**Co[(C₆H₁₀)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 2H₂O and Zn[(C₆H₁₂)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 1/2H₂O -
Two Zeolite-Like Three-Dimensional Coordination Polymers**

R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 2186–2189.

DOI: 10.1002/zaac.200300203

Abstract

Monoclinic single crystals of Co[(C₆H₁₀)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 2H₂O have been prepared in aqueous solution at 80 °C. Space group C2/c (no. 15), a = 1065.92(8), b = 1568.97(9), c = 1140.88(9) pm, β = 90.101(6)°, V = 1.9080(2) nm³, Z = 4. Co²⁺, which is situated on a twofold crystallographic axis, is coordinated in a moderately distorted tetrahedral fashion by four oxygen atoms stemming from the pyromellitate anions (Co–O 197.87(12) and 200.64(12) pm). A three-dimensionally connected coordination polymer is made up by Co²⁺ and C₆H₂(COO)₄⁴⁻ featuring channel-like voids, which accommodate water molecules and (C₆H₁₀)(NH₃)₂²⁺ cations compensating for the negative excess charge of the three-dimensional framework. Thermogravimetric analysis in air showed that the dehydrated compound was stable between 198 and 361 °C. Further decomposition yielded CoO. Zn[(C₆H₁₂)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 1/2H₂O (**2**) was prepared analogously to **1** employing 1, 6-diaminohexane. Space group P2₁/n (no. 14), a = 1087.78(8), b = 1515.18(11), c = 1162.21(10) pm, β = 96.249(7)°, V = 1.9042(3) nm³, Z = 4. Zn²⁺ is coordinated tetrahedrally like Co²⁺ by oxygen atoms of the pyromellitate anions (Zn–O 195.0(4) - 197.8(4)). The connection of Zn²⁺ with the anions leads similar to **1** to a three-dimensional framework with voids accommodating (C₆H₁₂)(NH₃)₂²⁺-cations and water molecules. **2** was stable anhydrously between approx. 120 and 340 °C, the further decomposition was completed at 700 °C yielding ZnO.

Co[(C₆H₁₀)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 2H₂O und Zn[(C₆H₁₂)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 1/2H₂O Zwei zeolithartige dreidimensionale Koordinationspolymere

Roberto Köferstein und Christian Robl*

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

Professor Bernt Krebs zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Monokline Einkristalle von Co[(C₆H₁₀)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]·2H₂O (**1**) wurden in wässriger Lösung bei 80 °C erhalten. Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a=1065.92(8), b=1568.97(9), c=1140.88(9) pm, β=90.101(6)°, V=1.9080(2) nm³, Z=4. Co²⁺ besetzt eine zweizählige kristallographische Achse und ist verzerrt tetraedrisch durch vier Sauerstoffatome der Pyromellitanionen koordiniert (Co-O 197.87(12) und 200.64(12) pm). Aus der Verbindung von Co²⁺ mit C₆H₂(COO)₄⁴⁻ resultiert ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit kanalartigen Hohlräumen, die von Wassermolekülen und (C₆H₁₀)(NH₃)₂²⁺-Kationen belegt sind, welche die negative Überschubladung des Gerüsts kompensieren. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung an Luft erwies sich das Anhydrid der Verbindung zwischen 198 und 361 °C als stabil. Die

weitere Zersetzung führte zu CoO. Zn[(C₆H₁₂)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]·1/2H₂O (**2**) wurde analog zu **1** unter Verwendung von 1,6-Diaminohexan hergestellt. Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a= 1087.78(8), b=1515.18(11), c=1162.21(10) pm, β=96.249(7)°, V= 1.9042(3) nm³, Z=4. Zn²⁺ ist ebenfalls wie Co²⁺ tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen der Pyromellitanionen koordiniert (Zn-O 195.0(4) - 197.8(4)). Aus der Verknüpfung von Zn²⁺ mit den Pyromellitanionen resultiert ein dreidimensionales Gerüst, das sehr große Ähnlichkeiten mit der Struktur von **1** aufweist und in seinen Hohlräumen (C₆H₁₂)(NH₃)₂²⁺-Kationen und Wassermoleküle beherbergt. **2** war in wasserfreier Form zwischen ca. 120 und 340 °C stabil, anschließend erfolgte die Zersetzung zu ZnO, die bei 700 °C abgeschlossen war.

