

3 ALLGEMEINER TEIL

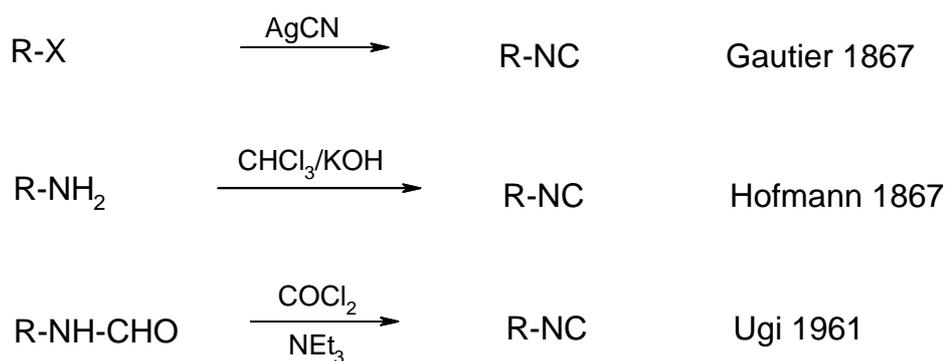
3.1 Synthesekonzept

3.1.1 Ausgangspunkt

Ein Rückblick auf die klassischen Synthesemethoden zur Darstellung von Isonitrilen (Schema 1) zeigt schnell, dass sie ungeeignet sind um ungesättigte Isonitrile zu synthetisieren. Im gleichen Jahr veröffentlichten HOFMANN^[19] und GAUTIER^[20] ihre Arbeiten zur Synthese von Isonitrilen. HOFMANN erhielt seine Isocyanide durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf primäre Amine. Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufe des Dichlorcarbens, das sich an das freie Elektronenpaar des Amins anlagert.

Bei der Isocyanidsynthese nach GAUTIER werden Alkylhalogenide mit Silbercyanid bzw. Dicyanoargentat umgesetzt. Das freie Elektronenpaar des negativ geladenen Kohlenstoffatoms wird durch die Bindung zum Schwermetall blockiert, so dass stattdessen am Stickstoffatom alkyliert wird.

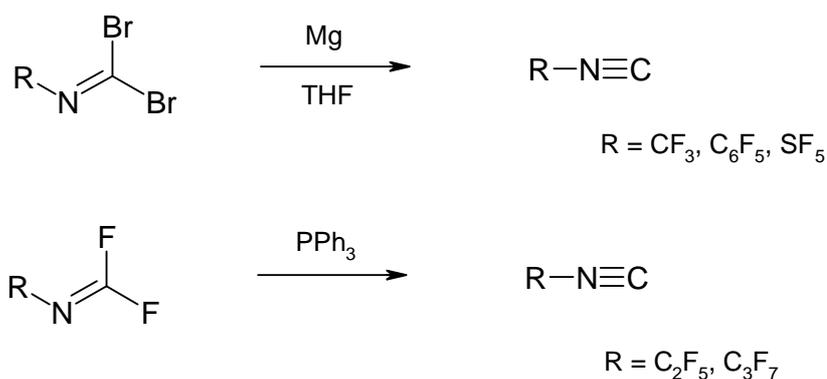
Knapp 100 Jahre später eröffnete UGI^[3] die Möglichkeit einer breiteren Anwendung in der Synthese durch die verbesserte Zugänglichkeit von Isocyaniden. Primäre Formamide werden mit Phosphorylchlorid oder Phosgen in Gegenwart einer organischen Base wie z. B. Pyridin oder Triethylamin unter Wasserabspaltung zum Isocyanid umgesetzt.



Schema 1: Klassische Isonitrilsynthesen.

Für die Synthese von α -halogenierten Isocyaniden sind die entsprechenden Vorstufen allerdings kaum verfügbar und höher halogenierte Alkane werden normalerweise nicht durch Schwermetallcyanide substituiert.

Einige perfluorierte Isocyanide lassen sich durch α -Dehalogenierung von Dibrom- oder Difluormethaniminen mit Magnesium^[34] oder Triphenylphosphin^[35] herstellen. Die in Schema 2 dargestellten Methoden sind aber nicht breit anwendbar, sondern nur auf die Darstellung sehr weniger, ausschließlich perfluorierter Isocyanidderivate beschränkt.



Schema 2: Synthese von perfluorierten Isocyaniden durch α -Dehalogenierung von Dihalogenmethaniminen.

