**[Mn(H₂O)₂]₄[HNC₅H₄(COO)]₂[C₆H₂(COO)₄]₂·4H₂O — A Three-dimensional
Coordination Polymer with Guest Water Molecules in Channel-like Voids**

R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 185–188.

DOI: 10.1002/zaac.200300262

Abstract

Single crystals of [Mn(H₂O)₂]₄[HNC₅H₄(COO)]₂[C₆H₂(COO)₄]₂·4H₂O have been prepared in aqueous solution at 55 °C. Space group P1[−] (no. 2), *a* = 999.7(2), *b* = 1314.4(2), *c* = 1645.8(2) pm, *α* = 101.096(8)°, *β* = 92.796(14)°, *γ* = 96.03(2)°, *V* = 2.1053(5) nm³, *Z* = 2. There are four unique Mn²⁺ which are coordinated in a distorted, octahedral manner by two water molecules, three oxygen atoms of the pyromellitate anions and one oxygen atom of isonicotinic acid (Mn—O 208.6(2) — 227.3(3) pm). The connection of Mn²⁺ and [C₆H₂(COO)₄]^{4−} yields a three-dimensional coordination polymer with two different, channel-like voids extending parallel to [110]. The first channel accommodates water molecules, the second channel is filled by isonicotinic acid molecules. Thermogravimetric analysis in air revealed that the loss of water of crystallisation occurs in two steps between 97 and 200 °C. The dehydrated sample was stable between 200 and 340 °C. Further decomposition yielded Mn₃O₄.

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit Gastwassermolekülen in kanalartigen Hohlräumen

Roberto Köferstein und Christian Robl*

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Professor Klaus-Jürgen Range zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Einkristalle von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in wässriger Lösung bei 55 °C erhalten. Raumgruppe P-1 (Nr. 2), $a = 999.7(2)$, $b = 1314.4(2)$, $c = 1645.8(2)$ pm, $\alpha = 101.096(8)^\circ$, $\beta = 92.796(14)^\circ$, $\gamma = 96.03(2)^\circ$, $V = 2.1053(5)$ nm³, $Z = 2$. Die vier kristallographisch unabhängigen Mn²⁺ sind verzerrt oktaedrisch von zwei Wassermolekülen, drei Sauerstoffatomen der Pyromellitanionen und einem Sauerstoffatom aus dem Isonicotinsäuremolekül umgeben (Mn-O 208.6(2) - 227.3(3) pm). Aus der Verbindung von Mn²⁺ mit $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$

resultiert ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit zwei unterschiedlichen kanalartigen Hohlräumen, die sich entlang [110] erstrecken und einerseits von Wassermolekülen sowie andererseits durch Isonicotinsäuremoleküle ausgefüllt werden. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung an Luft erfolgte die Kristallwasserabgabe in zwei Stufen zwischen 97 und 200 °C. Das Anhydrid war zwischen 200 und 340 °C stabil. Die weitere Zersetzung führte zu Mn₃O₄.

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A Three-dimensional Coordination Polymer with Guest Water Molecules in Channel-like Voids

Abstract. Single crystals of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ have been prepared in aqueous solution at 55 °C.

Space group P-1 (no. 2), $a = 999.7(2)$, $b = 1314.4(2)$, $c = 1645.8(2)$ pm, $\alpha = 101.096(8)^\circ$, $\beta = 92.796(14)^\circ$, $\gamma = 96.03(2)^\circ$, $V = 2.1053(5)$ nm³, $Z = 2$. There are four unique Mn²⁺ which are coordinated in a distorted, octahedral manner by two water molecules, three oxygen atoms of the pyromellitate anions and one oxygen atom of isonicotinic acid (Mn-O 208.6(2) - 227.3(3) pm). The connection of Mn²⁺ and $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ yields a three-dimensional coordination polymer

with two different, channel-like voids extending parallel to [110]. The first channel accommodates water molecules, the second channel is filled by isonicotinic acid molecules. Thermogravimetric analysis in air revealed that the loss of water of crystallisation occurs in two steps between 97 and 200 °C. The dehydrated sample was stable between 200 and 340 °C. Further decomposition yielded Mn₃O₄.

