



Funktionelle Architekturen
auf Basis neuartiger
Nickel- und Selten-Erd-Polysulfonate

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene

Dissertation

von

Marit Anna Lena Gudenschwager

geboren am 01.11.1986 in Hamburg

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit erfolgte in der Zeit von November 2011 bis Juli 2015 am Institut für Chemie der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* unter der Anleitung von *Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder*.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. S. Wickleder

Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 10.07.2015

*„Man hat seine Kinder so lieb wie sie kommen.“
zu Kristallstrukturen und deren Eigenschaften
Dr. O. Clemens, Darmstadt, HAKO 2015*

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit neuartigen Koordinationspolymeren von Nickel und den Selten-Erd-Elementen auf der Basis von Polysulfonationen. Die dargestellten Verbindungen wurden umfassend, insbesondere hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften, charakterisiert. Der Fokus der Arbeit lag vor allem auf dem Einsatz von *N*-heterocyclischen Coliganden in Kombination mit Nickel und Polysulfonsäuren, sowie auf der Darstellung eines Strontium- und Europium(II)polysulfonats. Für die in solvothermalen Synthesen mit den Lösungsmitteln DMA (*N,N*-Dimethylacetamid), NMP (*N*-Methyl-2-pyrrolidon) und DMF (*N,N*-Dimethylformamid) dargestellten Polysulfonate wurden unterschiedliche Verknüpfungsmuster gefunden. Für Nickel(II) konnte beispielsweise ein „nulldimensionales“ Trimer in Form des Methantrisulfonats $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$ erhalten werden. Ein Dimer wurde mit dem 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonation in Form von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ oder ein Benzolhexasulfonat $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})\text{-(H}_2\text{O)}_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pyr = Pyrazin), in dem das Säureanion als Gegenion nicht verknüpfend vorliegt, realisiert. Weitere Nickelpolysulfonate weisen kettenartige Verknüpfungsmuster auf, wobei 1,4-Benzoldisulfonat oder 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat, als Linker fungieren. Mit DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) als Coligand konnte eine ungewöhnliche Aneinanderreihung von Kationen beobachtet werden, in der ein protoniertes DABCO-Molekül an das Ni^{2+} -Ion koordiniert. Die entsprechenden Strukturen, in denen ebenso ein 1,4-Benzoldisulfonation als Gegenion frei vorliegt, treten in der Form $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ auf. Die zweidimensionalen Koordinationspolymere $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ zeigen in Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften ein für Ni^{2+} charakteristisches paramagnetisches Verhalten. Ab Temperaturen kleiner 2,5 K zeigt das pyrazinhaltige Material sogar den Beginn einer anti-ferromagnetischen Ordnung. Mit den Linkern 1,3,5-Benzoltrisulfonat, sowie Mesitylen-2,4,6-trisulfonat im Umsatz mit dem Coligand 4,4'-Bipyridin konnten dreidimensionale Netzwerke der Form $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ erhalten werden. Die thermischen Analysen der 1,4-Benzoldisulfonat-haltigen Strukturen ergaben eine thermische Stabilität der lösungsmittelfreien Verbindung $\text{Ni}(\text{BDS})$ von 340 bis 525 °C. Die temperaturkontrollierte pulverdiffraktometrische Messung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ ergab bei 280 °C eine triklinen Zelle mit dem halben Volumen der ursprünglichen Elementarzelle. Dies deutet auf eine strukturelle Änderung der Verbindung durch den Verlust von Lösungsmittelmolekülen hin. Nach thermoanalytischen Messungen an $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ werden die Solvensmoleküle ab einer Temperatur von 315 °C unter Bildung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})$ abgegeben. Die Selten-Erd-Polysulfonate und die Strontiumverbindung wurden als null-, ein- und zweidimensional verknüpfte Strukturen erhalten. Durch die großen Radien der Selten-Erd-Ionen weisen die Verbindungen hohe Lösungsmittelanteile auf, sodass sie sich meist schon bei Raumtemperatur unter Abgabe von Lösungsmittelmolekülen zersetzen. Das 1,4-Benzoldisulfonat $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und die Selten-Erd-Salze der Anilin-2,5-disulfonsäure mit der Zusammensetzung $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) weisen ein nahezu isostrukturelles Strukturmuster auf. Dieses besteht aus zwölfgliedrigen Ringen, die zusammen ein schichtartig verknüpftes Netzwerk ergeben. Weitere Koordinationspolymere des 1,4-Benzoldisulfonats mit Yttrium, Praseodym und Ytterbium bilden statt Schichten leiterförmige Stränge der Formel $\{\text{SE}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_x\}\cdot y\text{NMP}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{Pr}, x = 8, y = 2$ und $\text{SE}^{3+} = \text{Yb}, x = 6, y = 0$) aus. Mit dem C-H-freien 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat gelang es, dinukleare Verbindungen $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE} = \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) und das schichtartige $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NO}_3)\text{-(CH}_3\text{CONH}_2)_2$ zu synthetisieren. $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ zeigt eine für Europium(III)-Ionen charakteristische rote Lumineszenz. Überdies konnte erstmals ein Selten-Erd(II)-Polysulfonat aus EuS, Anilin-2,5-disulfonsäure und DMF der Form $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ erhalten werden, das einen schichtartigen Aufbau zeigt und eingehend charakterisiert wurde. Mit Strontium als Knotenpunkt gelang die Darstellung der eindimensional verknüpften Verbindung, $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$.

Abstract

The present work deals with novel coordination polymers containing nickel or the rare earth elements based on polysulfonate ions. The compounds have been extensively characterized, in particular with regard to their thermal properties. The focus of the work was primarily on the use of *N*-heterocyclic coligands in combination with nickel and polysulfonic acids, and on the synthesis of a strontium and europium(II) polysulfonate. For the solvothermal synthesis with DMA (*N,N*-dimethylacetamide), NMP (*N*-methyl-2-pyrrolidone) and DMF (*N,N*-dimethylformamide) different linking pattern for polysulfonates are found. For example, a "zero-dimensional" trimer in form of the methanetrissulfonate $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$ could be obtained. A dimer could be realized with the 1,2,4,5-benzenetetrakisulfonate ion in form of $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ or the benzenehexakisulfonate ion as $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pyr = pyrazine), where the non-coordinating acidic anion is present as a counter-ion. More nickelpolysulfonates show a chain-like linking pattern, whereat 1,4-benzenedisulfonate, or 2,3,5,6-tetrachlorobenzene-1,4-disulfonate act as a linker. With DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) as a coligand an unusual series of cations was observed. The Ni^{2+} ion is namely coordinated by a protonated DABCO molecule. In the respective structures the 1,4-benzenedisulfonate ions purpose is a counter ion and occurs in the form of $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ and $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$. With respect to their magnetic properties the two-dimensional coordination polymers $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ and $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ show a characteristic paramagnetic behavior for a Ni^{2+} ion. Below temperatures of 2.5 K the pyrazine containing material shows the beginning of an antiferromagnetic order. The reaction of 1,3,5-benzenetrissulfonate or mesitylene-2,4,6-trisulfonate as linkers and 4,4'-bipyridine as the coligand yielded the three-dimensional networks according to $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ and $\text{Ni}_3(\text{MestS})_2(\text{Bipy})_{2.5}(\text{DMF})_5$, respectively. The thermal analysis of the 1,4-benzenedisulfonate containing structures show a thermal stability of the solvent-free compound $\text{Ni}(\text{BDS})$ up to temperatures in the range of 340 to 525 °C. The temperature-controlled powder diffraction measurement of $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ at 280 °C shows a triclinic cell with half of the volume in comparison to the original unit cell. This indicates a structural change of the compound including the loss of solvent molecules. The thermal investigations of $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ revealed that the solvent molecules are emitted from a temperature of 315 °C to form $\text{Ni}_2(\text{B4S})$. The rare-earth polysulfonates and the strontium compound were obtained as zero-, one- and two-dimensional linked structures. These show a high solvent content due to the large ionic radii of the rare-earth ions, which leads usually to a decomposition at room temperature with release of solvent molecules. The 1,4-benzenedisulfonate $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ and the compounds of aniline-2,5-disulfonic acid with the composition $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) expose a nearly isostructural structure pattern, consisting of twelve-membered rings, which form a layered type network. Coordination polymers of 1,4-benzenedisulfonate with rare-earth elements like yttrium, praseodymium and ytterbium form ladder-like strands of the formula $\{\text{SE}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_x\} \cdot y\text{NMP}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{Pr}, x = 8, y = 2$ and $\text{SE}^{3+} = \text{Yb}, x = 6, y = 0$). The CH-free 2,3,5,6-tetrachlorobenzene-1,4-disulfonate leads to dinuclear compounds of the general composition $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE} = \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) and the sheet-like $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$. $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ shows a red luminescence characteristic for europium(III) ions. Moreover, for the first time a bivalent rare-earth-polysulfonate could be obtained from the reaction of EuS, aniline-2,5-disulfonic acid and DMF. $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ is a layered type structure and has been characterized in detail. With strontium as a connector, the preparation of the one-dimensional compound $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$ was successful.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
II.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	5
II.1.	Analysemethoden	5
II.1.1.	Röntgenstrukturanalyse	5
II.1.1.1.	Einkristalluntersuchung.....	5
II.1.1.2.	Pulverdiffraktometrie	6
II.1.2.	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	7
II.1.3.	Infrarotspektroskopie.....	8
II.1.4.	Magnetische Eigenschaften in Festkörpern	9
II.1.5.	Lumineszenzspektroskopie der Selten-Erd-Elemente.....	12
II.1.6.	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	15
II.2.	Verwendete Geräte, Computerprogramme und Chemikalien.....	16
II.2.1.	Geräte.....	16
II.2.2.	Chemikalien	16
II.2.3.	Computerprogramme	18
II.3.	Präparative und apparative Methoden	18
II.3.1.	Schlenktechnik, Arbeit mit Duranglasampullen und Trocknen von Lösungsmitteln	18
II.3.2.	Blockthermostaten und Öfen	19
II.3.3.	Handschuhbox.....	20
III.	POLYSULFONATE DES NICKELS	21
III.1.	Synthese der Nickel(II)polysulfonate.....	23
III.2.	Neuartige Ni(II)-Koordinationspolymere mit aromatischen Polysulfonaten und N-heterocyclischen Coliganden.....	25
III.2.1.	Koordinationspolymere des Nickels mit 1,4-Benzoldisulfonationen: Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	25
III.2.1.1.	Kristallstrukturen von Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	25
III.2.1.2.	Thermischer Abbau von Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	29
III.2.1.3.	Magnetische Eigenschaften von Ni(BDS)(NMP) ₃	33

III.2.2.	Koordinationspolymere des Nickels mit 1,4-Benzoldisulfonaten und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Coligand: $\{Ni_2(BDS)_2(HDABCO)_2(NMP)_4\}[BDS]$ und $[HDABCO]\{Ni(BDS)(HDABCO)(H_2O)(DMF)_2\}[BDS]$	34
III.2.2.1.	Kristallstrukturen.....	34
III.2.2.2.	Thermischer Abbau von $\{Ni_2(BDS)_2(HDABCO)_2(NMP)_4\}[BDS]$ und $[HDABCO]\{Ni(BDS)(HDABCO)(H_2O)(DMF)_2\}[BDS]$	38
III.2.3.	Koordinationspolymere des Nickels mit 1,4-Benzoldisulfonaten, Pyrazin und Ammoniak als Coliganden: $Ni(BDS)(Pyr)(DMF)_2$ und $[Ni(NH_3)_5(DMF)][BDS]$	40
III.2.3.1.	Kristallstrukturen von $Ni(BDS)(Pyr)(DMF)_2$ und $[Ni(NH_3)_5(DMF)][BDS]$	40
III.2.3.2.	Thermischer Abbau von $Ni(BDS)(Pyr)(DMF)_2$	42
III.2.3.3.	Magnetische Messung von $Ni(BDS)(Pyr)(DMF)_2$	44
III.2.4.	Das Nickel-2,3,5,6-tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat: $Ni(BDSCl_4)(DMA)_4$	46
III.2.4.1.	Kristallstruktur von $Ni(BDSCl_4)(DMA)_4$	46
III.2.4.2.	Thermischer Abbau von $Ni(BDSCl_4)(DMA)_4$	47
III.3.	Umsetzungen von Tri-, Tetra- und Hexasulfonsäuren mit Nickel(II) und N-heterocyclischen Coliganden	49
III.3.1.	Das Nickelmethantrisulfonat $Ni_3(MTS)_2(NMP)_8$	49
III.3.1.1.	Kristallstruktur von $Ni_3(MTS)_2(NMP)_8$	49
III.3.1.2.	Thermischer Abbau von $Ni_3(MTS)_2(NMP)_8$	50
III.3.2.	Koordinationspolymere des Nickels mit 1,3,5-Benzoltrisulfonat- bzw. Mesitylen-2,4,6-trisulfonationen als Linker und 4,4'-Bipyridin als Coligand.....	51
III.3.2.1.	Kristallstrukturen von $Ni_3(BTS)_2(Bipy)_2(DMF)_8$ und $Ni_3(MesTS)_2(Bipy)_{2,5}(DMF)_5$	51
III.3.2.2.	Thermischer Abbau von $Ni_3(BTS)_2(Bipy)_2(DMF)_8$ und $Ni_3(MesTS)_2(Bipy)_{2,5}(DMF)_5$	57
III.3.3.	Das Nickel-1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat $Ni_2(B4S)(DMF)_8$ und Nickelbenzolhexasulfonat $[Ni_3(BHS)(Pyr)(H_2O)_{16}] \cdot 2H_2O$	59
III.3.3.1.	Kristallstrukturen von $Ni_2(B4S)(DMF)_8$ und $[Ni_3(BHS)(Pyr)(H_2O)_{16}] \cdot 2H_2O$	59
III.3.3.2.	Thermischer Abbau von $Ni_2(B4S)(DMF)_8$ und $[Ni_3(BHS)(Pyr)(H_2O)_{16}] \cdot 2H_2O$	64
III.4.	Zusammenfassung und Vergleich der Ni^{2+}-Polysulfonate	66
IV.	POLYSULFONATE DER SELTEN-ERD-ELEMENTE.....	70
IV.1.	Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von aromatischen Polysulfonaten an trivalenten Selten-Erd-Ionen	73
IV.1.1.	Synthese der Selten-Erd(III)-Sulfonate	73
IV.1.2.	Koordinationspolymere der Selten-Erd-Elemente mit Anilin-2,5-disulfonationen	74

