

Chirale Festkörperstrukturen

Rhenium-Chalkogenid-Cyano-Cluster, Cu²⁺ und
1,2,3,4-Tetraaminobutan als molekulare Bausteine
für chirale Koordinationspolymere**

Yuri V. Mironov, Nikolai G. Naumov,
Konstantin A. Brylev, Olga A. Efremova,
Vladimir E. Fedorov* und Kaspar Hegetschweiler*

Professor Hans Rudolf Christen
zum 80. Geburtstag gewidmet

Metallo-organische Netzwerke (MONs) mit offener Struktur haben in letzter Zeit erhebliche Aufmerksamkeit erregt.^[1,2] Diese Verbindungen sind als Wirtmatrices in der supramolekularen Chemie interessant, aber auch als potenzielle Katalysatoren oder Materialien mit charakteristischen magnetischen und/oder optischen Eigenschaften. Besonders wichtig sind in diesem Zusammenhang heterometallische und chirale MONs.^[3] Eine chirale Netzwerkstruktur kann selektiv chirale Gastmoleküle aufnehmen, und durch Verwendung unterschiedlicher Metalle gelingt eine spezifische Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften. In den letzten Jahren sind viele Arbeiten veröffentlicht worden, die ausgedehnte metallhaltige Strukturen beschreiben. Bei den meisten dieser Polymere geht man allerdings von achiralen Reaktanten aus; deshalb sind bislang nur wenige chirale Netzwerkstrukturen vorgestellt worden. Eine Strategie zum zielgerichteten Aufbau chiraler heterometallischer MONs erfordert 1) die leichte Verfügbarkeit eines enantiomerenreinen Bausteins, 2) eine rationale Steuerung der strukturellen Parameter des

[*] Dr. Y. V. Mironov, Dr. N. G. Naumov, K. A. Brylev, Dr. O. A. Efremova, Prof. Dr. V. E. Fedorov

Institut für Anorganische Chemie
der Russischen Akademie der Wissenschaften
Pr. Lavrentieva 3, 630090, Novosibirsk (Russland)

Fax: (+7) 3832-344489

E-mail: fed@che.nsk.su.

Prof. Dr. K. Hegetschweiler

Universität des Saarlandes

Fachrichtung Anorganische Chemie

Postfach 151150, 66041 Saarbrücken (Deutschland)

Fax: (+49) 681-302-2663

E-mail: hegetschweiler@mx.uni-saarland.de

[**] Lineare primäre Polyamine als Bausteine für Koordinationspolymere, Teil 5. Wir danken Prof. Dr. W. S. Sheldrick (Bochum) und Dr. P. Osvath (Melbourne) für ihre Hilfe. Diese Arbeit wurde vom Russischen Fonds zur Förderung der Grundlagenforschung (Projekt 02-03-32264), INTAS-00-00689, der Alexander von Humboldt-Stiftung (Y.V.M.) und dem Fonds der Chemischen Industrie (K.H.) gefördert. – Teil 4: A. Zimmer, T. Weyhermüller, K. Hegetschweiler in *Progress in Coordination and Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: M. Melnik, A. Sirota), Slovak Technical University Press, Bratislava, S. 201–206, 2003.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

MON und 3) eine effiziente Methode zur Einführung unterschiedlicher metallischer Elemente.

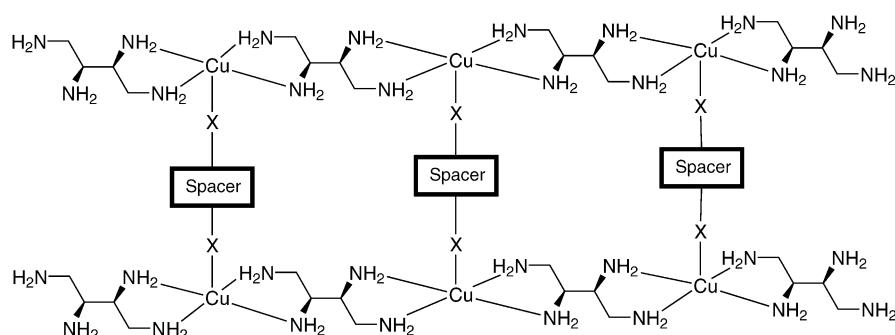
In einem früheren Beitrag haben wir 1,2,3,5,4-Tetraaminobutan (*threo*-tab) als erfolgversprechenden Baustein für chirale Koordinationspolymere vorgestellt.^[4] Dieser Ligand koordiniert bevorzugt in einem bis-zweizähnigen Modus, wobei der Metall-Metall-Abstand etwa 7 Å beträgt (Schema 1). Der bis-zweizähnige Koordinationsmodus wird maßgeblich durch die Konstitution von *threo*-tab bestimmt: Die Koordination aller vier Aminogruppen an dasselbe Metallzentrum ist sterisch nicht möglich. In wässrigen Lösungen von $[\text{Cu}(\text{threo-tab})]^{2+}$ bilden sich deshalb mehrkernige Aggregate, die eine lineare Kettenstruktur mit quadratisch-planaren $[\text{CuN}_4]$ -Einheiten aufweisen. An die axialen Positionen der Cu-Zentren können leicht zusätzliche Brückenliganden gebunden werden, sodass zweidimensionale chirale Netzwerke resultieren. Da der Abstand zwischen den einzelnen $[\text{Cu}(\text{threo-tab})]^{2+}$ -Strängen im Wesentlichen durch die geometrischen Eigenschaften dieser Brücken bestimmt wird, kann die Netzwerkarchitektur durch die Wahl geeigneter Brückeneinheiten gezielt beeinflusst werden.

