

Neue Koordinationspolymere mit Acetylenedicarboxylat als verbrückenden und Pyridin als terminierenden Liganden

New Coordination Polymers with Acetylenedicarboxylate as Bridging and Pyridine as Terminating Ligands

Irena Stein und Uwe Ruschewitz

Department für Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln, Deutschland

Reprint requests to Prof. Dr. Uwe Ruschewitz. Fax: +49 (0)221 470 3933.
E-mail: Uwe.Ruschewitz@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. 2009, 64b, 1093–1097; received August 11, 2009

By slow diffusion of pyridine (py) into an aqueous solution containing the respective metal salt and acetylenedicarboxylic acid (H_2ADC), single crystals of coordination polymers of composition $\frac{1}{\infty}[M^{II}(H_2O)_2(py)_2ADC]$ with $M^{II} = Zn$ (**1**) and Cd (**2**) were obtained. The crystal structures consist of octahedral $M^{II}N_2O_4$ units, which are connected to chains *via* acetylenedicarboxylate dianions. Hydrogen bonds between O atoms of the dianions and of the water molecules lead to the formation of layers perpendicular to [010]. The structure is further held together by weak aromatic stacking interactions between the pyridine ligands.

Key words: Acetylenedicarboxylate, Cadmium, Coordination Polymers, Crystal Engineering, Pyridine, Transition Metals, Zinc

Einleitung

Das Gebiet der Koordinationspolymere wird seit *ca.* einer Dekade mit wachsendem Interesse untersucht. Durch die strukturelle Diversität polyfunktioneller organischer Liganden, die Wahl der eingesetzten Metallionen bzw. eine geschickte Kombination beider Baueinheiten konnten zahlreiche Verbindungen mit teilweise überraschenden Verknüpfungsmustern erhalten werden. Neben der sich daraus ergebenden Strukturvielfalt zeichnet sich diese Verbindungsklasse auch durch ihre potentiellen Anwendungen, z. B. im Bereich der Speicherung und Trennung von Gasen [1], der heterogenen Katalyse [2] oder der nichtlinearen Optik [3] aus.

Im Mittelpunkt unserer Arbeiten stehen die gezielte Synthese ebenso wie die genaue Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen und Packungseffekte in Koordinationspolymeren, was vielfach in der Literatur mit dem Begriff „crystal engineering“ bezeichnet wird [4]. Wir haben uns dabei in unseren Untersuchungen insbesondere auf das Dianion der Acetylenedicarbonsäure (H_2ADC) konzentriert, das ein bifunktioneller Ligand mit starrem Kohlenstoffgerüst ist und somit einen stark orientierenden Einfluss auf die Ge-

metrie des gebildeten Koordinationspolymers ausübt. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf Robl zurück, dem die Darstellung und Charakterisierung von $[Be(H_2O)_4]ADC$ [5a], $MnADC \cdot 2H_2O$ [5b] und $BaADC \cdot H_2O$ [5c] gelang. In unserer Arbeitsgruppe wurden in den letzten Jahren zahlreiche wasserhaltige [6] und wasserfreie [7] Acetylenedicarboxylate synthetisiert und untersucht. Dabei haben wir unter anderem beobachtet, dass ein höherer Wassergehalt die Dimensionalität des Strukturaufbaus reduziert [6a, b]. So wurde z. B. in $CoADC \cdot 2H_2O$ eine dreidimensionale Verknüpfung der Baueinheiten gefunden, während sie in der wasserreicherem Verbindung $[Co(H_2O)_4ADC] \cdot 2H_2O$ nur eindimensional miteinander verbunden sind [6a].

Die Auswirkung von neutralen N-Donor-Liganden auf das Verknüpfungsmuster in den Kristallstrukturen der Acetylenedicarboxylate wurde bereits von einigen Gruppen untersucht [8]. In diesem Zusammenhang gelang uns vor kurzem die Darstellung und Charakterisierung von Übergangsmetallacetylenedicarboxylaten mit Pyridin als zusätzlichem Liganden [9]. Es konnte gezeigt werden, dass in Verbindungen der Zusammensetzung $[M^{II}(H_2O)_4ADC] \cdot 2H_2O$ zwei Wasser-Moleküle in der Koordinationssphäre des

