

Drei neue Koordinationsverbindungen mit komplexen Metallkationen $[M(X)_6]^{n+}$ ($M = \text{Co}$: $X = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ und $n = 3$; $M = \text{Ni}$: $X = \text{H}_2\text{O}$ und $n = 2$) und Hydrogenacetylendicarboxylat als Anion

Three New Coordination Compounds with Complex Cations $[M(X)_6]^{n+}$ ($M = \text{Co}$: $X = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ and $n = 3$; $M = \text{Ni}$: $X = \text{H}_2\text{O}$ and $n = 2$) and Hydrogenacetylenedicarboxylate Anions

Irena Stein und Uwe Ruschewitz

Department für Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Uwe Ruschewitz. Fax: +49 (0)221 470 3933.

E-mail: Uwe.Ruschewitz@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. 2011, 66b, 471–478; received February 25, 2011

From an aqueous solution containing acetylenedicarboxylic acid (H_2ADC) and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ or $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ single crystals of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{ADC})(\text{HADC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cl}_2(\text{HADC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HADC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) precipitated upon slow evaporation of the solvent. In their crystal structures slightly distorted octahedral coordination spheres of the metal ions ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) are found. These complex cations are further connected *via* weak hydrogen bonds to structural units of higher dimensionality. All compounds contain mono-protonated acetylenedicarboxylate anions (HADC^-). In **1** strong hydrogen bonds ($\text{O} \cdots \text{O} = 2.524(5) \text{ \AA}$) form $\text{ADC} \cdots \text{HADC}^-$ dimers, whereas in **2** ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HADC}^-$) $_{\infty}$ ribbons ($\text{O} \cdots \text{O} = 2.496(4) \text{ \AA}$ and $2.676(3) \text{ \AA}$, respectively) and in **3** (HADC^-) $_{\infty}$ chains ($\text{O} \cdots \text{O} = 2.489(3) \text{ \AA}$) are found. **1** and **2** represent new structure types, whereas **3** is isotypic to the known Mg and Zn compounds.

Key words: Cobalt, Crystal Structure Analysis, Hydrogenacetylenedicarboxylates, Hydrogen Bonds, Nickel

Einleitung

Das Gebiet der Koordinationspolymere wird seit einigen Jahren mit stets wachsendem Interesse untersucht. Im Fokus der Forschung liegen dabei sowohl die potentiellen Anwendungen im Bereich der heterogenen Katalyse [1], Optoelektrik [2] oder Gasspeicherung [3], als auch eine gezielte Synthese, die unter dem Begriff *crystal engineering* in der Literatur bekannt ist [4].

Im Mittelpunkt unserer Arbeiten steht unter anderem die Untersuchung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen und der Packungseffekte in Koordinationspolymeren auf Basis von Polycarboxylaten. Dabei haben wir uns insbesondere auf das Dianion der Acetylendicarbonsäure (H_2ADC) konzentriert, das einen bifunktionellen Liganden mit einem starren Kohlenstoffgerüst darstellt und somit einen stark orientierenden Einfluss auf die Geometrie der gebildeten Koordinationspolymere ausüben kann.

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Acetylendicarboxylate gehen auf Robl zurück, dem die Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ADC}$, $\text{MnADC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaADC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelang [5–7]. In den letzten Jahren wurden in unserer Arbeitsgruppe weitere wasserhaltige [8–16], aber auch wasserfreie [15–19] Acetylendicarboxylate sowie Acetylendicarboxylate mit zusätzlichen Liganden [19–23] synthetisiert und charakterisiert. Andere Arbeitsgruppen haben ebenfalls in der jüngeren Vergangenheit Koordinationspolymere mit Acetylendicarboxylat als verbrückendem Liganden untersucht [24–30]. Dabei konnten auch MOF-artige Verbindungen erhalten werden [31, 32].

Überraschenderweise fanden wir nun bei einigen Reaktionsansätzen, dass Verbindungen entstehen, bei denen die Acetylendicarbonsäure nicht vollständig zum Dianion deprotoniert ist, und die demnach das Monoanion HADC^- enthalten. Hierbei handelt es sich um bislang unbekannte Übergangsmetallverbindungen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{ADC})-$

