

Ein $[\text{Fe}_{19}]$ -, „Super-Lindqvist“-Aggregat und ein großes, sich durchdringendes, dreidimensionales Koordinationspolymer aus Solvothermalreaktionen von $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ mit Ethanol**

Olaf Nachtigall, Matthias Kusserow, Rodolphe Clérac, Wolfgang Wernsdorfer, Michael Menzel, Franz Renz, Jerzy Mrozinski und Johann Spandl*

Abstract: Wir berichten über die Synthesen, Kristallstrukturen und physikalischen Eigenschaften von $[\text{HFe}_{19}\text{O}_{14}(\text{OEt})_{30}]$ und $[[\text{Fe}_{11}(\text{OEt})_{24}]_{\infty}]$. Das oktaederförmige Molekül $[\text{HFe}_{19}\text{O}_{14}(\text{OEt})_{30}]$ kann als dreidimensionaler Ausschnitt aus dem Natriumchloridgitter aufgefasst werden, wobei das zentrale Eisenion von sechs μ_6 -Oxo-Gruppen koordiniert ist. $[[\text{Fe}_{11}(\text{OEt})_{24}]_{\infty}]$ ist ein gemischtvalentes Koordinationspolymer, in dem die Fe^{III} -Ionen ein dreidimensionales (10,3)-b-Netz bilden. Die Anordnung der Fe^{III} -Ionen ist mit der von Siliciumionen in $\alpha\text{-ThSi}_2$ vergleichbar. Die beschriebenen Strukturen zeigen eine Schnittstelle zwischen Molekül- und Festkörperchemie auf.

Anders als bei einigen anderen frühen Übergangsmetallen sind molekulare Eisen-Sauerstoff-Verbindungen, die ausschließlich Oxo- oder Hydroxo-Gruppen enthalten, unbekannt. Für die Synthese mehrkerniger Eisen-Oxo-Komplexe diskreter Größe muss der anorganische Kern von einer organischen Hülle geschützt werden.

Es wurde schon über eine Vielzahl von Eisen-Sauerstoff-Verbindungen mit mehreren Metallzentren berichtet. Zu den größten bislang bekannten Eisen-Sauerstoff-Aggregaten ge-

hören Strukturen mit 22,^[1] 19,^[2–4] 18,^[5,6] 17,^[7–9] 16,^[10,11] 14^[12–14] und 13^[15,16] Metallzentren. Diese Verbindungen weisen eine große Strukturvielfalt auf, die stark von den eingesetzten Liganden beeinflusst wird. Die kantenverknüpften FeO_6 -Oktaeder bilden bei diesen Systemen allerdings das häufigste Strukturmotiv. Aktuell sind biologisch relevante Gerüste, die dem Eisen-Sauerstoff-Kern des Proteins Ferritin ähneln, von besonderem Forschungsinteresse.^[15]

Molekulare Metall-Sauerstoff-Verbindungen können als dreidimensionale Ausschnitte von Metalloxiden angesehen werden. Ein Anhaltspunkt für die erreichte Dreidimensionalität in solchen Aggregaten ist die Anzahl von eingelagerten μ_6 -Oxo-Gruppen. Es finden sich mehrere Beispiele von Polyoxoferraten mit einer μ_6 -Oxo-Gruppe,^[17–22] die ein hochsymmetrisches sechskerniges $[\text{Fe}_6\text{O}_9]$ -Lindqvist-Gerüst bilden.^[23] Die Verknüpfung von zwei $[\text{Fe}_6\text{O}_9]$ -Oktaedern über eine gemeinsame Kante führt zur bekannten Decametalat-Struktur, die aus einem $[\text{Fe}_{10}\text{O}_{28}]$ -Gerüst besteht.^[24–26] Bisher wurde nur über sehr wenige molekulare Metall-Sauerstoff-Verbindungen mit mehr als drei μ_6 -Oxo-Gruppen berichtet.^[27–30]

Ziel dieser Arbeit war die Synthese mehrkerniger Eisen-Sauerstoff-Spezies mit mehr als zwei μ_6 -Oxo-Gruppen. Zur Bildung hochaggregierter, kugelförmiger Metall-Sauerstoff-Verbindungen schienen uns kleine organische Reste einfacher Alkoxo-Gruppen, wie Methoxo- oder Ethoxo-Gruppen, am ehesten geeignet. Diese ermöglichen jeweils lediglich die Absättigung einer kleinen Oberfläche, wobei das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen minimiert wird. Wir nahmen an, dass dies zu kugelähnlichen Geometrien führt sollte.

