregung zum Verfassen dieses Aufsatzes. Wir danken auch allen Mitarbeitern unserer Gruppe, die zu den hier berichteten Ergebnissen beigetragen haben: Dr. C. Arana, Dr. D. M. Bassani, Dr. P. N. W. Baxter, Dr. M. Barbiou, G. Blasen, Dr. E. Breuning, Prof. K. Fromm, Dr. A. Garcia, Prof. G. Hanan, Dr. A. Marquis, Dr. V. Patrowiak, Prof. U. S. Schubert, Dr. D. Volkmer und Dr. U. Ziener. Auch möchten wir uns für die befruchtende Zusammenarbeit mit einigen der in dieser Arbeit zitierten Forschungsgruppen erkenntlich zeigen.

Eingegangen am 16. Oktober 2003 [A636]

Online veröffentlicht am 9. Juni 2004

- [1] a) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, *Introduction to Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York, **1995**; b) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804; c) A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433–444.
- [2] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541–548; R. F. Service, *Science* **2001**, *293*, 782–785.
- [3] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9, S. 200; b) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403; J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4763–4768.
- [4] a) J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421–1428; b) V. Patroniak, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, M. Kubicki, M. Nissinen, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4001–4009.
- [5] a) L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, S. L. Heath, D. O. Miller, M. Ohba, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3244–3247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3114–3117; b) L. K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 128–139.
- [6] M. Barbiou, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10257–10265.
- [7] a) S. Williams, www.nanotechweb.org/articles/news/1/9/8/1 **2002**; b) R. F. Service, *Science* **2003**, *302*, 556–558; c) Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, C. M. Lieber, *Science* **2003**, *302*, 1377–1380.
- [8] C. S. Lent, B. Isaksen, M. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1056–1063; M. Lieberman, S. Chellamma, B. Varughese, Y. Wang, C. Lent, G. H. Bernstein, G. Snider, F. C. Peiris, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2002**, *960*, 225–239; A. O. Orlov, I. Amlani, G. H. Bernstein, C. S. Lent, G. L. Snider, *Science* **1997**, *277*, 928–930.
- [9] C. S. Lent, P. D. Tougaw, *Proc. IEEE* **1997**, *85*, 541.
- [10] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; J.-M. Lehn in *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going* (Hrsg.: R. Ungaro, E. Dalcanele), Kluwer, Amsterdam, **1999**; G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537.
- [11] a) P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 9* (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 254–288; b) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842–1844.
- [12] A. W. Maverick, F. E. Klavetter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4129–4135; R. Köhler, B. Kirmse, R. Richter, J. Sieler, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *537*, 133–144.
- [13] a) M. T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771–773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733–735; b) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 2231–2232.
- [14] S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, R. Haldimann, K. Wärnmark, K. Hardcastle, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 773–776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 751–754.
- [15] P. van Koningsbruggen, E. Müller, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 37–42.
- [16] G. S. Hanan, Dissertation, Université Louis Pasteur, Straßburg, **1995**.
- [17] A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803–1808.
- [18] J. C. Jeffery, P. L. Jones, K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. A. McCleverty, M. D. Ward, C. M. White, *Chem. Commun.* **1997**, 175–176.
- [19] M. Ruben, J.-M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 517–522.
- [21] a) C. J. Mathews, K. Avery, Z. Xu, K. L. Thompson, L. Zhao, D. O. Miller, K. Biradha, K. Poirier, M. J. Zaworotko, C. Wilson, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5266–5281; b) L. Zhao, C. J. Mathews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265–266; c) L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1359–1364.
- [22] a) C. Duan, Z. Liu, X. You, F. Xue, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1997**, 381–382; b) A. Gelasco, A. Askenas, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1419–1420.
- [23] Effiziente Synthese von **15a** und **15b** durch Hydrazonbildung: K. M. Gardiner, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4124–4131; J.-L. Schmitt, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1598–1624.
- [24] a) M. Ruben, J.-M. Lehn, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2003**, 1338–1339; b) L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 242–245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 240–243.
- [25] J. Hausmann, G. B. Jameson, S. Brooker, *Chem. Commun.* **2003**, 2992–2993; D. S. Cati, J. Ribas, J. Ribas-Ariño, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1021–1030.
- [26] a) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2534–2537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2364–2367; b) S. T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10269–10274; c) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1931–1933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1845–1848; D. M. Bassani, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 897–906; M. Okhita, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3471–3478.
- [27] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398.
- [28] T. Bark, M. Düggeli, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelevsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2924–2927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2848–2850.
- [29] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432–2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284–2287.
- [30] a) E. Breuning, G. S. Hanan, F. J. Romero-Salguero, A. M. García, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, H. Nierengarten, A. van Dorselaer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3458–3466; b) H. Nierengarten, E. Leize, E. Breuning, A. García, F. Romero-Salguero, J. Rojo, J.-M. Lehn, A. van Dorselaer, *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 56–62; c) G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1292–1299.
- [31] a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2067–2070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1978–1981; b) M. Schmittel, V. Kalsani, D. Fenske, A. Wiegrefe, *Chem. Commun.* **2004**, 490–491.
- [32] L. K. Thompson, C. J. Mathews, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, C. Wilson, M. A. Leech, J. A. K. Howard, S. L. Heath, A. G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 308–320.
- [33] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4510–4517.
- [34] a) C. J. Mathews, S. T. Onions, G. Morata, M. Bosch Salvia, M. R. J. Elsegood, D. J. Price, *Chem. Commun.* **2003**, 320–321; b) S. T. Onions, A. M. Frankin, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, C. J. Mathews, *Chem. Commun.* **2003**, 2864–2865; c) Z. He, C. He, Z.-M. Wang, E.-Q. Gao, Y. Lin, C.-H. Yan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 502–504.
- [35] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323–1324.
- [36] A. Marquis, J.-P. Kintzinger, R. Graff, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2884–2888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2760–2764; Erratum: A. Marquis, J.-P. Kintzinger, R. Graff, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3738.