	1	2	3
Summenformel	C ₈ H ₁₇ CoO ₁₆	C ₄ H ₂₁ Cl ₂ CoN ₆ O ₅	C ₈ H ₁₈ NiO ₁₆
<i>M_r</i>	428,15	363,10	428,91
Kristallgröße [mm ³]	0,4 × 0,2 × 0,05	0,3 × 0,1 × 0,1	0,4 × 0,3 × 0,1
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	7,0915(8)	21,952(2)	5,9711(9)
<i>b</i> [Å]	16,909(2)	6,8216(6)	6,477(1)
<i>c</i> [Å]	14,581(2)	9,481(1)	11,063(2)
α [°]	90	90	104,46(2)
β [°]	111,32(1)	90	91,84(2)
γ [°]	90	90	91,50(2)
<i>V</i> [Å ³]	1628,7(3)	1419,7(3)	413,9(1)
<i>Z</i>	4	4	1
<i>D</i> _{ber} [g·cm ⁻³]	1,75	1,70	1,72
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	1,1	1,6	1,3
<i>F</i> (000), <i>e</i>	880	752	222
<i>hkl</i> -Bereich	±8, ±22, ±19	±29, ±7, ±12	±7, ±7, ±14
$\theta_{\max}$ [°]	28,2	28,2	28,2
gemess. / unabh. Refl. / <i>R</i> _{int} ^a	15437 / 3687 / 0,120	12857 / 1752 / 0,065	4972 / 1850 / 0,097
verfeinerte Parameter	293	116	150
<i>R</i> 1(<i>F</i>) / <i>wR</i> 2(<i>F</i> ²) ^a (alle Refl.)	0,119 / 0,119	0,058 / 0,088	0,045 / 0,110
GoF ^a = <i>S</i> _{all}	0,80	0,98	1,11
$\Delta\rho \times 10^{-6}$ (max / min) [e·Å ⁻³]	0,48 / -0,69	0,54 / -0,48	0,62 / -0,95

Tabelle 1. Details der Einkristallröntgenstrukturuntersuchung an [Co(H₂O)₆][(ADC)(HADC)] · 2 H₂O (1), [Co(NH₃)₆][Cl₂(HADC)] · H₂O (2) und [Ni(H₂O)₆](HADC)₂ · 2 H₂O (3) bei Raumtemperatur.

$$^a R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \Sigma F_o^2;$$

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|;$$

$$wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2},$$

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]^{-1} \text{ mit}$$

$$P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3; \text{GoF} =$$

$$[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}.$$

(HADC)] · 2H₂O (1), [Co(NH₃)₆][Cl₂(HADC)] · H₂O (2) und [Ni(H₂O)₆](HADC)₂ · 2H₂O (3). 1 und 2 stellen dabei die ersten Koordinationsverbindungen eines Anions der Acetylendicarbonsäure mit dreiwertigem Kobalt dar. Die Kristallstruktur der Nickel-Verbindung ist isotyp zu den bereits bekannten Verbindungen des Zinks [33] und des Magnesiums [34]. Mit diesen Verbindungen wird nun die Reihe der bereits bekannten Hydrogenacetylendicarboxylate der Alkalimetalle und des Ammoniums ergänzt und fortgeführt [35–40].

Experimenteller Teil

[Co(H₂O)₆][(ADC)(HADC)] · 2H₂O (1)

5 mL einer wässrigen Lösung von 0,34 g (3,0 mmol) H₂ADC (Fluka, > 98 %) wurden langsam mit einer Lösung von 0,54 g (2,0 mmol) [Co(NH₃)₆]Cl₃ (Merck, reinst) in 5 mL destilliertem Wasser versetzt. Anschließend wurden zu der Lösung 0,17 g (1,5 mmol) festes H₂ADC gegeben. Der Ansatz wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt. Nach ca. drei Wochen fielen orangefarbene Kristalle von 1 aus. Ein geeigneter Einkristall wurde für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert und in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen. Da die Verbindung nicht phasenrein erhalten werden konnte, wurde keine Ausbeute bestimmt.

[Co(NH₃)₆][Cl₂(HADC)] · H₂O (2)

Eine Lösung von 1,34 g (5,0 mmol) [Co(NH₃)₆]Cl₃ (Merck, reinst) in 10 mL destilliertem Wasser wurde mit

10 mL einer wässrigen Lösung von 0,86 g (7,5 mmol) H₂ADC (Fluka, > 98 %) versetzt. Der anfangs ausgefallene pulverförmige, orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, und das Filtrat bei Raumtemperatur in einem mit perforiertem Parafilm bedeckten Becherglas zum Auskristallisieren stehen gelassen. Nach einigen Wochen wurden orangefarbene Kristalle von 2 erhalten. Ein geeigneter Einkristall wurde für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert und in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen. Zwar deuteten pulverröntgendiffraktometrische Untersuchungen (Huber G670, MoK α 1-Strahlung) auf eine phasenreine Substanz hin, aber die durchgeführten elementaranalytischen Untersuchungen zeigten größere Abweichungen sowohl für das zuerst ausgefallene Pulver als auch für die kristalline Substanz. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass die Verbindung nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Es wurde keine Ausbeute bestimmt. – Co₄O₅N₆H₂₁Cl₂ (363,10): ber. C 13,16; H 5,25; N 15,35; gef. (Pulver) C 14,76; H 5,58; N 22,98; gef. (kristalline Substanz) C 3,40; H 7,23; N 28,11.