Keywords: Coordination polymer; Manganese; Isonicotinic acid; Pyromellitate

Einleitung

Polymere Koordinationsverbindungen erfreuen sich gegenwärtig großen Interesses [1-9]. Als Bausteine zum Aufbau derartiger Verbindungen eignen sich vor allem Anionen mit mehreren Koordinationsstellen, die an ein starres Gerüst gebunden sind. In Verbindung mit geeigneten Kationen ist mit der Bildung von ein-, zwei- und dreidimensional unendlichen Verbänden zu rechnen. Bereits seit längerer Zeit [10-19] benutzen wir in diesem Zusammenhang u.a. Anionen von Benzolcarbonsäuren zur Herstellung von Koordinationspolymeren. Beispielsweise ist Tricobalt(II)-mellitat-Octadecahydrat durch kettenförmige Verbände charakteri-

siert [13], Zinkpyromellitat-Heptahydrat hat Schichtstruktur [10]. Als besonders reizvoll erscheinen Koordinationspolymere, die ähnlich wie Zeolithe und Molekularsiebe durch Hohlräume zur Aufnahme von Gastkomponenten geeignet sind. In $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [15] liegt ein dreidimensionales Gerüst aus Zn²⁺ und Pyromellittatetraanionen vor, das kanalartige Hohlräume aufweist, in denen Wassercluster eingelagert sind, deren wesentliches Bauelement ein zentrosymmetrischer Ring aus acht Wassermolekülen ist.

Die Ausbildung sich selbst durchdringender Strukturen wie z.B. im Falle der reinen Trimesinsäure [20] ist zu vermeiden. Zu diesem Zweck und zur Steuerung der Struktureigenschaften bietet sich die Verwendung von Templatmolekülen wie z. B. niedermolekulare Amine an. So zeichnet sich das kürzlich beschriebene unter Verwendung von 1,4-Diaminobutan als Templat hergestellte $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [21] durch ein dreidimensionales Gerüst mit negativer Überschußladung aus, das von kanalartigen mit $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Ionen und Wassermolekülen besetzten Hohlräumen durchzogen ist.

* Prof. Dr. Christian Robl Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Str. 628
D-07743 Jena
Fax 1149 (0)3641 948152
e-mail crr@uni-jena.de

Auch kann die Gegenwart eines weiteren Komplexbildners als strukturdirigierende Komponente zum Aufbau höherdimensional vernetzter Einheiten vorteilhaft sein. Im vorliegenden Fall wurde Isonicotinsäure als zusätzlicher Ligand neben Pyromellitanionen in wässriger Lösung eingesetzt.

Experimentelles

Einkristalle von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Kristallisation in wässriger Lösung bei 55 °C erhalten. Dazu wurden zu einer Mischung aus 5 ml einer 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 5 ml einer 0.1 M Isonicotinsäurelösung 10 ml 0.025 M Natriumpyromellitatlösung gegeben. Innerhalb einer Woche bildeten sich blaßgelbe, plättchenförmige Kristalle. Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei Zimmertemperatur und zwei verschiedenen Feldstärken ergaben keine Hinweise auf magnetochemische Besonderheiten.

Die simultanthermoanalytische Untersuchung an Luft in einer Netzsch STA 429-Apparatur zeigte, daß die Abgabe von Kristallwasser zwischen 97 und 200 °C in zwei Stufen erfolgte. Zunächst kam es zu einem Masseverlust von 15.8 %, der der Abgabe von 10 Molekülen H_2O pro Formeleinheit (ber. 15.2 %) zugeordnet werden kann. Diese Dehydratisierungsstufe war nur in einem kleinen Temperaturbereich stabil. Anschließend bildete sich das Anhydrid, das zwischen 200 und 340 °C beständig war. Im Rückstand der mehrstufigen weiteren Zersetzung, die erst bei etwa 900 °C abgeschlossen war, wurde röntgenographisch Mn_3O_4 (Hausmannit) nachgewiesen.

Röntgenbeugungsintensitäten wurden bei Zimmertemperatur mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta=25^\circ$ in ω -Abtastung gemessen. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt und ein

empirischer Extinktionsparameter verfeinert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden. Die H-Atompositionen wurden Differenz-Fourierkarten entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern in die abschließenden Verfeinerungszyklen aufgenommen. Kristallographische Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Weitere Daten zur Röntgenstrukturbestimmung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 215981 hinterlegt und können von dort unter der folgenden Adresse abgerufen werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK, Fax 1(1223)336-033, e-mail file-serv@ccdc.cam.ac.uk.

