

Auffädung von Caesiumionen: Metall-, Gast- und Ligandenkontrolle in der supramolekularen Koordinationschemie**

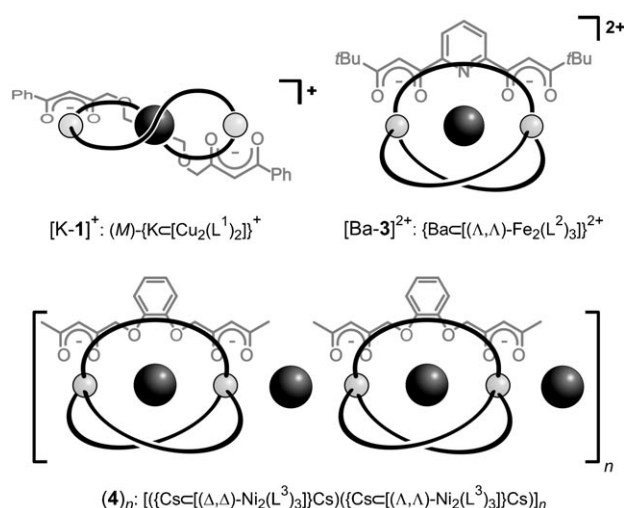
Rolf W. Saalfrank,* Andreas Scheurer,* Ralph Puchta, Frank Hampel, Harald Maid und Frank W. Heinemann

Professor Johann Gasteiger zum 65. Geburtstag gewidmet

In vorangegangenen Arbeiten haben wir demonstriert, dass das Bis-1,3-diketo-Dianion $[L^1]^{2-}$ ein exzellenter Ligand zur Komplexbildung von Kupfer(II)-Ionen ist und wegen seiner zusätzlichen Sauerstoffdonoren in der Glycolatbrücke racemische zweikernige doppelsträngige Helicate $(P/M)-[M\{Cu_2(L^1)_2(MeOH)_2\}]OAc$ (**M-1**, $M = K^+$, Rb^+ , Cs^+) bildet (Schema 1, oben links).^[1]

Durch die Reaktion des Bis-1,3-diketo-Dianions $[L^2]^{2-}$ ($H_2L^2 = \mathbf{2}$) mit Eisen(III)-chlorid in Gegenwart von Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetallen (M^{n+}) erhält man dreisträngige $\{2\}$ -Eisenhelicate/-mesocate $\{M\{Fe_2(L^2)_3\}[X]_n\}$ (**M-3**, $M = K^+$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+}).^[2-4] So liegt etwa das Metallacryptat $[Ba\text{-}\mathbf{3}]^{2+}$ als racemisches Gemisch mit entweder (Δ, Δ) -*fac*- oder (Λ, Λ) -*fac*-koordinierten Eisenzentren vor (Schema 1, oben rechts).^[2] Dagegen weisen die zwei Eisenzentren in *meso*- $[K\text{-}\mathbf{3}]^+$ entgegengesetzte Konfigurationen auf $[(\Delta, \Lambda)\text{-}fac]$.^[3] Die ein-, zwei- oder dreifach positiv geladenen Gastionen werden unter Bildung von $[M\text{-}\mathbf{3}]^{n+}$ im Hohlraum des bicyclischen zweikernigen Wirtes eingeschlossen, wobei ihre Ladung durch $[FeCl_4]^-$ oder $[PF_6]^-$ -Anionen ($= X^-$) kompensiert wird.

Wir konnten bei Einsatz von sechsfach koordiniertem Nickel(II) anstelle von vier- oder fünffach koordiniertem Kupfer(II) sowie des Bis-1,3-diketo-Dianions $[L^3]^{2-}$ in Gegenwart von Caesiumionen das neutrale $\{2\}$ -Metallacryptat $[(Cs\{Ni_2(L^3)_3\}Cs)_2]$ (**4**) mit (Δ, Δ) -*fac*- oder (Λ, Λ) -*fac*-



Schema 1. Das Kation $[K\text{-}\mathbf{1}]^+$ (oben links), das Dikation $[Ba\text{-}\mathbf{3}]^{2+}$ (oben rechts) und die Wiederholungseinheit des eindimensionalen *meso*-Polymers $(\mathbf{4})_n$ (unten).