[Ni(H₂O)₆](HADC)₂ · 2H₂O (3)

0,57 g (5,0 mmol) H₂ADC (Fluka, > 98 %) und 0,30 g (5,0 mmol) Ni(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O (Merck, reinst) wurden vermengt und mit 5 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach wenigen Wochen in einem mit perforiertem Parafilm bedeckten Becherglas wurden bei 4 °C grüne Kristalle von 3 erhalten. Ein geeigneter Einkristall wurde für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert und in einem Mark-Röhrchen abgeschmolzen. Pulverröntgendiffraktometrische

1		2		3	
Co1–O1	1,973(4)	Co1–N1	1,972(2) 2×	Ni1–O1	2,039(2) 2×
–O2	1,968(4)	–N2	1,958(2) 2×	–O2	2,033(2) 2×
–O3	1,978(4)	–N3	1,965(3)	–O3	2,047(2) 2×
–O4	1,980(4)	–N4	1,971(3)		
–O5	1,978(4)				
–O6	1,977(4)				
C11–O111	1,300(5)	C1–O11	1,310(5)	C1–O11	1,293(3)
–O112	1,228(5)	–O12	1,197(5)	–O12	1,215(3)
–C12	1,443(6)	–C2	1,448(5)	–C2	1,463(3)
C14–O141	1,253(6)	C4–O41	1,244(3) 2×	C4–O41	1,228(3)
–O142	1,232(5)			–O42	1,264(3)
–C13	1,476(6)	–C3	1,467(6)	–C3	1,469(3)
C12–C13	1,201(6)	C2–C3	1,192(6)	C2–C3	1,193(3)
C21–O211	1,239(6)				
–O212	1,254(5)				
–C22	1,478(6)				
C24–O241	1,269(5)				
–O242	1,236(5)				
–C23	1,458(6)				
C22–C23	1,193(6)				
O1–Co1–O6	178,2(2)	N1–Co1–N2	179,6(1) 2×	O1–Ni1–O1	180,0
O2–Co1–O5	178,7(2)	N3–Co1–N4	179,6(1)	O2–Ni1–O2	180,0
O3–Co1–O4	177,9(2)			O3–Ni1–O3	180,0
C11–C12–C13	179,3(6)	C1–C2–C3	180,0(4)	C1–C2–C3	175,2(2)
C12–C13–C14	177,2(6)	C2–C3–C4	178,2(4)	C2–C3–C4	177,4(2)
C21–C22–C23	177,6(5)				
C22–C23–C24	178,1(5)				

Tabelle 2. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] für [Co(H₂O)₆][(ADC)(HADC)] · 2 H₂O (**1**), [Co(NH₃)₆][Cl₂(HADC)] · H₂O (**2**) und [Ni(H₂O)₆](HADC)₂ · 2 H₂O (**3**) mit Standardabweichungen in Klammern.

Untersuchungen (Huber G670, CuK_{α1}-Strahlung) belegen ebenso wie elementaranalytische Untersuchungen das Vorliegen einer phasenreinen Substanz, welche sich als luft- und hydrolysestabil erwies. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. – C₈O₁₆H₁₈Ni (428,91): ber. C 22,40; H 4,23; gef. C 22,93; H 3,91.

Kristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturuntersuchungen wurden mit einem Stoe IPDS I Diffraktometer (MoK_α-Strahlung, Ge-Monochromator) bei ca. 293 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden [41], das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerung und Differenz-Fourier-Synthesen [42] vervollständigt werden. Die gute Qualität der Kristalle und der erhaltenen Daten erlaubte es, die Lagen der Wasserstoffatome an den Wasser- und Ammoniak-Molekülen zu bestimmen und diese mit festen O–H- (0,97 Å) bzw. N–H-Abständen (1,00 Å) frei zu verfeinern. Die Lagen der Protonen der Carboxylat-Gruppen wurden hingegen berechnet und „reitend“ mit einem festen O–H-Abstand (0,82 Å) verfeinert.