Die solvothermale Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ ^[21,31] mit Ethanol und Tetrabutylammoniummethanolat bei 115 °C ergab **1** (siehe Hintergrundinformationen (SI)). $[\text{HFe}_{19}(\mu_3\text{-O})_8(\mu_6\text{-O})_6(\text{OEt})_6(\mu\text{-OEt})_{24}]$ (**1**) konnte durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildungen 1 und 2; Tabelle S1 der SI).^[46]

Komplex **1** enthält ausschließlich Fe^{III} -Ionen. Da Valenzsummenberechnungen (Tabellen S2 und S3 der SI)^[33] sowie ATR-FT-IR- (Abbildungen S2–S6 der SI) und Mößbauerspektroskopische Untersuchungen (Abbildungen S7–S9 der SI) das Vorhandensein von Fe^{II} -Ionen ausschließen, muss zum Ausgleichen der Ladungsbilanz eine Oxo- oder eine Ethoxo-Gruppe protoniert sein.^[34] Diese Hypothese wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt, die darüber hinaus auf einen intramolekularen Protonentransfer zwischen den μ_3 -Oxo- und den Ethoxo-Gruppen schließen

[*] O. Nachtigall, Dr. M. Kusserow, Dr. J. Spandl
Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: j.spandl@chemie.fu-berlin.de

Dr. R. Clérac
CNRS, CRPP, Pessac (Frankreich)
und
Université de Bordeaux, CRPP, Pessac (Frankreich)
Prof. W. Wernsdorfer
Institut Néel-CNRS, Grenoble (Frankreich)
Dr. M. Menzel
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Berlin (Deutschland)
Prof. Dr. F. Renz
Institut für Anorganische Chemie
Leibniz Universität Hannover (Deutschland)
Prof. Dr. J. Mrozinski
Faculty of Chemistry, University of Wrocław (Polen)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Conseil Régional d'Aquitaine, der Université de Bordeaux und dem CNRS für die Unterstützung dieser Arbeit. O.N. dankt der Stiftung der Deutschen Wirtschaft für sein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503647> zu finden.

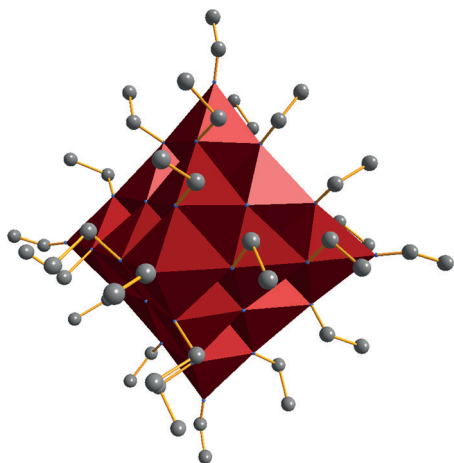


Abbildung 1. Polyederdarstellung von **1** mittels Diamond.^[32]

lassen (Abbildungen S2–S6 der SI). Folglich lässt sich dieses neue Aggregat durch die Summenformel $[\text{Fe}_{19}\text{O}_{13}(\text{OH})_{1-x}(\text{HOEt})_x(\text{OEt})_{30-x}]$ (mit $x \in [0,1]$) beschreiben.

Das Eisen-Sauerstoff-Gerüst ($[\text{Fe}_{19}\text{O}_{44}]$) von **1** (Abbildung 2A) weist annähernd O_h -Symmetrie auf. Das Aggregat enthält sechs μ_6 -Oxo-Gruppen, die das zentrale Eisenion nahezu perfekt oktaedrisch umgeben (Abbildung 2D). Die Struktur kann als Ausschnitt der Kochsalz- oder der Wüstit-Struktur (Abbildung 2B,C) angesehen werden. **1** ist die erste molekulare Verbindung mit einer $[\text{M}(\mu_6\text{-O})_6]$ -Baeinheit, die ansonsten nur in dichtesten Packungen vorliegt. Das $[\text{Fe}_{19}]$ -Aggregat ist die kleinste mögliche Einheit, die alle Strukturelemente einer kubisch dichtesten Kugelpackung aufweist.