Diesem Konzept folgend haben wir eine Reihe anionischer Rhenium-Chalkogenid-Cyano-Cluster als Brücken getestet. Hier berichten wir über die Vernetzung linearer $[\text{Cu}(\text{threo-tab})]^{2+}$ -Ketten mit $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ und $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{Te, Se, S}$),^[5] wobei die kristallinen Feststoffe **1–4** durch direkte Reaktion von *threo*-tab, Cu^{2+} und den Rhenium-Chalkogenid-Clusteranionen in alkalischer wässriger Lösung isoliert werden konnten.



Die Strukturen von **1–3** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt.^[6] Die Selenverbindung **3** und die Schwefelverbindung **4** sind isotyp.^[7] In allen Verbindungen lagern sich die $[\text{Cu}(\text{threo-tab})]^{2+}$ -Einheiten zu den bereits erwähnten Ketten zusammen, die durch die anionischen Brücken zu chiralen zweidimensionalen Gittern vernetzt werden.

Der Einfluss der spezifischen sterischen Eigenschaften der Brücken auf die Netzwerkstruktur ist leicht erkennbar. Die vergleichsweise große Zahl von Cyanoliganden im anionischen $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ -Heterocuban ergibt mehrere Möglichkeiten für eine Cu···Cluster···Cu-Verknüpfung (Abbildung 1a). In der Struktur von **1** werden zwei unterschiedliche Verknüpfungsmuster beobachtet (Schema 2): Die beiden Cu-Zentren eines $[\text{Cu}-(\text{threo-tab})-\text{Cu}]^{4+}$ -Fragments sind dabei jeweils an zwei Cyanoliganden koordiniert, die



Schema 1. Verknüpfung einzelner $[\text{Cu}(\text{threo-tab})]^{2+}$ -Ketten durch anionische Spacer-Liganden.