In Tabelle 1 sind die Details und Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen aufgelistet [43], Tabelle 2 können ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der einzelnen Verbindungen entnommen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **1** und **2** wurden bei einer Umsetzung von [Co(NH₃)₆]Cl₃ mit Acetylendicarbonsäure in unterschiedlichen Verhältnissen erhalten (**1**: 1 : 2,25; **2**: 1 : 1,5; s. Experimenteller Teil). In beiden Fällen wird das Co³⁺-Ion oktaedrisch von sechs Liganden umgeben: in **1** von sechs Wasser-Molekülen (Co³⁺–OH₂: 1,968(4)–1,980(4) Å), in **2** dagegen von sechs Ammoniak-Liganden (Co³⁺–NH₃: 1,958(2)–1,972(2) Å). Das Co³⁺-Ion in **2** liegt auf einer Spiegelebene (Wyckoff Lage 4c), so dass sich lediglich vier Ammoniak-Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden.

Das Zentralion in **3** (Ni²⁺) liegt ebenfalls auf einer speziellen Lage, dem Symmetriezentrum (Wyckoff Lage 1a). Durch die O-Atome der sechs koordinierenden Wasser-Moleküle wird eine nahezu unverzerrte oktaedrische Koordination des Metall-Ions gebildet (Ni²⁺–OH₂: 2,033(2)–2,047(2) Å). **3** kristallisiert isotyp zu den bereits literaturbekannten Hydrogenacetylendicarboxylaten des Zinks [33] und des Magnesiums [34]. Allen hier beschriebenen Verbindungen ist gemeinsam, dass die Säure-Anionen nicht an der ersten Koordinationssphäre des Metalls beteiligt sind.

Tabelle 3. Wasserstoffbrückenbindungen [$\text{\AA}$, $^\circ$] in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{ADC})(\text{HADC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cl}_2(\text{HADC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HADC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{ADC})(\text{HADC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)				
O2–H2A...O142	0,98	1,97	2,930(5)	167
O5–H5A...O211	0,99	1,91	2,892(5)	172
O111–H111...O241	0,82	1,71	2,524(5)	172
O7–H7A...O141	0,95	1,83	2,767(5)	165
O7–H7B...O211	0,94	2,07	2,949(5)	156
O8–H8A...O212	0,96	1,94	2,789(5)	146
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cl}_2(\text{HADC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)				
O11–H11...O1	0,82	1,69	2,496(4)	168
O1–H1...O41	0,93	1,75	2,676(3)	173
N3–H3B...O41	0,98	2,13	3,031(4)	152
N3–H3A...O1	0,98	2,10	3,053(5)	164
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HADC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)				
O11–H11...O42	0,82	1,68	2,489(3)	166
O1–H1A...O41	0,93	1,96	2,842(3)	157
O1–H1B...O4	0,91	1,92	2,803(3)	163
O2–H2A...O42	0,91	1,89	2,793(2)	174
O3–H3A...O12	0,93	1,91	2,805(3)	159
O4–H4A...O11	0,92	2,02	2,931(3)	170
O4–H4B...O12	0,95	1,90	2,834(3)	166
O2–H2B...O41	0,96	1,74	2,696(3)	175
O3–H3B...O4	0,94	1,82	2,744(3)	167

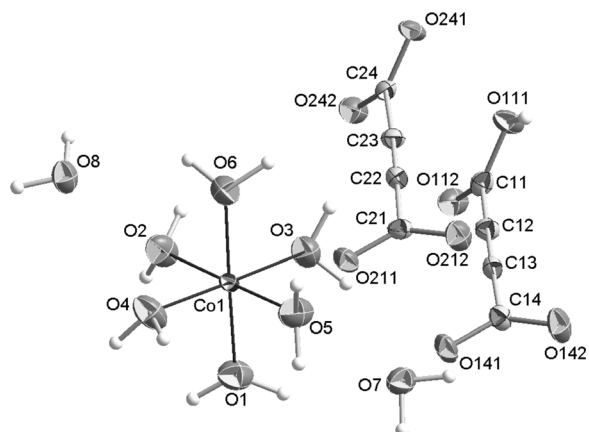


Abb. 1. Koordinationssphäre um das zentrale Co^{3+} -Ion von **1** mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

In Abb. 1 ist die Koordinationssphäre des Co^{3+} -Ions in **1** mit den Anionen und den Kristallwassermolekülen in der asymmetrischen Einheit gezeigt. Das zentrale Kobalt-Ion ist nahezu unverzerrt oktaedrisch von sechs Wassermolekülen umgeben. Die entsprechenden Co–O–Abstände und O–Co–O–Winkel (Tabelle 2) belegen dies. Zusätzlich sind zwei weitere Kristallwassermoleküle sowie ein zweifach und ein einfach deprotoniertes Acetylendicarbonsäureanion in der

