# Über die Dialkaliacetylendicarboxylate $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ und $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$

On Dialkali Acetylenedicarboxylates
$Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ and $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$

Heinrich Billetter, Ingo Pantenburg und Uwe Ruschewitz

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Uwe Ruschewitz. Fax: +49 (0)221 470 4899.
E-mail: Uwe.Ruschewitz@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. **59b,** 903 – 909 (2004); eingegangen am 20. April 2004

From aqueous solutions containing acetylenedicarboxylic acid and $Na_2CO_3$ or KOH single crystals of $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ ($P2_1/n$, $Z = 2$) and $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$ ($P1$, $Z = 2$) were obtained by slow evaporation of the solvent. In $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ the sodium atom is co-ordinated almost octahedrally by three water molecules and three oxygen atoms of the carboxylate ligands. These octahedra are connected to layers, which are held together by hydrogen bonds. In $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$ two crystallographic distinct potassium ions exist both seven co-ordinate by oxygen atoms stemming from water molecules and carboxylate ligands. These $KO_7$ polyhedra are linked to a three-dimensional structure by the bifunctional carboxylate anions and the water molecules.

*Key words:* Carboxylate, Crystal Structure, Potassium, Sodium

## Einleitung

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit Verbindungen des Dianions der Acetylendicarbonsäure ($C_2(COOH)_2 \equiv H_2ADC$) [1]. Das Dianion $ADC^{2-}$ ist deshalb für uns von besonderem Interesse, da es als ein nahezu stäbchenförmiger bifunktioneller Ligand mit einem rigiden Kohlenstoffgerüst aufgefasst werden kann. Dies sollte insbesondere beim gezielten Aufbau von Festkörperstrukturen (*crystal engineering*) [2] hilfreich sein.

Erste Arbeiten zu Metallverbindungen mit dem $ADC^{2-}$-Anion gehen auf *Robl* zurück, dem Anfang der 90er Jahre die Synthese und strukturelle Charakterisierung von $BeADC \cdot 4H_2O$ [3], $MnADC \cdot 2H_2O$ [4] und $BaADC \cdot H_2O$ [5] gelang. Kurze Zeit später wurde über $[Gd_2(ADC)_3(H_2O)_6] \cdot 2\,H_2O$ berichtet [6]. Ferner sind einige Verbindungen bekannt, in die neben dem $ADC^{2-}$-Anion noch weitere strukturdirigierende Liganden eingebaut wurden, so dass man zu mikroporösen Materialien gelangte (z. B. $Zn(ADC)_2 \cdot (HTEA)_2$ mit protoniertem Triethylamin = $HTEA^+$ [7] oder $[Mn(bpe)(H_2O)_4](ADC) \cdot 4{,}5\,H_2O$ mit 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan = bpe [8]). Zahlreiche Salze des Monoanions der Acetylendicarbonsäure ($HADC^-$) [9 – 16] sind insbesondere wegen der in ihren Kristallstrukturen auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen untersucht worden. In unseren eigenen Arbeiten konnten wir schließlich $Co(ADC)(H_2O)_4 \cdot 2\,H_2O$ und $Co(ADC)(H_2O)_2$ [17], die dazu isotypen Nickelverbindungen $Ni(ADC)(H_2O)_4 \cdot 2\,H_2O$ und $Ni(ADC)(H_2O)_2$ [18], $Cu(ADC)(H_2O)_3 \cdot H_2O$ [19], $Cd(ADC)(H_2O)_3 \cdot H_2O$ [20] und Sr(ADC) [21] darstellen und strukturell charakterisieren. Von diesen stellt Sr(ADC) das erste wasserfreie Salz der Acetylendicarbonsäure dar. Bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur wurde ein negativer Volumenausdehnungskoeffizient gefunden.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die erfolgreiche Synthese und Strukturaufklärung der ersten Dialkaliacetylendicarboxylate $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ und $K_2(ADC)(H_2O)$. Abschließend wird unter strukturellen Gesichtspunkten ein kurzer Überblick über die bisher bekannten Salze der Acetylendicarbonsäure gegeben.