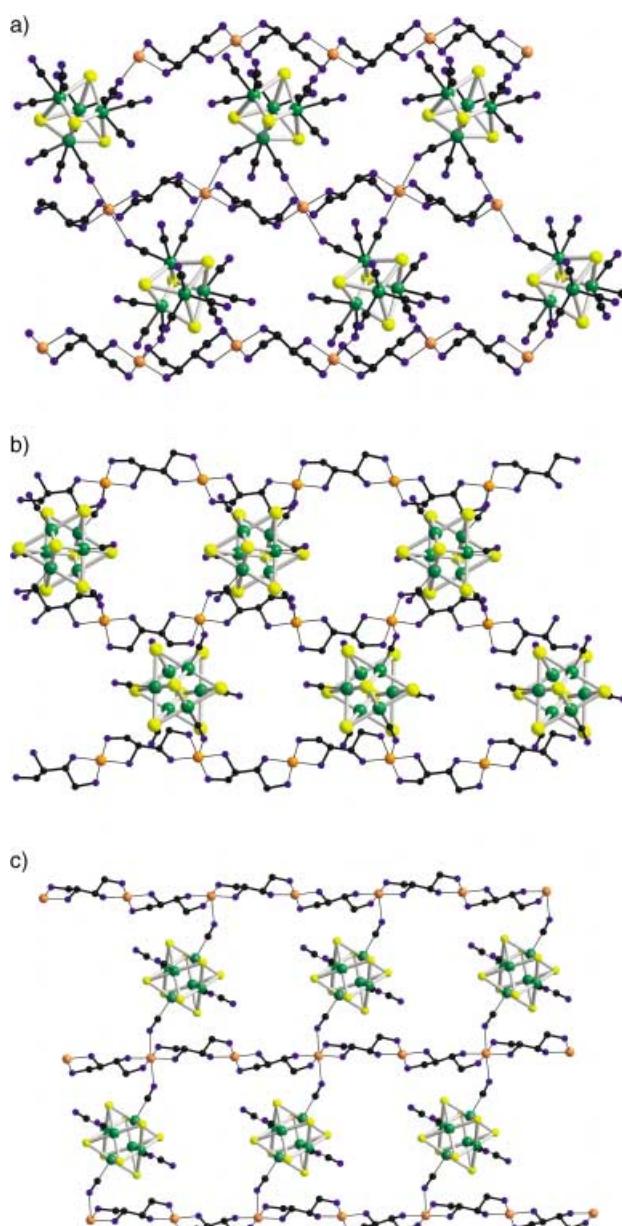
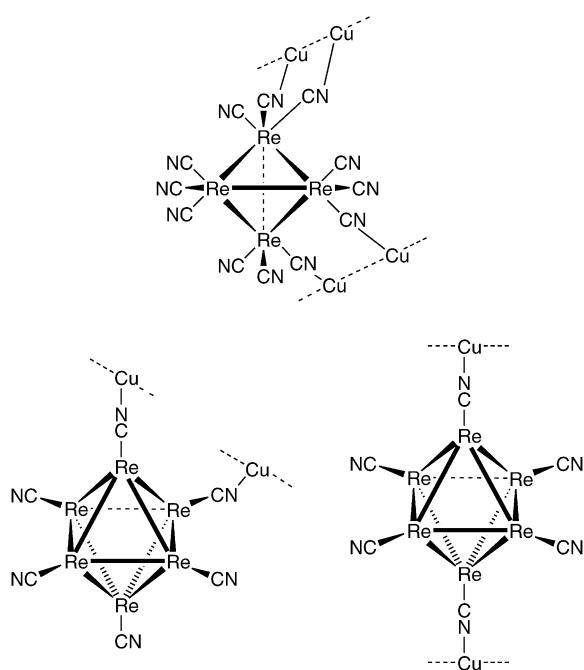


Abbildung 1. Kugel-Stab-Darstellung der $\{\text{Cu}_{2n}(\text{tab})_{2n}(\text{Cluster})_n\}_{2-}$ -Schichten in **1** (a), **2** (b) und **3** (c). Wasserstoffatome und Gastmoleküle (H_2O , *threo*-tab) sind nicht gezeigt. (Re grün; Te, Se gelb; Cu orange; N blau; C schwarz).



Schema 2. Unterschiedliche Verbrückungsmodi der Rhenium-Cyano-Cluster in **1** (oben), **2** (unten links) und **3** (unten rechts).

ihrerseits an dasselbe oder aber an zwei verschiedene Re-Atome gebunden sind. Die $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ -Einheit hat wegen ihrer lokalen Tetraeder-Symmetrie (T_d) kein Symmetriezentrum. Dies führt unausweichlich zu gewinkelten Cu...Cluster...Cu-Verbrückungen.

Die isostrukturellen $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})]^{4-}$ -Brücken in **2** und **3** ($\text{Q} = \text{Te, Se}$) beinhalten ein $\{\text{Re}_6\}$ -Oktaeder, dessen Re-Atome auf den Flächenmitteln eines Würfels aus acht μ_3 -Chalkogenatomen liegen. Jedes Re-Atom trägt nur einen Cyanoliganden. Daraus ergeben sich zwei mögliche Verbrückungsmodi: *cisoid* (lokal C_{2v}) oder *transoid* (lokal D_{4h} , Schema 2). Beim *cisoiden* C_{2v} -Modus erwartet man wegen des fehlenden Symmetriezentrums wiederum eine gewinkelte Cu...Cluster...Cu-Verknüpfung, während der *transoiden* D_{4h} -Modus zu einer zentrosymmetrischen, linearen Verbrückung führt. Interessanterweise sind **2** und **3** Beispiele für diese unterschiedlichen Verbrückungsarten: Im Tellurderivat **2** findet man die gewinkelte *cisoid* Verknüpfung, während in der Selenverbindung **3** die lineare *transoid* Verbindung vorliegt (Abbildung 1b und 1c).