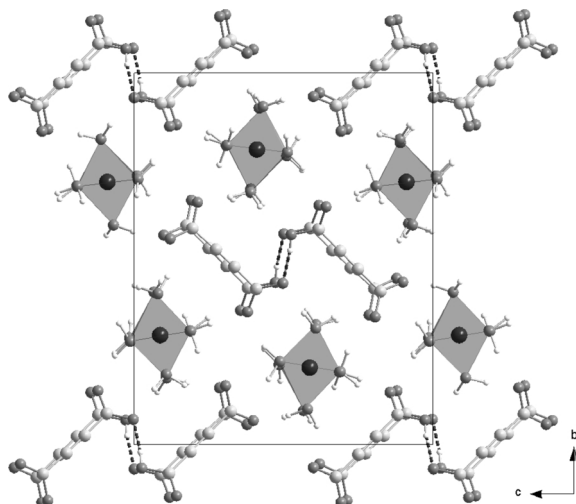


Abb. 2. Blick auf die Kristallstruktur von **1** entlang $[100]$ unter Berücksichtigung der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze, gestrichelte Linien). Co: schwarze Kugeln; O: dunkelgraue Kugeln; C: hellgraue Kugeln; H: kleine weiße Kugeln.

asymmetrischen Einheit enthalten. Diese beiden Anionen sind über ein Proton (H111) durch starke Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O111}\cdots\text{O241} = 2,524(5) \text{ \AA}$; Tabelle 3) miteinander zu einem Dimeren verknüpft (Abb. 2). Die C–C–Abstände innerhalb der Anionen entsprechen den Erwartungen für eine Einfach- und eine Dreifachbindung. Die Linearität des Kohlenstoffgerüsts der Anionen wird durch die entsprechenden C–C–C–Winkel belegt (Tabelle 2). Die Carboxylat-Gruppen beider Anionen liegen nicht koplanar zueinander, sondern sind um Winkel von $45,5(6)$ bzw. $50,4(6)^\circ$ gegeneinander verdreht. Die längsten C–O–Abstände werden zu den Sauerstoffatomen gebildet, die an der erwähnten starken Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind: $\text{C11–O111} = 1,300(5) \text{ \AA}$ und $\text{C24–O241} = 1,269(5) \text{ \AA}$. Die übrigen C–O–Abstände sind signifikant kürzer: $1,228(5)–1,254(5) \text{ \AA}$. Schwächere Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Oktaeder über zwei *trans*-ständige Wasser-Moleküle mit den Acetylendicarboxylat-Anionen: $\text{O2}\cdots\text{O142} = 2,930(5) \text{ \AA}$ und $\text{O5}\cdots\text{O211} = 2,892(5) \text{ \AA}$. Über etwas stärkere Wasserstoffbrückenbindungen sind die Kristallwassermoleküle mit den Säureanionen verknüpft: $\text{O7}\cdots\text{O141} = 2,767(5) \text{ \AA}$ und $\text{O8}\cdots\text{O212} = 2,789(5) \text{ \AA}$. Berücksichtigt man die genannten Wasserstoffbrückenbindungen, bilden sich Zick-Zack-Ketten, die entlang $[010]$ verlaufen. Wasserstoffbrücken-

bindungen zwischen H7B und O211 ($O7 \cdots O211 = 2,949(5) \text{ \AA}$) verknüpfen diese Ketten zu Schichten, die letztlich mittels noch schwächerer Wasserstoffbrücken ($O \cdots O > 3,0 \text{ \AA}$) einen dreidimensionalen Verbund bilden.

In Abb. 3 ist die Koordinationsumgebung des Co^{3+} -Ions in **2** zusammen mit den Anionen und dem Kristallwassermolekül in der asymmetrischen Einheit abgebildet. Der höhere Anteil von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ im Synthesansatz führt dazu, dass in der Kristallstruktur sowohl $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Oktaeder als auch Cl^- -Anionen gefunden werden. Die $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Oktaeder sind auch hier nahezu unverzerrt, wie die Co–N-Abstände und N–Co–N-Winkel belegen (Tabelle 2). Im $HADC^-$ -Anion kann man anhand der C–O-Abstände sehr schön die unterschiedlichen Bindungsordnungen erkennen. Während der C–O-Abstand zu dem das Proton tragenden Sauerstoffatom sehr lang ist ($C1-O11 = 1,310(5) \text{ \AA}$), was eindeutig für eine Einfachbindung spricht, ist der zweite C–O-Abstand dieser Carboxylat-Gruppe deutlich kürzer ($C1-O12 = 1,197(5) \text{ \AA}$), was den Doppelbindungscharakter belegt. Die zwei C–O-Bindungen der zweiten Carboxylat-Gruppe sind symmetrieäquivalent. Ihr C–O-Abstand ($C4-O41 = 1,244(3) \text{ \AA}$) spricht für eine Delokalisierung der Doppelbindung und somit die Bindungsordnung 1,5. Die übrigen Abstände innerhalb des Anions entsprechen den Erwartungen, das Kohlenstoffgerüst ist wiederum nahezu linear (Tabelle 2). Der Torsionswinkel der Ebenen