## Experimenteller Teil

Zu 20 ml einer Lösung von 2,12 g $Na_2CO_3$ (Fa. Alfa, ultrapure; 20 mmol) in deionisiertem Wasser wurden 0,570 g $H_2ADC$ (Fa. Fluka, 99 %; 5 mmol) gegeben. Nach langsamem Verdampfen des Lösungsmittels

0932–0776 / 04 / 0800–0903 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Details der Röntgenstrukturuntersuchungen an $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ und $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$.

| | $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ | $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$ |
|---|---|---|
| Messgerät | Stoe IPDS I | Stoe IPDS I |
| $\lambda$ | Mo-K$_\alpha$ (71,073 pm) | Mo-K$_\alpha$ (71,073 pm) |
| Kristallgröße | $0,5$ mm $\times$ $0,1$ mm $\times$ $0,1$ mm | $0,2$ mm $\times$ $0,1$ mm $\times$ $0,1$ mm |
| Raumgruppe; Z | $P2_1/n$ (Nr. 14); 2 | $P\bar{1}$ (Nr. 2); 2 |
| Gitterkonstanten | $a = 811,6(3)$ pm | $a = 707,61(14)$ pm |
| | $b = 357,71(7)$ pm | $b = 723,88(14)$ pm |
| | $c = 1580,6(5)$ pm | $c = 877,5(2)$ pm |
| | $\beta = 99,21(4)^\circ$ | $\alpha = 90,99(3)^\circ$ |
| | | $\beta = 112,02(2)^\circ$ |
| | | $\gamma = 117,72(2)^\circ$ |
| Zellvolumen | 0,4530(2) nm$^3$ | 0,35863(13) nm$^3$ |
| $d_{ber.}$ | 1,687(1) g/cm$^3$ | 1,928(1) g/cm$^3$ |
| Messbereich | $2,9^\circ < 2\theta < 48,4^\circ$ | $3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$ |
| Zahl der Reflexe: | | |
| gemessen | 2951 | 4312 |
| unabhängig | 679 | 1599 |
| beobachtet $(I_0 > 2\sigma(I))$ | 393 | 1199 |
| $R_{int}$ | 0,1298 | 0,0334 |
| Anzahl der Parameter | 65 | 109 |
| $R$-Werte: | | |
| $I_0 > 2\sigma(I)$ | $R1 = 0,0656$; $wR2 = 0,1595$ | $R1 = 0,0276$; $wR2 = 0,0618$ |
| alle Daten | $R1 = 0,1106$; $wR2 = 0,1806$ | $R1 = 0,0427$; $wR2 = 0,0663$ |
| $\Delta\rho_{min/max}$ | $-0,304 \cdot 10^{-6}$ e·pm$^{-3}$/ $0,463 \cdot 10^{-6}$ e·pm$^{-3}$ | $-0,406 \cdot 10^{-6}$ e·pm$^{-3}$/ $0,313 \cdot 10^{-6}$ e·pm$^{-3}$ |

Tab. 2. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ und $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{iso}$/pm$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$: | | | | |
| Na | 0,3505(2) | −0,3722(7) | 0,16958(13) | 325(8) |
| C1 | 0,4972(6) | −0,448(2) | 0,4635(3) | 304(14) |
| C2 | 0,4938(6) | −0,315(2) | 0,3753(3) | 270(13) |
| O21 | 0,6243(5) | −0,1587(13) | 0,3594(2) | 338(11) |
| O22 | 0,3609(4) | −0,3623(12) | 0,3237(2) | 291(10) |
| O3 | 0,5569(4) | 0,1254(13) | 0,1923(2) | 352(11) |
| O4 | 0,3496(5) | −0,454(3) | 0,0203(3) | 1060(30) |
| $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$: | | | | |
| K1 | 0,19391(7) | 0,72742(7) | 0,39860(6) | 324(2) |
| K2 | 0,15870(8) | 0,93787(7) | 0,86271(5) | 327(2) |
| C1 | 0,2715(3) | 0,2686(3) | 0,5196(2) | 259(4) |
| O11 | 0,1187(2) | 0,3219(3) | 0,4704(2) | 385(4) |
| O12 | 0,2932(3) | 0,1455(2) | 0,4348(2) | 376(4) |
| C2 | 0,4521(3) | 0,3640(3) | 0,6977(3) | 278(4) |
| C3 | 0,6037(3) | 0,4443(3) | 0,8400(3) | 280(4) |
| C4 | 0,7899(3) | 0,5459(3) | 0,0159(2) | 242(4) |
| O41 | 0,9137(2) | 0,7452(2) | 0,0530(2) | 357(4) |
| O42 | 0,8070(3) | 0,4236(2) | 0,1113(2) | 365(4) |
| O5 | 0,5018(3) | 0,1235(3) | 0,2195(2) | 426(4) |
| H51 | 0,418(5) | 0,130(5) | 0,254(4) | 520(90) |
| H52 | 0,573(5) | 0,220(5) | 0,196(3) | 430(80) |

bei Zimmertemperatur fielen innerhalb einiger Tage farblose, transparente Kristalle von $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ aus. Direkt aus der wässrigen Lösung wurde einer dieser Kristalle isoliert, in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen und auf einem Röntgeneinkristalldiffraktometer untersucht.