IV.1.2.1.	Kristallstrukturen von $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	74
IV.1.2.2.	Thermische Analyse von $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	78
IV.1.3.	Molekulare Strukturen der Selten-Erd-Elemente mit 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzol- disulfonationen.....	80
IV.1.3.1.	Kristallstrukturen von $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$, $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ und $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	80
IV.1.3.2.	Thermische Analyse von $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$, $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ und $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	83
IV.1.3.3.	Lumineszenzeigenschaften von $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	86
IV.1.4.	Die Schichtstruktur des Europium(III) mit 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzoldisulfonat $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	87
IV.1.4.1.	Kristallstruktur von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	87
IV.1.5.	Von Ketten zu Schichten und wieder zurück: 1,4-Benzoldisulfonate der Selten-Erd-Elemente	90
IV.1.5.1.	Kristallstrukturen von $\{\text{SE}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ ($\text{SE} = \text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$), $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	90
IV.1.5.2.	Thermische Analysen von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	94
IV.1.6.	Das 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	95
IV.1.6.1.	Kristallstruktur von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	95
IV.2.	Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von aromatischen Polysulfonaten an divalenten Strontium- und Europium-Ionen.....	98
IV.2.1.	Ein Koordinationspolymer des Strontiums mit 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzoldisulfonat: $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	98
IV.2.1.1.	Synthese von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	98
IV.2.1.2.	Kristallstruktur von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	99
IV.2.2.	Das erste Polysulfonat des zweiwertigen Europiums.....	102
IV.2.2.1.	Darstellung von Europium(II)sulfid aus flüssigem Ammoniak	102
IV.2.2.2.	Synthese von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	103
IV.2.2.3.	Kristallstruktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	104
IV.2.2.4.	Thermische Analyse von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	109
IV.2.2.5.	Infrarotspektroskopie von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	111
IV.3.	Zusammenfassung und Vergleich der Selten-Erd-Polysulfonate	113
V.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	117

VI.	LITERATUR.....	123
VII.	ANHANG.....	127
VII.1.	Daten zur Kristallstruktur von Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	127
VII.2.	Daten zur Kristallstruktur von {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS] und [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	130
VII.3.	Daten zu den Kristallstruktur von Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂ und [Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS].....	133
VII.4.	Daten zur Kristallstruktur von Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	134
VII.5.	Daten zur Kristallstruktur von Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	135
VII.6.	Daten zur Kristallstruktur von Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈ und Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅	137
VII.7.	Daten zur Kristallstruktur von Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈ und [Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆].2H ₂ O.....	140
VII.8.	Daten zur Kristallstruktur von Eu ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈ und Gd ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	142
VII.9.	Daten zu den Kristallstrukturen SE ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀ (SE ³⁺ = Pr, Eu, Dy)	145
VII.10.	Daten zur Kristallstruktur von Eu(BDSCl ₄)(NO ₃)(CH ₃ CONH ₂) ₂	149
VII.11.	Daten zur Kristallstruktur von {Y ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈ }.2NMP, {Pr ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈ }.2NMP, Er ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈ und Yb ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₆	150
VII.12.	Daten zur Kristallstruktur von {Yb ₄ (B4S) ₃ (NMP) ₁₂ }.2NMP	153
VII.13.	Daten zur Kristallstruktur von Sr ₂ (BDSCl ₄) ₂ (DMF) ₉	154
VII.14.	Daten zur Kristallstruktur von Eu(BDSNH ₂)(DMF) ₂	156
VII.15.	Daten zur Kristallstruktur von [HDABCO] ₄ [BPTS] und [Eu ₂ Cl ₁₀ (Bipy)][HBipy] ₄	157
VIII.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	158
IX.	DANKSAGUNG	160
X.	ERKLÄRUNG	161
XI.	LEBENS LAUF	163

I. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Anzahl der Publikationen mit den Stichwörtern „Coordination Polymers“ und „Metal Organic Frameworks“ im Zeitraum von 1990 bis 2014	1
Abbildung 2: Ausgewählte Beispiele neutraler und anionischer Linker.....	2
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Decarboxylierung	3
Abbildung 4: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Polysulfonsäuren.....	4
Abbildung 5: Pulverdiffraktometer mit Transmissionsprobenträger.....	6
Abbildung 6: SDTA/TG-Apparatur	7
Abbildung 7: Schwingungsformen im Wassermolekül.....	8
Abbildung 8: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur und Ordnungszustand und Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur	10
Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für unterschiedliche magnetische Ordnungszustände und Modelle der unterschiedlichen kooperativen Phänomene	11
Abbildung 10: Dieke-Diagramm zur Beschreibung der Energieniveaus von trivalenten Selten-Erd-Ionen bestimmt aus LaCl_3	14
Abbildung 11: Prozesse, die in einem Atom bei der Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl ablaufen	15
Abbildung 12: Duranglasampulle mit Quickfit und Abschmelzapparat.....	18
Abbildung 13: Blockthermostat mit integrierter Temperatursteuerung	19
Abbildung 14: Ofen und unabhängiger Temperaturregler	19
Abbildung 15: Handschuhbox mit fest installiertem Lichtmikroskop	20
Abbildung 16: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Nickel(II)polysulfonatkristalle	25
Abbildung 17: Koordination der Ni^{2+} -Ionen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$	26
Abbildung 18: Ausbildung einer kettenartigen Struktur und Anordnung der Ketten in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$	27
Abbildung 19: Projektion der Struktur von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ auf die (010)-Ebene und auf die (100)-Ebene	28
Abbildung 20: Projektion auf die Schichten in der (010)-Ebene in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$	28
Abbildung 21: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$	29
Abbildung 22: TG/DTG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$	30
Abbildung 23: DSC/TG-Diagramme von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ unter Stickstoffatmosphäre gemessen und unter Sauerstoffatmosphäre	30

Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme der Rückstände der thermischen Zersetzung von Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	31
Abbildung 25: Daten der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität (χ) und inversen magnetischen Suszeptibilität (χ^{-1}) von Ni(BDS)(NMP) ₃	33
Abbildung 26: Lagefehlordnung des zentralen [NiNO ₅]-Oktaeders und der Liganden in {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	35
Abbildung 27: „Zickzack“-Ketten entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse in {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	36
Abbildung 28: „Zickzack“-Ketten entlang der kristallographischen [110]-Achse in [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	36
Abbildung 29: Wasserstoffbrückenbindung zum freien Benzoldisulfonation in {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	37
Abbildung 30: Wasserstoffbrückenbindungen in [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]....	38
Abbildung 31: TG/DTG-Diagramme von {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS] und [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	39
Abbildung 32: Projektion auf die (010)-Ebene in Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂ und die (100)-Ebene in Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	41
Abbildung 33: Koordination des Ni ²⁺ -Ions und Wasserstoffbrückenbindungen in [Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS]	42
Abbildung 34: Thermische Analyse von Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	43
Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	44
Abbildung 36: Pulverdiffraktogramm zum Nachweis der Phasenreinheit in Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	44
Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ und χ^{-1}) von Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂ gemessen bei 10 kOe	45
Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ) (ZFC (zero-field-cooled) und FC (field-cooled)) und Magnetisierungsisothermen von Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂ bei 2,1, 10 und 50 K	45
Abbildung 39: Koordination des Ni ²⁺ -Ions in Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄ mit Projektion auf die (100)-Ebene und die (001)-Ebene	46
Abbildung 40: Wechselwirkungen zwischen den [CH ₃]-Gruppen der DMA-Moleküle und den [SO ₃]-Gruppen der Tetrachlorbenzoldisulfonationen in Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	47
Abbildung 41: TG/DTG-Diagramm und Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	48
Abbildung 42: Koordination der Ni ²⁺ -Ionen in Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	49

Abbildung 43: Projektion auf die (010)-Ebene in $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$ (trimere Einheit und schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Einheiten)	50
Abbildung 44: Thermischer Abbau und pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$	51
Abbildung 45: Koordinationssphäre des Ni1- und Ni2-Ions in $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$	52
Abbildung 46: Projektion der Struktur von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ auf die (100)-Ebene	53
Abbildung 47: Verknüpfung der Ni1- (hellgrün) und Ni2-Ionen (dunkelgrün) in $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$	53
Abbildung 48: Koordination der Ni^{2+} -Ionen in $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	54
Abbildung 49: Auslenkung der $[\text{SO}_3]$ - und $[\text{CH}_3]$ -Gruppen aus der Ebene des Benzolringes in MesTS^{3-} und Torsionswinkel des fehlgeordneten 4,4'-Bipyridinmoleküls in $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$.	55
Abbildung 50: Besetzungsfehlordnung des 4,4'-Bipyridinmoleküls und der DMF-Moleküle in $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	55
Abbildung 51: Projektion auf die (100)-Ebene in $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	56
Abbildung 52: Projektion auf die (001)-Ebene und die (010)-Ebene in $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})$	57
Abbildung 53: TG/DTG-Diagramme von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	57
Abbildung 54: Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Rückstände der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	58
Abbildung 55: Koordinationssphäre der Ni^{2+} -Ionen in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	60
Abbildung 56: Dimere in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	60
Abbildung 57: Anordnung der Dimere in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	61
Abbildung 58: Koordinationssphäre der Ni^{2+} -Ionen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	61
Abbildung 59: Freies Benzolhexasulfonation mit alternierenden $[\text{SO}_3]$ -Gruppen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62
Abbildung 60: Sesselkonformation des Benzolringes des freien Benzolhexasulfonations in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62
Abbildung 61: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
Abbildung 62: TG/DTG-Diagramm und Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	64
Abbildung 63: HTC-Messung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	65
Abbildung 64: TG/DTG-Diagramm und Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65
Abbildung 65: Übersicht der Verknüpfungsmuster von Ni^{2+} -Polysulfonaten ohne Coliganden	67
Abbildung 66: Übersicht der Verknüpfungsmuster von Ni^{2+} -Polysulfonaten mit Coliganden	68

Abbildung 67: Projektion der Struktur von $\text{Eu}(\text{BTS})(\text{H}_2\text{O})_4$ auf die (100)-Ebene	71
Abbildung 68: Lichtmikroskopische Aufnahmen einiger Selten-Erd(III)-Polysulfonate	74
Abbildung 69: Koordinationspolyeder um das Gd^{3+} -Ion, Koordination der Anilindisulfonationen an das zentrale Gd^{3+} -Ion und Fehlordnung der $[\text{NH}_2]$ -Gruppe in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	76
Abbildung 70: Koordination der DMA-Moleküle (mit Fehlordnung) an das Gd^{3+} -Ion in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	76
Abbildung 71: Projektion auf eine Schicht in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ (die DMA-Moleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)	77
Abbildung 72: Schichten in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, verknüpft durch Wasserstoffbrückenbindungen ..	77
Abbildung 73: Pulverdiffraktometrische Analyse in Debye-Scherrer-Geometrie von $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ zur Bestimmung der Phasenreinheit	78
Abbildung 74: Thermische Analyse von $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	78
Abbildung 75: Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	79
Abbildung 76: Einfache Darstellung des leicht verzerrten Trigondodekaeders und die Koordination des SE^{3+} -Ions	81
Abbildung 77: Dinukleare Einheit in $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ mit „S“-Form und unterschiedliche Konformationen der Benzolringe der Anionen	82
Abbildung 78: Anordnung der dinuklearen Einheiten zueinander in $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ (Darstellung ohne NMP)	83
Abbildung 79: Dinukleare Strukturen in $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ verknüpft durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen	83
Abbildung 80: Vergleich der thermischen Zersetzungen von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$)	84
Abbildung 81: Pulverdiffraktogramme der Rückstände der thermischen Zersetzung	85
von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$)	85
Abbildung 82: Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	87
Abbildung 83: Koordination des Eu^{3+} -Ions in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	88
Abbildung 84: Projektion der Struktur von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ auf die (100)-Ebene	89
Abbildung 85: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	89
Abbildung 86: Koordination der SE^{3+} -Ionen in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ und $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$	91
Abbildung 87: Koordination des Yb^{3+} -Ions in $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	92
Abbildung 88: Verknüpfungsmuster: Von Ketten in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ zu Schichten in $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und wieder zu Ketten in $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	92

Abbildung 89: Schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den freien NMP-Molekülen in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$	93
Abbildung 90: TG/DTG-Diagramme der thermischen Zersetzung von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	94
Abbildung 91: Koordinationspolyeder von Yb1 und Yb2 in $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	96
Abbildung 92: Koordination der zwei kristallographisch unterscheidbaren Yb^{3+} -Atome in $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	96
Abbildung 93: Projektion der Struktur von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$ auf die (001)-Ebene (von den koordinierenden NMP-Molekülen sind nur die O-Atome dargestellt)	97
Abbildung 94: Projektion der Struktur von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$ auf die (010)-Ebene	98
Abbildung 95: Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterscheidbaren Sr^{2+} -Ionen in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	99
Abbildung 96: Koordination von Sr1 und Sr2 in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	100
Abbildung 97: Koordination des BDSCl_4 -Anions in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	100
Abbildung 98: Koordination des BDSCl_4 -Anions an Sr1 und Sr2 und Fehlordnung im BDSCl_4 -Anion in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	101
Abbildung 99: „Zickzack“-Stränge entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$..	101
Abbildung 100: Wechselwirkungen zwischen den in Abbildung 99 gezeigten Strängen in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	102
Abbildung 101: Apparatur zur Kondensation von Ammoniak	102
Abbildung 102: Europium gelöst in flüssigem Ammoniak	103
Abbildung 103: EDX-Analyse und REM-Aufnahmen von Europium(II)sulfid	103
Abbildung 104: Kristall der Verbindung $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	104
Abbildung 105: $[\text{EuO}_8]$ -Polyeder in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	105
Abbildung 106: Koordination der DMF-Moleküle an Eu1 bzw. Eu2 in der Struktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	105
Abbildung 107: Koordination der alternierend um 180° gedrehten Anilin-2,5-disulfonationen an Eu1 bzw. Eu2 in der Struktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	106
Abbildung 108: Verknüpfung der Europiumatome durch Disulfonationen und DMF-Moleküle	106
Abbildung 109: Kette verknüpfter $[\text{EuO}_8]$ -Polyeder entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse	107
Abbildung 110: Verknüpfung der $[\text{EuO}_8]$ -Stränge über Disulfonationen entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse zu Schichten in der (001)-Ebene	107
Abbildung 111: Intermolekulare Wechselwirkungen in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	108
Abbildung 112: Lagefehlordnung der $[\text{NH}_2]$ -Gruppe des Anilindisulfonat-Linkers	108