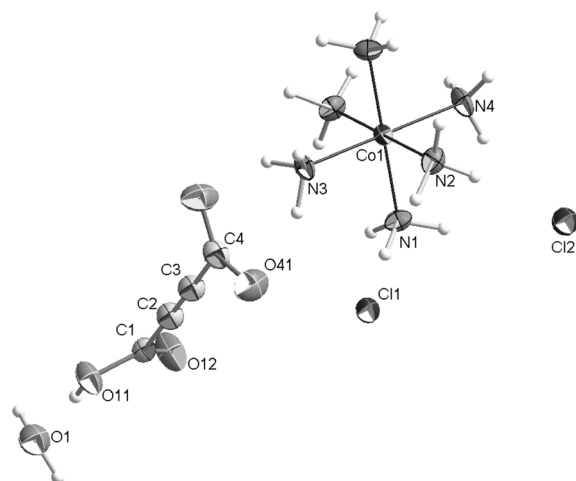


Abb. 3. Koordinationsphäre um das zentrale Co^{3+} -Ion von **2** mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

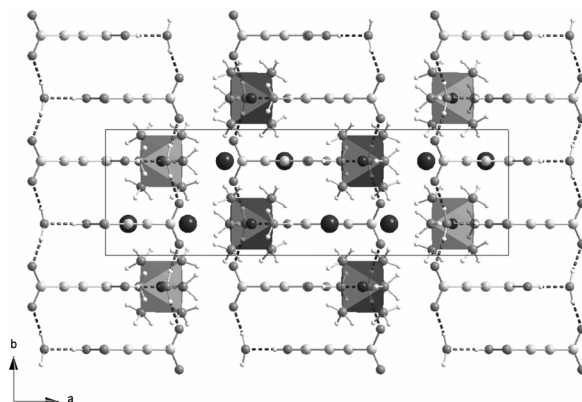


Abb. 4. Blick auf die Kristallstruktur von **2** entlang $[001]$ unter Berücksichtigung der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze, gestrichelte Linien). Co: mittlere schwarze Kugeln; N/O: mittlere dunkelgraue Kugeln; C: hellgraue Kugeln; H: kleine weiße Kugeln; Cl: große schwarze Kugeln.

der Carboxylat-Gruppen des $HADC^-$ -Anions liegt bei $90,0(1)^\circ$. Kurze Wasserstoffbrückenbindungen ($O11 \cdots O1 = 2,496(4) \text{ \AA}$; $O41 \cdots O1 = 2,676(3) \text{ \AA}$) verknüpfen die $HADC^-$ -Anionen mit den Kristallwassermolekülen zu Bändern, die entlang $[010]$ verlaufen (Abb. 4). Über schwächere N–H $\cdots$ O-Bindungen, die ausschließlich das Ammoniak-Molekül N3 einschließen ($N3-H3B \cdots O41 = 3,031(4) \text{ \AA}$; $N3-H3A \cdots O1 = 3,053(5) \text{ \AA}$), werden diese Bänder mit den $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Oktaedern zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft. An diesem sind auch die Cl^- -Ionen beteiligt. Diese sind mit den übrigen Ammoniak-Molekülen des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Oktaeders (N1, N2, N4) über Wasserstoffbrücken ($H \cdots Cl = 2,315-2,500 \text{ \AA}$) verbunden. Ohne Berücksichtigung der $HADC^-$ -Anionen sind die $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Oktaeder und die Cl^- -Ionen über diese $H \cdots Cl$ -Brücken dreidimensional miteinander verknüpft. Es bilden sich entlang $[010]$ verlaufende Kanäle aus, in denen die oben beschriebenen $(H_2O \cdots HADC^-)_\infty$ -Bänder verlaufen, die über die bereits genannten schwachen N–H $\cdots$ O-Bindungen mit dem $[Co(NH_3)_6]Cl_2^+$ -Gerüst verbunden sind. Benachbarte $(H_2O \cdots HADC^-)_\infty$ -Bänder verlaufen nicht parallel zueinander, sondern sind um einen Winkel von *ca.* 60° gegeneinander verdreht.