Die drei Strukturen bestehen aus Stapeln von zweidimensionalen Schichten, wobei jedoch die Packung der Schichten durch die unterschiedlichen Verbrückungsmuster entscheidend beeinflusst wird. Die gewinkelten Brücken in **1** und **2** ergeben gewellte Schichten, während die lineare Verbrückung in **3** zu annähernd planaren Schichten führt (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen). In den drei Strukturen liegen relativ große Hohlräume vor, die mit Kristallwasser oder einem zusätzlichen *threo*-tab-Molekül gefüllt sind.^[8] Die stark gewellte Morphologie der $\{\text{Cu}_{2n}(\text{threo-tab})_{2n}(\text{Cluster})_n\}_{\infty}$ -Schichten behindert jedoch in **1** und **2** die Bildung von Kanälen, sodass wir für diese Verbindungen keine reversible Aufnahme von Gastmolekülen beobachten

konnten.^[9] Im Unterschied dazu weist die Struktur von **3** ein charakteristisches System von Kanälen auf, die parallel zur kristallographischen x - und y -Achse angeordnet sind (Abbildung 2).^[10]

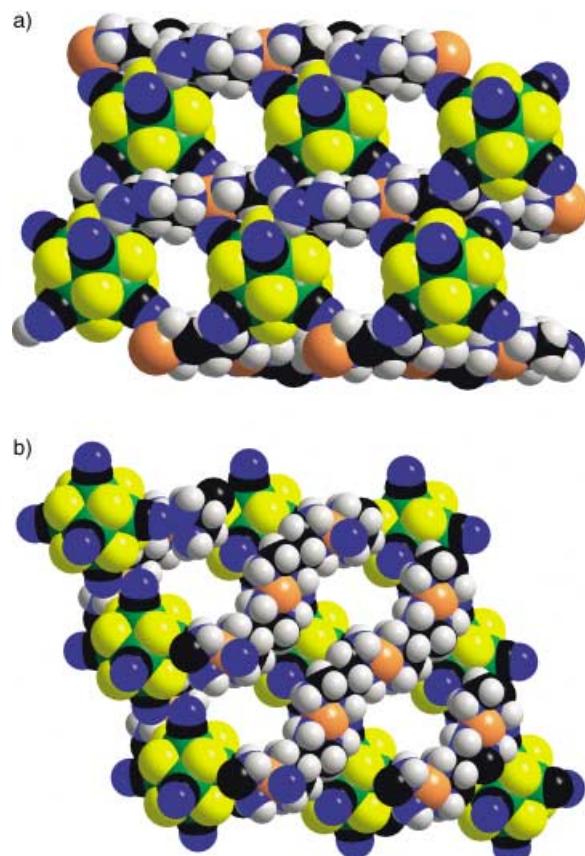


Abbildung 2. Raumfüllendes Modell des $\{\text{Cu}_{2n}(\text{tab})_{2n}(\text{Cluster})_n\}_{\infty}$ -Netzwerks von **3**.^[10] Blicke entlang der kristallographischen x -Achse (a) und y -Achse (b) zeigen die Anordnung der Kanäle in dieser Verbindung. Abbildungen der erheblich kleineren Kanäle in den Verbindungen **1** und **2** sind in den Hintergrundinformationen gezeigt. (Re grün; Te, Se gelb; Cu orange; N blau; C schwarz; H weiß).

In dieser Zuschrift haben wir eine zielgerichtete Synthesemethode für chirale heterometallische Koordinationspolymere beschrieben. Die einzelnen Komponenten – der chirale *threo*-tab-Ligand, ein labiles zweiwertiges Übergangsmetallkation und ein mehrkerniger inerter Cyanokomplex – sind leicht erhältlich, und die Polymere können einfach durch Kombination dieser Komponenten in wässriger Lösung hergestellt werden.

Übergangsmetall-Cyanokomplexe sind als verbrückende Einheiten in Koordinationspolymeren gut etabliert.^[11] In neuester Zeit hat der Arbeitskreis um Verdaguer eine Reihe von Cyano-Komplexen zum Aufbau neuer magnetischer Materialien untersucht.^[12] Mehrkernige Brückeneinheiten wie die von uns verwendete sind deshalb besonders interessant, weil offene Netzwerke mit vergleichsweise großen Hohlräumen erhalten werden, die für Anwendungen in der supramolekularen Chemie interessant sein könnten. Besonders wichtig ist dabei, dass die Verwendung des

chiralen, bis-zweizähnigen *threo*-tab-Liganden zwangsläufig eine chirale Kristallstruktur ergibt. Die zweidimensionalen Netze enthalten labile, koordinativ ungesättigte Übergangsmetallzentren – eine ideale Voraussetzung, um als monomolekulare Schicht auf eine Oberfläche aufgebracht zu werden.