Abbildung 113: Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ (gemessen in Debye-Scherrer-Geometrie)	109
Abbildung 114: TG/DTG-Diagramm des thermischen Abbaus von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	110
Abbildung 115: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	110
Abbildung 116: Auftragung der Gitterkonstanten a gegen den prozentualen Anteil von S^{2-} in $\text{EuO}_{1-x}\text{S}_x$	111
Abbildung 117: Infrarotspektrum von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	112
Abbildung 118: „Null“- und eindimensional verknüpfte Strukturen der SE^{3+} - und Sr^{2+} -Polysulfonate	114
Abbildung 119: Schichtartige Strukturen der $\text{SE}^{2+/3+}$ -Polysulfonate.....	116
Abbildung 120: Übersicht der in dieser Arbeit vorgestellten Polysulfonate und deren Verknüpfungsmuster	117
Abbildung 121: Struktur und magnetische Eigenschaften von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$	118
Abbildung 122: Struktur des 3,3',5,5'-Biphenyltetrasulfonats in $[\text{HDABCO}]_4[\text{BPTS}]$	119
Abbildung 123: Isostruktureller Charakter der Verbindungen $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$).....	119
Abbildung 124: Koordinationschemie mit den Knotenpunkten Sr^{2+} und Eu^{2+}	120
Abbildung 125: Dinukleare Struktur von $[\text{Eu}_2\text{Cl}_{10}(\text{Bipy})][\text{HBipy}]_4$	121
Tabelle 46: Kristallographische Daten, der in dieser Dissertation vorgestellten Nickel(II)-, Selten-Erd(II/III)- und Strontium-Polysulfonate	122
Abbildung 126: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$	128
Abbildung 127: DSC/TG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$	128
Abbildung 128: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ (Messung unter Sauerstoffatmosphäre)	129
Abbildung 129: Infrarotspektrum von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$	129
Abbildung 130: DSC/TG-Diagramm von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und DTA/TG-Diagramm von $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$	132
Abbildung 131: Pulverdiffraktogramme der Rückstände der thermischen Zersetzung von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$	132
Abbildung 132: Infrarotspektrum von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$	133
Abbildung 133: DTA/TG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$	134
Abbildung 134: DTA/TG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$	135
Abbildung 135: Infrarotspektrum von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$	136

Abbildung 136: DTA/TG-Diagramm von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$	137
Abbildung 137: DSC/TG-Diagramme von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$...	139
Abbildung 138: Infrarotspektrum von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$	139
Abbildung 139: DSC/TG-Diagramm von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und DTA/TG-Diagramm von $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	142
Abbildung 140: HTC-Messung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	142
Abbildung 141: DSC/TG-Diagramm von $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	145
Abbildung 142: Infrarotspektren von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$)	147
Abbildung 143: DSC/TG-Diagramme von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$	148
Abbildung 144: DTA/TG-Diagramme von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	152
Abbildung 145: Pulverdifraktogramme der Zersetzungsrückstände der thermischen Analysen von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	152
Abbildung 146: DTA/TG-Diagramm von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	157

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Farben der Aquakomplexe der SE^{3+} -Ionen	12
Tabelle 2: Verwendete Geräte	16
Tabelle 3: Verwendete Chemikalien	16
Tabelle 4: Verwendete Computerprogramme	18
Tabelle 5: Ausgesuchte Polysulfonat-Koordinationspolymere mit Metallen der 4. Periode.....	22
Tabelle 6: Synthesebedingungen der Nickel(II)polysulfonate.....	24
Tabelle 7: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$	26
Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$	29
Tabelle 9: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$	32
Tabelle 10: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$	34
Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$	38
Tabelle 12: Daten des thermischen Abbaus von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$	40
Tabelle 13: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$	40
Tabelle 14: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$	42
Tabelle 15: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$	43

Tabelle 16: Kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$	46
Tabelle 17: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$	47
Tabelle 18: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$	48
Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$	49
Tabelle 20: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$	51
Tabelle 21: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	51
Tabelle 22: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$	59
Tabelle 23: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59
Tabelle 24: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
Tabelle 25: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	66
Tabelle 26: Ni^{2+} -Polysulfonat-Koordinationspolymere und ihre Verknüpfungsmuster	67
Tabelle 27: Vergleich der thermischen Analysen der Ni^{2+} -Polysulfonate	69
Tabelle 28: Synthesebedingungen der Selten-Erd(III)-Polysulfonate	73
Tabelle 29: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	75
Tabelle 30: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	77
Tabelle 31: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	79
Tabelle 32: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$, $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ und $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	80
Tabelle 33: Daten des thermischen Abbaus von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$)	86
Tabelle 34: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	87
Tabelle 35: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	89
Tabelle 36: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{\text{Y}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	90
Tabelle 37: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	95
Tabelle 38: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	95
Tabelle 39: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	99
Tabelle 40: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	104
Tabelle 41: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	109
Tabelle 42: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	110
Tabelle 43: Vergleich der Schwingungsbanden von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$, NaBSNH_2 und DMF	112

Tabelle 44: Verknüpfungsmuster und Koordinationspolyeder der Sr ²⁺ - und SE ^{2+/3+} -Koordinationspolymere	114
Tabelle 45: Übersicht der thermischen Analysen der Sr ²⁺ - und SE ^{2+/3+} -Koordinationspolymere	115
Tabelle 46: Kristallographische Daten, der in dieser Dissertation vorgestellten Nickel(II)-, Selten-Erd(II/III)- und Strontium-Polysulfonate	122
Tabelle 47: Kristallographische Daten von Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	127
Tabelle 48: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃ und Ni(BDS)(NMP) ₃	127
Tabelle 49: Kristallographische Daten von {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS] und [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	130
Tabelle 50: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS] und [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	130
Tabelle 51: Besetzungsfaktoren der [SO ₃]-Gruppe und des NMP-Moleküls in {Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	132
Tabelle 52: Kristallographische Daten von Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂ und [Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS]	133
Tabelle 53: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂ und [Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS]	134
Tabelle 54: Kristallographische Daten von Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	134
Tabelle 55: Kristallographische Daten von Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	135
Tabelle 56: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	136
Tabelle 57: Kristallographische Daten von Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈ und Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅ .	137
Tabelle 58: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈ und Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅	138
Tabelle 59: Kristallographische Daten von Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈ und [Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆] ₂ ·2H ₂ O	140
Tabelle 60: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈ und [Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆] ₂ ·2H ₂ O	140
Tabelle 61: Kristallographische Daten von Sm ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈ , Eu ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈ und Gd ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	142
Tabelle 62: Ausgewählte Abstände in pm und Bindungswinkel in ° in Eu ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈ und Gd ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	143
Tabelle 63: Besetzungsfaktoren der DMA-Moleküle in Eu ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈ und Gd ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	144
Tabelle 64: Kristallographische Daten von Pr ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀ , Eu ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀ und Dy ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀	145

Tabelle 65: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ und $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	146
Tabelle 66: Kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	149
Tabelle 67: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	149
Tabelle 68: Kristallographische Daten von $\{\text{Y}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	150
Tabelle 69: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	151
Tabelle 70: Besetzungsfaktoren der NMP-Moleküle in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	152
Tabelle 71: Kristallographische Daten von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	153
Tabelle 72: Ausgewählte Abstände in pm und Bindungswinkel in ° in $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$	153
Tabelle 73: Kristallographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	154
Tabelle 74: Ausgewählte Abstände in pm in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$	154
Tabelle 75: Kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	156
Tabelle 76: Ausgewählte Abstände in pm und Bindungswinkel in ° in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	156
Tabelle 77: Kristallographische Daten von $[\text{HDABCO}]_4[\text{BPTS}]$	157
Tabelle 78: Kristallographische Daten von $[\text{Eu}_2\text{Cl}_{10}(\text{Bipy})][\text{HBipy}]_4$	157

I. Einleitung und Motivation

Das Interesse an Koordinationspolymeren mit unterschiedlichsten Eigenschaften ist in den letzten Jahren stetig gestiegen. Als Indikator dieses Interesses ist in Abbildung 1 die Anzahl der Publikationen pro Jahr für die Schlagwörter „Metal Organic Framework“ und „Coordination Polymer“, für die Jahre 1990 bis 2014, gezeigt. Gerade in den letzten vier Jahren zeigt das Diagramm einen rasanten Zuwachs. Die Klasse der Koordinationspolymere lässt sich in zwei große Teilbereiche aufteilen, in die der anorganischen und die der organischen Verbindungen. Dem anorganischen Teilbereich sind Alumosilicate, Alumophosphate, Siliciumaluminiumphosphate, Metallosilicate, Metalloaluminiumphosphate und Metallphosphate zuzuordnen.^[1] Organische oder auch Metal-organische Koordinationspolymere umfassen Verbindungen, die Polycarboxylate als auch Heterocyclen enthalten. Die Ergebnisse dieser Arbeit können auch hier eingeordnet werden.

Der Begriff des Koordinationspolymers bedeutet, dass die Verbindung aus metallischen Knotenpunkten sowie Linkern als Konnektoren besteht. Als kationische Knotenpunkte fungieren häufig Übergangsmetalle mit Koordinationszahlen zwischen 2 und 7, die diesbezüglich eine breite Variation an Koordinationspolyedern und Verknüpfungsmustern aufweisen. Immer häufiger werden auch die Selten-Erd-Elemente^[2] eingesetzt, die mit ihren noch größeren Ionenradien Koordinationszahlen zwischen 7 und 10 zulassen und somit neuartige Topologien und Netzwerke zeigen. Die Linker der Koordinationspolymere können in anionischer, kationischer oder neutraler Form auftreten.^[1] Um als Linker eingesetzt zu werden, muss dieser mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, damit es zu einer Verknüpfung kommen kann. In Abbildung 2 sind häufig angewendete Beispiele von klassischen *N*-Heterocyclischen neutralen Liganden und häufig angewendete Carboxylat-Liganden dargestellt.^[3]

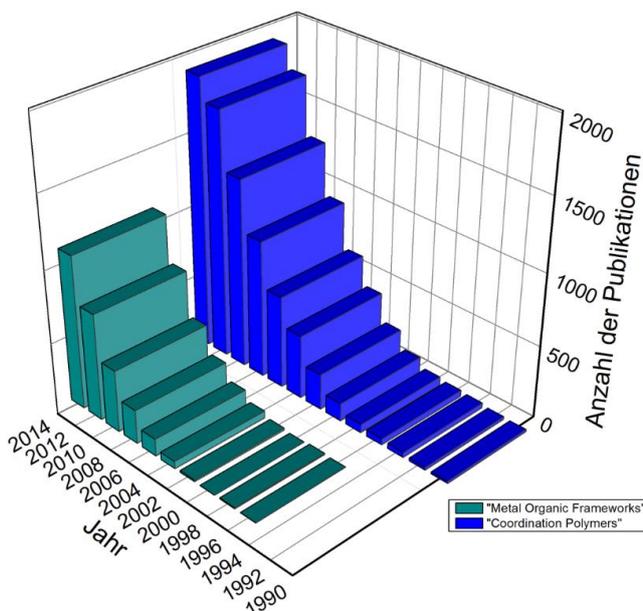


Abbildung 1: Anzahl der Publikationen mit den Stichwörtern „Coordination Polymers“ und „Metal Organic Frameworks“ im Zeitraum von 1990 bis 2014 (Scifinder-Suche April 2015; nach [1])

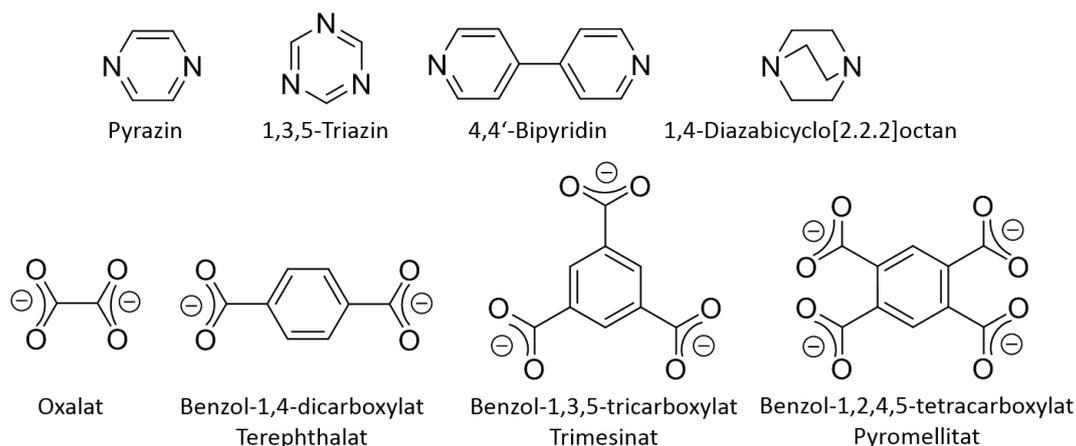


Abbildung 2: Ausgewählte Beispiele neutraler und anionischer Linker nach [3b]

Die Verknüpfung der Knotenpunkte durch kovalente Bindungen der Linker innerhalb der Koordinationspolymere kann entlang einer Richtung (1D) als Strang, zwei Richtungen (2D) als Schicht oder auch dreidimensional (3D) verlaufen. Von „nulldimensionalen“ Strukturen kann gesprochen werden, wenn es zu keinerlei Verknüpfung in eine der Raumrichtungen kommt. In diese Kategorie fallen dementsprechend mono-, di- und trinukleare Strukturen und Strukturen, deren Verknüpfung nicht durch die Linker sondern über Wasserstoffbrückenbindungen oder andere vergleichbare Wechselwirkungen zustande kommt. Streng genommen handelt es sich hierbei nicht mehr um Koordinationspolymere, sondern um Komplexverbindungen. Bei allen Verknüpfungsvariationen werden die häufig noch freien Koordinationsstellen der Metallionen durch Lösungsmittelmoleküle oder auch andere Liganden wie z. B. Chloridliganden^[1] abgesättigt. In den Strukturen sind häufig Gastmoleküle zu finden, wie z. B. nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle. Eine Unterkategorie der dreidimensionalen Koordinationspolymere sind die funktionellen porösen Koordinationspolymere^[1], die auch als Metal Organic Frameworks (MOFs) bezeichnet werden. Diese Verbindungen mit metall-organischen Verbindungen weisen nach *Fischer*^[4] potentielle Hohlräume auf, in denen Gas eingelagert werden kann. Die Gerüste sind trotzdem nicht starr, sondern unterliegen einer gewissen Dynamik.