Ebenfalls nach einigen Tagen wurden farblose, transparente Kristalle von $K_2(ADC)(H_2O)$ nach langsamem Eindampfen (Zimmertemperatur) von 20 ml einer Lösung von 0,84 g KOH (techn.; 15 mmol) und 0,570 g $H_2ADC$ (Fa. Fluka, 99 %; 5 mmol) in deionisiertem Wasser erhalten. Ein direkt aus der wässrigen Lösung isolierter Einkristall wurde in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen und einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse zugeführt.

*Kristallstrukturuntersuchungen*

Einkristalle von $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ und $K_2(ADC)(H_2O)$ wurden auf einem Stoe IPDS I Einkristalldiffraktometer (Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphit-Monochromator) bei 293(2) K untersucht. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden [22]. Das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt werden [23]. Die sehr gute Qualität des Kristalls der Kaliumverbindung und der erhaltenen Daten erlaubte es, die Lagen der Wasserstoffatome zu bestimmen und diese frei zu verfeinern. Im Falle der Natriumverbindung war dies hingegen nicht möglich. In den Tabellen 1 und 2 sind die Details und Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgeführt [24], in Tab. 3 sind wichtige interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

Abbildung 1 zeigt die Koordinationsumgebung des Natriumions in $Na_2(ADC)(H_2O)_4$. Die Natriumionen sind von sechs Sauerstoffatomen in der Form eines schwach verzerr-

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ und $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$.

| $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$ | | $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$ | |
|---|---|---|---|
| Na–O4 | 237,7(5) | K1–O11 | 274,3(2) |
| Na–O22 | 242,5(4) | K1–O12 | 275,2(2) |
| Na–O3 | 243,1(5) | K1–O42 | 277,8(2) |
| Na–O3 | 244,4(5) | K1–O11 | 285,7(2) |
| Na–O22 | 246,7(4) | K1–O41 | 298,1(2) |
| Na–O22 | 251,8(4) | K1–O12 | 300,4(2) |
| | | K1–O5 | 305,5(2) |
| | | K2–O41 | 271,9(2) |
| | | K2–O42 | 274,4(2) |
| | | K2–O41 | 278,3(2) |
| | | K2–O11 | 282,9(2) |
| | | K2–O5 | 293,6(2) |
| | | K2–O5 | 296,1(2) |
| | | K2–O12 | 304,9(2) |
| C2–O22 | 125,5(6) | C1–O11 | 124,4(2) |
| C2–O21 | 125,7(6) | C1–O12 | 125,0(2) |
| | | C4–O42 | 124,4(2) |
| | | C4–O41 | 124,5(2) |
| C1–C1 | 120,7(11) | C2–C3 | 119,9(3) |
| C1–C2 | 146,9(8) | C1–C2 | 148,2(3) |
| | | C3–C4 | 148,1(3) |
| | | O5–H1 | 78(3) |
| | | O5–H2 | 73(3) |
| O22–C2–O21 | 126,5(5) | O11–C1–O12 | 127,4(2) |
| | | O42–C4–O41 | 126,7(2) |
| O22–C2–C1 | 117,1(4) | O11–C1–C2 | 117,0(2) |
| O21–C2–C1 | 116,4(5) | O12–C1–C2 | 115,6(2) |
| | | O42–C4–C3 | 116,8(2) |
| | | O41–C4–C3 | 116,5(2) |
| C1–C1–C2 | 178,7(8) | C3–C2–C1 | 177,9(2) |
| | | C2–C3–C4 | 179,2(2) |
| | | H1–O5–H2 | 116(3) |