Konfiguration an den Nickelzentren isolieren. Die *meso*-Bausteine **4** sind selbstkomplementär, kuppeln über die äußeren Caesiumionen miteinander und ergeben so das eindimensionale Koordinationspolymer $(\mathbf{4})_n$ (Schema 1, unten).^[1]

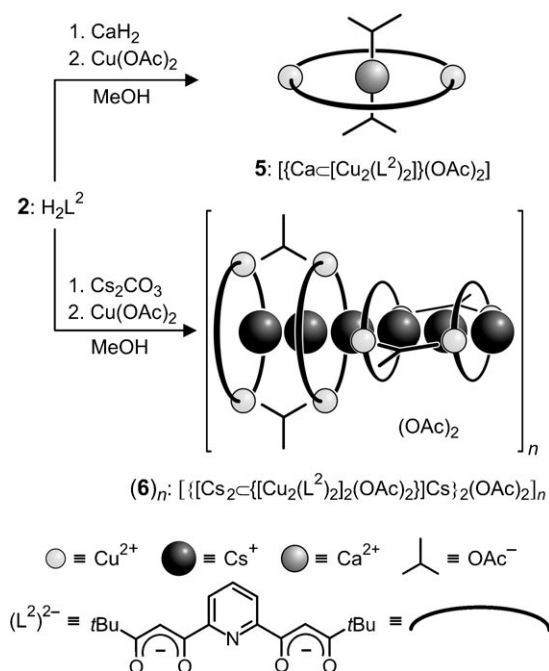
Unsere weiteren Untersuchungen zur supramolekularen Koordinationschemie von Kupfer(II)^[5] konzentrierten sich auf die Synthese mehrkerniger Komplexe durch Selbstorganisation^[6] mit dem 2,6-pyridindiyl-verbrückten fünfzähligen Liganden $[L^2]^{2-}$. Dazu setzten wir **2**^[7] und Calciumhydrid in Methanol mit Kupfer(II)-acetat um und erhielten das Metallacoronat **5** (Schema 2).

Zur eindeutigen Charakterisierung der Struktur von **5** wurden Einkristalle, die durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Methanol-Lösung von **5** erhalten worden waren, röntgenkristallographisch untersucht.^[8-10] Demnach liegt **5**·4MeOH im Kristall als zweikerniges Kupfer(II)-coronat mit einem zentral eingeschlossenen Calciumion und zwei Acetationen als Gegenionen vor (Abbildung 1, oben). **5** weist eine idealisierte C_{2h} -Molekülsymmetrie auf.^[11] Die zwei kristallographisch äquivalenten Kupfer(II)-Ionen sind jeweils tetragonal-pyramidal durch zwei Paare von Sauerstoffdonoren der Liganden sowie das Sauerstoffatom eines Methanolmoleküls koordiniert.

Nach Zugabe von Kupfer(II)-acetat und Caesiumcarbonat (anstelle von Calciumhydrid) zu einer Lösung von **2** in

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. A. Scheurer, Dr. R. Puchta, Dr. H. Maid, Dr. F. W. Heinemann
Institut für Anorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7396
E-Mail: saalfrank@chemie.uni-erlangen.de
andreas.scheurer@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/oc/saalfrank/>
Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
91054 Erlangen (Deutschland)

[**] Chelatkomplexe, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sa 276/27-2, SPP 1137, SFB 583) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R.W.S. dankt Prof. Karsten Meyer (Universität Erlangen-Nürnberg) für die Bereitstellung von Räumlichkeiten. Wir danken Dagmar Goeke und Patrick Loos für Mithilfe während ihrer Praktika. – 34. Mitteilung: R. Prakash, R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, F. W. Heinemann, A. X. Trautwein, L. H. Böttger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6017–6022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5885–5889.



Scheme 2. Synthese des Metallocoronats **5** und des eindimensionalen Koordinationspolymers (**6**) $_n$ aus Kupfer(II)-acetat und **2** mit CaH_2 bzw. Cs_2CO_3 als Basen.