1 kann als „invertiertes“ Lindqvist-Fragment, „ $[\text{O}_6\text{Fe}_{19}]$ “, mit einem „ μ_6 -Eisenion“ im Zentrum aufgefasst werden. Die Metallpositionen sind von Sauerstoffatomen besetzt (Abbildung 2E), und die Sauerstoffatome sind oktaedrisch von Eisen „koordiniert“. Während die normale Lindqvist-Struktur sechs kantenverknüpfte $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder enthält, besteht dieses „Super-Lindqvist“-Aggregat aus 19 kantenverknüpften $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern (Abbildung 2F). Das bekannte $[\text{Ti}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{44}]^{10-}$ -Ion weist eine ähnliche Morphologie auf (oktaedrisches $[\text{M}_{18}\text{O}_{44}]$ - anstelle eines $[\text{M}_{19}\text{O}_{44}]$ -Gerüsts). Allerdings enthält diese Struktur kein zentrales Metallion und folglich auch keine $[\text{M}(\mu_6\text{-O})_6]$ -Einheit.^[35] So gesehen ist diese interessante ionische Verbindung keine korrekte Erweiterung der Lindqvist-Architektur und muss daher als beispiellose, eigenständige Polyoxometallatstruktur angesehen werden.

Die statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften von **1** wurden als Funktion der Temperatur und des angelegten Magnetfelds untersucht (Abbildungen S10–S13 der SI). Aus der extrapolierten Sättigung der Magnetisierung von ca. $20 \mu_B$ bei 1.85 K (mit einem angelegtem Magnetfeld von 7 T; Abbildung S10 der SI) und aufgrund einer ungeraden Anzahl an $S = 5/2$ - Fe^{III} -Metallionen in **1** kann ein Grundzustand von $S_T = 19/2$ für den Komplex $[\text{HFe}_{19}\text{O}_{14}(\text{OEt})_{30}]$ abgeleitet werden. Dies stimmt gut mit dem Maximum des Produkts χT von $46.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 11 K überein (Abbildung S11 der SI), was wiederum dem erwarteten „Spin-Only“-Wert von $49.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ sehr nahe kommt.