ten Oktaeders umgeben (Na–O: 237,7 – 251,8 pm; O–Na–O: 82,04 – 103,69°). Diese Sauerstoffatome stammen von drei Wassermolekülen (O3, O4) und drei Carboxylatgruppen unterschiedlicher Säureanionen, wobei nur das Atom O22 koordiniert. Durch dieses Sauerstoffatom O22 und die Wassermoleküle O3 werden die Oktaeder untereinander zu Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse verbunden. Diese Ketten werden wiederum über die bifunktionellen Acetylendicarboxylat-Dianionen zu Schichten verknüpft, die parallel zur Flächendiagonalen der (010)-Ebene verlaufen (s. Abb. 2). Diese Schichten, die über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (O4–O4: 264(2) pm), sind besonders gut in Abb. 3 zu erkennen. An der Verknüpfung innerhalb der Schichten sind die Atome O4 und O21 nicht beteiligt. Dies führt für O4 zum kürzesten Na–O-Abstand innerhalb des $NaO_6$-Oktaeders von 237,7 pm. Ferner wird für O4 ein Schwingungsellipsoid mit einer ungewöhnlich großen Auslenkung entlang der *b*-Achse beobachtet (s. Abb. 1), für das Sauerstoffatom O21 der Carboxylat-Gruppe treten hingegen keine Auffälligkeiten auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass

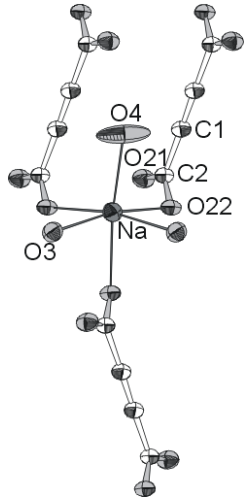


Abb. 1. $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$: Koordinationspolyeder um das $Na^+$-Ion mit der Nummerierung der Atome (Auslenkungsparameter mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

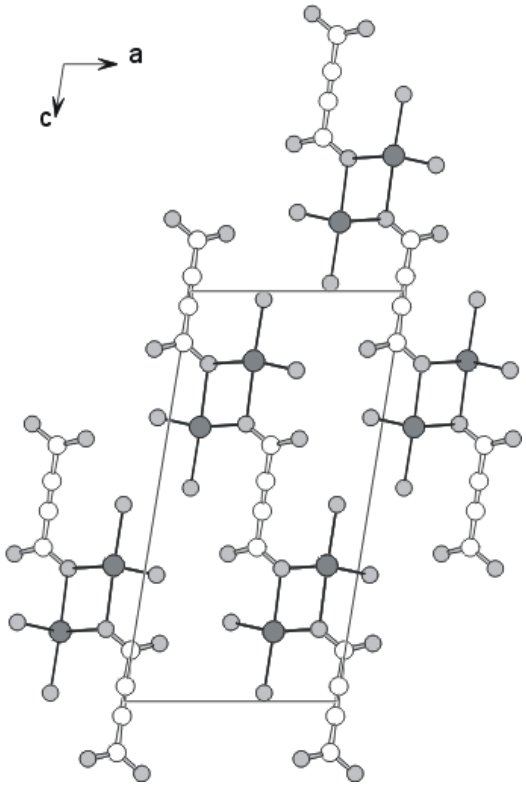


Abb. 2. $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$: Blick auf die Kristallstruktur entlang [010] (Na: dunkelgrau; O: mittelgrau; C: weiß).

für das Wassermolekül O4 eine Splitposition angenommen werden muss, die den gefundenen kurzen Na – O4-Abstand

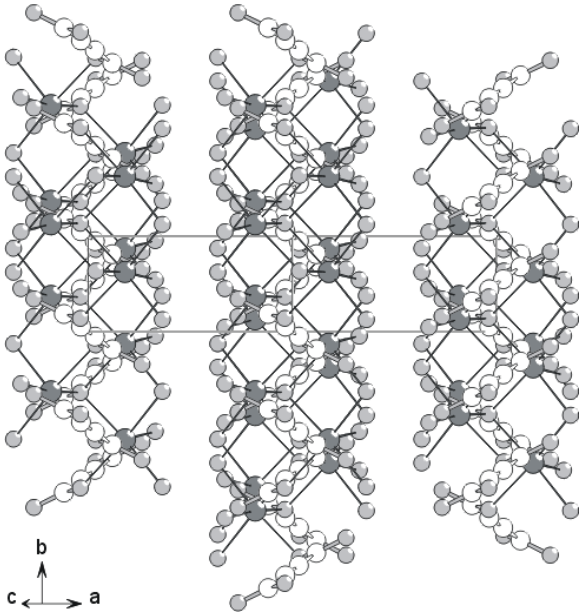


Abb. 3. $Na_2(C_2(COO)_2)(H_2O)_4$: Blick auf die Kristallstruktur entlang [101] (Na: dunkelgrau; O: mittelgrau; C: weiß).