Methanol bildet sich dagegen kein zu **5** analoges Metallocoronat; vielmehr wirkt hier das größere Cäsiumion, das eine höhere Koordinationszahl bevorzugt, als Templat bei der Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers (**6**) $_n$ (Schema 2). Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Ethanol-Lösung von **6** wurden Einkristalle erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht wurden.^[10,12–14] Nach dieser Analyse setzt sich (**6**·10EtOH·2H₂O) $_n$ aus dikationischen Bausteinen $[(\text{Cs} \cdot \text{EtOH})_2\text{C}\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{OAc})_2\}]\text{Cs}]^{2+}$ und Acetationen als Gegenionen zusammen. Die Acetationen sind zusammen mit Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter in enger Nachbarschaft zum eindimensionalen Koordinationspolymer angeordnet. Der Konstruktionsplan der einzelnen Bausteine basiert auf zwei konkaven $\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\}$ -Metallocoronanden, die durch zwei zweizählige Acetationen verbrückt werden, sodass die vier Kupferionen jeweils tetragonal-pyramidal koordiniert sind. Der endohedrale Einschluss von zwei Cäsiumionen und zwei Ethanolmolekülen in den derart gebildeten Behälter $[(\text{Cs} \cdot \text{EtOH})_2\text{C}\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{OAc})_2\}]$ liefert dann das Cryptat $[(\text{Cs} \cdot \text{EtOH})_2\text{C}\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{OAc})_2\}]$ mit C_2 -Molekülsymmetrie. Die exohedrale Anlagerung eines weiteren Cäsiumions an dieses Cryptat führt zu der selbstkomplementären Einheit $[(\text{Cs} \cdot \text{EtOH})_2\text{C}\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{OAc})_2\}]\text{Cs}]^+$. Durch Aneinanderreihen dieser alternierend um 90° gedrehten Einheiten entsteht schließlich das dikationische Monomer $[(\text{Cs} \cdot \text{EtOH})_2\text{C}\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{OAc})_2\}]\text{Cs}]^{2+}$ des eindimensionalen Koordinationspolymers (**6**·10EtOH·2H₂O) $_n$ (Abbildung 1, unten).^[15]

Eine erwähnenswerte Eigenschaft von (**6**·10EtOH·2H₂O) $_n$ ist der formale Einschluss eines Cäsiumacetatdimers zwischen zwei konkaven $\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\}$ -Metallocoronanden. Der Cäsium-Cäsium-Abstand beträgt hier $d_{\text{Cs-Cs}} = 3.75 \text{ \AA}$ und ist