Tabelle 1. Details der Röntgenstrukturuntersuchungen an $_{\infty}^1[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2(\text{ADC})]$ (**1**) und $_{\infty}^1[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2(\text{ADC})]$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{ZnC}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_{14}$	$\text{CdC}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_{14}$
M_t	371,64	418,67
Kristallgröße [mm ³]	$0,4 \times 0,3 \times 0,05$	$0,3 \times 0,3 \times 0,05$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
a [Å]	9,838(1)	10,101(1)
b [Å]	19,334(3)	19,627(3)
c [Å]	9,119(1)	9,294(1)
β [°]	114,946(9)	114,99(1)
V [Å ³]	1572,8(4)	1670,1(4)
Z	4	4
D_{ber} [g cm ⁻³]	1,57	1,67
$\mu(\text{Mo}K_{\alpha})$ [cm ⁻¹]	0,16	0,13
$F(000)$ [e]	760	832
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq +12$ $-24 \leq k \leq +24$ $-11 \leq l \leq +10$	$-8 \leq h \leq +8$ $-10 \leq k \leq +12$ $-14 \leq l \leq +13$
$(\sin \theta)/\lambda_{\text{max}}$ [Å ⁻¹]	0,646	0,644
Gemessene Reflexe	10694	9800
Unabh. Reflexe	1753	1811
R_{int}	0,0481	0,0677
Verfeinerte Parameter	116	116
$R(F)/wR(F^2)^a$	0,0382 / 0,0949	0,0238 / 0,0634
(alle Reflexe)		
$\text{GoF}(F^2)^b$	1,095	1,167
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ⁻³]	$0,37 \times 10^{-6}$ / $-0,65 \times 10^{-6}$	$0,53 \times 10^{-6}$ / $-0,82 \times 10^{-6}$

^a $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$, $wR = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$;
^b $\text{GoF} = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

Übergangmetalls durch zwei Pyridin-Liganden ersetzt werden können, ohne dass sich die Verknüpfung der Baueinheiten untereinander ändert.

In der vorliegenden Publikation sollen zwei weitere Koordinationspolymere der Zusammensetzung $_{\infty}^1[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\text{ADC}]$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ (**1**) und Cd (**2**) vorgestellt werden, die wir im Rahmen unserer Untersuchungen erhalten haben, und welche die Reihe der bereits bekannten pyridinhaltigen Übergangsmetallacetylendicarboxylate fortsetzen und ergänzen.

Experimenteller Teil

$_{\infty}^1[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\text{ADC}]$ (**1**)

Eine Lösung von 0,37 g (2,0 mmol) $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (Merck, p. a.) und 0,23 g (2,0 mmol) H_2ADC (Fluka, $\geq 98\%$) in 10 mL entionisiertem Wasser wurde in einem Schenkel eines H-Rohrs vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin (Acros, $\geq 98\%$) gefüllt und das H-Rohr verschlossen. Nach wenigen Tagen bei Zimmertemperatur wurden farblose Kristalle von **1** erhalten. Ein ge-

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $_{\infty}^1[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\text{ADC}]$ (**1**) und $_{\infty}^1[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\text{ADC}]$ (**2**) mit Standardabweichungen in Klammern.

	1	2
M–O1	2,136(2)	2 ×
–O3	2,108(2)	2 ×
–N1	2,150(3)	2,321(3)
–N2	2,160(3)	2,335(3)
C1–O1	1,265(3)	1,266(3)
–O2	1,234(3)	1,231(3)
C2–C2	1,184(5)	1,185(5)
–C1	1,481(3)	1,477(3)
O1–M–O3	89,3(7)	2 ×
O1–M–O3	90,8(7)	2 ×
O1–M–N1	90,2(5)	2 ×
O3–M–N1	87,8(5)	2 ×
O1–M–N2	89,8(5)	2 ×
O3–M–N2	92,3(5)	2 ×
O1–C1–O2	127,4(2)	127,3(2)
O1–C1–C2	114,8(2)	114,3(2)
O2–C1–C2	117,8(2)	118,4(2)
C1–C2–C2	177,5(1)	176,6(2)
H31…O2	1,85(2)	1,95(3)
H31…O1	1,83(2)	1,80(2)

eigneter Einkristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse isoliert und in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen (Huber G 670, $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ -Strahlung) zeigten eine phasenreine Substanz, welche sich als luft- und hydrolysestabil erwies. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$ (371,64): ber. C 45,25, H 3,80, N 7,54; gef. C 45,24, H 3,79, N 7,53.

Die Verbindung wurde ebenfalls in einer analogen Umsetzung einer wässrigen Lösung aus 0,25 g (2,0 mmol) ZnCO_3 (J. T. Baker) und 0,23 g (2,0 mmol) H_2ADC mit Pyridin in einem H-Rohr erhalten.