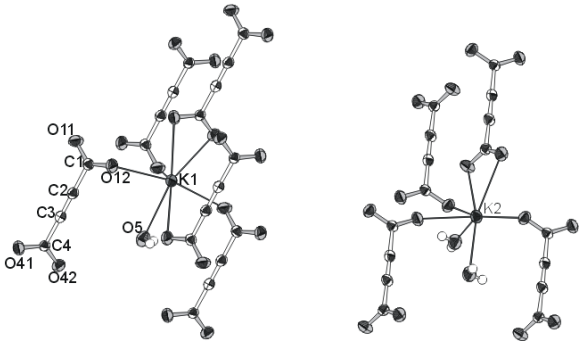


Abb. 4. $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$: Koordinationspolyeder um die beiden $K^+$-Ionen (K1 links, K2 rechts) mit der Nummerierung der Atome (Auslenkungsparameter mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

relativieren würde. Da aber die gesamte Strukturlösung an $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ nur von durchschnittlicher Qualität ist, was höchstwahrscheinlich mit einer geringen Kristallqualität zusammenhängt, wurde auf eine Verfeinerung von Splitlagen verzichtet. Es ist zu erwähnen, dass es trotz zahlreicher Versuche auch nach modifizierten Synthesebedingungen nicht gelang, einen Einkristall von $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ zu isolieren, der ein besseres Beugungsbild als der untersuchte ergab. $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ kristallisiert in Form langer Säulen bzw. Nadeln, die eine große Tendenz zur Verwachsung und Verzwillingung zeigen. Dennoch entsprechen die Abstände und Winkel innerhalb des Acetylendicarboxylat-

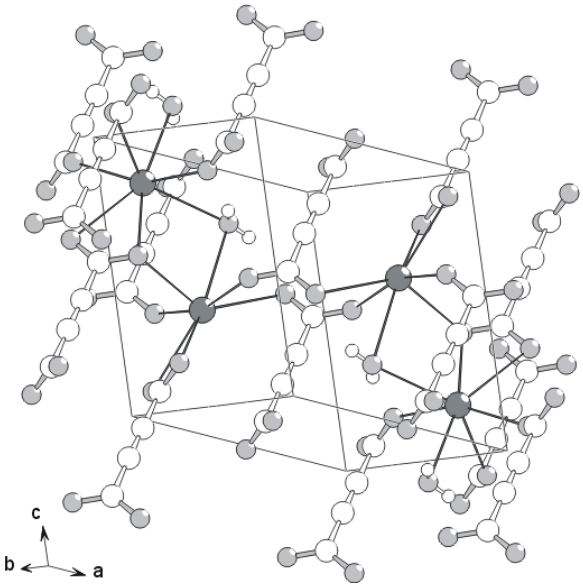


Abb. 5. $K_2(C_2(COO)_2)(H_2O)$: Ausschnitt aus der 3-dimensional vernetzten Kristallstruktur (K: dunkelgrau; O: mittelgrau; C: weiß, große Kugeln; H: weiß, kleine Kugeln).

Dianions den Erwartungswerten (s. Tab. 3). Weitere Strukturdetails dieser Verbindung sollen im abschließenden Kapitel im Zusammenhang mit anderen Verbindungen diskutiert werden, die das Acetylendicarboxylat-Dianion enthalten.

In $K_2(ADC)(H_2O)$ existieren für die Kaliumionen zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen. Die Koordinationspolyeder sind in Abb. 4 gezeigt. In beiden Fällen ergibt sich für die Kaliumionen die Koordinationszahl 7.

K1 ist von einem Wassermolekül und sechs Sauerstoffatomen von fünf Acetylendicarboxylat-Dianionen umgeben, wobei eine Carboxylat-Gruppe chelatisierend koordiniert. K2 ist von zwei Wassermolekülen und fünf Sauerstoffatomen von vier unterschiedlichen Säureanionen umgeben, wobei ebenfalls eine Carboxylat-Gruppe chelatisierend koordiniert. Diese Polyeder werden über die Wassermoleküle und die Säureanionen zu einer komplizierten dreidimensionalen Struktur verknüpft. Diese ist in Abb. 5 gezeigt.