Aufgrund fehlender Ausgangsstoffe oder unzureichender Anwendbarkeit ist keine dieser Methoden geeignet, um Alkenyl- oder Alkynylisocyanide darzustellen. Hierfür war es notwendig alternative Synthesemethoden zu entwickeln. Dabei war zu bedenken, dass ungesättigte Isocyanide in Substanz eine geringe Stabilität besitzen und zur Polymerisation neigen. Die Instabilität wird durch die Einführung von Halogensubstituenten noch verstärkt.

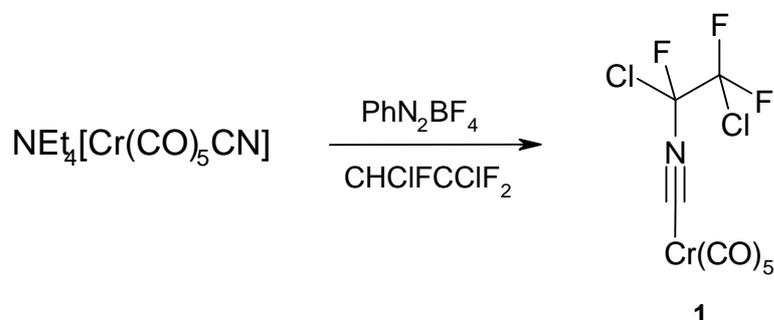
3.1.2 Aufbau von Isocyaniden am Pentacarbonylchromfragment

α -Halogenierte Alkylisocyanide lassen sich in Gegenwart von Diazoniumsalzen durch radikalische *N*-Alkylierung des Cyanoliganden im Pentacarbonylcyanochromat darstellen.^[36] Als Ausgangsstoff dient Tetraethylammoniumpentacarbonylcyanochromat, $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$, dessen Synthese literaturbekannt^[37] ist.

Wenn der Pentacarbonylchromkomplex in Halogenalkanen suspendiert und mit Diazoniumsalzen versetzt wird, bildet sich als Zwischenstufe eine 17-Elektronenspezies $[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CN})(\text{CO})_5]$, die mit Halogenalkylradikalen rekombiniert.^[36] Als Produkt erhält man einen α -halogenierten Isocyanidkomplex, der aufgrund seiner Reaktivität auf den herkömmlichen Synthesewegen nicht darstellbar ist. Durch Synthese am schützenden Komplexfragment gelingt es, auch reaktive, halogenierte Isocyanide in präparativen Mengen zu erhalten.

So gelang FEHLHAMMER und Mitarbeitern auf diesem Weg die Darstellung einer Reihe halogenierter Methyl- und Ethylisocyanidkomplexe. Hier lässt sich ein interessanter Effekt beobachten; die Ausbeuten steigen mit dem Chlorierungsgrad der Alkane und sinken mit zunehmender Fluorsubstitution. Chlormethan und Trifluormethan liefern nicht die gewünschten Produkte.^[36]

Bei Verwendung von 1,2-Dichlortrifluorethan als Solvens und Alkylierungsmittel bildet sich in Gegenwart des Phenyldiazoniumsalzes aus dem Pentacarbonylcyanochromat in guten Ausbeuten Pentacarbonyl(1,2-dichlortrifluorethylisocyanid)chrom **1** (Schema 3).^[38]

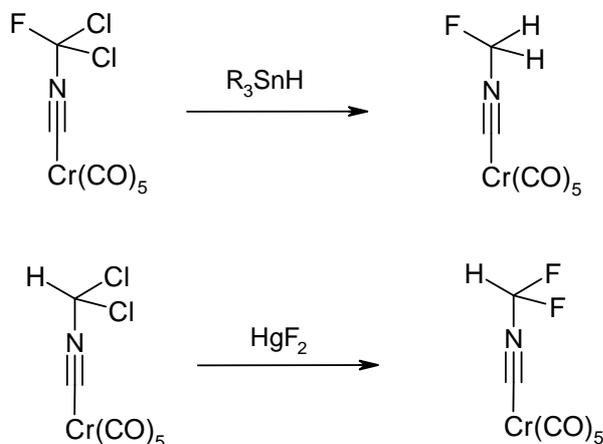


Schema 3: Darstellung von Pentacarbonyl(1,2-dichlortrifluorethylisocyanid)chrom **1**.

Der auf diese Weise erhaltene Komplex **1** zeigt eine ungewöhnliche Stabilität verglichen mit den „freien“ halogenierten Isocyaniden. Im Vergleich zu den nichthalogenierten Isocyaniden weisen die fluorierten Isocyanide eine erhöhte Reaktivität auf. Dies äußert sich vor allem in ihrer sehr großen Neigung zur Polymerisation. Als Beispiel sei das äußerst empfindliche Trifluormethylisocyanid genannt, das sich in kondensierter Phase bereits bei -80 °C ^[39] zersetzt.