Co[(C₆H₁₀)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]·2H₂O and Zn[(C₆H₁₂)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]·1/2H₂O Two Zeolite-Like Three-Dimensional Coordination Polymers

Abstract. Monoclinic single crystals of Co[(C₆H₁₀)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄] · 2H₂O have been prepared in aqueous solution at 80 °C. Space group C2/c (no. 15), a=1065.92(8), b=1568.97(9), c=1140.88(9) pm, β=90.101(6)°, V=1.9080(2) nm³, Z=4. Co²⁺, which is situated on a twofold crystallographic axis, is coordinated in a moderately distorted tetrahedral fashion by four oxygen atoms stemming from the pyromellitate anions (Co-O 197.87(12) and 200.64(12) pm). A three-dimensionally connected coordination polymer is made up by Co²⁺ and C₆H₂(COO)₄⁴⁻ featuring channel-like voids, which accommodate water molecules and (C₆H₁₀)(NH₃)₂²⁺ cations compensating for the negative excess charge of the three-dimensional framework. Thermogravimetric analysis in air showed that the dehydrated compound was stable between 198 and 361 °C. Further decomposition yielded CoO.

Zn[(C₆H₁₂)(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]·1/2H₂O (**2**) was prepared analogously to **1** employing 1,6-diaminohexane. Space group P2₁/n (no. 14), a=1087.78(8), b=1515.18(11), c=1162.21(10) pm, β= 96.249(7)°, V=1.9042(3) nm³, Z=4. Zn²⁺ is coordinated tetra-hedrally like Co²⁺ by oxygen atoms of the pyromellitate anions (Zn-O 195.0(4) - 197.8(4)). The connection of Zn²⁺ with the anions leads similar to **1** to a three-dimensional framework with voids accommodating (C₆H₁₂)(NH₃)₂²⁺-cations and water molecules. **2** was stable anhydrously between approx. 120 and 340 °C, the further decomposition was completed at 700 °C yielding ZnO.

Keywords: Coordination polymer; Cobalt; Zinc; Pyromellitate

Einleitung

Polymere Koordinationsverbindungen erfreuen sich gegenwärtig großen Interesses [1-6]. 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 ein-, zwei- und dreidimensional unendlicher Verbände zu rechnen. Bereits seit längerer Zeit [7-16] benutzen wir in diesem Zusammenhang u.a. Anionen von Benzolcarbonsäuren zur Herstellung von Koordinationspolymeren. Beispielsweise ist Tricobalt(II)-mellitat Octadecahydrat durch kettenförmige Verbände charakterisiert [10], Zinkpyromellitat Heptahydrat hat eine Schichtstruktur [7]. Als besonders reizvoll erscheinen Koordinationspolymere, die ähnlich wie die bekannten Zeolithe bzw. Molekularsiebe durch Hohlräume zur Aufnahme von Gastkomponenten ausgezeichnet sind. In Na₂Zn[C₆H₂(COO)₄]·9H₂O [12] liegt

* 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

ein dreidimensionales Gerüst aus Zn^{2+} und Pyromellittat-anionen vor, das von kanalartigen Hohlräumen durchzo-gen ist, in denen Wassercluster beherbergt sind, deren we-sentliches Bauelement ein zentrosymmetrischer Ring aus acht Wassermolekülen ist. *Hong et al.* berichteten unlängst [4] über Seltenerdpyromellitate, die ebenfalls Gastwasser-moleküle in Hohlräumen binden.

Die Ausbildung sich selbst durchdringender Strukturen wie z.B. im Falle der reinen Trimesinsäure [17] ist zu vermei-den. Zu diesem Zweck und zur Steuerung der Struktur-eigenschaften bietet sich die Verwendung von Templatmole-külen wie z. B. niedermolekulare Amine an. So zeichnet sich das kürzlich beschriebene unter Verwendung von 1,4-Diaminobutan als Templat hergestellte $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18] durch ein dreidi-mensionales 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.

Experimentelles

Einkristalle von $\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) wur-den durch Kristallisation in wässriger Lösung bei 80 °C erhalten. Dazu wurden zu 5 ml einer 0.1 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung das gleiche Volumen einer 0.2 M *trans*-1,4-Diaminocyclohexan-Lösung gege-ben. Der hierbei auftretende Niederschlag wurde mit wenig 2 M HNO_3 aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 5 ml 0.05 M Natrium-pyromellitat-Lösung sowie 0.2 g Harnstoff gegeben. Nach etwa 48 h bildeten sich violette Kristalle. $\text{Zn}[(\text{C}_6\text{H}_{12})(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**2**) wurde in analoger Weise unter Verwendung von 10 ml 0.05M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 1,6-Diaminohexan hergestellt.