Ergebnisse und Diskussion

Im $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liegen vier symmetrieunabhängige Mn^{2+} -Kationen vor, die verzerrt oktaedrisch von jeweils zwei *cis*-ständigen Wassermolekülen, drei Sauerstoffatomen aus den Carboxylatgruppen der Pyromellitanionen und einem Sauerstoffatom des Isonicotinsäuremoleküls (O(17), O(18), O(19), O(20)) koordiniert sind (Abb. 1, Tab. 2). Die drei Sauerstoffatome aus den Pyromellitanionen liegen mit einem Wassermolekül in einer Äquatorebene des Koordinationsoktaeders. Die Mn-O-Bindungslängen erstrecken sich über den Bereich von 208.6(2) bis 227.3(3) pm. Die Bindungslängen zeigen keine eindeutige Differenzierung nach der Art der Koordinationspartner

Tabelle 1 Kristallographische Daten für $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{HNC}_5\text{H}_4(\text{COO})]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Mn}_4\text{O}_{32}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	a = 999.7(2) pm b = 1314.4(2) pm c = 1645.8(2) pm $\alpha = 101.096(8)^\circ$ $\beta = 92.796(14)^\circ$ $\gamma = 96.03(2)^\circ$
Elementarzellvolumen	2.1053(5) nm ³
Formeleinheiten in der EZ	Z = 2
Molmasse	1182.40 g/mol
berechnete Dichte	1.865 Mg/m ³
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient	1.287 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.78/0.98
Meßtemperatur	293 K
Meßmodus	ω -scan
Kristallabmessungen	0.72 mm x 0.24 mm x 0.02 mm
Θ -Bereich	2.05 - 25.00°
F(000)	1200
Oktanten	Halbkugel
gemessene Reflexe	8803 7406
davon symmetrieunabhängig	
R_{int}	0.0286
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-LS mit F ²
verfeinerte Parameter	748
Extinktionsparameter	0.00109(7)
Residualwerte (alle Daten)	$R_1 = 0.0603$ $wR_2 = 0.0677$
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese Programm	1331/2318 e/nm ³
	SHELXTL [23]

Lediglich für die Wassermoleküle ist eine gewisse Tendenz zur Beteiligung an den längeren Mn-O-Abständen erkennbar. Die nach Trömel [22] berechneten Bindungsordnungen liegen geringfügig über dem Erwartungswert (Mn(1) 2.13, Mn(2) 2.11, Mn(3) 2.16, Mn(4) 2.07).

Die Verbindung weist drei kristallographisch unabhängige Pyromellitanionen auf. Die Anionen II und III sind zentrosymmetrisch, Anion I hat keine Eigensymmetrie. Die Kohlenstoffatomgerüste der drei Anionen weichen nur sehr wenig von einer Ausgleichsebene ab (max. 5.7 pm bei Anion II). Die Carboxylatgruppen wirken nicht als Chelatbildner. Alle Carboxylatsauerstoffatome des Anion I sind an Mn^{2+} koordiniert. Von den Anionen II und III tritt pro Carboxylatgruppe nur jeweils ein Sauerstoffatom in der Koordinationssphäre der Metallkationen auf. Die C-O-Bindungslängen liegen in dem engen Intervall von 124.4(4) bis 127.2(4) pm (Tab. 3), was auf weitgehend ungestörte Delokalisierung der π -Elektronen hinweist.

Mn^{2+} und die Pyromellitanionen bilden ein dreidimensionales Koordinationspolymer. Hierbei werden die Anionen I und II über Mn(1) und Mn(2) und die Anionen I und III über Mn(3) und Mn(4) miteinander verbunden. Die beiden kristallographisch unabhängigen Isonicotinsäuremoleküle, welche hier in zwitterionischer Form ($\text{HN}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{COO}^-$) vorliegen, sind für die dreidimensionale

Abb. 1 Die Koordinationssphären der Mn^{2+} . O(17), O(18), O(19) und O(20) gehören zu Isonicotinsäuremolekülen. Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius gezeichnet.

Tabelle 2 Mn-O-Bindungslängen (in pm)

Mn(1)-O(12)	208.6(2)	Mn(2)-O(9)	211.0(2)
Mn(1)-O(w1)	214.7(3)	Mn(2)-O(7)	214.5(2)
Mn(1)-O(3)	217.0(2)	Mn(2)-O(19)	214.9(2)
Mn(1)-O(18)	218.7(2)	Mn(2)-O(2)	221.2(2)
Mn(1)-O(1)	221.5(2)	Mn(2)-O(w3)	223.6(2)
Mn(1)-O(w2)	227.3(3)	Mn(2)-O(w4)	225.0(2)
Mn(3)-O(20)	212.5(2)	Mn(4)-O(13)	215.5(2)
Mn(3)-O(16)	216.1(2)	Mn(4)-O(17)	216.9(2)
Mn(3)-O(w5)	216.3(3)	Mn(4)-O(5)	217.4(2)
Mn(3)-O(6)	217.6(2)	Mn(4)-O(4)	218.1(2)
Mn(3)-O(8)	217.7(2)	Mn(4)-O(w7)	220.7(3)
Mn(3)-O(w6)	221.3(3)	Mn(4)-O(w8)	226.6(3)