Das am Pentacarbonylchromfragment koordinierte Isocyanid **1** lässt sich dagegen im Hochvakuum bei Raumtemperatur an einen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Kühlfinger sublimieren. Alle Pentacarbonylchromisocyanid-Komplexe dieses Typs sind intensiv gelb gefärbt und auffallend flüchtig. Daher bereitet die Aufarbeitung und spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen keine größeren Probleme. Die Verwendung fluorierter Spezies hat einen weiteren Vorteil; die Charakterisierung und Überprüfung der Reinheit kann durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie erfolgen. Die Proben lassen sich direkt aus der Reaktionslösung entnehmen und vermessen. Die Verwendung deuterierter Lösungsmittel ist zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs nicht notwendig. Da das natürlich vorkommende Fluor zu 100 % aus dem ^{19}F -Isotop mit einem Kernspin von $\frac{1}{2}$ besteht und eine relative Empfindlichkeit besitzt, die nur etwas geringer ist als die des Wasserstoffs, werden zur Aufnahme von ^{19}F -NMR-Spektren nur kurze Pulssequenzen benötigt.

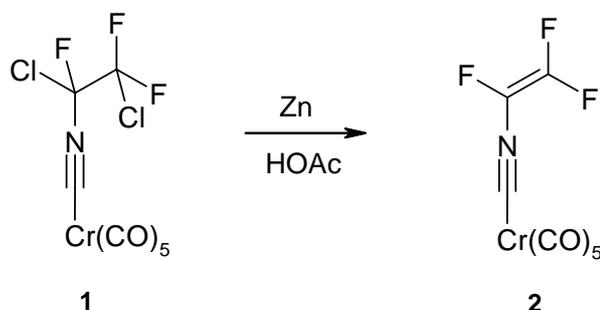
Die gute Zugänglichkeit und Handhabbarkeit der durch Koordination am Chromfragment stabilisierten Isocyanide bieten optimale Voraussetzungen um diese durch organische Standardreaktionen zu modifizieren.



Schema 4: Reduktion und Chlor-Fluor-Austausch.

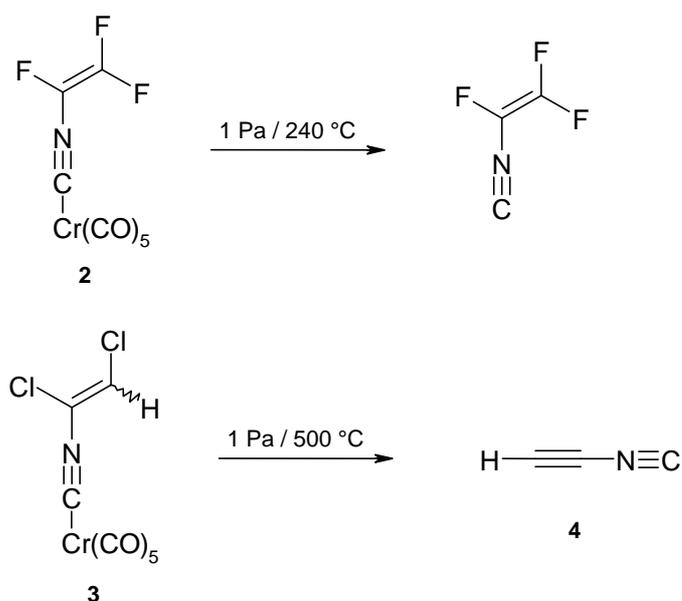
So lässt sich z. B. Pentacarbonyl(dichlorfluormethylisocyanid)chrom zum Pentacarbonyl(flouromethylisocyanid)chrom mit Tributylzinnhydrid^[12] reduzieren. Auch ein Chlor-Fluor-Austausch am Pentacarbonyl(dichlormethylisocyanid)chromkomplex mit Quecksilberdifluorid ist möglich (Schema 4).^[12]

Konjugiert ungesättigte Isocyanide werden durch Dechlorierung von Ethyl- zu Ethenylisocyanidkomplexen mit Zink und Eisessig in Diethylether^[14,12] erhalten (Schema 5). Auf diese Weise gelangt man auch zu der zentralen Ausgangsverbindung dieser Arbeit, dem Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chromkomplex **2**.



Schema 5: Darstellung des Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chromkomplexes **2** durch Reduktion mit Zink und Eisessig.