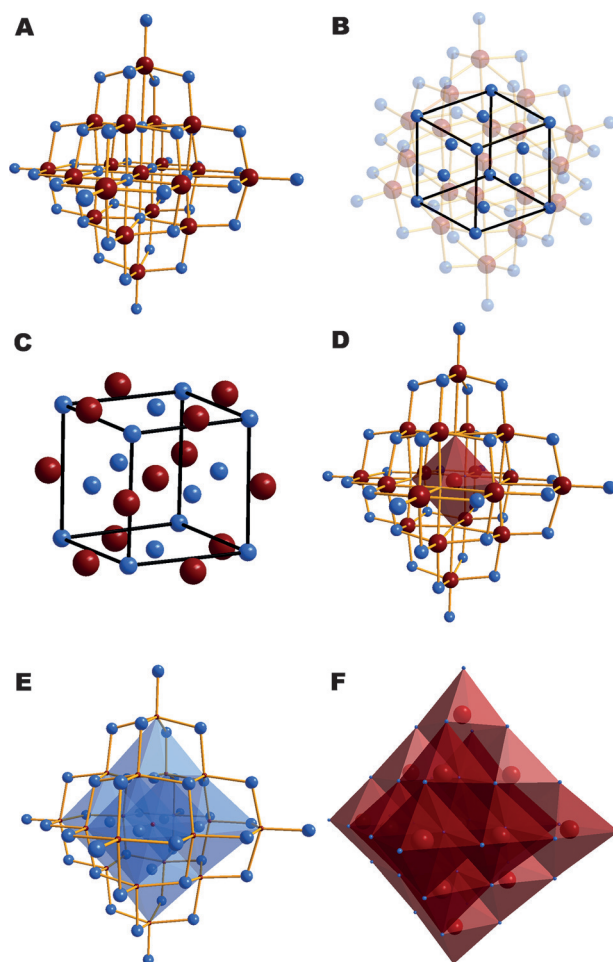


Abbildung 2. A) Eisen-Sauerstoff-Gerüst von **1** (Fe dunkelrot, O blau). B) Kubisch dichteste Packung der Sauerstoffatome mit μ_3 -O-Atomen an den Ecken und μ_6 -O-Atomen auf den Kanten. C) Dreidimensionaler Ausschnitt aus der leicht verzerrten kubisch dichtesten Packung im Kern des Fragments. D) Illustration mit hervorgehobener $[\text{Fe}(\mu_6\text{-O})_6]$ -Position. E) Kantenverknüpfte, oktaedrische Koordinationssphären der sechs μ_6 -O-Atome. F) 19 kantenverknüpfte $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder.

Der starke Abfall des Produkts χT unterhalb von 11 K ist vermutlich auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und/oder auf ein gewisses Maß an magnetischer Anisotropie zurückzuführen. In der Tat bestätigen Mößbauer-spektroskopische und Mikro-SQUID-Messungen das Vorhandensein einer magnetischen Anisotropie und sehr schwacher intermolekularer antiferromagnetischer Wechselwirkungen (-7 mK). Durch Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen (Abbildung S12 der SI) konnte eine langsame Relaxation der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Unterhalb von 0.8 K konnten mithilfe der Mikro-SQUID-Technik^[36] (Abbildung S13 der SI) Hystereseschleifen gemessen werden. Mit steigender Geschwindigkeit der Gleichfeldänderung und abnehmender Temperatur wurde eine Verringerung der Koerzitivfeldstärke beobachtet, was die Einzelmolekülmagneteeigenschaften von **1** bestätigt (Abbildung S13 der SI).

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 115 auf 160°C wurde die gemischtvalente Verbindung $[\text{Fe}_{11}(\text{OEt})_{24}]_\infty$ (**2**) erhalten (siehe SI). Die hohe Oxidations- und

Hydrolyseempfindlichkeit von **2** erschwerten die Anfertigung und Handhabung von Messproben. Es ist uns deshalb bisher noch nicht gelungen, auswertbare Mößbauer-spektroskopische oder magnetische Daten zu erhalten. Allerdings konnte die Struktur der Verbindung durch Röntgenkristallstrukturanalyse genau bestimmt werden (Tabelle S1 der SI).^[46] Da die Kristalle verzwillingt waren, erfolgte die Strukturverfeinerung mithilfe des entsprechenden Zwillingsgesetzes.

Überraschenderweise liegt die homoleptische Verbindung **2** als Polymer vor. Wie in Abbildung 3 A dargestellt ist, enthält die asymmetrische Einheit neun Eisenatome. Valenzsummenberechnungen ergaben, dass Fe1 und Fe7 in der

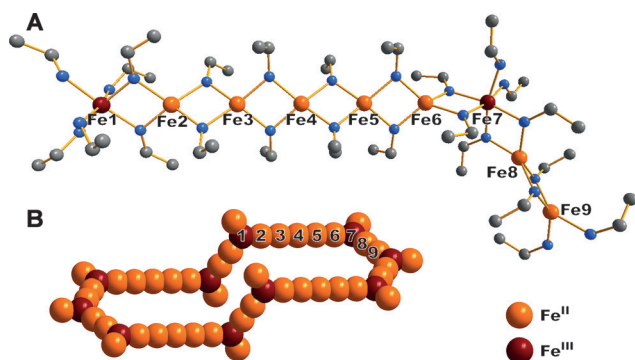


Abbildung 3. A) Eisenionen der asymmetrischen Einheit von **2** mit gesättigten Koordinationssphären. B) Kleinste Masche aus Eisenionen im polymeren (10,3)-b-Netz von **2**.

Oxidationsstufe +III und die anderen Eisenionen in der Oxidationsstufe +II vorliegen (Tabelle S4 der SI). Die Eisenionen unterscheiden sich auch in ihrer Koordinationszahl: Obwohl sie alle ausschließlich von Ethoxo-Liganden umgeben sind, haben die Fe^{II}- und Fe^{III}-Ionen die Koordinationszahl 4 bzw. 6. Fe1 und Fe7 sind daher oktaedrisch koordiniert. Fe2–Fe6 weisen eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre auf, die nahezu quadratisch-planar ist. Fe8 und Fe9 sind hingegen weniger verzerrt tetraedrisch koordiniert. Da alle Eisenionen über je zwei μ -Ethoxo-Brücken mit den benachbarten Eisenionen verknüpft sind, sind Fe1 und Fe7 mit je drei weiteren Eisenionen in einer trigonal-planaren Anordnung verbunden. Die Fe^{II}-Ionen sind mit jeweils nur zwei anderen Eisenionen linear verknüpft.