In Abb. 5 ist die Koordinationsumgebung des Ni^{2+} -Ions in **3** zusammen mit dem $HADC^-$ -Anion und dem Kristallwassermolekül in der asymmetrischen Einheit abgebildet. **3** kristallisiert isotyp zu den bereits bekannten Verbindungen des Zinks [33] und des Magnesi-

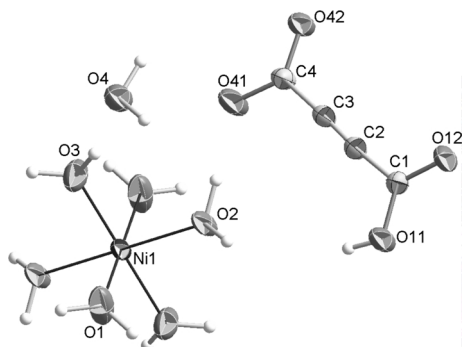


Abb. 5. Koordinationssphäre um das zentrale Ni^{2+} -Ion von **3** mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

ums [34]. Die $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder in **3** sind ebenfalls nahezu unverzerrt ($\text{Ni}-\text{O}$: 2,033(2)–2,047(2) Å; $\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$: 180,0°; Tabelle 2). Im HADC^- -Anion kann man etwas weniger markant als in **2** anhand der C–O-Abstände die unterschiedlichen Bindungsordnungen zuordnen. Während der C–O-Abstand zu dem das Proton tragenden Sauerstoffatom sehr lang ist ($\text{C1}-\text{O11} = 1,293(3)$ Å), was für eine Einfachbindung spricht, ist der zweite C–O-Abstand dieser Carboxylat-Gruppe deutlich kürzer ($\text{C1}-\text{O12} = 1,215(3)$ Å), was einen Doppelbindungscharakter belegt. Die zwei C–O-Bindungen der zweiten Carboxylat-Gruppe liegen mit ihren Abständen dazwischen: $\text{C4}-\text{O41} = 1,228(3)$ Å; $\text{C4}-\text{O42} = 1,264(3)$ Å. Dies spricht gegen eine vollständige Delokalisierung der Doppelbindung. Da O42 an einer starken Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist (s. unten), ist diese Aufweitung des C–O-Abstands plausibel. Die übrigen Abstände innerhalb des Anions entsprechen den Erwartungen, das Kohlenstoffgerüst ist wiederum nahezu linear (Tabelle 2). Der Torsionswinkel der Ebenen der Carboxylat-Gruppen des HADC^- -Anions liegt bei 3,5(3)°, diese sind also im Gegensatz zu denen in **2** nahezu parallel zueinander orientiert. Durch kurze Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der protonierten und der deprotonierten Carboxylat-Gruppen benachbarter HADC^- -Anionen ($\text{O11}\cdots\text{O42} = 2,489(3)$ Å) werden die Acetylendicarboxylate zu Ketten verknüpft, die entlang [100] verlaufen (Abb. 6).

Die Hydratwasser-Moleküle (O4) sind zum einen über kürzere Wasserstoffbrückenbindungen an die $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder ($\text{O4}\cdots\text{O1} = 2,803(3)$ Å), zum anderen über längere an die Hydrogenacetylendicarboxylat-Anionen ($\text{O4}\cdots\text{O11} = 2,931(3)$ Å;

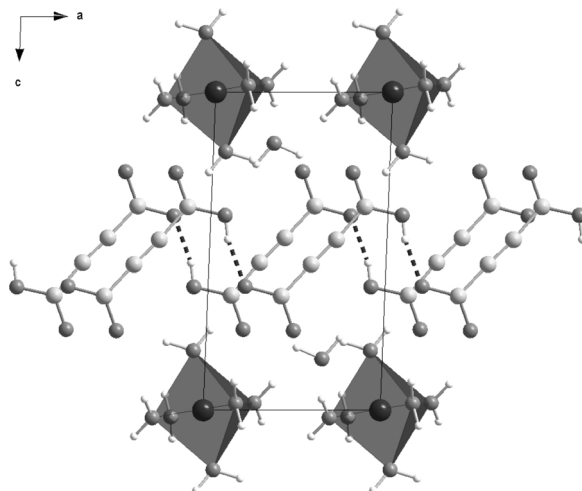


Abb. 6. Blick auf die Kristallstruktur von **3** entlang [010] unter Berücksichtigung der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze, gestrichelte Linien). Ni: schwarze Kugeln; O: dunkelgraue Kugeln; C: hellgraue Kugeln; H: kleine weiße Kugeln.