Die Einführung dieser weiteren Funktionalität hat große Bedeutung für die Synthese einer Reihe von wichtigen Precursorkomplexen zur Darstellung von Isocyanalkinen, wie später noch berichtet werden wird.



Schema 6: Freisetzung der Isocyanide durch Pyrolyse.

Durch das Anbringen eines reaktiven, halogenierten Isocyanids an eine stabile schützende Gruppe wie das Pentacarbonylchromfragment ist es möglich, die halogenierte Vinylgruppe in unterschiedlichen Reaktionen umzusetzen, ohne dass das empfindliche Isocyanid dabei verändert wird.

Die ungewöhnlich hohe Stabilität der koordinierten Isocyanide im Gegensatz zu den sehr instabilen freien Isocyaniden betont die Bedeutung des Pentacarbonylchromfragments als „Schutzgruppe“. Durch Vakuumpyrolyse bei 240 °C bzw. 500 °C lassen sich die entsprechenden Isocyanide freisetzen (Schema 6). Die Pyrolyse des 1,2-Dichlor-Derivats **3** erfolgt unter gleichzeitiger Abspaltung der Chlorsubstituenten zum Isocyanacetylen **4**.^[15]

Prinzipiell handelt es sich also hierbei um potentielle Precursormoleküle für halogenierte Isocyanide bzw. Isocyanopolyine.^[17]

3.1.3 Nucleophiler Angriff am 1,2,2-Trifluorethenylisocyanidliganden

Um eine mögliche Folgechemie des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** zu entwickeln, müssen zunächst dessen Reaktionsmöglichkeiten überdacht werden. Prinzipiell sind zur weiteren Funktionalisierung zwei Vorgehensweisen denkbar. Zum einen könnten die Alkylierungsreagenzien schon vor der Umsetzung mit dem Cyanochromat modifiziert werden, was den Nachteil mit sich bringt, dass die zusätzlichen Funktionalitäten inert gegenüber Radikalreaktionen sein müssten. Da der kommerziellen Erhältlichkeit von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen und deren Derivate enge Grenzen gesteckt sind, müssten aufwendige präparative Arbeiten den eigentlichen Synthesen vorangestellt werden. Erschwerte Reinigung und Handhabung der Vorstufen sind nicht auszuschließen.

Die zweite Möglichkeit und schließlich die Methode der Wahl ist eine Synthesechemie am Komplex. Die gute Zugänglichkeit präparativer Mengen an Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** in hoher Reinheit und die ausreichende Stabilität des Isocyanids aufgrund seiner Koordination am Pentacarbonylchromfragment sind eine optimale Voraussetzung um eine umfangreiche Folgechemie mit organischen Standardreaktionen anzuschließen.

Die Umsetzung des Precursors **2** mit metallorganischen Reagenzien ist auf verschiedene Weise denkbar. Nahezu jede Position dieses Komplexes **2** könnte Ziel eines nucleophilen Angriffs sein (Abbildung 1).

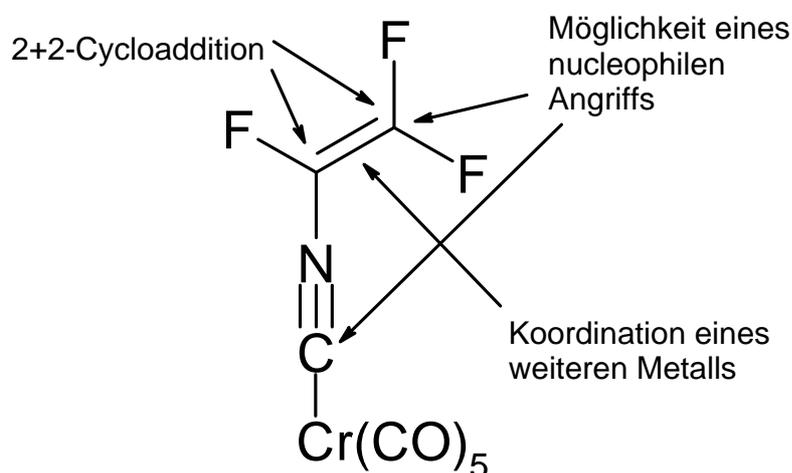


Abbildung 1: Prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten des Trifluorvinylisocyanidkomplexes **2**.