$_{\infty}^1[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\text{ADC}]$ (**2**)

Eine Lösung von 0,46 g (2,0 mmol) $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (Merck, reinst) und 0,23 g (2,0 mmol) H_2ADC (Fluka, $\geq 98\%$) in 10 mL entionisiertem Wasser wurde in einem Schenkel eines H-Rohrs vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin (Acros, $\geq 98\%$) gefüllt und das H-Rohr verschlossen. Nach ca. drei Wochen bei Zimmertemperatur wurden farblose Kristalle von **2** erhalten. Ein geeigneter Einkristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse isoliert und in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen. Die Verbindung ist nicht phasenrein entstanden: Die durchgeführte röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung (Huber G 670, $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ -Strahlung) zeigt Fremdreflexe, die der bereits bekannten pyridinfreien Verbindung $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ADC}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6c] zugeordnet werden konnten.

Kristallstrukturuntersuchungen

Die Einkristallstrukturuntersuchungen wurden mit einem Stoe IPDS II Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Ge-Monochromator) bei 293 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden [10], das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen [11] vervollständigt werden. Die gute Qualität der Kristalle und der erhaltenen Daten erlaubte es, die Lagen der Wasserstoffatome an den Wasser-Molekülen zu bestimmen und diese frei zu verfeinern. Die H-Atome der Pyridin-Liganden wurden dagegen berechnet und „reitend“ mit festen C–H-Abständen (C–H: 0,93 Å) verfeinert. In Tabelle 1 sind die Details und Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen aufgelistet [12], Tabelle 2 können ausgewählte interatomare Abstände und Winkel entnommen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt, kristallisieren beide Verbindungen isotyp zu den bereits bekannten Übergangsmetall-Acetylendicarboxylaten der Zusammensetzung $_{\infty}^1[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\text{ADC}]$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Co, Ni}$ [9]. Das Metallion liegt auf einer speziellen Lage mit Wyckoff-Symbol 4e (Punktgruppensymmetrie 2) in der Raumgruppe $\text{C}2/c$ und wird nur wenig verzerrt oktaedrisch von den N-Atomen zweier Pyridin-Liganden sowie von vier O-Atomen, die von zwei Wasser-Molekülen und zwei Acetylendicarboxylat-Dianionen stammen, koordiniert. Alle Liganden sind dabei jeweils *trans* zueinander angeordnet (Abbildung 1). Die $\text{M}^{\text{II}}\text{–O}$ -Abstände zu den Sauerstoff-

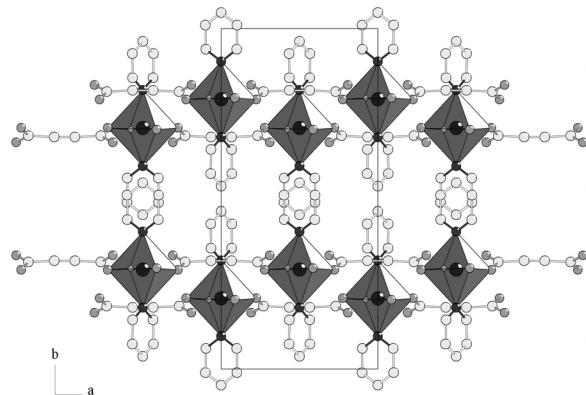


Abbildung 2. Blick auf die Kristallstruktur von **1** entlang [001]. Zn: große dunkelgraue Kugeln; N: kleine dunkelgraue Kugeln; O: kleine mittelgraue Kugeln; C: kleine hellgraue Kugeln. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Atomen der Wasser-Moleküle ($\text{M}^{\text{II}}\text{–O}3$: 2,108 bzw. 2,301 Å) und der Carboxylat-Gruppen ($\text{M}^{\text{II}}\text{–O}1$: 2,136 bzw. 2,293 Å) unterscheiden sich nur geringfügig von einander, wobei diese Unterschiede zum höheren Homologen hin kleiner werden. Allgemein gleichen sich die Abstände innerhalb des $\text{M}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_4$ -Oktaeders zum höheren Homologen hin an, bei den Winkeln ist dieser Trend jedoch nicht so ausgeprägt (vgl. Tabelle 2).