Die simultanthermoanalytische Untersuchung von **1** an Luft in ei-ner Netzsch STA 429-Apparatur zeigte, daß die Abgabe von Was-ser bei etwa 160 °C begann und bei 198 °C abgeschlossen war. Die wasserfreie Verbindung war bis 361 °C stabil. Anschließend kam es zu einem Zersetzungsprozeß mit stark exothermer Wärmetönung, der bis 500 °C zu einem erheblichen Gewichtsverlust führte und erst bei 900 °C beendet war. Im Zersetzungsrückstand wurde rönt-genographisch CoO nachgewiesen. **2** erwies sich in wasserfreier Form zwischen ca. 120 und 340 °C als stabil, anschließend erfolgte die Zersetzung zu ZnO , die bei 700 °C abgeschlossen war.

Röntgenbeugungsintensitäten wurden an beiden Verbindungen bei Zimmertemperatur mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung jeweils bis zu einem maximalen Beugungswinkel von 25° in ω -Ab-tastung gemessen. Für **1** wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden. Bei **1** wurden die H-Atompositionen Differenz-Fourierkarten entnommen und mit isotropen Auslenkungs-parametern in die abschließenden Verfeinerungszyklen aufgenom-men. **2** hat zwei kristallographisch unabhängige Diammoniumkationen, die Fehlordnung aufweisen. Das Kristallwassermolekül besetzt die allgemeine Lage der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit dem Lagebesetzungsfaktor 0.54 (1). Bei **2** konnte daher nur ein Teil der H-Atome auf geometrisch berechneten Lagen in die Verfeinerung mitaufgenommen werden. Kristallographische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere Daten zur Röntgenstrukturbe-stimmung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre

Tabelle 1 Kristallographische Daten für **1** und **2**

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{CoO}_{10}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{ZnO}_{8.5}$
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/\text{c}$ (Nr. 15)	$\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a=1065.92(8)$ pm $b=1568.97(9)$ pm $c=1140.88(9)$ pm $\beta=90.101(6)^\circ$	$1087.78(8)$ pm $1515.18(11)$ pm $1162.21(10)$ pm $96.249(7)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1.9080(2)$ nm ³	$1.9042(3)$ nm ³
Formeleinheiten in der EZ		$Z=4$
Molmasse	421.29 g/mol	442.72 g/mol
berechnete Dichte	1.606 Mg/m ³	1.544 Mg/m ³
Diffraktometer	Siemens P4	
Strahlung		$\text{MoK}\alpha$
Monochromator		Graphit
Absorptionskoeffizient	0.958 mm ⁻¹	1.399 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
min./max. Transmission	0.79/0.87	
Meßtemperatur		293 K
Meßmodus		ω -scan
Kristallabmessungen	0.22 mm x 0.24 mm x 0.28 mm	0.20 mm x 0.24 mm x 0.20 mm
Θ -Bereich	2.31 2 25.00°	2.22 2 25.00°
F(000)	956	916
Oktanten	Halbkugel	Viertelkugel
gemessene Reflexe	3564	4227
davon symmetrieunabhängig	1694	3346
R_{int}	0.0246	0.0333
Strukturlösung		Direkte Methoden
Strukturverfeinerung		Vollmatrix-LS mit F^2
verfeinerte Parameter	170	305
Extinktionsparameter	0.0010(2)	2
Residualwerte (alle Daten)	R_1 0.0269 wR_2 0.0521	0.0750 0.1157
Extrema der letzten Differenz-	$1237/2210$ e/nm ³	$11166/2479$ e/nm ³
Fourier-Synthese		
Programm		SHELXTL [21]