Zum einen ist die stark elektrophile fluorsubstituierte Doppelbindung hervorragend für eine [2+2]-Cycloaddition^[40] geeignet, bietet sich aber auch für die Koordination eines weiteren Metalls an. Ein nucleophiler Angriff auf das Metallzentrum kann zu Ligandensubstitutionen führen. Isocyanidkomplexe sind sehr reaktiv; im Gegensatz zu CO-Verbindungen können mehrfache Einschubreaktionen stattfinden.^[41] Ein nucleophiler Angriff am Carbonyl- bzw. Isocyanidkohlenstoffatom führt zu Carbenkomplexen.^[42] Sowohl das Isocyan-Kohlenstoffatom als auch die Vinyleinheit sind prinzipiell gute Angriffspunkte für Nucleophile.

Der Ersatz von Wasserstoff durch Fluor in organischen Molekülen kann deren Eigenschaften drastisch verändern. Während wasserstofftragende Alkene normalerweise Reaktionspartner für Elektrophile darstellen und eine carbokationische Zwischenstufe durchlaufen, führt der Einfluss der Fluorsubstituenten in Fluoralkenen zu einer Umkehrung der Reaktivität.^[43] So weisen Fluoralkene eine erhöhte Neigung auf, mit nucleophilen Reagenzien zu reagieren. Untersuchungen über Reaktivität und Mechanismus der Umsetzung von Fluoralkenen mit Nucleophilen sind in Arbeiten von BURTON^[44] und Mitarbeitern dokumentiert. Frühere Studien unserer Arbeits-

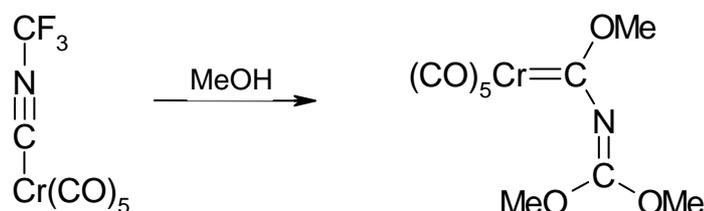
gruppe haben auch gezeigt, dass die Einführung von Fluorsubstituenten in Isocyanide einen starken Effekt auf deren Reaktivität und Ligandeneigenschaften hat.^[8]

Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** verhält sich wie ein Fluoralken. Hochfluorierte Alkene sind sehr elektrophile Systeme. Deshalb können sie leicht von Nucleophilen angegriffen werden. Als Zwischenstufe wird ein Carbanion gebildet, das weitere Reaktionen zu stabilen Produkten eingehen kann.^[45]

Die Koordination des Isocyanids an das Pentacarbonylchromfragment bewirkt ebenfalls eine Änderung der Reaktivität im Vergleich zum freien Isocyanid. Diese sind gegen Alkalien beständig, werden jedoch durch verdünnte Mineralsäuren schon bei Raumtemperatur hydrolytisch in das primäre Amin und Ameisensäure gespalten. Das mit dem Stickstoff der Isonitrilgruppe verknüpfte Kohlenstoffatom ist CH-acide, daher leicht metallierbar und somit alkylierbar^[46]. Damit ist eine Umpolung des α -Kohlenstoffs der Amine erreicht worden. Dieses Kohlenstoffatom zeigt normalerweise Akzeptoreigenschaften, durch die Überführung der Aminogruppe in die Isonitrilgruppe wird es zu einem nucleophilen Donorzentrum umgepolt.^[47]

Koordinierte Isocyanid-Liganden können ebenfalls leicht von Nucleophilen angegriffen werden^[48], dabei bilden sich Carbenkomplexe. Die nucleophile Substitution eines β -ständigen Fluoratoms gelingt unter bemerkenswert milden Bedingungen mit unterschiedlichen Nucleophilen.

Für den Aufbau einer Folgechemie in Richtung hochkonjugierter Isocyanidkomplexe ist lediglich der nucleophile Angriff an der terminalen CF_2 -Gruppe unter Bildung von Substitutionsprodukten bedeutend. Aus Vorarbeiten^[16] geht hervor, dass ein nucleophiler Angriff ausschließlich dort beobachtet wird, obwohl z. B. Pentacarbonyl-(trifluormethylisocyanid)chrom mit Nucleophilen unter Bildung von Carbenkomplexen reagiert (Schema 7).^[49]

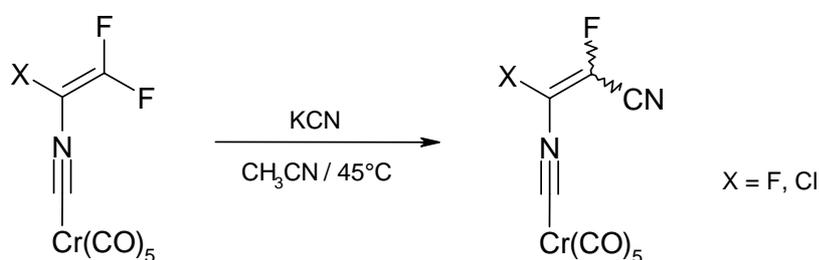


Schema 7: Bildung eines Carbenkomplexes am Beispiel der Reaktion von Pentacarbonyl-(trifluormethylisocyanid)chrom mit Methanol als Nucleophil.