Auch hier entsprechen die Abstände und Winkel innerhalb des Acetylendicarboxylat-Dianions den Erwartungswerten, alle Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen sind in dieser Verbindung in die Koordinationspolyeder um die Kaliumionen eingebunden. Die Qualität der Kristallstruktur ist von deutlich besserer Qualität als die der Natriumverbindung. Deshalb gelang es auch, die Positionen der Wasserstoffatome am Wassermolekül zu bestimmen und frei zu verfeinern. Die kürzesten O–O-Abstände liegen bei 274(4) pm (O42–O5). Allerdings soll auf eine detaillierte Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen verzichtet werden, da sich

Tab. 4. Ausgewählte strukturelle Parameter von Koordinationsverbindungen mit dem $(C_2(COO)_2)^{2-}$ - Anion (= $ADC^{2-}$).

| | Raumgruppe, Z | Koordinationszahl des Metalls | Symmetrie des $ADC^{2-}$-Anions | Dimensionalität der Struktur |
|---|---|---|---|---|
| $Be(H_2O)_4 \cdot ADC$ [3] | *Cmcm* (Nr. 63), 4 | 4 | $m\bar{m}m$ | 3-dim. |
| $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ [diese Arbeit] | $P2_1/n$ (Nr. 14), 2 | 6 | $\bar{1}$ | 2-dim. |
| $K_2(ADC)(H_2O)$ [diese Arbeit] | $P\bar{1}$ (Nr. 2), 2 | 7 | 1 | 3-dim. |
| $M^{II}(ADC)(H_2O)_4 \cdot 2\,H_2O$ mit $M^{II} = Co^{2+}$ [17], $Ni^{2+}$ [18] | $P2_1/a$ (Nr. 14), 2 | 6 | $\bar{1}$ | 1-dim. |
| $M^{II}(ADC)(H_2O)_2$ mit $M^{II} = Mn^{2+}$ [4], $Co^{2+}$ [17], $Ni^{2+}$ [18] | $C2/c$ (Nr. 15), 4 | 6 | 2 | 3-dim. |
| $Cu(ADC)(H_2O)_3 \cdot H_2O$ [19] | $P2_1/c$ (Nr. 14), 4 | 4+1 | 1 | 1-dim. |
| $M^{II}(ADC)$ mit $M^{II} = Sr^{2+}$ [21], $Pb^{2+}$ [25] | $I4_1/amd$ (Nr. 141), 4 | 8 | $mm2$ | 3-dim. |
| $Cd(ADC)(H_2O)_3 \cdot H_2O$ [20] | $P2_1/n$ (Nr. 14), 4 | 7 | 1 | 1-dim. |
| $Ba(ADC)(H_2O)$ [5] | $P2_1/a$ (Nr. 14), 4 | 9 | 1 | 3-dim. |
| $Gd_2(ADC)_3(H_2O)_6 \cdot 2\,H_2O$ [6] | $P1$ (Nr. 2), 1 | 9 | 1, $\bar{1}$[a] | 3-dim. |
| $Pb(ADC)(H_2O)$ [25] | $P2_1/n$ (Nr. 14), 4 | 9 | 1 | 2-dim. |

[a] Diese Verbindung enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige Säureanionen.

bereits ohne diese eine dreidimensionale Gerüststruktur ergibt. Weitere strukturelle Details sollen im folgenden Kapitel im Vergleich mit anderen, das Acetylendicarboxylat-Dianion enthaltenden Verbindungen diskutiert werden.

## Diskussion

Bereits in der Einleitung wurde auf den Begriff des *crystal engineerings* hingewiesen, der gerne im Zusammenhang mit den in letzter Zeit sehr intensiv untersuchten Koordinationspolymeren zitiert wird. Dieser Begriff wird in diesen Arbeiten meist dahingehend interpretiert, dass ausgehend von bestimmten Ausgangsbausteinen, den Edukten, der gezielte und gesteuerte Aufbau, das Design, von neuen supramolekularen Aggregaten möglich sei. Im Prinzip klingt dies einleuchtend und vielversprechend, da in den meisten Fällen die Metallionen eine bestimmte Koordinationsumgebung bevorzugen und die polyfunktionellen organischen Liganden mit einer vorgegebenen Molekülstruktur diese dann in geeigneter Weise verknüpfen. Man würde also im Idealfall einen molekularen Baukasten erhalten. Aber ein kritischer Blick auf die Arbeiten belegt, dass meist keine Strukturvorhersage oder auch nur ein gezieltes Design betrieben wird, sondern dass allenfalls erhaltene Kristallstrukturen plausibel gemacht werden können. In diesem Zusammenhang ist für uns die Acetylendicarbonsäure ($H_2ADC$) von besonderem Interesse, da deren Dianion ($ADC^{2-}$) in erster Näherung nur einen Freiheitsgrad besitzt, nämlich eine Drehung um die C-C-Einfachbindungen. Somit hat das Dianion für den Fall, dass die Carboxylatgruppen koplanar sind, die Punktsymmetrie *mmm*, stehen sie senkrecht zueinander, dann resultiert die Punktsymmetrie *mm*2. Für die Stellung der Carboxylatgruppen zueinander sind ferner alle Winkel zwischen 0 und 90° denkbar. Im Sinne des *crystal engineering* ist somit das Acetylendicarboxylat-Dianion ein besonders geeigneter Kandidat für ein Strukturdesign bzw. eine Strukturvorhersage. In Tab. 4 sind einige Strukturdaten aller bisher bekannter Verbindungen aufgelistet, die nur das $ADC^{2-}$-Anion enthalten. Es sind zwei wasserfreie Verbindungen bekannt (SrADC und PbADC), in den übrigen Fällen handelt es sich um Hydrate.