Tabelle 3 Bindungslängen der Pyromellitananionen (in pm)

Anion I					
C(1)-C(2)	139.5(4)	C(1)-C(6)	139.1(4)	C(1)-C(7)	150.3(4)
C(2)-C(3)	139.8(4)	C(2)-C(8)	152.3(4)	C(3)-C(4)	139.4(4)
C(4)-C(5)	139.6(4)	C(4)-C(9)	151.3(4)	C(5)-C(6)	138.6(4)
C(5)-C(10)	151.5(4)	O(1)-C(7)	126.5(4)	O(2)-C(7)	125.2(4)
O(3)-C(8)	126.6(4)	O(4)-C(8)	124.4(4)	O(5)-C(9)	124.5(4)
O(6)-C(9)	124.8(4)	O(7)-C(10)	124.9(4)	O(8)-C(10)	125.4(4)
Anion II					
C(11)-C(12)	139.9(4)	C(11)-C(13)	139.0(4)	C(11)-C(14)	151.3(4)
C(12)-C(13)	139.2(4)	C(12)-C(15)	151.3(4)	O(9)-C(14)	126.0(4)
O(10)-C(14)	124.4(4)	O(11)-C(15)	124.4(4)	O(12)-C(15)	125.5(4)
Anion III					
C(16)-C(17)	139.8(4)	C(16)-C(18)	139.3(4)	C(16)-C(19)	150.6(4)
C(17)-C(18)	138.7(4)	C(17)-C(20)	150.9(4)	O(13)-C(19)	126.3(4)
O(14)-C(19)	124.7(4)	O(15)-C(20)	124.4(4)	O(16)-C(20)	127.2(4)

Strukturcharakteristik des Gerüsts nicht essentiell. Sie wirken nach außen als Neutralliganden und tragen über die Mn-O-Bindungen zu ihren Carboxylatgruppen lediglich zur Verfestigung des Gerüsts bei.

Die Betrachtung der Gerüststruktur aus [110] (Abb. 2 und 3) läßt kanalartige Hohlräume erkennen. Kanal (1) ist von Wassermolekülen besetzt, die zum Teil koordinativ an Mn^{2+} gebunden sind. Dieser Hohlraum kann somit als hydrophil betrachtet werden und hat unter Vernachlässigung der koordinativ gebundenen Wassermoleküle eine lichte Weite von etwa 720 pm x 1240 pm. Kanal (2) wird von den Isonicotinsäuremolekülen ausgefüllt. Er ist etwa 580 pm x 1510 pm weit. Das Polymergerüst aus Mn^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ besitzt keine elektrische Überschußladung und entspricht der Zusammensetzung $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n$.

Abb. 2 Mn^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ bilden ein elektrisch neutrales Koordinationspolymer mit kanalartigen Hohlräumen parallel zu [110]. Kanal (1) hat hydrophilen Charakter und nimmt Wassermoleküle auf. Kanal (2) ist durch Isonicotinsäuremoleküle aufgefüllt.

Die C_5N -Ringe der Isonicotinsäuremoleküle können als völlig planar bezeichnet werden. Die mittlere Auslenkung von einer Ausgleichsebene beträgt 0.2 pm für Molekül I und 0.4 pm für Molekül II (Bindungslängen s. Tab. 4). Die Carboxylatgruppe des Moleküls I liegt coplanar zur Ringe-bene (Interplanarwinkel 0.6°), für Molekül II beträgt der Interplanarwinkel 8.5° . Die N-Atome sind in beiden Molekülen protoniert und als Protonendonatoren in Wasserstoffbrückenbindungen zu Carboxylatsauerstoffatomen (O(11) und O(15)) von Pyromellitananionen (Anion II und Anion III, Tab. 5) beteiligt. Die deprotonierten Carbonsäuregruppen der zwitterionischen Isonicotinsäuremoleküle sind jeweils als zweifach einzähnige Liganden an Mn^{2+} gebunden. Molekül I verbindet hierdurch Mn(1) mit Mn(4), Molekül II verbindet Mn(2) mit Mn(3).