Tabelle 2 Bindungslängen/pm

1					
Co-O(1)	200.64(12) (2x)	Co-O(3)	197.87(12) (2x)		
Pyromellitat-Anion					
C(1)-C(2)	140.4(2)	C(1)-C(3)	139.0(2)	C(1)-C(4)	150.5(2)
C(2)-C(3)	138.8(2)	C(2)-C(5)	150.9(2)	O(1)-C(4)	127.0(2)
O(2)-C(4)	124.3(2)	O(3)-C(5)	127.3(2)	O(4)-C(5)	123.8(2)
Cyclohexyldiammonium-Kation					
C(6)-N	149.6(2)	C(6)-C(7)	151.4(3)	C(6)-C(8)	151.5(3)
C(7)-C(8)	153.4(3)				
2					
Zn-O(1)	195.0(4)	Zn-O(3)	196.4(4)	Zn-O(5)	197.8(4)
Zn-O(7)	197.0(4)				
Pyromellitat-Anion					
C(4)-C(5)	139.3(8)	C(4)-C(9)	139.8(7)	C(4)-C(10)	150.5(8)
C(5)-C(6)	138.6(8)	C(5)-C(11)	151.8(8)	C(6)-C(7)	138.6(7)
C(7)-C(8)	140.0(8)	C(7)-C(12)	150.0(8)	C(8)-C(9)	137.8(7)
C(8)-C(13)	151.0(7)	C(10)-O(1)	128.2(7)	C(10)-O(2)	122.9(7)
C(11)-O(3)	127.6(7)	C(11)-O(4)	123.3(7)	C(12)-O(5)	126.5(7)
C(12)-O(6)	122.7(6)	C(13)-O(7)	128.2(7)	C(13)-O(8)	122.5(7)

unter CCDC 210432 (**1**) und CCDC 213622 (**2**) hinterlegt und kön-nen von dort unter der folgenden Adresse abgerufen werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK, Fax 1(1223)336-033, e-mail fileserv@ccdc.cam.ac.uk.

Abb. 1 1: Das $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^{4-}$ -Anion und das Cyclohexyldiammoniumkation mit dem Numerierungsschema. Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Co^{2+} liegt auf einer zweizähligen Achse der Raumgruppe C2/c , (Wyckoff-Position 4e). Es ist verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen aus den Pyromellitanionen ($\text{Co-O}(1)$ 200.64(12), $\text{Co-O}(3)$ 197.87(12) pm, Tab. 2) umgeben. Die O-Co-O-Winkel liegen zwischen 101.09(5) und 122.13(7)°. Die nach der Methode von Brown [19] berechnete Bindungsordnung liegt mit 1.80 unter dem Erwartungswert. Die gemittelte Co-O-Bindungslänge beträgt 199.3 pm. Trömel nennt als durchschnittliche Bindungs-länge in Oxiden für tetraedrisch durch Sauerstoffatome koordiniertes Co 195.9 pm [20]. Die Bindungsordnung für Zn in 2, das die allgemeine Lage der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ besetzt und ebenfalls verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen aus Pyromellitanionen umgeben ist, beträgt 1.955.

1: Das Gerüst der Kohlenstoffatome des zentrosymmetrischen Pyromellitanions ist fast ideal planar (maximale Abweichung 2.5 pm bei C(3)). Die Carboxylatgruppen stehen in unterschiedlichem Winkel zur Ebene der Kohlenstoffatome (Abb. 1). Näherungsweise können je zwei Carboxylatgruppen als hierzu koplanar (Interplanarwinkel 12.2°, C(4), O(1), O(2)) bzw. orthogonal (Interplanarwinkel

81.1°, C(5), O(3), O(4)) bezeichnet werden. Die C-O-Bindungen mit an Co^{2+} gebundenen Sauerstoffatomen sind deutlich länger (127.0(2) und 127.3(2) pm) als die beiden anderen (123.8(2) und 124.3(2) pm). Ähnliches gilt für das Pyromellitanion in 2. Die Interplanarwinkel zwischen den Carboxylatgruppen und der von den Kohlenstoffatomen bestimmten Ausgleichsebene betragen hier 8.0, 20.5, 85.5 und 87.4°. Das Cyclohexyldiammoniumkation in 1 besitzt Sesselform (Abb. 1) und liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die C(7)-C(8)-Bindungslänge (153.4(3)) ist ähnlich der C-C-Bindungslänge in Diamant, während die C-C-Bindungen mit Kohlenstoffatomen (C(6)), die an die NH_3^+ -Gruppen gebunden sind, deutlich kürzer ausfallen (151.4(3) und 151.5(3) pm, Tab. 2). In 2 weisen die beiden kristallographisch unabhängigen Diammoniumkationen Fehlordnung auf. Die Lage des Kristallwassermoleküls ist statistisch unterbesetzt mit dem Besetzungsfaktor 0.54(1). Im Falle vollständiger Besetzung dieser Punktlage wäre 2 ein Monohydrat.