Die MOFs finden ihre spezielle Anwendung in der Gasspeicherung^[5], Separationsprozessen^[6], post-synthetischer Transformation^[7] und als Wirtsstrukturen für Metallkolloide^[8] und Nanopartikel^[9]. Die Koordinationspolymere in ihrer Gesamtheit weisen darüber hinaus eine Vielzahl an interessanten Eigenschaften auf, wie heterogene Katalysatoren^[10], magnetische Phänomene^[11] und optische Eigenschaften, wie lumineszierende Materialien^[12].

In den meisten Beispielen für Koordinationspolymere kommen Linker zum Einsatz, die über Carboxylatgruppen verknüpfen. Der Grund liegt in der breiten Verfügbarkeit der einzusetzenden Carbonsäuren. *Yaghi* setzte hier mit dem berühmten MOF-5, welches aus [Zn₄O]-Clustern als Knotenpunkte und Terephthalatlinkern eine Gerüststruktur bildet, im Jahre 1999 einen Meilenstein.^[13] So erfolgreich der Einsatz von Polycarboxylaten als Linker scheint, weisen sie jedoch einen großen Nachteil auf, der die Verwendung der erhaltenen Materialien begrenzt, nämlich ihre geringe thermische Belastbarkeit. Dies ist bedingt durch die leichte Decarboxylierung und damit Eliminierung eines Moleküls CO₂ unter Ausbildung einer R-H-Bindung (vgl. Abbildung 3).

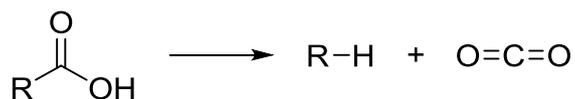


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Decarboxylierung

Einfache Beispiele sind die Malonsäure, die sich zwischen 140 und 160 °C zersetzt, sowie β -Oxocarbonsäuren, die schon ab 100 °C CO₂ abgeben.^[14] So folgt ein Zusammenbruch der Gerüststruktur, und damit einhergehend der Verlust der Porosität und Funktionalität der Materialien. MOF-5 weist einen thermischen Zersetzungspunkt von 300 °C auf.^[13] Dieser Nachteil kann durch den Ersatz der carboxylatbasierten Linker durch aromatische und auch aliphatische Polysulfonate ausgeglichen werden. Eindrucksvoll kann dies am Vergleich der Kupferverbindungen Cu(BDC)(H₂O)₂^[15] mit dem 1,4-Benzoldisulfonatanalogon Cu(BDS)(H₂O)₄^[16] gezeigt werden. Das Terephthalat zersetzt sich schon ab 250 °C wohingegen das Benzol-1,4-disulfonat bis 400 °C stabil ist. Die Polysulfonatlinker weisen gegenüber den Carboxylatlinkern einige weitere bedeutsame Unterschiede auf. So ist die [SO₃]-Gruppe im Gegensatz zur [CO₂]-Funktion pyramidal statt planar aufgebaut. Weiterhin weisen Sulfonsäuren eine größere Säurestärke auf, was die Reaktion mit vielen Edukten vereinfacht. Jedoch ist das Sulfonation daraus bedingt eine schwächere korrespondierende Base und somit ein weicherer Ligand. Es koordinieren durch die Delokalisierung der negativen Ladung der [SO₃]-Gruppe somit meist ein oder zwei und nur bei weichen Knotenpunkten alle drei Donoratome. Die Chemie der aromatischen Polysulfonat-Koordinationspolymere ist bisher nur begrenzt untersucht.^[16-17] Ältere Arbeiten berichten über Strukturen mit kommerziell erhältlichen Polysulfonsäuren, wie der Methandisulfonsäure, der Benzol-1,3-disulfonsäure, der Anilin-2,5-disulfonsäure, der Biphenyl-4,4'-disulfonsäure und der 1,6-Naphthalindisulfonsäure.^[18] Außerdem beschrieben *Taylor et al.* einige Salze von Polysulfonsäuren, wie dem Silbersalz des 4,4',4'',4''''-(Adamantan-1,3,5,7-tetrayl)tetrabenzolsulfonats.^[17] Diese begrenzte Dokumentation von Koordinationspolymeren, die auf Polysulfonaten beruhen, kann auf deren eingeschränkte kommerzielle Verfügbarkeit zurückgeführt werden. Das Problem der Verfügbarkeit konnte mit einem Kooperationsprojekt zwischen der organischen und anorganischen Chemie behoben werden. In der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. J. Christoffers* (Universität Oldenburg) wurden erfolgreich Synthesestrategien entwickelt, um die bis dato unbekanntenen Polysulfonsäuren aus einfachen Basischemikalien darzustellen.^[19] Ebenso wurden auch alte ineffektive Syntheserouten durch umweltschonendere und effektivere Synthesewege ersetzt.^[19b] Hier sind *Dr. T. W. T. Muesmann* und *Dr. F. Behler* zu nennen, die sich während ihrer Promotionsphase intensiv mit diesem Thema auseinandersetzten. Die in dieser Arbeit verwendeten Säuren sind in Abbildung 4 gezeigt.

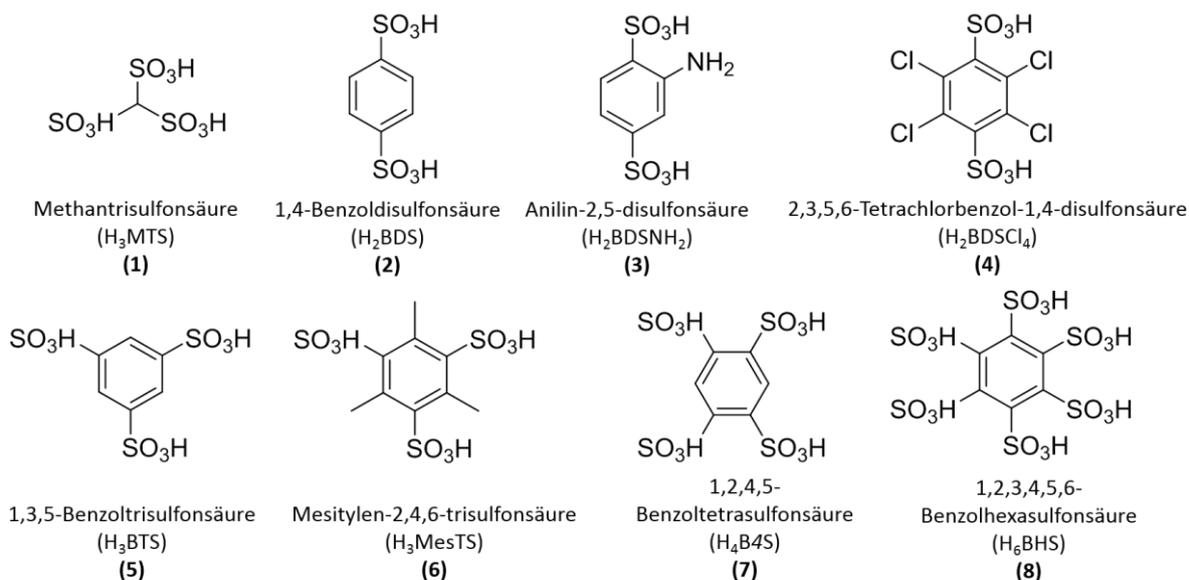


Abbildung 4: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Polysulfonsäuren

Aus diesem Kooperationsprojekt sind seit 2009 eine Vielzahl an Verbindungen mit Kupfer, Zink, den Selten-Erd-Elementen, Mangan, Cobalt und Eisen mit interessanten Eigenschaften hervorgegangen.^[16, 17c-h, 18e, 19c, 20] Auch mit den Elementen Silber und Quecksilber konnten einige neuartige Strukturen vorgestellt werden.^[17a] In dieser Arbeit liegt der Fokus auf den Untersuchungen zur Koordinationschemie von Nickel, sowie den Seltenen-Erd-Elementen. Ebenso wurden die Verbindungen auf ihre thermische Stabilität untersucht und umfassend analysiert. Ein besonderes Interesse an diesen Verbindungen resultiert aus ihren magnetischen Eigenschaften und für die Seltenen-Erd-Polysulfonate auch an ihren Lumineszenzeigenschaften.

II. Theoretische Grundlagen

II.1. Analysemethoden

II.1.1. Röntgenstrukturanalyse

II.1.1.1. Einkristalluntersuchung^[21]

Für eine Einkristallstrukturanalyse wird zunächst ein geeigneter Einkristall benötigt, dessen Größe zwischen 0,3 und 0,5 mm liegen sollte. Anschließend wird der Kristall in einer inerten Flüssigkeit, z. B. perfluoriertem Öl, mit dem Mikroskop unter polarisiertem Licht betrachtet. Dreht der Kristall die Polarisationssebene abhängig von seinen optischen Achsen, so erscheint er hell vor dunklem Untergrund. Wird der Kristall in der Bildebene gedreht und erscheint dabei dunkel, so kommt es zu einer Auslöschung. Damit kann schon im Voraus die Qualität des Kristalls festgestellt werden bzw. eventuell auch welches Kristallsystem vorliegen könnte. Auf einer Glaskapillare oder ähnlichem wird der Kristall anschließend mit etwas perfluoriertem Öl fixiert. Nach Befestigung und Zentrierung der Kapillare auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers wird die eigentliche Messung des Kristalls vorgenommen.

Während des Beugungsexperiments wird der Kristall mittels eines Stickstoffstroms gekühlt, wobei eine große Anzahl von Reflexen aufgenommen wird. Die einzelnen Netzebenen können durch Drehung des Kristalls im Raum unter Erfüllung der Braggschen Reflexionsbedingung ermittelt werden. Als Detektoren werden heutzutage standardmäßig CCD-Detektoren (*charged coupled device*) eingesetzt. Diese werden auch in Digitalkameras eingesetzt und enthalten für die Bildspeicherung entwickelte CCD-Chips. Durch eine Fluoreszenzschicht (z. B. Gadoliniumoxidsulfid) werden die Röntgenstrahlen für dieses System umgewandelt. Der Vorteil bei diesem System ist die kurze Aufnahmezeit. Nachteilig ist das elektronisch verursachte Untergrundrauschen.

Aussagen über die Qualität, Streukraft und Elementarzelle des Kristalls können nach kurzen Orientierungsaufnahmen gemacht werden. Messparameter, wie Belichtungszeit, Drehwinkel-Bereich (abhängig vom Kristallsystem), Detektorabstand (Beugungswinkel) und Winkelinkrement, werden auf Basis der in den Orientierungsaufnahmen bestimmten Intensitäten und der Elementarzelle eingestellt. Anschließend wird die eigentliche Messung des Kristalls durchgeführt und Intensitäten werden gesammelt. Anschließend erfolgt mithilfe eines Indizierungsprogrammes die Indizierung der Reflexe, wobei die Streuvektoren im reziproken Raum berechnet werden. Daraus lassen sich die reziproken Gittervektoren bestimmen und die Elementarzelle ermitteln.

Die Beugungsbilder werden in alle Raumrichtungen nach Anomalitäten untersucht (Fremdreflexe, Verzwilligungen usw.), indem Schnitte durch Ebenen berechnet werden. Dazu werden alle Intensitäten, welche in der Ebene liegen, gesammelt. Wenn keine Anomalitäten gefunden werden, kann die Struktur integriert werden. Dabei werden die beugungswinkelabhängigen Reflexprofile erstellt, d.h. es werden die Beträge für die Reflexe hkl der einzelnen Aufnahmen ermittelt.

Im Anschluss erfolgt eine Absorptionskorrektur. Der lineare Absorptionskoeffizient μ beschreibt die Absorptionseffekte die die Röntgenstrahlung bei ihrem Durchtritt durch den Kristall erfährt und bestimmt so die eigentlichen Intensitäten. Hier werden verschiedene Methoden unterschieden. Numerische Absorptionskorrektur ist die verbreitetste und beste Methode, die die Weglängen der Reflexe vom ein- und ausfallenden Strahl aus dem Kristall und dessen Orientierung berechnet. Mit Programmen wie SHELXS^[22] kann im Anschluss die Strukturlösung durchgeführt werden. Die Strukturverfeinerung hingegen wird mit Programmen wie z. B. SHELXL^[22] absolviert.

II.1.1.2. Pulverdiffraktometrie^[23]

Um ein feinkristallines Pulver mittels Röntgenbeugung analysieren zu können, gibt es die Methode der Pulverdiffraktometrie. Das Pulver besteht aus vielen kleinen Kristalliten, die statistisch verteilt sind. Die Röntgenstrahlen, in diesem Fall Cu-K α -Strahlung, werden an allen Kristallflächen gebeugt, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Diese Messungen können im Transmissionsverfahren oder im Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt werden. Für ersteres wird die gemörserte Probe auf eine Adhäsivfolie gegeben, auf einem Transmissionsprobenträger fixiert und zur Messung in das Pulverdiffraktometer eingesetzt (Abbildung 5). Die Probe rotiert während der Messung zur Aufzeichnung aller Gitterebenen des Pulvers um die eigene Achse. Ebenso werden durch die Rotation Textureffekte ausgeglichen. Das verwendete Verfahren zeichnet sich durch ein gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis aus, da nur eine sehr dünne Probenschicht durchstrahlt wird. Zur Präparation von luftempfindlichen und hygroskopischen Proben werden Markröhrchen aus Normal- oder Quarzglas mit einem Durchmesser von 0,2 mm bis 0,5 mm verwendet und nach dem Debye-Scherrer-Verfahren, bei dem die Kapillare um ihre eigene Achse rotiert, gemessen. Ein hinter der Probe gelegener Detektor registriert die Intensitäten der durch die Probe geleiteten monochromatischen Röntgenstrahlung.