Das fast linear vorliegende Dianion der Acetylendicarbonsäure ($\text{C}1\text{–C}2\text{–C}2$: 177,5° bzw. 176,6°) koordiniert monodentat an das Metallion, wodurch Ketten gebildet werden, die entlang [100] verlaufen (Abbildung 2). Wie schon bei den isotypen Koordinationspolymeren mit Fe, Co und Ni beobachtet [9], ist der Grundaufbau dieser Strukturen dem der pyridinfreien Koordinationspolymere der Zusammensetzung $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{ADC}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ [6a], Ni [6b]) sehr ähnlich. Formal werden in der pyridinfreien Verbindung zwei Wassermoleküle in der Koordinationsphäre des Metallkations durch zwei Pyridin-Liganden ersetzt. Zusätzlich findet man in den pyridinfreien Verbindungen zwei nicht-koordinierende Wasser-Moleküle, die in den pyridinhaltigen Koordinationspolymeren wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht enthalten sind. Die Ketten aus $\text{M}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_4$ -Polyedern und Acetylendicarboxylat-Dianionen werden miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten senkrecht zu [010] verknüpft. Für die Verknüpfung der Schichten untereinander werden dagegen schwache $\pi\text{–}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Pyridin-Ringen angenommen.

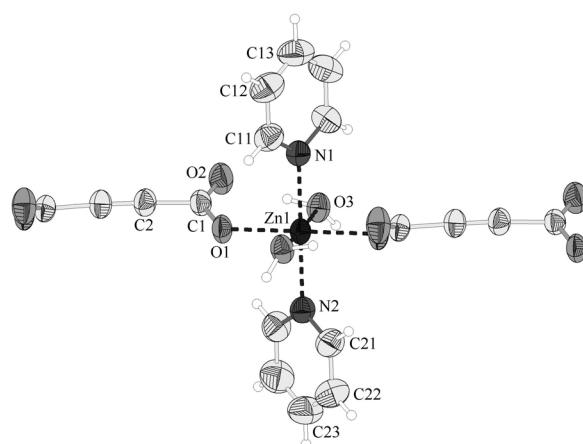


Abbildung 1. Koordinationsphäre um das zentrale Metallion am Beispiel von **1** mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit. Auslenkungsellipsoide werden mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Wie bereits erwähnt, wird das Metall-Ion nur von jeweils einem Sauerstoff-Atom jeder der beiden Carboxylat-Gruppen monodentat koordiniert (O1), während das zweite (O2) in den Raum gerichtet ist. Eine daraus folgende höhere Beweglichkeit dieses nicht-koordinierenden O-Atoms kann aus den Auslenkungsparametern in Abbildung 1 abgelesen werden. Eine kürzere C–O-Bindungslänge (C1–O2: 1,234 bzw. 1,231 Å vs. C1–O1: 1,265 bzw. 1,266 Å) deutet auf einen Doppelbindungscharakter der C1–O2-Bindung hin. Die Carboxylat-Gruppen des Dianions sind nicht co-planar zueinander angeordnet, sondern um einen Winkel $\phi = 43,8^\circ$ (1) bzw. $\phi = 49,4^\circ$ (2) gegeneinander verdreht. Die Abstände und Winkel innerhalb des Acetylendicarboxylat-Dianions und des Pyridin-Liganden entsprechen den erwarteten Werten (s. Tabelle 2).

Die thermische Stabilität der Koordinationspolymere der Zusammensetzung $^1_\infty[M^{II}(H_2O)_2(py)_2ADC]$ wurde bereits am Beispiel der isotypen Verbindungen mit $M^{II} = Ni$ und Co untersucht [9]. Dabei wurde jeweils oberhalb 150 °C ein Masseverlust beobachtet, der mit einem endothermen Signal in der DTA-Kurve verbunden war und einer Abspaltung beider Pyridin-Liganden zugeschrieben wurde. Anschließend folgte eine kontinuierliche Zersetzung des Gerüsts. Nach Abgabe der Pyridin-Liganden sollten die bereits bekannten Koordinationspolymere $NiADC \cdot 2H_2O$ bzw. $CoADC \cdot 2H_2O$ entstehen. Die durchgeführten Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen durch Heizen von $^1_\infty[M^{II}(H_2O)_2(py)_2ADC]$ mit $M^{II} = Co, Ni$ lieferten aber lediglich amorphe Produkte. Aus diesem Grund wurde die thermische Stabilität der neuen Koordinationspolymere **1** und **2** nicht weiter untersucht.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit den hier beschriebenen Koordinationspolymeren der Zusammensetzung $^1_\infty[M^{II}(H_2O)_2(py)_2ADC]$ $M^{II} = Zn, Cd$ konnte die Reihe der Übergangsmetall-Acetylendicarboxylate mit Pyridin als zusätzlichem Liganden erfolgreich fortgesetzt werden ($M^{II} = Fe, Co, Ni$ [9]). Wie bereits bei den isotypen Verbindungen beobachtet, unterscheidet sich der Aufbau ihrer Kristallstrukturen nur wenig von denen der reinen Hydrate ($[M^{II}(H_2O)_4ADC] \cdot 2H_2O$ mit $M^{II} = Co$ [6a], Ni [6b]). Formal können also zwei Wasser-Moleküle in der Koordinationssphäre des Metallkations durch zwei Pyridin-Liganden ersetzt werden,