Eingegangen am 7. April 2003,
veränderte Fassung am 11. September 2003 [Z51595]

Stichwörter: Brückenliganden · Chiralität · Clusterverbindungen · Kettenstrukturen · Polymere

- [1] Übersichtsartikel: a) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638; b) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629; c) R. W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149; d) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319; e) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892.
- [2] Ausgewählte aktuelle Forschungsarbeiten: a) R. Kitaura, K. Fujimoto, S.-i. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133; b) Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384; c) K.-M. Park, S.-Y. Kim, J. Heo, D. Whang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2140; d) R.-G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X.-Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3800; e) G. Seeber, A. L. Pickering, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2003**, 2002.
- [3] a) N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-C. zur Loye, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 583; b) Y. Cui, O. R. Evans, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1159; c) J. Sun, L. Weng, Y. Zhou, J. Chen, Z. Chen, Z. Liu, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4471; d) O. Mamula, F. J. Monlien, A. Porquet, G. Hopfgartner, A. E. Merbach, A. von Zelewsky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 533; e) L. Plasseraud, H. Maid, F. Hampel, R. W. Saalfrank, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4007.
- [4] A. Zimmer, D. Kuppert, T. Weyhermüller, I. Müller, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 917.
- [5] a) N. G. Naumov, A. V. Virovets, N. V. Podberezhskaya, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **1997**, *38*, 857; b) N. G. Naumov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1943; c) Y. V. Mironov, A. V. Virovets, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2507; d) N. G. Naumov, A. V. Virovets, Y. I. Mironov, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Ukr. Khim. Zhurn.* **1999**, *65*, 21; e) Y. V. Mironov, O. Oeckler, A. Simon, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2751; f) Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, I. Ijjaali, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6320.
- [6] Kristallstrukturanalysen: Siemens-P4-Diffraktometer (für **1** und **2**) und Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer (für **3**), Graphitmonochromator, $Mo_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), ω -Scans, SHELX-97-Programmpaket^[13] für die Strukturlösung (Direkte Methoden) und für die Verfeinerung (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate verfeinert gegen F^2). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. **1**: $C_{20}H_{41}Cu_2N_{20}O_{6.5}Re_4Te_4$, $M_r = 2048.01$, $0.1 \times 0.1 \times 0.22 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1$, $a = 9.782(2)$, $b = 12.487(7)$, $c = 20.017(6) \text{ \AA}$, $\beta = 92.64(3)^\circ$, $V = 2442.4(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.785 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 13.123 \text{ mm}^{-1}$, $2.04 < \theta < 25.0^\circ$, $T = 293(2) \text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur (Transmissionskoeffizienten: 0.998, 0.417). Reflexe: 9261 gemessen, 8570 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0541$), 5890 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$, 488 Parameter wurden verfeinert mit $R = 0.0668$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1287$ (alle Daten), GOF = 1.029. Abs. Struct.: $-0.029(14)$, $^{[14]}$ Restelektronendichte = $1.465/-1.325 \text{ e \AA}^{-3}$. **2**: $C_{14}H_{55}Cu_2N_{14}O_{13.5}Re_4Te_8$, $M_r = 2900.80$, $0.08 \times 0.08 \times 0.08 \text{ mm}$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 13.767(3)$, $b = 19.692(4)$, $c = 21.780(4) \text{ \AA}$, $V = 5905(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.263 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 16.878 \text{ mm}^{-1}$, $2.14 < \theta < 25.02^\circ$, $T = 293(2) \text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur (Transmissionskoeffizienten: 0.909, 0.573). Reflexe: 11477 gemessen, 10406 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0578$), 5024 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$, 473 Parameter wurden verfeinert mit $R = 0.0725$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1407$ (alle Daten), GOF = 1.006. Abs. Struct.: $0.03(2)$, $^{[14]}$ Restelektronendichte = $1.216/-1.135 \text{ e \AA}^{-3}$. **3**: $C_{18}H_{49}Cu_2N_{19}O_{19}Re_6Se_8$, $M_r = 2439.72$, $0.1 \times 0.08 \times 0.05 \text{ mm}$, triklin, $P1$ (Nr. 1), $a = 10.819(5)$, $b = 11.069(5)$, $c = 13.175(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.947(5)$, $\beta = 110.968(5)$, $\gamma = 92.593(5)^\circ$, $V = 1380.0(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.936 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 19.168 \text{ mm}^{-1}$, $1.96 < \theta < 30.51^\circ$, $T = 293(2) \text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur (Transmissionskoeffizienten: 0.6079, 0.234). Reflexe: 53986 gemessen, 16722 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0587$), 11852 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$. Der einfach koordinierte, fehlgeordnete *threo*-tab-Ligand wurde auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 70 und 30% verfeinert (dies gilt nicht für die direkt gebundenen Stickstoffatome N31 und N41, die eine volle Besetzung aufweisen).^[8] N31 und N41 wurden anisotrop verfeinert, die restlichen Nichtwasserstoffatome des fehlgeordneten *threo*-tab-Moleküls wurden hingegen mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Dabei wurden für die C-C- und C-N-Bindungslängen im fehlgeordneten Molekül sinnvolle Werte festgelegt. Die Verfeinerung von 445 Parametern ergab $R = 0.0434$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1344$ (alle Daten), GOF = 1.03. Abs. Struct.: $-0.006(13)$, $^{[14]}$ Restelektronendichte = $2.23/-1.49 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC-207076 (**1**), CCDC-207077 (**2**) und CCDC-218525 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] Kristalldaten für **4**: $C_{18}H_{51}Cu_2N_{19}O_3Re_6S_8$, $M_r = 2082.54$, triklin, $P1$ (Nr. 1), $a = 10.635(5)$, $b = 10.983(5)$, $c = 13.166(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.434(5)$, $\beta = 110.479(5)$, $\gamma = 92.856(5)^\circ$, $V = 1344.3(10) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.573 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 14.575 \text{ mm}^{-1}$.
- [8] Die Größe der Hohlräume von **1** (308 \AA^3), **2** (577 \AA^3) und **3** (552 \AA^3), die für Gastmoleküle zugänglich sind, wurden mithilfe des Programms PLATON berechnet (A. L. Spek, PLATON, a Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande, **2001**; siehe auch *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34). In **1** und **2** sind diese Hohlräume mit fehlgeordneten H_2O -Molekülen gefüllt. Im Hohlräum der Se-Verbindung **3** befinden sich zwei H_2O -Moleküle und ein fehlgeordneter *threo*-tab-Ligand. Die dem Cu2-Zentrum benachbarten Positionen N31 und N41 weisen eine deutlich höhere Elektronendichte auf als die übrigen Nichtwasserstoffatome dieses Moleküls. Wir interpretieren dies als Hinweis auf ein zusätzliches Molekül NH_3 (oder H_2O), das diese Position ungeordnet mit dem fehlgeordneten *threo*-tab-Liganden teilt.
- [9] Thermogravimetrische Messungen von **2** zeigten eine rasche Gewichtsabnahme von etwa 8 % zwischen 50 und 110°C . Dieser Betrag stimmt gut mit dem Entweichen des Kristallwassers überein. IR-Messungen vor und nach dem Erwärmen befrüchten diese Deutung. Die Banden für H_2O verschwanden beim Erwärmen, während die Cluster- und Ligandschwingungen