Der nucleophile Angriff erfolgt ausschließlich an der CF_2 -Gruppe des Pentacarbonyl-(trifluorvinylisocyanid)chromkomplexes **2**^[16], was eine systematische Variation des Substituenten an der β -Position zur Isocyanidgruppe erlaubt.

Dass die Trifluorvinyl-Einheit eine ideale Ausgangsposition für die Durchführung weiterer Modifikationen ist, zeigt sich in der Beobachtung, dass sich bei 45 °C in Acetonitril problemlos ein Fluoratom gegen eine Cyanogruppe austauschen lässt (Schema 8).^[17]

In guten Ausbeuten verlaufen auch die Reaktionen mit metallierten Acetylderivaten, die den Zugang zu einer Vielzahl von konjugiert ungesättigten 1,2-Difluorethenylisocyanidchromkomplexen^[17] ermöglichen.



Schema 8: Formale Substitution eines terminalen Fluoratoms der CF_2 -Gruppe durch Cyanid.

Die formale Substitution eines terminalen Fluoratoms der CF_2 -Gruppe führt zur Bildung von (*E*)/(*Z*)-Konfigurationsisomeren. Fast alle synthetisierten Verbindungen treten reproduzierbar als Isomerengemische auf, bei zweikernigen Chromkomplexen erhöht sich die Zahl der gefundenen Isomere auf drei^[17], (*ZZ*)-, (*EZ*)- und (*EE*)-Isomere. In den meisten Fällen wird während einer formalen Substitution an der Trifluorvinyleinheit bevorzugt eine (*Z*)-Doppelbindung generiert. Gefundene Isomerenverhältnisse von (*Z*) : (*E*) = 10 : 1 sind keine Seltenheit. Diese Beobachtung unterstreicht wiederholt das besondere Verhalten von fluorierten Organyle.

In der klassischen Kohlenwasserstoffchemie führen z. B. β -Eliminierungen aus Substraten normalerweise stereoselektiv zur Bildung von (*E*)-Olefinen, da sie meist erheblich stabiler als ihre (*Z*)-Isomere sind^[50], eine Folge der geringen räumlichen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten an einer Doppelbindung. Die Energiedifferenz wird naturgemäß besonders hoch, wenn die betreffenden Substituenten voluminös sind.

Dieser *cis*-Effekt^[51,52] wurde auch schon bei einigen anderen fluorsubstituierten Doppelbindungen beobachtet; so besitzt jeweils das *cis*-Isomere vom 1,2-Difluorethen, 1,2-Difluordiazen und einigen anderen halogen- oder sauerstoffsubstituierten Ethylenen niedrigere Energie in Bezug auf sein *trans*-Isomeres.

Einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch bei fluorierten Alkanen. Der *gauche*-Effekt^[53] beschreibt die Tatsache, dass z. B. beim 1,2-Difluorethan die *gauche*-Konformation die energetisch günstigste Konformation darstellt. Sie ist im Vergleich zum *anti*-Konformer um 1 kcal/mol günstiger^[54], während das entsprechende 1,2-Dichlorethan die *anti*-Konformation bevorzugt.

WIBERG^[53] erklärt diese Effekte mit unterschiedlichen Anteilen an Bananen-Bindungscharakter am σ -Bindungsanteil der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, welcher die *anti*- oder *trans*-Form im Vergleich zur entsprechenden *gauche*- oder *cis*-Form destabilisiert. Das stark elektronegative Fluoratom verstärkt den *p*-Charakter der Kohlenstoff-Fluor-Bindung und bewirkt eine Verkleinerung des Winkels zwischen dem Kohlenstofforbital, das in Richtung des benachbarten Kohlenstoffatoms zeigt und dem in Richtung Fluoratom. Abstoßung zwischen den nicht gebundenen Atomen auf jeder Seite der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsebene führt zu einer Kippung der Kohlenstofforbitale weg von der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsachse. Dieses Kippen führt zu einer ungünstigeren Überlappung des σ -Teils der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung für die *anti*- bzw. *trans*-Form verglichen mit dem *gauche*- bzw. *cis*-Isomer.