Abbildung 5: Pulverdiffraktometer mit Transmissionsprobenträger

II.1.2. Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie^[23c, 24]

Die thermische Analyse ist eine in der Festkörperchemie bewährte und vielseitige Methode. Es können spezifische physikalische und chemische Materialeigenschaften, wie die Wärmekapazität, die Masse und Phasenänderungen, wie Schmelzen und Verdampfen, gemessen werden. Die wichtigsten Messverfahren der thermischen Analyse sind die Thermogravimetrie *TG*, die Differential Scanning Calorimetry *DSC* und die Differenzthermoanalyse *DTA*.

Bei einer Differenzthermoanalyse wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Probe und einer Vergleichsprobe als Funktion der Temperatur gemessen. Die Probe wird in einem Tiegel in den Reaktionsofen gegeben und einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Bei exothermer oder endothermer Reaktion der Probe wird der stationäre Zustand zwischen Referenzsubstanz und Probe gestört. Daraus folgt eine Temperaturdifferenz, die eine Änderung des Wärmestroms vom Ofen zur Probe hervorruft. Die Änderung dient als Maß für den Reaktionswärmestrom und wird detektiert. Eine modernere Messmethode ist die Single Differential Thermal Analysis *SDTA*. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Ofentemperatur und der Temperatur der Probe gemessen.

Aus den Peakflächen und -höhen der DTA lassen sich nur qualitative Aussagen über die Enthalpieänderungen machen. Quantitative Aussagen über die Enthalpieänderungen lassen sich mit der Differential Scanning Calorimetry beschreiben. Bei der DSC wird die abgegebene und aufgenommene Wärmemenge bei isothermer Arbeitsweise gemessen. Im Gegensatz zur DTA wird nicht die Temperaturdifferenz ΔT aufgetragen, sondern der Wärmestrom als Messgröße verwendet.

Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit kontinuierlich registriert. Nachdem die Probe in einen Tiegel gegeben wurde, wird die Messung mit Hilfe einer Mikrowaage durchgeführt, welche die Massenänderung während des Aufheizvorgangs registriert. Ein Thermolement, welches dicht am Tiegel angebracht ist, zeichnet die Temperaturänderung auf. Die Analyse wird meist unter Inertgasatmosphäre bei einem definierten Temperaturprogramm durchgeführt. Eine Massenänderung tritt ein, wenn Zerfallsreaktionen bzw. physikalische Prozesse, wie Verdampfung, Sublimation, Schmelzen oder Desorption der Probesubstanz auftreten. Bei einer Gewichtsänderung können durch Berechnung der Massenänderung Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden.

An modernen Geräten werden *SDTA*- bzw. *DSC*- und *TG*-Messungen gleichzeitig durchgeführt. In Abbildung 6 ist eine *SDTA/TG*-Apparatur dargestellt. Zur Probenvorbereitung werden einige Milligramm der trockenen Probe in einem Korundtiegel eingewogen und auf die im Gerät integrierte Feinwaage gestellt. Unter einem Stickstoffstrom, der luftempfindliche und hygroskopische Proben schützt und gleichzeitig flüchtige Komponenten aus der Apparatur befördert, wird die Probe über eine bestimmte Temperaturspanne konstant mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 °C/min erhitzt. Ebenso besteht die Möglichkeit die Messung unter einem Sauerstoffstrom durchzuführen.



Abbildung 6: SDTA/TG-Apparatur

II.1.3. Infrarotspektroskopie^[14, 25]

Mit der Infrarotspektroskopie können funktionelle Gruppen in einem Molekül identifiziert werden. Die Intensität der Absorption der von elektromagnetischer Strahlung angeregten Molekülschwingungen wird hierbei gegen die Frequenz ν bzw. die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen. Die Moleküle gehen bei der Schwingungsanregung von dem Grundschwingungszustand $\nu = 0$ in den angeregten Schwingungszustand $\nu = 1$ über. In diesem angeregten Zustand treten Grund-, Eigen- und Normalschwingungen der Moleküle auf, welche in einem Wellenzahlenbereich von 400 - 4000 cm^{-1} liegen. Die Anzahl der Grundschwingungen kann aus der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls bestimmt werden.

Freiheitsgrade lineare Moleküle	$n = 3 \cdot N - 5$	(N = Zahl der Atome)
Freiheitsgrade nichtlineare Moleküle	$n = 3 \cdot N - 6$	

Je nach Schwingungsform wird in Valenzschwingungen ν (Änderung der Bindungslänge; Abbildung 7, A und B) und Deformationsschwingungen δ (Änderung des Bindungswinkels; Abbildung 7, C) unterschieden.

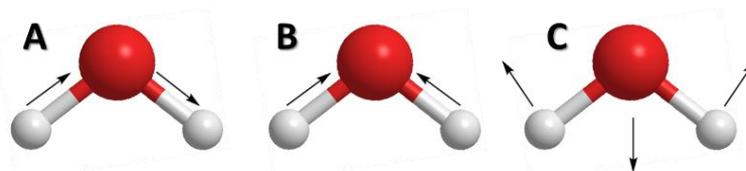


Abbildung 7: Schwingungsformen im Wassermolekül

Lokalisierte Schwingungen werden mit Symbolen gekennzeichnet, wie die Bezeichnung γ , welche eine Deformationsschwingung aus der Ebene (*out of plane*) beschreibt. Für unterschiedliches Symmetrieverhalten wird in symmetrische (Abbildung 7, A), antisymmetrische (Abbildung 7, B) und entartete Schwingungen unterschieden. Für Valenzschwingungen zweiatomiger Moleküle kann das Hooksche Gesetz abgeleitet werden.

Das Gesetz beschreibt die harmonische Schwingung zweier durch eine Feder verbundener Kugeln:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1,2)$$

(c = Lichtgeschwindigkeit; K = Kraftkonstante; μ = reduzierte Masse)

Das Gesetz formuliert unter anderem die Lage von Valenzschwingungen zweiatomiger Strukturelemente. Die Schwingungsfrequenz ist umso größer, je größer die Kraftkonstante bzw. die Bindungsstärke ist.

Wenn eine Änderung des elektrischen Dipolmoments im Molekül auftritt, kann das Molekül als IR-aktiv bezeichnet werden. Polare Verbindungen sind stark IR-aktiv, weisen somit starke IR-Banden auf, und unpolare Verbindungen sind weitestgehend IR-inaktiv. Schwingungen im höheren Energiebereich, wie Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen, können ebenfalls angeregt werden.

Die Infrarotspektroskopie misst auch die Änderung der Rotationen im Molekül. Somit stellt ein Infrarotspektrum die Rotationsschwingungen des Moleküls dar, welches als Bandenspektrum erhalten wird.

II.1.4. Magnetische Eigenschaften in Festkörpern^[26]

Festkörper können unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufweisen, die durch die elektronischen Zustände der Atome bestimmt werden. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds H , z. B. zur Analyse des magnetischen Verhaltens einer Verbindung in einem Magnetometer, kann zwischen „paramagnetischen“ und „diamagnetischen“ Materialien unterschieden werden, je nachdem, ob hieraus eine gleichgerichtete oder entgegen gerichtete Kraft resultiert. Die magnetische Flussdichte B vergrößert (paramagnetisches Material) bzw. verkleinert (diamagnetische Material) folglich ihren Wert. Diesen Zusammenhang beschreiben die dimensionslose Proportionalitätskonstante μ_r , die relative magnetische Permeabilität, bzw. die dimensionslose Proportionalitätskonstante χ_v , die magnetische Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit) genannt wird. Bezogen auf das molare Volumen des Stoffes kann die Suszeptibilität auch als „Molsuszeptibilität“ χ_m (cm^3/mol) angegeben werden. Die Permeabilität bei diamagnetischen Stoffen ist stets < 1 und die Suszeptibilität < 0 . Bei paramagnetischen Stoffen sind beide Konstanten größer der entsprechenden Zahl.

Der magnetische Dipol eines Elektrons, welches einen Atomkern umrundet, besitzt ein magnetisches Bahnmoment, welches für die Elektronen der p -, d - und f -Schale zutrifft, jedoch nicht für die s -Schale. Das Elektron weist ebenso aufgrund des Eigendrehimpulses ein magnetisches Spinnmoment auf. Das magnetische Gesamtmoment μ_B , welches auch als Bohr'sches Magneton bezeichnet wird, ist eine Kopplung aus beiden Momenten durch die Zusammenkunft mehrerer Elektronen in Atomen ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$). Der Oxidationszustand und die Symmetrie des Ligandenfeldes des magnetischen Zentralteilchens können mit Hilfe des Bohr'schen Magnetons bestimmt werden. Atome oder Moleküle, die gepaarte Elektronen besitzen mit einem Gesamtspin gleich null und somit abgeschlossene Schalen aufweisen zeigen diamagnetisches Verhalten. Ungepaarte Spins hingegen, die meist in den Übergangsmetallverbindungen und bei den Seltenen Erden vorkommen, führen zu einem permanenten magnetischen Gesamtmoment, sodass die Substanzen paramagnetisch sind. Daher setzt sich die molare Suszeptibilität χ_m aus einem para-, sowie einem diamagnetischen Teil zusammen:

$$\chi_m = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} \quad (3)$$

Die Temperatur beeinflusst nur den paramagnetischen Teil, da die Molekülbewegung die Einstellung der Spins im Magnetfeld hindert. Somit nimmt die paramagnetische Suszeptibilität nach dem Curie'schen Gesetz (4) mit steigender Temperatur ab (Abbildung 8).

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T} \quad (4)$$

Die Curie-Konstante C lässt sich mit folgender Formel bestimmen, in der μ_0 die Feldkonstante, N_A die Avogadro-Konstante und k die Boltzmann-Konstante sind:

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k} \mu_{\text{mag}}^2 \quad (5)$$

μ_{mag} ist das magnetische Moment des Stoffes, welches es zu bestimmen gilt. Die Weiss-Konstante Θ beschreibt den X-Achsenabschnitt, wenn die inverse magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen wird (Abbildung 8). Das Curie-Weiss-Gesetz (6) ist eine Erweiterung des Curie'schen Gesetzes von Atomen auf Moleküle oder Kristallverbände. Es berücksichtigt parallele bzw.

antiparallele Ausrichtungen der Spins in den Verbindungen und wird durch einen positiven oder negativen Wert ausgedrückt.

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T-\Theta} \tag{6}$$

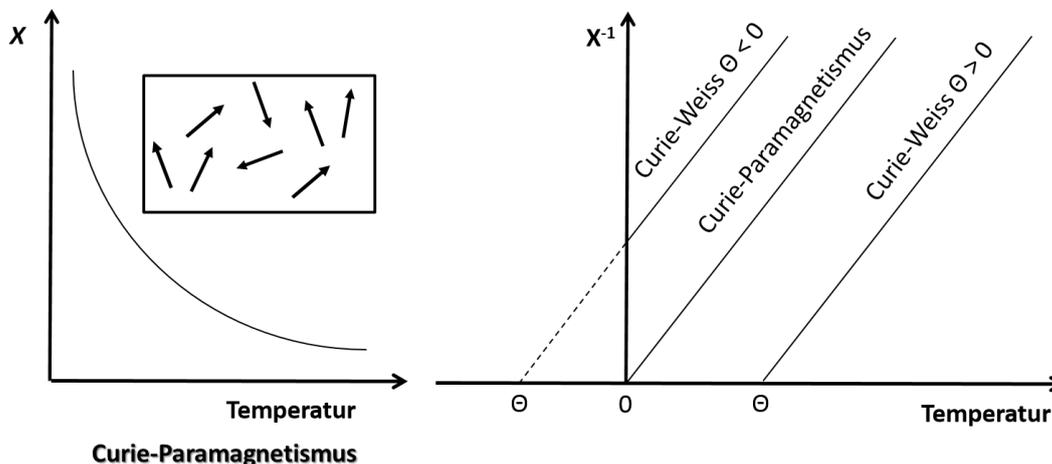


Abbildung 8: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur und Ordnungszustand (links) und Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur (rechts)^[26]

Als Vergleich kann man das magnetische Moment relativ leicht für die Spin-Bahn-Kopplung eines ungebundenen Ions berechnen, wenn der Wert relativ groß bzw. klein im Verhältnis zur Wärmeenergie ist. Für die Übergangsmetalle, bei denen das Verhältnis eher klein (im Gegensatz zu den Lanthanoiden) ist, kann das magnetische Moment mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\mu_{\text{mag}} = \sqrt{L(L + 1) + 4S(S + 1)} \tag{7}$$

In der Gleichung stellt L die Gesamtbahnimpulsquantenzahl und S die Gesamtspinquantenzahl dar. Für das magnetische Spinmoment wird das gyromagnetische Verhältnis bzw. der Landé-Faktor g (Proportionalitätsfaktor zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment) berücksichtigt, da dieses doppelt so stark wie das magnetische Bahnmoment einwirkt (ca. 2-fach). Für die komplexgebundenen Ionen der ersten Übergangsmetallreihe kann das Gesamtbahnmoment vernachlässigt werden, sodass die „spin-only-Formel“ (8) angewendet werden kann.

$$\mu_{\text{mag}} = g\sqrt{S(S + 1)} \tag{8}$$

Die spin-only-Werte, die aus der Gleichung für das effektive magnetische Moment erhalten werden sind jedoch häufig kleiner oder größer als die reell erhaltenen Werte. Die Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe weisen ausschließlich kleinere Werte auf. Auf das effektive magnetische Moment wirken verschiedene Einflüsse ein. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ ist von entscheidender Bedeutung, wie die absolute Temperatur, sowie die Geometrie des Ligandenfeldes und die Elektronenkonfiguration des Zentralions.