Co^{2+} und $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^{2-}$ bilden zusammen ein dreidimensionales Koordinationspolymer der Zusammensetzung

Abb. 2 1: Das $\{\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n^{2n-}$ -Gerüst aus [001] betrachtet. Das Kugelstabmodell im linken Bildteil zeigt die Positionen der Cyclohexyldiammoniumkationen und Wassermoleküle im Hohlraum. Im Kalottenmodell (van der Waals-Radien) ist nur das $\{\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n^{2n-}$ -Gerüst wiedergegeben.

Abb. 3 Vgl. Abb. 2, mit Blickrichtung [110].

$\{\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n^{2n-}$. Dieses Gerüst ist durch kanalartige Hohlräume mit rautenförmigem Querschnitt, die sich entlang [001] erstrecken gekennzeichnet (Abb. 2). Unter Berücksichtigung des Raumbedarfs des Gerüsts läßt sich die lichte Weite der Kanäle zu 610 pm x 960 pm abschätzen. In den Hohlräumen befinden sich die Wassermoleküle und die Cyclohexyldiammoniumkationen zum Ausgleich der negativen Überschußladung. Weitere Kanäle mit einem Querschnitt von 580 pm x 700 pm sind in Richtung [110] zu erkennen (Abb. 3). Die NH_3^+ -Gruppen wirken als Protonendonatoren in Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen und den nicht an Co^{2+} gebundenen Sauerstoffatomen (O(2) und O(4)) der Carboxylatgruppen (Tab. 3), O(2) und O(4) sind außerdem Protonenakzeptoren in Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen. Die $\text{N}\cdots\text{O}$ - und die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände sprechen für Wasserstoffbrückenbindungen mittlerer Stärke (Tab. 3).

Tabelle 3 Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in **1**

N-H(2)···O(w)	Abstand N···O (pm)
N-H(3)···O(2)	282.9
N-H(4)···O(4)	286.9
	279.6
O(w)-H(10)···O(2)	Abstand O···O (pm)
O(w)-H(11)···O(4)	280.9
	287.9

Abb. 4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung [001] ohne Wassermoleküle und Diammoniumkationen.

2 hat ein ähnliches System von Hohlräumen wie **1**, die durch Kristallwasser und Diammoniumkationen belegt sind. Entlang [100] treten Kanäle mit einer Weite von 600 pm x 880 pm, sowie entlang [011] mit 350 pm x 595 pm auf (Abb. 4 und 5).

Auffällig ist die vergleichsweise hohe thermische Stabilität der kristallwasserfreien Verbindungen. Das Anhydrid von **1** war bis etwa 361 °C stabil, das Anhydrid von **2** bis etwa 340°C. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgte die exotherme Zersetzung zu CoO bzw. ZnO. Dieses Verhalten ist offensichtlich auf die ausschließlich aus Sauerstoff-atomen der Carboxylatgruppen bestehende Koordinations-sphäre der M^{2+} -Kationen ($M=Co$, Zn) zurückzuführen. In vergleichbaren anderen Koordinationspolymeren befinden sich oft Wassermoleküle in der Koordinationssphäre des Metallkations, wodurch bei der Wasserabgabe eine koordinative Destabilisierung erfolgt, die zu einer Umordnung in der Koordinationssphäre und damit zu einer Zerstörung des polymeren Gerüsts führt. Im vorliegenden Fall ist somit eine

Abb. 5 **2**: Der entlang [100] orientierte Kanal des $\{Zn[C_6H_2(COO)_4]\}_n^{2n-}$ -Gerüsts.

topotaktisch verlaufende Dehydratisierung wahrscheinlich.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.
- [3] Q. Gao, N. Guillou, M. Nogues, A. K. Cheetham, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2937.
- [4] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- [5] H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3410.
- [6] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [7] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 79.
- [8] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 57.
- [9] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 144.
- [10] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1188.
- [11] C. Robl, S. Hentschel, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1355.
- [12] C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99.
- [13] S. Hentschel, *Dissertation*, Univ. München **1993**.
- [14] M. Arnold, *Dissertation*, Univ. Jena **1998**.
- [15] R. Köferstein, *Dissertation*, Univ. Jena **2003**.
- [16] C. Robl, in: *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*, L. Fabrizzi, A. Poggi (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 2000, S. 279.
- [17] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5.
- [18] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1374.
- [19] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1957.
- [20] M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1984**, *B40*, 338.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.