Ein Blick in die Tabelle zeigt, dass nur im $Be(H_2O)_4 \cdot ADC$ [3], in dem $Be^{2+}$ tetraedrisch von vier Wassermolekülen umgeben ist, das $ADC^{2-}$-Ion in der Punktsymmetrie *mmm* vorliegt. In dieser Struktur werden $[Be(H_2O)_4]^{2+}$-Tetraeder von den $ADC^{2-}$-Anionen zu einem dreidimensionalen Verband hoher Symmetrie verknüpft. In der Punktsymmetrie *mm*2 liegt das $ADC^{2-}$-Ion in den wasserfreien Verbindungen SrADC [21] und PbADC [25] vor. Hier bilden die Metallionen eine diamantartige Anordnung, die in diesen dreidimensionalen Raumnetzstrukturen von den $ADC^{2-}$-Ionen verknüpft werden. Dabei haben die Metallionen die Koordinationszahl acht, die von den Sauerstoffatomen von sechs Carboxylatgruppen (zwei chelatisierend, vier monodentat) von sechs verschiedenen Carbonsäuren herrühren. In allen übrigen, in Tab. 4 aufgeführten Fällen wird die Koordinationssphäre der Metalle von Carboxylat-Sauerstoffatomen *und* von Sauerstoffatomen, die von Wassermolekülen stammen, gebildet. Dies führt in allen Fällen zu Ver-

zerrungen des $ADC^{2-}$-Anions, das dann nur noch in den Punktsymmetrien 1, $\bar{1}$ oder 2 vorliegt. Es ist leicht einsichtig, dass dies schon für den einfachen Fall des $ADC^{2-}$-Anions zu erheblichen Problemen beim Strukturdesign führen muss. In Tabelle 4 wurde eine Formelschreibweise gewählt, die die Funktion der Liganden ($H_2O$ und $ADC^{2-}$) direkt deutlich macht: entweder direkt am Metallion koordinierend (durch runde Klammern abgetrennt) oder ohne Kontakt mit dem Metallion (durch "·" abgetrennt). Dies kann dazu führen, dass die Formelschreibweise unterschiedlich zu der in der Originalliteratur ist.

Dennoch ergeben sich aus Tab. 4 einige einfache Regeln, die zumindest eine gewisse Struktursystematik erkennen lassen. So nimmt wie erwartet mit steigender Größe des Metallions dessen Koordinationszahl zu, wenn man die 3d- und 4f-Elemente außer acht lässt. Hier gliedern sich auch zwanglos die Titelverbindungen der vorliegenden Arbeit ein. Außerdem ist zu beobachten, dass mit abnehmendem Wassergehalt die Dimensionalität des metallorganischen Gerüstes zunimmt. Dies wird besonders deutlich beim Übergang von $M^{II}(ADC)(H_2O)_4 \cdot 2\ H_2O$ nach $M^{II}(ADC)(H_2O)_2$ mit $M^{II} = Co^{2+}$ [17], $Ni^{2+}$ [18], da in der wasserreicheren Verbindung eine kettenförmige Struktur vorliegt, in der wasserärmeren hingegen eine stark vernetzte dreidimensionale Gerüststruktur. Diese Umwandlung kann thermisch induziert und mittels DTA/TG-Analyse verfolgt werden. Ebenso kann man die Umwandlung von $PbADC(H_2O)$ in PbADC beobachten [25], bei der eine dreidimensionale Gerüststruktur aus einer zweidimensionalen Schichtenstruktur aufgebaut wird. Auch hier lassen sich die Titelverbindungen zwanglos eingliedern, da im $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ mit vier Wassermolekülen eine zweidimensionale Schichtenstruktur gefunden wird, wohingegen im $K_2(ADC)(H_2O)$ mit nur einem Wassermolekül eine dreidimensionale Gerüststruktur vorliegt.