Für den Paramagnetismus gibt es unterhalb einer bestimmten Temperatur in Abhängigkeit des Materials die Formen des Ferro-, Ferri-, oder Antiferromagnetismus, die wesentlich stärker in Erscheinung treten. Diese bestimmten Ausrichtungen von Elektronenspins treten durch

Wechselwirkungen dieser untereinander auf und werden als „kooperative“ bzw. „kollektive magnetische Phänomene“ bezeichnet. Durch direkten Austausch oder indirekten Austausch, z. B. über diamagnetische Teilchen können diese Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Zentren stattfinden. Die unterschiedlichen Formen der Anordnungen der Elektronenspins haben folgende Bezeichnungen: als Ferromagnetismus wird das Phänomen bezeichnet, wenn sich alle Elektronenspins innerhalb des Weiss'schen Bezirks (Domäne) parallel in eine Richtung ausrichten. Die Temperatur die unterschritten werden muss, damit sich die magnetischen Spinnomente ausrichten wird als ferromagnetische Curie-Temperatur T_C bezeichnet (Abbildung 9, links).

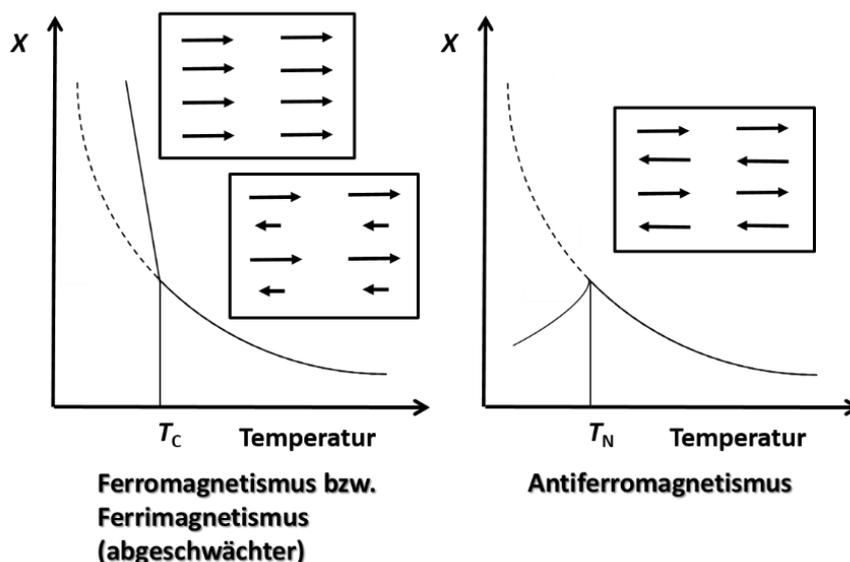


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für unterschiedliche magnetische Ordnungszustände und Modelle der unterschiedlichen kooperativen Phänomene^[26]

Legt man ein äußeres Magnetfeld an die betreffende Substanz, so richten sich alle Weiss'schen Bezirke parallel zueinander aus und eine Magnetisierung findet statt. Bekannte Ferromagnetische Stoffe sind die Elemente Fe, Co, Ni, Gd und Dy, da sie nicht abgeschlossene d- bzw. f-Schalen aufweisen und das Verhältnis des kürzesten Abstands der paramagnetischen Atome zu dem durchschnittlichen Radius der nicht abgeschlossenen Schalen ≥ 3 ist.

Weisen die magnetischen Spinnomente unterschiedliche Richtungen auf in paralleler Anordnung, so wird das Phänomen als Antiferromagnetismus bezeichnet. Die Temperatur, die unterschritten werden muss, um diese Anordnung bei antiferromagnetischen Materialien zu erreichen wird Néel-Temperatur T_N genannt (Abbildung 9, rechts). Als Antiferromagnetische Materialien sind Chrom, Mangan und FeO bekannt. Ferrimagnetismus weist unterschiedliche Energien der Spins auf, ist aber von der Anordnung gleich dem Antiferromagnetismus. Durch unterschiedliche paramagnetische Zentren richten (z. B. Fe_3O_4 mit Fe^{2+} und Fe^{3+}) sich unter der ferrimagnetischen Curie-Temperatur T_C die gleichartigen Zentren jeweils parallel aus, sodass sie im Gesamtbild antiparallel zueinander angeordnet sind. Ebenso wie beim Ferromagneten können auch hier die Weiss'schen Bezirke durch ein äußeres Magnetfeld parallel zueinander ausgerichtet werden, sodass sich ein permanent magnetisches Material bildet (Abbildung 9, links). Unterschiede zu den Ferromagnetika sind ihre nicht leitenden Eigenschaften, sowie ihr ionischer Aufbau. Diese Form des Magnetismus ist bei Salzen der Übergangsmetalle weit verbreitet und findet häufig über Fluor, Sauerstoff- oder Stickstoffatome, die zwei Metallionen

miteinander verknüpfen mittels „Superaustausch“ statt. D. h., dass ungepaarte Elektronen der Metallionen über das verknüpfende Atom gekoppelt werden und zu einer Spin-Paarung führen.

II.1.5. Lumineszenzspektroskopie der Selten-Erd-Elemente^[27]

Als Lumineszenz wird generell die Emission von Licht in bestimmten Materialien bezeichnet, nachdem diese Energie absorbiert haben. Wenn die Zeitspanne zwischen Anregung und Emission $\leq 10^{-8}$ Sekunden beträgt, wird der Vorgang als Fluoreszenz bezeichnet. Wird die Anregungsquelle entfernt und die Emission verweilt anhaltend wird der Zustand Phosphoreszenz genannt. Photolumineszierende Materialien, d.h. die Anregung findet durch Photonen oder Licht statt, bestehen aus Wirtsgittern, die mit einer kleinen Menge an Kationen (z. B. Eu^{2+}) dotiert werden. Durch verschiedene Kationen kann ein Wirtsgitter unterschiedlich charakteristische Spektren aufweisen. Diese Art von Materialien wird als Leuchtstoffe oder Phosphore bezeichnet. Die Energie der emittierten Strahlung ist immer geringer als die der angeregten, was im gleichen Zug längere Wellenlängen bedeutet. Dieser Unterschied zwischen angeregter und emittierter Strahlung wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Verunreinigungen in Phosphoren können durch den Energietransfer von dotierten Kationen zu den Verunreinigungen zur Abgabe von Vibrationsenergie an das Wirtsgitter führen und somit zum Verlust von Strahlungsenergie.

Tabelle 1: Farben der Aquakomplexe der SE^{3+} -Ionen^[27a]

Selten-Erd-Ion	Farbe	Elektronenkonfiguration im Grundzustand	Termsymbol des Grundzustands
La^{3+}	farblos	$[\text{Xe}]4f^0$	1S_0
Ce^{3+}	farblos	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$
Pr^{3+}	grün	$[\text{Xe}]4f^2$	3H_4
Nd^{3+}	lila	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4I_{9/2}$
Pm^{3+}	pink	$[\text{Xe}]4f^4$	5I_4
Sm^{3+}	gelb	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6H_{5/2}$
Eu^{3+}	blass pink	$[\text{Xe}]4f^6$	7F_0
Gd^{3+}	farblos	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$
Tb^{3+}	blass pink	$[\text{Xe}]4f^8$	7F_6
Dy^{3+}	gelb	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6H_{15/2}$
Ho^{3+}	gelb	$[\text{Xe}]4f^{10}$	5I_8
Er^{3+}	rosa	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	blass grün	$[\text{Xe}]4f^{12}$	3H_6
Yb^{3+}	farblos	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Lu^{3+}	farblos	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1S_0

Die Selten-Erd-Ionen werden sehr häufig in unterschiedlichen Wirtsgittern für unterschiedliche Anwendungen, wie Leuchtstoffe, Laser oder Verstärker verwendet. Ein Beispiel als Leuchtstoff ist der Einsatz von Eu^{3+} -Ionen in Farbfernsehbildschirmen. Divalente Lanthanidionen besitzen ein Elektron mehr als die trivalenten Selten-Erd-Ionen, so würde z. B. Eu^{2+} dieselbe Elektronenkonfiguration wie Gd^{3+} aufweisen. Die divalenten Selten-Erd-Ionen tendieren zu $f-d$ -Übergängen. Im Gegensatz dazu weisen trivalente Selten-Erd-Ionen $f-f$ -Übergänge auf. Dieser Aspekt führt zu unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften innerhalb der Lanthanide. Die $f-f$ -Übergänge zeigen scharfe Banden im Spektrum, da die $4f$ -Elektronen gut durch die $5s$ und $5p$ Orbitale abgeschirmt sind und somit nicht

durch die Umgebung des Ions beeinflusst werden. Eine Komplexbildung beeinflusst danach die Positionen im Spektrum nur wenig. Die Wahrscheinlichkeit für die $f-f$ -Übergänge ist niedrig, was sich durch eine geringe Intensität im Spektrum zeigt. Das Paritätsverbot der $f-f$ -Übergänge wird meistens durch die Anordnung der elektrischen Dipole geschwächt, die durch 5d-Orbitale entgegengesetzter Paritäten resultiert. Die Absorptionen der $4f-5d$ -Übergänge sind hingegen breit, was durch den Einfluss des Ligandenfeldes verursacht wird. Die Farbigkeit der Selten-Erd(III)-Ionen kommt durch die $f-f$ -Übergänge zu Stande und ist in Tabelle 1 dargestellt. Sind die $4f$ -Schalen nicht, halb bzw. voll besetzt, so sind die Verbindungen farblos, da keine $f-f$ -Übergänge auftreten können. Ein Energieschema aller trivalenten Selten-Erd-Ionen wurde 1968 von Dieke, bekannt als Dieke-Diagramm, zusammengefasst (Abbildung 10). Das Diagramm beschreibt die Energieniveaus der $^{2S+1}L_J$ -Zustände in LaCl_3 (S = Gesamtdrehimpulsquantenzahl, L = Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl, J = Gesamtdrehimpulsquantenzahl). Es kann zur groben Einordnung der Wellenlängen für jeden $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$ -Übergang für die trivalenten Selten-Erd-Ionen in unterschiedlichsten Wirtsgittern angewandt werden. Betrachtet man die divalenten Europiumionen, so zeigen sich starke Unterschiede in den Lumineszenzeigenschaften in verschiedenen Wirtsgittern. Ein Beispiel ist Eu^{2+} in $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, in dem die Emission violett vorliegt. Hingegen emittiert in SrAl_2O_4 dotiertes Eu^{2+} grün.

Energie ($\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

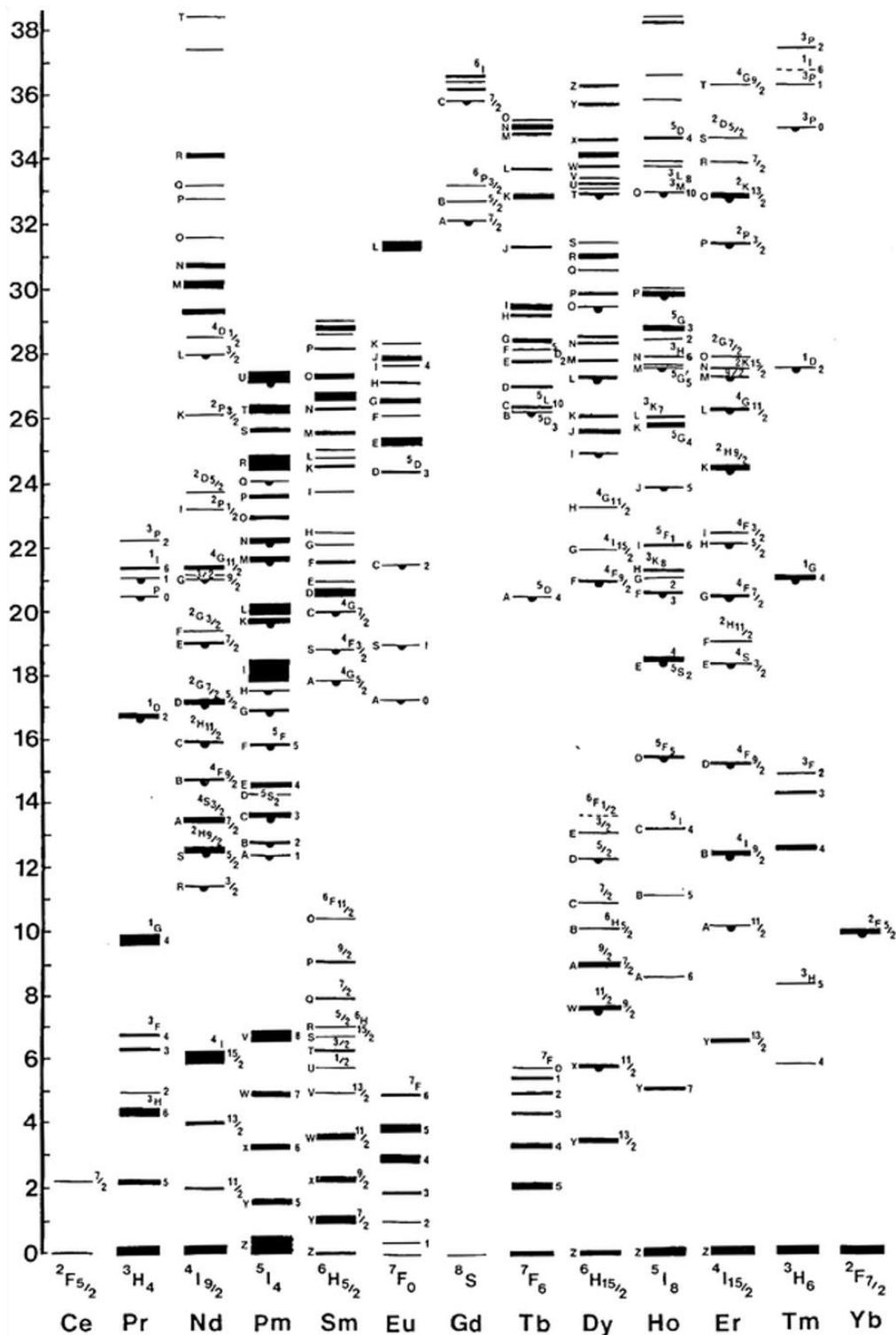


Abbildung 10: Dieke-Diagramm zur Beschreibung der Energieniveaus von trivalenten Selten-Erd-Ionen bestimmt aus LaCl_3 (nach [27c])

II.1.6. Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie^[27b, 28]

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Methode, um kleinste Teilchen auf ihre Partikelgröße und Form mit einem Auflösungslimit zwischen ca. 0,01 und 100 μm mikroskopieren zu können. Die Untersuchung von Oberflächen wird durch eine dreidimensionale Darstellung in zweidimensionalen Bildern erleichtert. Die Elektronen werden im Hochvakuum ausgehend von einer Wolframkathode mit einer Spannung zwischen 50 und 100 kV auf die Probe beschleunigt. Über Elektromagnetische Linsen wird der Strahl auf die Probe fokussiert. Die Probe wird zuvor auf einem pfenniggroßen kreisrunden Objektträger präpariert, auf dem wiederum ein Kohlestoffpad geklebt wird, welches als Haftfläche für die Probe dient. Der Strahl wird durch den Rastergenerator gesteuert, sodass die Probe Zeile für Zeile abgetastet werden kann. Die Sekundärelektronen, die mit niedriger Energie gestreut werden, werden sowohl durch Stoßionisation als auch durch den Auger-Effekt erzeugt (Abbildung 11). Mit Hilfe eines Kollektors werden die Elektronen detektiert, sodass durch Verarbeitung der Signale ein Bild während des Rastervorgangs erhalten wird.