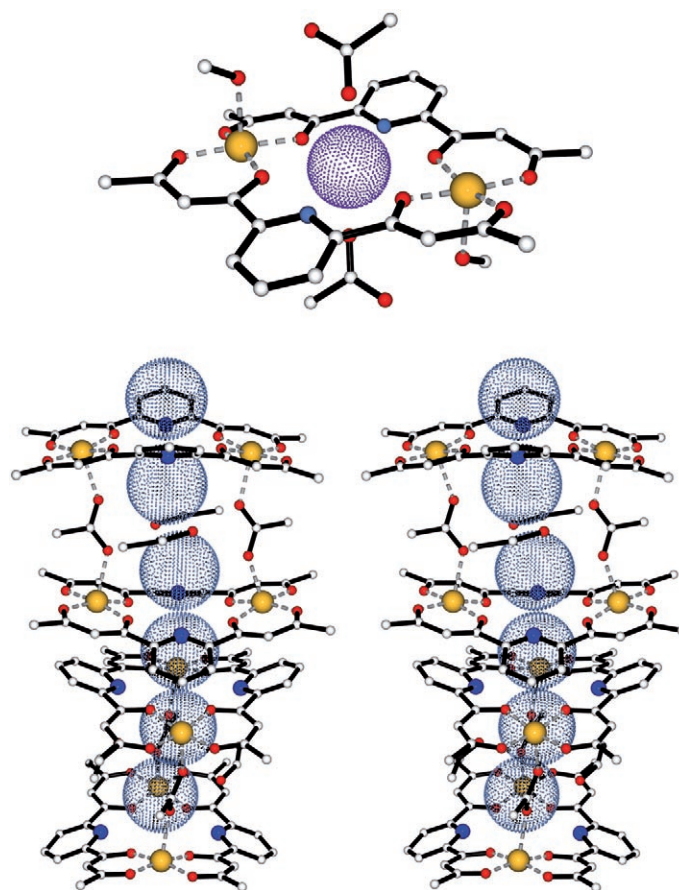


Abbildung 1. Oben: Molekülstruktur des Metallocoronats **5**·4 MeOH. Unten: Stereoansicht der dikationischen Wiederholungseinheit von (**6**·10EtOH·2H₂O) $_n$. C weiß, Ca violett (gepunktet), Cs blau (gepunktet), Cu gold, O rot, N blau. tBu-Gruppen, Wasserstoffatome, nichtkoordinierende Lösungsmittelmoleküle und OAc^- -Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

damit kleiner als die Abstände im dreidimensionalen Netzwerk von kristallinem Cäsiumacetat ($d_{\text{Cs-Cs}} = 3.98$ und 3.91 \AA).^[16] Hervorzuheben ist, dass die *exolendo*-Cäsiumabstände im dikationischen Monomer $[(\text{Cs}_{\text{endo}} \cdot \text{EtOH})_2\text{C}\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{OAc})_2\}]\text{Cs}_{\text{exo}}]^{2+}$ ($d_{\text{Cs-Cs}} = 3.71 \text{ \AA}$) sogar kleiner sind als der doppelte Ionenradius, der für zwölffach koordinierte Cäsiumionen angegeben wurde ($r_{\text{ionisch}} = 1.88 \text{ \AA}$).^[17] Unseres Wissens sind die Abstände der Cäsiumionen in (**6**·10EtOH·2H₂O) $_n$ die kleinsten bislang gemessenen.^[18]

Wir haben hier einen gangbaren Weg zur templatkontrollierten Selbstorganisation des Metallocoronats **5** aufgezeigt. Darüber hinaus gelang durch den Austausch des kleinen Erdalkalimetallions Ca^{2+} gegen das große Alkalimetallion Cs^+ die Synthese des eindimensionalen Koordinationspolymers (**6**) $_n$. Das herausragende Merkmal von (**6**) $_n$ ist seine Kette aus Cäsiumionen mit interatomaren Abständen unterhalb ihrer doppelten Ionenradien.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer farblosen Suspension von CaH_2 oder Cs_2CO_3 (2 mmol)^[19] in absolutem MeOH (50 mL) wurde

unter Stickstoff der Ligand H_2L^2 (**2**) (331 mg, 1.00 mmol) auf einmal zugesetzt. Die Mischung wurde 1 h lang bei 20 °C gerührt, wobei sich die Farbe nach Gelb änderte. Kupfer(II)-acetat-Monohydrat (200 mg, 1.00 mmol) wurde zugegeben und die nunmehr dunkelgrüne Suspension weitere 16 h bei 20 °C gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde das verbleibende grüne Rohprodukt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5: 84 mg CaH_2 ; Ausbeute: 348 mg (65 %) grüne Kristalle von 5·4 MeOH nach fraktionierender Kristallisation aus MeOH durch Gasphasendiffusion von Diethylether, geeignet zur Röntgenstrukturanalyse; Schmp. > 202–203 °C (Zers.); IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2867, 1571, 1559, 1509, 1360, 1304, 1273, 1225, 1192, 1142, 1109, 996, 955, 895, 789 cm^{-1} ; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix (*m*-NBA)): *m/z* (%): 1826 (1) $[\text{2M-OAc}]^+$, 1766 (1) $[\text{2M-2OAc}]^+$, 1709 (2) $[\text{2M-3OAc}]^+$, 1651 (2) $[\text{2M-4OAc}]^+$, 1588 (3) $[\text{2M-4OAc-Cu}]^+$, 1195 (10) $[\text{M-2OAc+L+Ca}]^+$, 993 (9), 978 (15), 883 (100) $[\text{M-OAc}]^+$, 824 (16) $[\text{M-2OAc}]^+$, 698 (79) $[\text{M-2OAc-2Cu}]^+$, 641 (9) $[\text{M-2OAc-2Cu-C}_4\text{H}_9]^+$; Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{CaCu}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (960.18): C 52.44, H 5.66, N 2.91; gef.: C 52.23, H 5.50, N 2.87.^[20]