Homoleptische Übergangsmetallkomplexe mit kleinen Alkoxo-Liganden sind ungewöhnlich; noch ungewöhnlicher sind quadratisch-planare {Fe(OR)₄}-Gruppen.^[37] In der Literatur finden sich hierzu nur sehr wenige Beispiele.^[38,39] In einem Fall sind zwei {Fe(OR)₄}-Gruppen über Kanten zu einem {Fe(OR)₆}-Fragment verknüpft.^[40] Die Tatsache, dass nun fünf mehr oder weniger quadratisch-planare {Fe(OR)₄}-Gruppen in der asymmetrischen Einheit von **2** aneinander gereiht sind, macht diese Verbindung einzigartig.

Abbildung 3 B zeigt, dass in **2** geschwungene hexagonale Schlaufen vorliegen. Die kleinste Schlaufe besteht aus 42 Eisenionen und weist eine zickzackförmige Struktur auf. Größere, c-förmige Schlaufen bestehen aus 46 Eisenionen. Die Schlaufen sind über die Fe^{III}-Ionen zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft. Werden nur die Fe^{III}-Knoten

betrachtet, hat das Netz eine (10,3)-b-Topologie. Die Anordnung der Fe^{III}-Ionen ähnelt der von Silicium in α -ThSi₂. Die hexagonalen Waben von **2** sind ca. 50 Å lang und 16 Å breit (Abbildung 4).

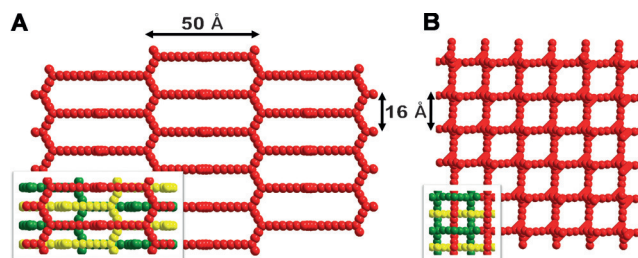


Abbildung 4. Polymeres Koordinationsnetzwerk von **2**. A) Blick entlang der kristallographischen a- oder b-Achse. B) Blick entlang der c-Achse.

In vielen (10,3)-b-Strukturen durchdringen verschiedene Netze einander in allen drei Raumdimensionen.^[41,42] Im Fall des Koordinationspolymers **2** sind drei gleiche Netzschichten miteinander verflochten (Abbildung 4). Beispiele für ähnliche Strukturen sind [Ag₂(pz)₃]BF₄ (pz = Pyrazol-1-yl),^[43] [CrP₃S_{9+x}] (x \approx 0.25),^[44] und [Ag(bipy)]NO₃ (bipy = 2,2'-Bipyridin).^[45]

Zusammengefasst hat die Änderung der Reaktionsbedingungen einen großen Einfluss auf unser System. Bei der einfachen solvothermalen Umsetzung von [Fe₂(OtBu)₆] mit Tetrabutylammoniummethanolat in Ethanol entstehen große Aggregate. Über die Regulierung der Reaktionstemperatur konnte selektiv entweder das ästhetische Molekül **1** – das so genannte [Fe₁₉]-„Super-Lindqvist“-Aggregat – oder das verschlungene Koordinationspolymer **2** hergestellt werden. Obwohl gut durchdachtes Ligandendesign vielversprechender für die gezielte Synthese komplexer Polyoxometallate zu sein scheint, zeigen unsere Zufallsentdeckungen, dass auch hochinteressante und komplexe Verbindungen durch die Verwendung einfacher Liganden wie Ethanol unter den richtigen Bedingungen hergestellt werden können.

Stichwörter: Einzelmolekülmagnete · Eisen · Koordinationspolymere · Polyoxometallate · Solvothermalsynthesen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10361–10364
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10503–10506

- [1] D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2005**, 4282–4284.
- [2] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191–193; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192.
- [3] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491–2502.
- [4] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1835–1840.
- [5] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774–2776; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917–2919.