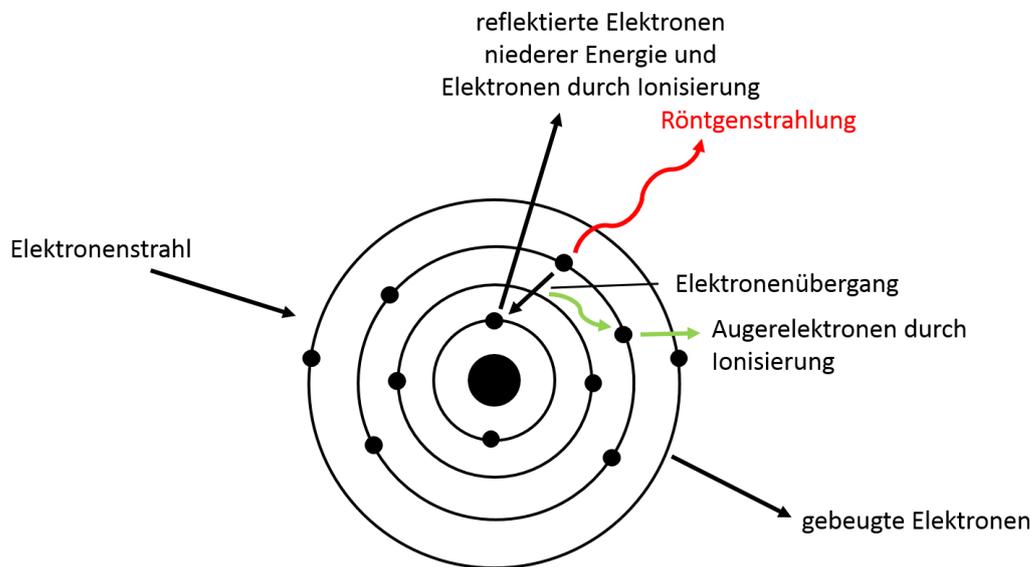


Abbildung 11: Prozesse, die in einem Atom bei der Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl ablaufen

Die energiedispersive Analyse (EDX), die am gleichen Gerät ausgeführt wurde, wird zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung einer Probe verwendet. Ein Halbleiterdetektor wandelt die Röntgenquanten in elektrische Signale um. Diese werden von der Probe emittiert und sind spezifisch für das jeweilige Element. Die Röntgenquanten entsprechen der Energiedifferenz, die durch das Auffüllen einer Lücke eines aus einer inneren Schale des Atoms herausgeschlagenen Elektrons entsteht. Durch ein Elektron aus einem höheren Atomorbital wird diese Lücke wieder aufgefüllt. Durch den Zusammenhang zwischen Element und Energie der emittierten Röntgenquanten, wird durch diese Messung eine Elementverteilung bzw. -zuordnung möglich.^[27b]

II.2. Verwendete Geräte, Computerprogramme und Chemikalien

II.2.1. Geräte

Tabelle 2: Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller
Blockthermostat	Gefran 800P	Liebisch Labortechnik, Deutschland
Einkristalldiffraktometer	Bruker Apex II	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Fluoreszenzspektrometer	FluoroMax 4 Spektrometer	Horiba Scientific, Unterhaching, Deutschland
IR-Spektrometer	Tensor 27	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Polarisationsmikroskop	KL 1500	Schott, Deutschland
Präzisionswaage	AR1530	Ohaus Corporation, Pine Brook, NJ, USA
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Rasterelektronenmikroskop	S-3200N	Hitachi, Krefeld, Deutschland
EDX-Detektor	INCA x-act	Oxford Instruments, Asylum Research, Mannheim, Deutschland
Röhrenöfen	–	Eigenbau, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Deutschland
SDTA/TGA/TG und DSC/TG	TGA/SDTA 851 ^e und DSC 01	Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz
Stickstoff-Handschuhbox	Unilab	Braun, Garching, Deutschland
Temperaturregler	2416	Eurotherm, Limburg an der Lahn, Deutschland
Vibrating Sample Magnetometer	Physical Property Measurement System (PPMS)	Quantum Design, Darmstadt, Deutschland

II.2.2. Chemikalien

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien

Name	Reinheit	Hersteller
2,5-Anilindisulfonsäure	95,0 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG , Karlsruhe, Deutschland
1,4-Benzoldisulfonsäure Dihydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Christoffers</i>
2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4- disulfonsäure Trihydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Christoffers</i>
1,3,5-Benzoltrisulfonsäure Trihydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Christoffers</i>
Mesitylen-2,4,6-trisulfonsäure Trihydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Christoffers</i>
Methantrisulfonsäure Trihydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Benzolhexasulfonsäure Hexahydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Christoffers</i>
3,3',5,5'-Biphenyltetrasulfonsäure	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Christoffers</i>
Nickel(II)-nitrat Hexahydrat	98,0 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG , Karlsruhe, Deutschland
Nickel(II)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Europium(III)-nitrat Hexahydrat	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Dysprosium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Erbium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>

II. Theoretische Grundlagen

Europium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Gadolinium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Praseodym(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Samarium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Ytterbium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Yttrium(III)-hydroxid	-	hergestellt im Arbeitskreis <i>Wickleder</i>
Europium(III)chlorid	99,9 %	ChemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, Deutschland
Strontiumcarbonat	≥ 98,0 %	Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland ChemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, Deutschland
Europiummetall	99,9 %	Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, Deutschland
Ammoniak (wasserfrei)	≥ 99,98 %	Air Liquide GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Methanol	p.a.	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Acetonitril	> 99 %	Acros Organics, Geel, Belgien
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	99,0 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	99,0 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	98,0 %	Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland
1,3,5-Triazin	97,0 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	98,0%	Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland
Pyrazin	zur Synthese	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
4,4'-Bipyridin	98,0 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Wasserstoffperoxid-Lösung	30-35 %	-
Ionenaustauscherharz, DOWEX 50WX8 (R-SO ₃ ⁻ Na ⁺)	p.a.	SERVA Electrophoresis GmbH, Heidelberg, Deutschland

II.2.3. Computerprogramme

Tabelle 4: Verwendete Computerprogramme

Eingesetztes Computerprogramm	Beschreibung
APEX2 v2013.10-0	Programm zur Datenreduktion, Integration und Absorptionskorrektur
SHELXL-2013	Programm zur Strukturlösung
SHELXS-2013	Programm zur Strukturverfeinerung
Olex2 Version 1.2.6	Benutzeroberfläche für Strukturlösungs- und Strukturverfeinerungsprogramme
Platon	Programm zur Analyse von Einkristalldaten
STOE WIN X-POW 2.20	Auswertung und graphische Darstellung von Pulverdiffraktogrammen
OriginPro 8 SR5	Erstellung von Diagrammen
Opus 5.5	Programm zur Behandlung von IR-Daten
FindIt Version 1.9.5	Literaturvergleichsdaten für Pulverdiffraktogramme und Einkristallstrukturdaten
Diamond Version 4.0.2	Visualisierung von Einkristalldaten
Match! 1.1h	Programm zum Vergleich von Pulverdaten

II.3. Präparative und apparative Methoden

II.3.1. Schlenktechnik, Arbeit mit Duranglasampullen und Trocknen von Lösungsmitteln^[14]

Um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen herstellen zu können, wurde die Arbeitsweise der Schlenktechnik angewendet. Hierfür gibt es spezielle Gashähne, welche an den Schlenkkolben oder anderen Glasgeräten sitzen, um die Apparatur mit Stickstoff oder Argon fluten zu können. Ebenso ist das Evakuieren der Apparatur möglich. Eine Kombination von Schlenkgeräten mit normalen Glasgeräten ist ohne weiteres möglich. Ein bekanntes Beispiel für diese Technik ist die Arbeit mit dem Schlenkkolben. Die Reaktionen wurden jedoch meist in Duranglasampullen durchgeführt. Die Ampullen werden dafür aus einem Glasrohr zugeschnitten und an einem Ende mit einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Darauf werden die Ampullen über ein



Abbildung 12: Duranglasampulle mit Quickfit (links) und Abschmelzapparatur (rechts)

Quickfit an einer Abschmelzapparatur (Abbildung 12) befestigt und mit dem Brenner unter Vakuum und Kühlung mit flüssigem Stickstoff an einer zuvor eingeschmolzenen Verjüngung abgeschmolzen. Für das Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss werden trockene Lösungsmittel benötigt, die abhängig vom Lösungsmittel z. B. mit Molsieb verschiedener Porengrößen erhalten werden können. Ein Vorteil von Molekularsieben, meist Natrium-Aluminium-Silicate oder Calcium-Aluminium-Silicate, ist ihre Regenerierbarkeit bei Temperaturen von 150 bis 300 °C im Vakuum.

II.3.2. Blockthermostaten und Öfen

Die Reaktionen in den Duranglasampullen werden entweder in einem Blockthermostaten (Abbildung 13) mit Sprengschutz oder in einem Röhrenofen (Abbildung 14) durchgeführt. Die Röhrenöfen und Blockthermostaten sind mit Temperaturreglern (Abbildung 14) ausgestattet, über die definierte Temperaturprogramme eingestellt werden können.

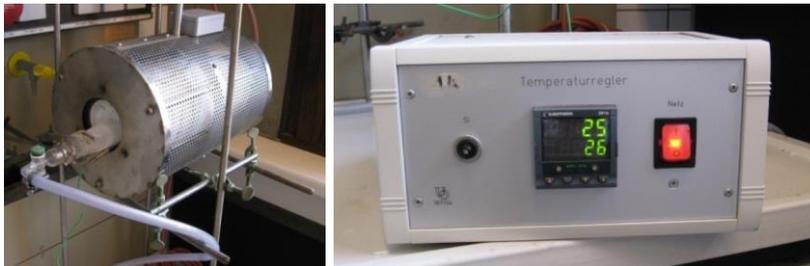


Abbildung 14: Ofen (links) und unabhängiger Temperaturregler (rechts)



Abbildung 13:
Blockthermostat mit
integrierter
Temperatursteuerung

II.3.3. Handschuhbox

Die Handschuhbox (Abbildung 15) besteht hauptsächlich aus einem großen kastenförmigen Arbeitsraum, welcher hermetisch von der Umgebung abgeriegelt ist. Die Handschuhbox ist mit einem inerten Gas (z. B. Stickstoff, Helium oder Argon) befüllt, so dass in ihr mit wasser- und luftempfindlichen oder auch giftigen Stoffen gearbeitet werden kann. Die Apparatur verfügt an der Frontseite über eine Plexiglasscheibe, durch welche die Sicht in den Innenraum gewährleistet ist. Zwei mit festen Gummihandschuhen bestückte Einlässe in den Innenraum ermöglichen ein präparatives Arbeiten. Über Schleusen, welche evakuiert und mit Inertgas geflutet werden können, werden Arbeitsmaterialien und Präparate ein- bzw. ausgeschleust. In der Handschuhbox befindet sich meistens ein geringer Überdruck, so dass bei einem Leck keine Luft in den Innenraum eintreten kann. Ein Gasreinigungssystem ermöglicht die Reinigung des Inertgases von eingetretener Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Handschuhbox im Arbeitskreis *Wickleder* enthält weitere Arbeitsgeräte wie ein fest installiertes Polarisationsmikroskop und eine Präzisionswaage.