(6)_n: 652 mg Cs_2CO_3 ; Ausbeute: 234 mg (39 %) grüne Nadeln von (6·10 EtOH·2 H₂O)_n nach fraktionierender Kristallisation aus EtOH durch Gasphasendiffusion von Diethylether, geeignet zur Röntgenstrukturanalyse; Schmp. > 197–199 °C (Zers.); IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2869, 1595, 1574, 1556, 1514, 1444, 1424, 1392, 1361, 1297, 1265, 1112, 1048, 1025, 994, 955, 891, 777 cm^{-1} ; FAB-MS (*m*-NBA): *m/z* (%): 1902 (1) $[\text{M-Cu-3OAc}]^+$, 1834 (2) $[\text{M-Cs-3OAc}]^+$, 1703 (12) $[\text{M-2Cs-3OAc}]^+$, 1050 (4) $[\text{M-Cs-2Cu-2L-3OAc}]^+$, 917 (100) $[\text{M-2Cs-2Cu-2L-3OAc}]^+$, 807 (7) $[\text{Na-Cu}_2\text{L}_2]^+$ (Na^+ aus der Matrix); Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{82}\text{H}_{101}\text{Cs}_3\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_{22}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2201.64): C 44.73, H 4.90, N 2.54; gef.: C 44.61, H 4.94, N 2.56.^[20]

Eingegangen am 7. August 2006

Online veröffentlicht am 28. November 2006

Stichwörter: Caesium · Calcium · Koordinationspolymere · Kupfer · N,O-Liganden

- [1] R. W. Saalfrank, H. Maid, N. Mooren, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 323–326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 304–307.
- [2] R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 599–603.
- [3] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2058–2062.
- [4] R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313–1317.
- [5] R. W. Saalfrank, C. Schmidt, H. Maid, F. Hampel, W. Bauer, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 322–325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 315–318.
- [6] a) R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1–51; b) E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, R. W. Saalfrank in *Structure and Bonding*, Vol. 96 (Hrsg.: M. Fujita), Springer, Berlin, **2000**, S. 149–175; c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; d) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425; e) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289–299; f) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508; g) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; h) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983; i) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1018–1033; j) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, M. Quirós, M. Willermann, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4414–4421;
- k) R. E. P. Winpenny, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 193–223; l) A. D. Cutland, R. G. Malkani, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2801–2803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2689–2691; m) H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, F. Renz, P. Gütlisch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 233–235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 223–225; n) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497; o) S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, S. J. Lippard, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774–2776.
- [7] D. E. Fenton, J. R. Tate, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 23–31.
- [8] Kristallographische Daten für 5·4 MeOH: $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{CaCu}_2\text{N}_2\text{O}_{16}$, $M = 1072.18 \text{ g mol}^{-1}$; Kristallabmessungen $0.35 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.5377(3)$, $b = 10.6617(2)$, $c = 12.7741(3) \text{ Å}$, $\alpha = 96.925(1)$, $\beta = 111.918(1)$, $\gamma = 97.001(2)^\circ$, $V = 1299.83(5) \text{ Å}^3$; $Z = 1$; $F(000) = 564$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.370 \text{ g cm}^{-3}$; Nonius-KappaCCD-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$); $T = 173(2) \text{ K}$; Graphitmonochromator; Messbereich: $1.96^\circ < \theta < 25.05^\circ$; Ausschnitt des reziproken Gitters: $-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 15$. Empirische Absorptionskorrektur (Scalepack); von 8710 gesammelten Reflexen lagen 4567 unabhängig und 4258 mit $I > 2\sigma(I)$ vor; linearer Absorptionskoeffizient 0.983 mm^{-1} ; Strukturlösung durch direkte Methoden mit SHELXS-97, Verfeinerung mit allen Daten (305 Parameter) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix gegen F^2 mit SHELXL97;^[9] alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; $R_1 = 0.0434$ für $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1212$ (alle Daten); maximale/minimale Restelektronendichte: $0.742/-0.756 \text{ e Å}^{-3}$.^[9,10]
- [9] G. M. Sheldrick, C. Krüger, P. Goddard, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] CCDC-616468 (5·4 MeOH) und CCDC-616364 [(6·10 EtOH·2 H₂O)_n] enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] Komplexe mit analogen Liganden: a) T. Shiga, T. Nakanishi, M. Ohba, H. Okawa, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2732–2736; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4254–4259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4182–4187; c) T. Shiga, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4435–4446; d) T. Shiga, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 15–18; e) R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, G. M. Sheldrick, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 559–563.
- [12] Nach Kristallisation von (6)_n aus MeOH durch Gasphasendiffusion von Diethylether zeigte eine Röntgenstrukturanalyse der so erhaltenen Kristalle die Bildung eines identischen eindimensionalen Koordinationspolymers auf. Der zu kleine Datensatz ermöglichte jedoch keine vollständige Verfeinerung.
- [13] Kristallographische Daten für (6·10 EtOH·2 H₂O)_n: $\text{C}_{46}\text{H}_{66.5}\text{Cs}_{1.5}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{14}$, $M = 1197.96 \text{ g mol}^{-1}$; Kristallabmessungen $0.24 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 19.908(2)$, $b = 26.293(2)$, $c = 22.112(3) \text{ Å}$, $\beta = 112.79(1)^\circ$, $V = 10671(2) \text{ Å}^3$; $Z = 8$; $F(000) = 4872$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.491 \text{ g cm}^{-3}$; Nonius-KappaCCD-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$); $T = 100(2) \text{ K}$; Graphitmonochromator; Messbereich: $3.42^\circ < \theta < 26.37^\circ$; Ausschnitt des reziproken Gitters: $-24 \leq h \leq 22$, $-31 \leq k \leq 32$, $-27 \leq l \leq 27$. Eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis mehrfacher Scans wurde verwendet (SADABS 2.06;^[21] $T_{\text{min.}} = 0.833$, $T_{\text{max.}} = 0.955$); von 52722 gesammelten Reflexen lagen 10882 unabhängig und 6879 mit $I > 2\sigma(I)$ vor; linearer Absorptionskoeffizient 1.866 mm^{-1} ; Strukturlösung durch direkte Methoden mit SHELXTL NT 6.12,