Eine Ausnahme bildet hingegen $Be(H_2O)_4 \cdot ADC$, da hier trotz des relativ hohen Wassergehalts ein dreidimensionaler Strukturverbund gefunden wird. Dies hängt aber mit den Besonderheiten dieser Struktur zusammen, die als ein Koordinationspolymer aufgebaut aus dem Tetraaquo-Komplex $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ und dem Dianion $ADC^{2-}$ aufgefasst werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass schon die Strukturvorhersage bzw. das gezielte Strukturdesign von Koordinationspolymeren auf der Basis des hochsymmetrischen $ADC^{2-}$-Anions erhebliche Schwierigkeiten bereitet und noch viele Anstrengungen notwendig sind, bis man tatsächlich zum angestrebten "molekularen Baukasten" gelangt. Aber auch ohne das Schlagwort des *crystal engineerings* kann man mit dem hochsymmetrischen $ADC^{2-}$-Anion zu zahlreichen Verbindungen mit interessanten Kristallstrukturen gelangen, die die Entdeckung lohnen.

*Dank*

Wir danken Dipl.-Chem. Andrea Schuy und Irena Stein für ihre Unterstützung bei den Synthesen.

[1] J. D. Dunitz, J. Monteath Robertson, J. Chem. Soc. 148 (1947); V. Benghiat, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1769 (1972); A. C. Larson, D. T. Cromer, Acta Crystallogr. **B29**, 1579 (1973).

[2] M. J. Zaworotko, Chem. Soc. Rev. **23**, 283 (1994); L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2755 (1994); D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3213 (1997); M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 1727 (1997); S. R. Batten, R. Robson, Angew. Chem. **110**, 1558 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 1460 (1998); S. Kitagawa, M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **71**, 1739 (1998); A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, Coord. Chem. Rev. **183**, 117 (1999); B. Moulton, M. J. Zaworotko, Chem. Rev. **101**, 1629 (2001); M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Acc. Chem. Res. **34**, 319 (2001).

[3] C. Robl, S. Hentschel, Z. Naturforsch. **45 b**, 1499 (1990); C. Robl, S. Hentschel, G. J. McIntyre, J. Solid State Chem. **96**, 318 (1992).

[4] C. Robl, S. Hentschel, Z. Anorg. Allg. Chem. **591**, 188 (1990).

[5] C. Robl, S. Hentschel, Z. Anorg. Allg. Chem. **596**, 149 (1991).

[6] Y. Xing, Z.-S. Jin, Z.-B. Duan, J.-Z. Ni, Jiegou Huaxue **14**, 1 (1995).

[7] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. **123**, 8239 (2001).

[8] D. Ghoshal, T. K. Maji, G. Mostafa, T.-H. Lu, N. R. Chaudhuri, Cryst. Growth Des. **3**, 9 (2003).

[9] I. Leban, L. Golic, J. C. Speakman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 703 (1973).

[10] J. Blain, J. C. Speakman, L. A. Stamp, L. Golic, I. Leban, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 706 (1973).
[11] I. Leban, Cryst. Struct. Commun. **3**, 237 (1974).
[12] I. Leban, Cryst. Struct. Commun. **3**, 241 (1974).
[13] M. P. Gupta, A. P. Mahata, Cryst. Struct. Commun. **5**, 557 (1976).
[14] M. P. Gupta, J. L. Agrawal, Cryst. Struct. Commun. **6**, 103 (1977).
[15] R. Mattes, G. Plescher, Acta Crystallogr. **B37**, 697 (1981).
[16] J. Baier, U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1890 (2002).
[17] I. Pantenburg, U. Ruschewitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1697 (2002).
[18] F. Hohn, H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, Z. Naturforsch. **57 b**, 1375 (2002).
[19] H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, Acta Crystallogr. **C59**, m130 (2003).
[20] U. Ruschewitz, I. Pantenburg, Acta Crystallogr. **C58**, m483 (2002).
[21] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, Chem. Eur. J. **8**, 4536 (2002).
[22] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, J. Appl. Crystallogr. **26**, 343 (1993).
[23] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, A Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Deutschland (1993).
[24] Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen von $Na_2(ADC)(H_2O)_4$ und $K_2(ADC)(H_2O)$ wurden unter den Nummern CCDC-236257 und CCDC-236256 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).
[25] A. Schuy, Diplomarbeit, Universität Köln (2003); Publikation in Vorbereitung.