Die in dem hydrophilen Kanal (Abb. 2) befindlichen Wassermoleküle bilden ein umfangreiches System von Wasserstoffbrückenbindungen aus (Tab. 5). O(w9) und O(w11), die nicht an Mn^{2+} gebunden sind, bilden einen zentrosymmetrischen viergliedrigen Ring, der über Wasserstoffbrük-

Abb. 3 Wie Abb.2 unter Verwendung von *van der Waals*-Radien ohne Wiedergabe der Wasser- und Isonicotinsäuremoleküle.

Tabelle 4 Bindungslängen der Isonicotinsäuremoleküle (in pm)

Molekül I:					
C(21)-C(22)	138.1(5)	C(21)-C(25)	138.9(5)	C(21)-C(26)	154.3(4)
C(22)-C(23)	138.2(5)	C(23)-N(1)	133.1(5)	C(24)-N(1)	133.2(5)
C(24)-C(25)	137.4(5)	O(17)-C(26)	123.6(4)	O(18)-C(26)	124.5(4)
N(1)-H(7)	93(4)				
Molekül II:					
C(27)-C(28)	138.9(5)	C(27)-C(31)	138.1(5)	C(27)-C(32)	152.2(4)
C(28)-C(29)	137.9(4)	C(29)-N(2)	133.2(4)	C(30)-N(2)	133.2(5)
C(30)-C(31)	138.1(5)	O(19)-C(32)	124.4(4)	O(20)-C(32)	124.3(4)
N(2)-H(12)	92(4)				

kenbindungen mit weiteren Wassermolekülen (O(w2), O(w3), O(w4)) und einem Carboxylatsauerstoffatom (O(14)) des Pyromellitanions III in Kontakt steht. Sämtliche Wassermoleküle (O(w1)-O(w12), Tab. 5) wirken je zweimal als Protonendonatoren, wobei als Protonenakzeptoren bei den nicht an Mn^{2+} koordinierten Wassermolekülen (O(w9)-O(w12)) mit einer Ausnahme (O(14)) nur Wassermoleküle auftreten. In den Wasserstoffbrückenbindungen mit koordinativ gebundenen Wassermolekülen sind überwiegend Carboxylatsauerstoffatome der Pyromellitanionen vertreten. Die Isonicotinsäuremoleküle wirken nicht als Protonenakzeptoren.

Tabelle 5 Wasserstoffbrückenbindungen

Abstand N...O (pm)			
N(1)-H(7)...O(11)	265.2		
N(2)-H(12)...O(15)	260.5		
Abstand O...O (pm)			
O(w1)-H(15)...O(14)	285.4	O(w7)-H(27)...O(14)	279.7
O(w1)-H(16)...O(w3)	287.0	O(w7)-H(28)...O(10)	277.5
O(w2)-H(17)...O(13)	291.5	O(w8)-H(29)...O(3)	281.2
O(w2)-H(18)...O(w11)	282.4	O(w8)-H(30)...O(6)	278.0
O(w3)-H(19)...O(w11)	285.3	O(w9)-H(31)...O(w4)	283.5
O(w3)-H(20)...O(8)	279.9	O(w9)-H(32)...O(14)	275.0
O(w4)-H(21)...O(16)	277.2	O(w10)-H(33)...O(w12)	275.1
O(w4)-H(22)...O(1)	271.7	O(w10)-H(34)...O(w8)	292.2
O(w5)-H(23)...O(9)	299.4	O(w11)-H(35)...O(w9)	270.8
O(w5)-H(24)...O(w12)	279.7	O(w11)-H(36)...O(w9)	284.7
O(w6)-H(25)...O(w10)	273.1	O(w12)-H(37)...O(w7)	301.1
O(w6)-H(26)...O(10)	291.1	O(w12)-H(38)...O(w5)	279.7

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2638.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460.
- [3] Q. Gao, N. Guillou, M. Nogues, A. K. Cheetham, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2937.
- [4] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633.
- [5] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1546.
- [6] D. Poletti, L. Karanovic, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1716.
- [7] H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3410.
- [8] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- [9] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [10] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 79.
- [11] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 57.
- [12] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 144.
- [13] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1188.
- [14] C. Robl, S. Hentschel, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1355.
- [15] C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99.
- [16] S. Hentschel, *Dissertation*, Univ. München **1993**.
- [17] M. Arnold, *Dissertation*, Univ. Jena **1998**.
- [18] R. Köferstein, *Dissertation*, Univ. Jena **2003**.
- [19] C. Robl, in: *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*, L. Fabrizzi, A. Poggi (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 2000, S. 279.
- [20] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5.
- [21] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1374.
- [22] M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 664.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.