Verfeinerung mit allen Daten (703 Parameter) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix gegen F^2 mit SHELXTL NT 6.12;^[14] alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; $R_1 = 0.0515$ für $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1154$ (alle Daten); maximale/minimale Restelektronendichte: $0.833/-0.955 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.^[14,21] Einige der Lösungsmittelmoleküle, die teilweise an die Caesiumkationen koordinieren, sind fehlgeordnet, woraus hohe anisotrope Auslenkungsparameter resultieren. Versuche, diese starke Anisotropie der Auslenkungsparameter durch Splitlagenmodelle aufzulösen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Bei der Behandlung der Fehlordnungen wurden Restraints (DFIX, SAME, SADI, SIMU) angewendet.

- [14] SHELXTL NT 6.12, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2002**.
- [15] Siehe: A. C. Warden, L. Spiccia, M. T. W. Hearn, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, *Dalton Trans.* **2005**, 1804–1813.
- [16] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1462–1464.
- [17] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [18] Eine Recherche in der Cambridge Structural Database ergab nur drei Verweise auf kürzere Caesium-Caesium-Abstände in der Literatur.^[22] Diese Werte kamen sämtlich durch Fehlordnungen der Caesiumkationen im Kristallgitter zustande.
- [19] Die Reaktion von Kupfer(II)-acetat mit **2** in Methanol ohne Zusatz der angegebenen Alkali- oder Erdalkalimetallionen führte nur zu polymerem Material, das in üblichen Lösungsmitteln unlöslich war.^[5]
- [20] Die Kristalle von **5**·4 MeOH und (**6**·10 EtOH·2 H₂O)_n verlieren beim Stehen an der Luft Lösungsmittel. Nach 12 h Trocknen unter reduziertem Druck (10^{-4} mbar) bei 35–40 °C wurde ein Pulver erhalten, das durch Elementaranalyse untersucht wurde.
- [21] SADABS 2.06, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2002**.
- [22] a) Z. Xie, C.-W. Tsang, E. T.-P. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6444–6451; b) L. Cronin, S. J. Clark, S. Parsons, T. Nakamura, N. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1347–1351; c) M. J. Hardie, C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 53–58.