- [6] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7379–7383; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7539–7543.
- [7] W. Micklitz, V. McKee, R. L. Rardin, L. E. Pence, G. C. Papaefthymiou, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8061–8069.
- [8] S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1987–1988.
- [9] G. W. Powell, H. N. Lancashire, E. K. Brechin, D. Collison, S. L. Heath, T. Mallah, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5772–5775; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5896–5899.
- [10] L. F. Jones, A. Batsanov, E. K. Brechin, D. Collison, M. Hellinwell, T. Mallah, E. J. L. McInnes, S. Piligkos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4318–4321; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4494–4497.
- [11] R. Carrasco, J. Cano, T. Mallah, L. F. Jones, D. Collison, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5410–5415.
- [12] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. Teat, E. J. L. McInnes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781–3784; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3911–3914.
- [13] G. Rajaraman, J. Cano, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.* **2004**, 1476–1477.
- [14] C. A. Grapperhaus, M. G. O'Toole, M. S. Mashuta, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1204–1206.
- [15] a) A. Bino, M. Ardon, D. Lee, B. Spingler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4578–4579; b) O. Sadeghi, L. N. Zakharov, M. Nyman, *Science* **2015**, *347*, 1359–1362.
- [16] M. Murugesu, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6678–6682; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6836–6840.
- [17] K. Hegetschweiler, H. Schmalle, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625–3627.
- [18] K. Hegetschweiler, H. W. Schmalle, H. M. Streit, V. Gramlich, H.-U. Hund, I. Erni, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1299–1302.
- [19] A. Cornia, D. Gatteschi, K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4414–4419.
- [20] H. K. Chae, C. Hwang, Y. Dong, H. Yun, H. G. Jang, *Chem. Lett.* **2000**, 992–993.
- [21] J. Spandl, M. Kusserow, I. Brüdgam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 968–974.
- [22] G. Jiang, J. Bai, H. Xing, Y. Li, X. You, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1264–1266.
- [23] I. Lindqvist, *Ark. Kemi* **1953**, *5*, 247–250.
- [24] R. C. Finn, J. Zubieta, *J. Cluster Sci.* **2000**, *11*, 461–482.
- [25] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* **1993**, *259*, 1302–1305.
- [26] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510–1520.
- [27] E. K. Brechin, W. Clegg, M. Murrie, S. Parsons, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7365–7366.
- [28] a) D. Hou, K. S. Hagen, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5864–5866; b) Y. Hayashi, K. Fukuyama, T. Takatera, A. Uehara, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 770–771.
- [29] T. Kurata, Y. Hayashi, A. Uehara, K. Isobe, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1040–1041.
- [30] F. Li, D.-L. Long, J. M. Cameron, H. N. Miras, C. P. Pradeep, L. Xu, L. Cronin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9859–9862.
- [31] S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H.-B. Gao, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 277–283.
- [32] Diamond: H. Putz, K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.
- [33] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957–1959.
- [34] a) S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3337–3348; b) S. G. Baca, M. Speldrich, A. Ellern, P. Kögerler, *Materials* **2011**, *4*, 300–310.
- [35] C. A. Ohlin, E. M. Villa, J. C. Fetting, W. H. Casey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5634–5636; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5716–5718.
- [36] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99–190.
- [37] X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4974–4978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5078–5082.
- [38] D. S. McGuinness, E. L. Marshall, V. C. Gibson, J. W. Steed, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 3798–3803.
- [39] D. Pinkert, S. Demeshko, F. Schax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5155–5158; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5260–5263.
- [40] X. Wurzenberger, C. Neumann, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5159–5161; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5264–5266.
- [41] E. Cannillo, F. Mazzi, G. Rossi, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 200–208.
- [42] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595.
- [43] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562–4569.
- [44] P. Fragnaud, M. Evain, E. Prouzet, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 390–399.
- [45] a) F. Robinson, M. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413–2414; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [46] CCDC 714084 (1 aus Reaktionsansatz), 1060534 (1 umkristallisiert) und 106035 (2) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 21. April 2015,
veränderte Fassung am 1. Juni 2015
Online veröffentlicht am 14. Juli 2015