wobei durch den erhöhten Raumbedarf des Pyridin-Liganden auch gleichzeitig zwei nicht-koordinierende Wasser-Moleküle ersetzt werden. In all diesen Koordinationspolymeren wird ein kettenartiger Strukturaufbau gefunden, wobei die Ketten untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen und andere schwache Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Der formale Charakter dieser Beschreibung wird allerdings deutlich, wenn man $^1_\infty[Cd(H_2O)_2(py)_2ADC]$ (2) mit der pyridinfreien Verbindung $[Cd(H_2O)_3ADC] \cdot H_2O$ [6c] vergleicht. Auch bei letzterer zeigt das reine Hydrat einen kettenförmigen Strukturaufbau. Um das zentrale Cd-Kation wird jedoch keine oktaedrische Koordinationsumgebung gefunden, sondern eine mit der Koordinationszahl 7. Dabei wird das Polyeder von drei Wasser-Molekülen und zwei chelatisierend koordinierenden Carboxylat-Gruppen von zwei ADC^{2-} -Liganden gebildet. Zwei Pyridin-Liganden ersetzen also hier formal beim Übergang zum $^1_\infty[Cd(H_2O)_2(py)_2ADC]$ ein koordinierendes und ein nicht-koordinierendes Wasser-Molekül, wobei sich zusätzlich die Koordinationsumgebung des zentralen Cd-Ions (KZ = 7 \Rightarrow KZ = 6) ändert.

Dennoch belegen unsere Arbeiten sowie die von Gao *et al.* [8a–d] und Batten *et al.* [8e], dass Wasser-Moleküle durch N-Donor Liganden in der Koordinationsphäre des Metallions ersetzt werden können, ohne dass sich dabei der grundsätzliche Strukturaufbau ändert. Versuche, in Verbindungen der Zusammensetzung $^1_\infty[M^{II}(H_2O)_2(py)_2ADC]$ Pyridin durch einen verbrückenden N-Donor-Liganden wie 4,4'-Bipyridin zu ersetzen, was eine schichtartige Verknüpfung der Baueinheiten ergeben sollte, führten überraschenderweise nicht zum gewünschten Ergebnis: In den dargestellten Koordinationspolymeren der Zusammensetzung $^1_\infty[M^{II}(4,4'-bipy)(H_2O)_4]ADC \cdot 4H_2O$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co$) wurde eine kettenartige Verknüpfung der $M^{II}N_2O_4$ -Oktaeder über Bipyridin-Liganden beobachtet. Das Acetylendicarboxylat-Dianion koordiniert hingegen nicht an das Metall-Ion, sondern verknüpft die kettenartigen Strukturfragmente lediglich über Wasserstoffbrückenbindungen [13].

Dank

Wir danken Stefan J. Liebig, Thomas J. Liebig, Alexander Otto und Roland Oberhoffer für die Hilfe bei den Synthesen, Dr. Ingo Pantenburg und Frau Ingrid Müller für die Aufnahme der Röntgenkristallstrukturdaten und Frau Norgül Tosun für die elementaranalytische Untersuchung.

- [1] a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670; b) A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Côté, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110; c) M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227.
- [2] a) T. Sawaki, T. Dowa, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8539; b) T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4793; c) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982; d) O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- [3] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- [4] a) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283; b) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1727; c) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460; d) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638; e) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268; f) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *46*, 174; g) M. Eddouadi, D. B. Moller, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *101*, 1629; h) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781; i) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaithyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
- [5] a) Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1499; b) Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 188; c) Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *596*, 149.
- [6] a) F. Hohn, H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1375; b) I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1697; c) U. Ruschewitz, I. Pantenburg, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m483; d) H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2003**, *C59*, m130; e) H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 903; f) I. Stein, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, m2680.
- [7] a) F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4536; b) A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Kristallogr.* **2005**, *Suppl. 22*, 179; c) I. Stein, Ch. Näther, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 353; d) I. Stein, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **2008**; e) R. Ahlers, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1058.
- [8] a) H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m3152; b) H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m3281; c) H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m7; d) H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m2995; e) D. R. Turner, J. Strachan-Hatton, S. R. Batten, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 34.
- [9] I. Stein, M. Speldrich, H. Schilder, H. Lueken, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1382.
- [10] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**.
- [12] CCDC 743452 (**1**) und CCDC 743453 (**2**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [13] I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 914.