zwischen 500 und 2200 cm^{-1} praktisch unverändert blieben. XRD-Pulverdaten bei 25 und 110 °C wiesen jedoch deutliche Unterschiede auf. Abbildungen der TG-, IR- und XRD-Messungen sind als Hintergrundinformationen erhältlich.

- [10] Die Cu-*threo*-tab-Cu-Ketten liegen parallel zur *x*-*z*-Flächen-diagonale, die Cu-Cluster-Cu-Verknüpfungen parallel zur *y*-*z*-Flächendiagonale. Die zweidimensionalen Gittereinheiten sind somit parallel zur (111)-Ebene angeordnet. Die Kanäle messen ungefähr $4.0 \text{ \AA} \times 5.2 \text{ \AA}$ (parallel zu *x*) und $3.6 \text{ \AA} \times 5.8 \text{ \AA}$ (parallel zu *y*).
- [11] a) V. P. Fedin, A. V. Virovets, I. V. Kalinina, V. N. Ikorskii, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2341; b) J. S. Miller, J. L. Manson, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 563; c) C. J. Shorrock, B.-Y. Xue, P. B. Kim, R. J. Batchelor, B. O. Patrick, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6743.
- [12] a) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 1023; b) J. M. Herrera, D. Armentano, G. de Munno, F. Lloret, M. Julve, M. Verdaguer, *New J. Chem.* **2003**, 27, 128.
- [13] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [14] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876.