$\text{O4}\cdots\text{O12} = 2,834(3)$ Å) gebunden. Zwischen den Wasser-Molekülen der Ni-Koordinationssphäre und den HADC^- -Anionen konnten weitere Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden ($\text{O}\cdots\text{O} = 2,696\text{--}2,842$ Å). Dadurch werden die kationischen und die anionischen Strukturelemente zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

Schlussbemerkung

Mit den hier beschriebenen drei Verbindungen konnte die Reihe der bereits bekannten Metallhydrogenacetylendicarboxylate erfolgreich fortgesetzt werden. In keiner Verbindung wurde eine direkte Koordination der Anionen an die Kationen gefunden. Es treten vielmehr $[\text{M}(\text{X})_6]^{n+}$ -Oktaeder auf ($\text{M} = \text{Co}$: $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 und $n = 3$; $\text{M} = \text{Ni}$: $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ und $n = 2$), die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anionen, in diesem Fall HADC^- , ADC^{2-} und Cl^- , sowie mit den Kristallwasser-Molekülen verknüpft werden.

Interessant ist auch der synthetische Aspekt, dass bei Verwendung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oder $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Edukt keine Verbindungen entstehen, die ausschließlich das zweifach deprotonierte ADC^{2-} -Anion enthalten, sondern das einfach deprotonierte HADC^- -Anion. Dies hängt wahrscheinlich mit dem schwach basischen Charakter dieser Edukte zusammen. Die pK_S -Werte von H_2ADC betragen 0,66 (pK_{S1} , 25 °C) und 2,34 (pK_{S2} , 25 °C) [44]. Sie

unterschieden sich somit hinreichend voneinander, so dass offenbar durch eine geeignete Wahl der Synthesebedingungen – d. h. des *pH*-Werts – gezielt Verbindungen mit dem HADC^- -Anion darstellbar sind. Bislang hat der Schwerpunkt unserer Arbeiten auf Verbindungen mit dem ADC^{2-} -Dianion gelegen [8–23]. Hierbei wurden größere *pH*-Werte bei der Synthese gewählt.

Dank

Wir danken Dr. I. Pantenburg und Frau I. Müller für die Aufnahme der Einkristallröntgenstrukturdaten, Frau N. Tosun für die elementaranalytischen und Herrn H. Schumacher für die pulverröntgendiffraktometrischen Untersuchungen.

-
- [1] T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8539; T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4793; J. S. Seo, D. Hang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982; O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- [2] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651; J. Zhang, W. Lin, Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, H.-K. Fun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1806; K. M. Ok, P. S. Halasyamani, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5489; O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511; C. N. R. Rao, A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, A. R. Raju, *Chem. Commun.* **2000**, 39; W. Su, M. Hong, J. Weng, R. Cao, S. Lu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2911.
- [3] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670; A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Côté, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110; M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznicks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227.
- [4] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283; M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1727; S. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460; P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638; A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268; M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *46*, 174; M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *101*, 1629; C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781; C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
- [5] Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1499.
- [6] Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 188.
- [7] Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *596*, 149.
- [8] F. Hohn, H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1375.
- [9] I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1697.
- [10] U. Ruschewitz, I. Pantenburg, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m483.
- [11] H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2003**, *C59*, m130.
- [12] H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 903.
- [13] I. Stein, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, m2680.
- [14] R. Ahlers, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 11.
- [15] I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 400.
- [16] A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1026.
- [17] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4536.
- [18] I. Stein, Ch. Naether, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 353.
- [19] R. Ahlers, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1058.
- [20] I. Stein, M. Speldrich, H. Schilder, H. Lueken, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1382.
- [21] I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1093.
- [22] I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 914.
- [23] D. Hermann, C. Näther, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 1096.
- [24] C. Serre, J. Marrot, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 654.
- [25] X. Yan, J. Zhong-Sheng, D. Zhi-Bang, N. Jia-Zuan, *Chin. J. Struct. Chem.* **1995**, *14*, 1; A. Michaelides, S. Skoulou, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 529.
- [26] H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m3152.

- [27] H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m3281.
- [28] H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, m7.
- [29] H.-Y. Wang, S. Gao, L.-H. Huo, J.-G. Zhao, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, m2995.
- [30] D. R. Turner, J. Strachan-Hatton, S. R. Batten, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, 10, 34.
- [31] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8239.
- [32] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8553.
- [33] M. P. Gupta, J. L. Agrawal, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 103.
- [34] J. Baier, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1890.
- [35] I. Leban, L. Golic, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 2, 703.
- [36] J. Blain, J. C. Speakman, L. A. Stamp, L. Golic, I. Leban, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 2, 706.
- [37] I. Leban, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 237.
- [38] I. Leban, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 241.
- [39] M. P. Gupta, A. P. Mahata, *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, 5, 557.
- [40] R. Mattes, G. Plescher, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 697.
- [41] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, SIR92, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures by Direct Methods; siehe: *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [43] CCDC 745360 (**1**), CCDC 745361 (**2**) und CDC 745362 (**3**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [44] L. M. Schwartz, R. I. Gelb, D. A. Laufer, *J. Chem. Eng. Data* **1980**, 25, 95.