Dieses Modell konnte durch hochaufgelöste IR-spektroskopische Messungen^[51] am 1,2-Difluorethan belegt werden. Unter anderem wurde für das weniger stabile *anti*-Konformer im Vergleich zur *gauche*-Form ein größerer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstand gefunden, der auf die durch den geringeren σ -Charakter geschwächte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zurückzuführen ist. Verallgemeinernd kann man sagen, dass die Unterschiede zwischen dem *gauche*- und dem *anti*-Rotamer des 1,2-Difluorethans denen zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer des 1,2-Difluorethens entsprechen.^[55]

Das Verhältnis der erhaltenen Isomere kann durch die Aufnahme von ¹⁹F-NMR-Spektren bestimmt werden. Die Kerne der (*E*)- und (*Z*)-Isomere weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf und unterscheiden sich durch ihr Fluor-Fluor-Kopplungsmuster (Abbildung 2). Während bei einer *trans*-Anordnung der Fluorsubsti-

tuenten (meist beim (*E*)-Isomer) die Kopplungskonstanten für die ${}^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungen 110 – 130 Hz betragen, sind die entsprechenden Kopplungskonstanten bei einer *cis*-Anordnung der Fluoratome variabler. Bei den hier synthetisierten Verbindungen variieren die Aufspaltungen der *cis*- ${}^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungen zwischen null und wenigen Hz. Bei der Aufnahme der ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erschwert das Auftreten der Isomere die Interpretation der Spektren, da auch hier die Kerne der (*E*)- und (*Z*)-Isomere meist unterschiedliche chemische Verschiebungen besitzen, aber nur an den unterschiedlichen Intensitäten zu erkennen sind. Jedoch besteht die Möglichkeit fehlende Informationen durch Aufnahme von ${}^{19}\text{F}$ - ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationsspektren zu erhalten.

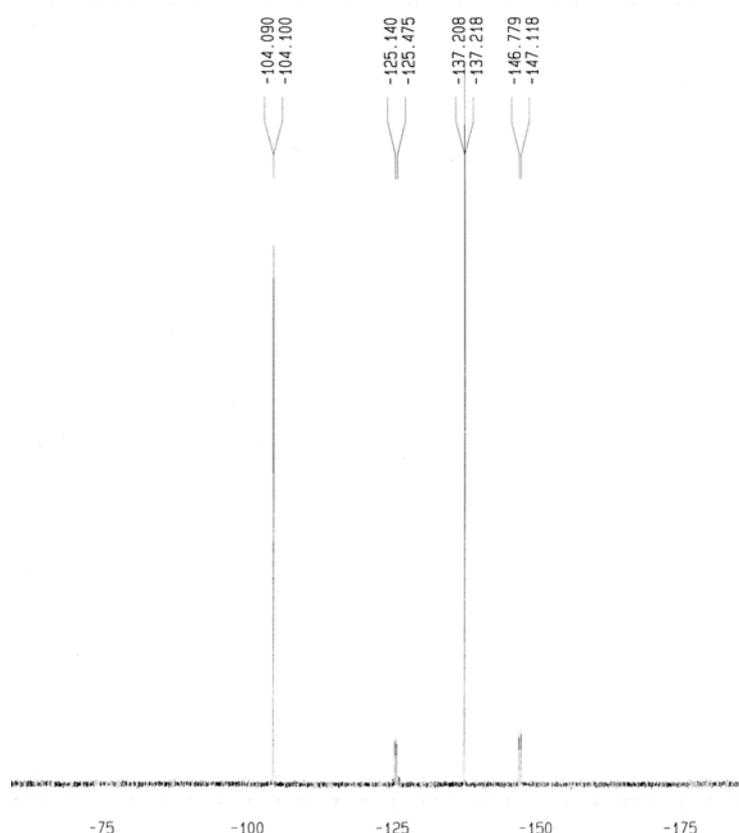
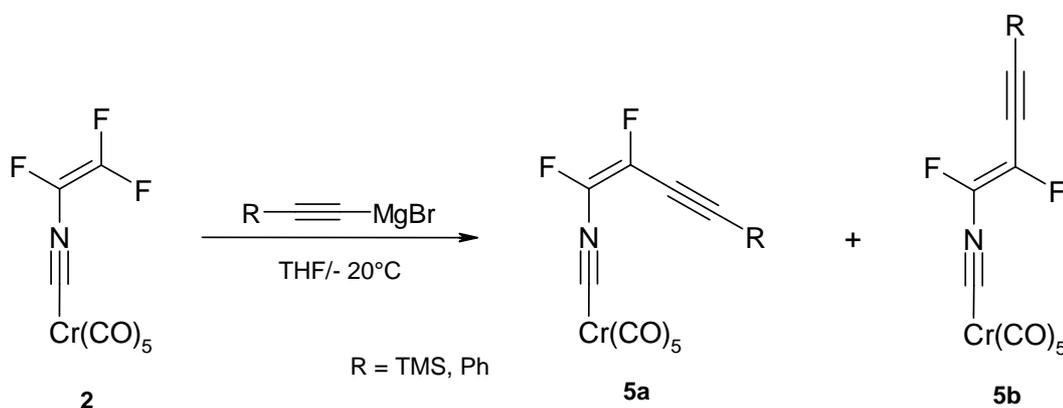