- [37] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. van Dorsselaer, B. O. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10958.
- [38] a) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3477–3479; b) X.-H. Bu, H. Morishita, K. Tanaka, K. Biradha, S. Furusho, M. Shionoya, *Chem. Commun.* **2000**, 971–972.
- [39] C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 773–774.
- [40] P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140–4148.
- [41] a) M. Ruben, E. Breuning, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4312–4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4139–4142; b) M. Ruben, E. Breuning, M. Barboiu, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 291–299; D. M. Bassani, J.-M. Lehn, S. Serroni, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5936–5946.
- [42] L. H. Uppadine, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 718–719.
- [43] B. Barbara, L. Gunther, *Phys. World* **1999**, March, 35–39; C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4645–4648.
- [44] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [45] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–144; D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054–1057.
- [46] A.-L. Barra, P. Debranner, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133–138; J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. C. Heath, *J. Chem. Commun. Dalton Trans.* **2000**, 1835–1841; S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746–7753.
- [47] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390–3393; O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 3277–3285.
- [48] M. Ruben, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, P. Gütllich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [49] Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Chem. Commun.* **2001**, 1170–1171.
- [50] a) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, P. Müller, L. Zhao, L. K. Thompson, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 73–79; b) O. Waldmann, L. Zhao, L. K. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 066401; c) O. Waldmann, P. Müller, M. Ruben, U. Ziener, J.-M. Lehn, *Europhys. Lett.* **2004**, eingereicht.
- [51] O. Kahn, J. C. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [52] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [53] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.
- [54] M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütllich, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4422–4429; Erratum: *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5176; M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, P. Gütllich, G. Vaughan, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, im Druck.
- [55] M. Ruben, M. Barbiou, J.-M. Lehn, L. Prodi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] U. Ziener, E. Breuning, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, G. Baum, D. Fenske, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4132–4139.
- [57] E. Breuning, U. Ziener, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1515–1521.
- [58] a) C. A. Mirkin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2258–2272; b) J. Chen, M. A. Reed, C. L. Asplund, A. M. Cassell, M. L. Myrick, A. M. Rawlett, J. M. Tour, P. G. Van Patten, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 624–626.
- [59] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550.
- [60] A. Semenov, J. P. Spatz, J.-M. Lehn, C. H. Weidl, U. S. Schubert, M. Möller, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144–145*, 456–460.
- [61] U. Ziener, J.-M. Lehn, A. Mourran, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 951–957.
- [62] M. Ruben, J.-M. Lehn, S. Strömsdörfer, P. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [63] J. Hassmann, C. Y. Hahn, O. Waldmann, E. Volz, H.-J. Schlemmich, N. Hallschmid, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, H. Mauser, A. Hirsch, T. Clark, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, *488*, 447–452.
- [64] a) T. Salditt, Q. An, A. Blech, C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **1998**, 2731–2732; b) U. S. Schubert, C. H. Weidl, J.-M. Lehn, *Des. Monomers Polym.* **1999**, *2*, 1–17; U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016–3050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892–2926.
- [65] L. Weeks, L. K. Thompson, J. G. Shapter, K. J. Pope, Z. Xu, *J. Microsc.* **2003**, *212*, 102–106.
- [66] I. Weissbuch, P. N. W. Baxter, I. Kuzmenko, H. Cohen, S. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, J.-M. Lehn, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 725–734.
- [67] I. Weissbuch, P. N. W. Baxter, S. Cohen, H. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, G. S. Hanan, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4850–4860.
- [68] Anmerkung bei der Korrektur (19. April 2004): Seit Einreichen des Beitrags erschien folgende relevante Veröffentlichung: J. Nitzschke, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 11970–11974.