Abbildung 2: Typisches ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum eines (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisches, hier am Beispiel der Verbindung **11**. Das im Überschuss vorhandene (*Z*)-Isomer **11a** ist an der kleinen Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{FF},\text{cis}} = 4 \text{ Hz}$ zu erkennen, während das (*E*)-Isomer **11b** mit ${}^3J_{\text{FF},\text{trans}} = 126 \text{ Hz}$ aufspaltet.

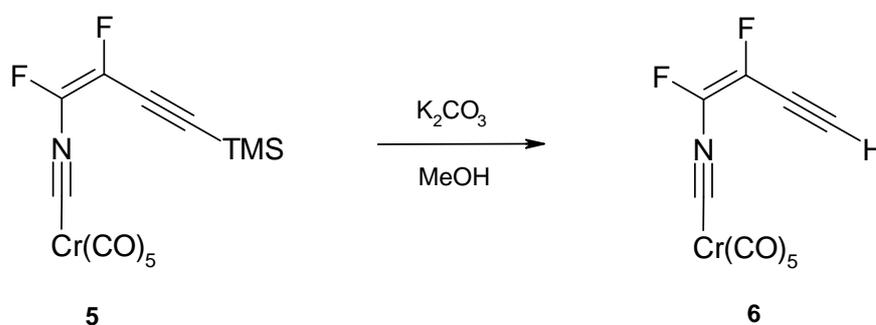
Auf dem Weg zum Isocyanbutadiin konnte BARTEL^[56] die C_4 -Bausteine durch Einführung einer Acetyleneinheit in den Eduktkomplex **2** herstellen. Durch Umsetzung mit den entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen von Ethinylbenzol und Ethinyl(tri-

methyl)silan in Tetrahydrofuran mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** können die terminalen Substitutionsprodukte **5a** und **5b** erhalten werden (Schema 9). Die TMS-Acetylen-Komplexe **5a** und **5b** werden als gelb-orangefarbenes (*E*)-/(*Z*)-Isomeren-Gemisch erhalten und können bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimiert werden. Durch fraktionierte Kristallisation oder Sublimation ist eine Trennung bzw. Anreicherung der Isomeren möglich.



Schema 9: Darstellung eines C₂-verlängerten Bausteins **5** durch Umsetzung des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit einem Ethinyl-GRIGNARD-Reagenz.

Um weitere Syntheseschritte anzuknüpfen, ist es sinnvoll, die für die Darstellung benötigte Trimethylsilyl-Schutzgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Standardreagenzien für die Entfernung der oft als Schutzgruppe eingesetzten Trimethylsilylfunktion sind Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Tetrahydrofuran oder Kaliumcarbonat in Methanol (Schema 10).^[57] Versuche, die Trimethylsilylgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid zu entfernen, erwiesen sich als erfolglos. Es wurde eine allmähliche Zersetzung der Edukte **5a** und **5b** beobachtet.



Schema 10: Desilylierung von **5** in methanolischer Kaliumcarbonat-Suspension.

Auf diese Ergebnisse aufbauend besteht die Herausforderung darin, weitere nucleophile Reagenzien aus lithiumorganischen Verbindungen bzw. alternativ aus den entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen darzustellen, die in geeigneter Form mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** reagieren, um neue, konjugiert-ungesättigte Isocyanidkomplexe am schützenden Pentacarbonylchromfragment zu erhalten.

Kohlenstoffreiche metallorganische Verbindungen stehen an der Schnittstelle zwischen organischer und metallorganischer Chemie. Zunehmende Bedeutung erlangen diese Verbindungen aufgrund ihrer architektonisch und topologisch interessanten Strukturen und ihren chemischen, spektroskopischen und auch z. T. ungewöhnlichen optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften^[33].