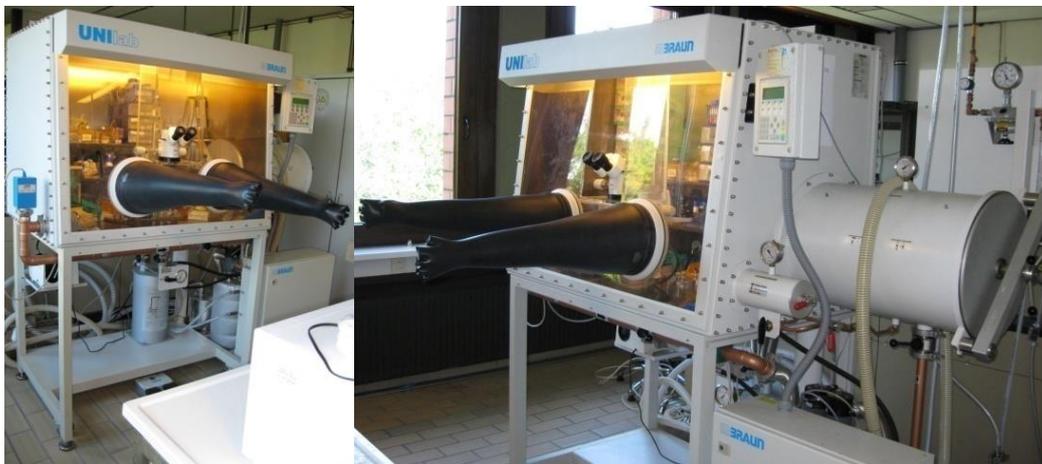


Abbildung 15: Handschuhbox mit fest installiertem Lichtmikroskop

III. Polysulfonate des Nickels

Die Koordinationspolymerchemie der Übergangsmetalle der vierten Periode ist ein intensiv untersuchtes Gebiet. Mit dem Element Nickel im zweiwertigen Zustand konnte bis heute eine sehr große Zahl an Koordinationspolymeren dargestellt werden, wobei zahlreiche Beispiele im Bereich der Carboxylate angesiedelt sind.^[1, 3, 7, 29] Ein Nachteil dieser Verbindungen ist die einfache Decarboxylierung und damit einhergehende geringe thermische Stabilität. So zersetzt sich das Nickelterephthalat-tetrahydrat $\text{Ni}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_4$ ^{[30],i} schon ab einer Temperatur von 100 °C. Der Einsatz von Polysulfonsäuren, von denen nur wenige in kommerzieller Form verfügbar sind, soll thermisch stabilere Ni(II)-Koordinationspolymere als deren Carboxylatanaloga hervorbringen. Struktur motive der aromatischen Carboxylate des Nickels sind in verschiedensten Varianten vorhanden. So bilden chlorierte Polycarboxylate wie z. B. Tetrachlorterephthalate, molekulare Verbindungen (0D) wie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMF})_2][\text{BDCCl}_4]$ ^{[31],ii} oder kettenartige Strukturen (1D) wie $\{\text{Ni}(\text{BDCCl}_4)(\text{Py})_3(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{Py}$ ^{[32],iii}. Neben aromatischen Dicarboxylaten mit zwei Carboxylatfunktionen sind auch Nickelverbindungen der höher funktionalisierten aromatischen Polycarboxylate bekannt, wie zum Beispiel der Trimesinsäure (n = 3), der Pyromellitsäure (n = 4) und der Mellitsäure (n = 6). $\{\text{Ni}(\text{B4C})(\text{Himb})_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{[33],iv} (Himb = 2-((1H-imidazol-1-yl)methyl)-1H-benzimidazol) zeigt eine über das 1,2,4,5-Benzoltetracarboxylat verknüpfte Kettenstruktur mit einer Zersetzungstemperatur von 35 °C. Die vollständig mit Carboxylgruppen substituierte Benzolhexacarbonsäure kristallisiert als $(\text{Ni}_3(\text{BHC})(\text{H}_2\text{O})_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{[34],v} mit Kettenstruktur. Andere Metalle wie Kupfer bilden mit dem Benzolhexacarboxylation auch höherdimensional verknüpfte Strukturen bis hin zu dreidimensional verknüpften Netzwerken. In der Struktur von $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})(4,4'\text{-Bipy}))_2(\text{H}_2\text{BHC})$ ^[34], in der 4,4'-Bipyridin als Coligand fungiert, koordiniert das Hexacarboxylat mit vier Carboxylfunktionen an die metallischen Zentren.

Insbesondere die magnetischen Eigenschaften sind für die Substanzklasse der Nickel(II)-Koordinationspolymere interessant. Charakteristisch für die Ni(II)-Koordinationspolymere (d^8 -System) ist das Auftreten von oktaedrischen high-spin Komplexen. Hierbei sind zwei ungepaarte Elektronen zu erwarten, welche zu einem effektiven magnetischen Moment zwischen 2,9 und 3,3 μ_B führen.^[26a] Außergewöhnliche magnetische Eigenschaften von nickelhaltigen Carboxylatverbindungen treten in der schon erwähnten eindimensionalen Struktur von $\text{Ni}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_4$ ^[30] von *Sánchez-Rivera et al.* auf. Die Verbindung, deren Ketten über mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen in drei Raumrichtungen miteinander verknüpft sind, weist eine ferromagnetische Ordnung bei 2 K auf. Die intermolekularen Ni-Ni-Abstände betragen 486,1 pm. Diese Eigenschaft hebt sie von anderen Verbindungen, wie den aliphatischen $\text{Ni}(\text{Dicarboxylat})(\text{H}_2\text{O})_4$ (Dicarboxylat = *trans*-1,4-Cyclohexandicarboxylat^[35] oder Adipat^[36]) ab, in denen bisher antiferromagnetische Wechselwirkungen beobachtet wurden. Um z. B. kooperative magnetische Phänomene zu erhalten, ist der Einsatz von *N*-Heterocyclischen Coliganden in der Synthese von Ni(II)-Verbindungen und den carbonsäureanalogen Polysulfonaten von Interesse. Insbesondere um höhere Verknüpfungsgrade (2D, 3D) zu erreichen, wie es schon mit den entsprechenden Polycarboxylaten erfolgreich publiziert wurde, ist die Wahl des stickstoffhaltigen Coliganden entscheidend.

ⁱ BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat

ⁱⁱ BDCCl_4 = 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-dicarboxylat

ⁱⁱⁱ Py = Pyridin

^{iv} B4C = 1,2,4,5-Benzoltetracarboxylat, Himb = 2-((1H-imidazol-1-yl)methyl)-1H-benzimidazol

^v BHC = Benzolhexacarboxylat

III. Polysulfonate des Nickels

Im Vergleich zu literaturbekannten Polysulfonaten der vierten Periode ist zu vermuten, dass das azophile Ni^{2+} -Ion mit den als weiche Basen fungierenden Polysulfonaten null bis zweidimensional verknüpfte Netzwerke formt. Zu diesen literaturbekannten Polysulfonat-Koordinationspolymeren der vierten Periode gehören Verbindungen der Metalle Mangan, Eisen und Cobalt, sowie den in der Chemie der Koordinationspolymere und MOFs am meisten untersuchten Metalle, Kupfer und Zink. Einige dieser Verbindungen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Ausgesuchte Polysulfonat-Koordinationspolymere mit Metallen der 4. Periode

Mn	Cu	Zn
$\text{Mn}(\text{BDS})(\text{DMF})_2^{[17h]}$ (2D)	$\{\text{Cu}(\text{MDS})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[37]}$ (1D)	$\text{Zn}(\text{BDS})(\text{DMF})_2^{[17f]}$ (2D)
$\text{Mn}(\text{BDS})(\text{DMA})_2^{[17h]}$ (2D)	$\text{Cu}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})_4^{[16]}$ (1D)	$\text{Zn}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMF})_4^{[17f]}$ (1D)
$\text{Mn}(\text{BDS})(\text{NMP})_2^{[17h]}$ (2D)	$\{\text{Cu}(m\text{-BDS})(\text{H}_2\text{O})_5\} \cdot \text{H}_2\text{O}^{[16]}$ (0D)	$\text{Zn}(\text{BDSF}_4)(\text{DMF})_4^{[17f]}$ (1D)
$\text{Mn}(\text{BDS})(\text{NMP})_3^{[17a]}$ (2D)	$\text{Cu}(\text{BDSI})(\text{H}_2\text{O})_4^{[17e]}$ (1D)	$[\text{Zn}_2(\text{BPDS})_2(\text{NMP})_6] \cdot 2\text{NMP}^{[18e]}$ (0D)
$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\{\text{Mn}(\text{B4S})(\text{DMF})_2\}^{[17h]}$ (1D)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BDSF}_4)^{[17f]}$ (0D)	$[\text{Zn}_2(\text{DPBDS})_2(\text{DMA})_6] \cdot 2\text{DMA}^{[18e]}$ (0D)
$[\text{HNMP}]_2\{\text{Mn}(\text{B4S})(\text{NMP})_2\}^{[17h]}$ (1D)	$\text{Cu}(\text{BDSCl}_4)(\text{H}_2\text{O})_4^{[16]}$ (1D)	$\text{Zn}(\text{TDS})(\text{DMA})_3^{[20a]}$ (1D)
	$\{\text{Cu}_3(\text{BTS})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[16]}$ (2D)	$\text{Zn}(\text{TDS})(\text{NMP})_3^{[20a]}$ (1D)
	$\{\text{Cu}_2(\text{B4S})(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^{[17d]}$ (1D)	$[\text{HDMA}]_2[\text{Zn}(\text{TDS})_2(\text{DMA})_3](\text{DMA})_2^{[20a]}$ (0D)
	$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]_2(\text{BPTS})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[19c]}$ (0D)	$\text{Zn}(\text{CDS})(\text{DMF})_2^{[17g]}$ (1D)
	$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{BMTS})\}^{[19c]}$ (0D)	
Fe	Co	Ni
$\text{Fe}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NMP})_2^{[38]}$ (0D)	$\text{Co}(\text{BDS})(\text{NMP})_3^{[17a]}$ (2D)	$\text{Ni}(\text{MDS})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})^{[39]}$ (0D)
$\text{Fe}(\text{BDS})(\text{NMP})_3^{[17a]}$ (2D)		

*Abkürzungen der Säuren siehe vi; Verknüpfungsgrad der Verbindungen in blau dargestellt

Als Polysulfonat des zweiwertigen Nickels wurde bisher die Kristallstruktur eines molekularen Methandisulfonats $\text{Ni}(\text{MDS})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})$ von *Kan* und *Liu*^[39] beschrieben. Nicht überraschend ist es, dass einige Silber- und Quecksilbersulfonate, auch ohne Coliganden dreidimensional verknüpfte Netzwerke ausbilden.^[17a, 40] Durch das große Ladungs-zu-Radius Verhältnis der Silber- und Quecksilberionen bilden diese leichter hochdimensionale Netzwerke mit den weichen Polysulfonationen aus. In den Koordinationsverbindungen $[\text{Ni}(2,2'\text{-Bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{DSBDC})_{0,5}$ und $\text{Mn}(\text{DSBDC})_{0,5}(2,2'\text{-Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2^{[41]}$, die mit dem 2,5-Disulfonatoterephthalat (DSBDC) gleich vier funktionelle Gruppen aufweist, zeigen sich ebenfalls die vergleichsweise schlechte Koordinationseigenschaft der $[\text{SO}_3]$ -Einheiten an die Übergangsmetalle der vierten Periode.

In $[\text{Ni}(2,2'\text{-Bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{DSBDC})_{0,5}$ liegt das DSBDC^{4-} -Ion, welches nicht an Ni^{2+} koordiniert, nur als Gegenion vor. In $\text{Mn}(\text{DSBDC})_{0,5}(2,2'\text{-Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2$ ist das zentrale Motiv eine Kette, deren Aufbau jedoch nur durch die koordinierenden Carboxylatgruppen zustande kommt.

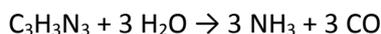
^{vi} BDS = 1,4-Benzoldisulfonat, B4S = 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat, BTS = 1,3,5-Benzoltrisulfonat, MDS = Methandisulfonat, *m*-BDS = 1,3-Benzoldisulfonat, BDSF₄ = 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol-1,4-disulfonat, BDSCl₄ = 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat, BDSI = 2-Iodbenzol-1,4-disulfonat, TDS = 4,4'-Tolandisulfonat, BPDS = 4,4'-Biphenyldisulfonat, DPBDS = 4,4'-(buta-1,3-diin-1,4-diyl)dibenzolsulfonat, BPTS = Biphenyl-3,3',5,5'-tetrasulfonat, BMTS = Bimesityl-3,3',5,5'-tetrasulfonat, CDS = *trans*-1,2-Cyclohexandisulfonat

Der Einsatz von *N*-Heterocyclischen Coliganden ermöglicht Strukturen mit stärkerer Verknüpfung, wie $\{\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})\} \cdot (\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ^[42] ($x = 4, 4$ und $1,5$; $y = 1, 5, 4$ und 2). Dazu wird der sterisch anspruchsvolle bicyclische Coligand, DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), zum Einsatz gebracht. *Rosseinsky et al.*^[43] beschreiben ein dreidimensional verknüpftes „Bienenwabennetzwerk“, welches sich aus dem stäbchenförmigen Coliganden 4,4'-Bipyridin und dem 1,3,5-Benzoltricarboxylat in Form von $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(4,4'\text{-Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})$ zusammensetzt.

In diesem Kapitel werden die Kristallstrukturen der neuartigen Ni(II)-Polysulfonate beschrieben und auf ihre thermischen, sowie teilweise auch ihre magnetischen Eigenschaften eingegangen.

III.1. Synthese der Nickel(II)polysulfonate

Zur Synthese und Kristallisation der Nickel(II)polysulfonate wurden unterschiedlichste Methoden erprobt. Dabei erwies sich die Methode der Solvothermalsynthese in Duranglasampullen als die effektivste. Als Edukte wurden frisch gefälltes basisches $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und im Vakuum getrocknetes $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Die aromatischen Polysulfonsäuren wurden als Säuren und teilweise als Natriumsalze aus der organischen Chemie bezogen. Diese „Depotform“ wurde in die respektive Säure überführt, indem die Salze über einen Ionenaustauscher geschickt wurden. Ausnahme ist die 1,4-Benzoldisulfonsäure, die als 1,4-Benzoldithiol gelagert und mit H_2O_2 in Methanol zur 1,4-Benzoldisulfonsäure oxidiert wurde.^[16] Das Kaliumsalz der Methantrisulfonsäure wurde nach der Vorschrift von *Sartori und Jüschke* aus Aceton und Oleum dargestellt.^[44] Sowohl das Salz der Methantrisulfonsäure, als auch die kommerziell verfügbare Anilin-2,5-disulfonsäure wurde nochmals mittels des Ionenaustauschers von Kalium- bzw. restlichen Natriumionen befreit. Die nickelhaltigen Edukte wurden genauso wie die entsprechenden Säuren und eventuelle *N*-heterocyclische Coliganden im Milligramm Maßstab eingewogen und in die Duranglasampullen gefüllt. Nach Zugabe von unterschiedlichen Volumina an Lösungsmitteln wurden die Ampullen unter reduziertem Druck und Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Durch das Temperaturprogramm, welches am Temperaturregler des Röhrenofens präzise eingestellt wurde, kann der Kristallisationsprozess gezielt gesteuert werden. Tabelle 6 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Edukte, Mengenangaben und Temperaturprogramme der in den folgenden Abschnitten vorgestellten neuartigen Nickel(II)polysulfonate. Die Kristalle der Verbindung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$ wurden in der Reaktion aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,3,5-Triazin, H_2BDS und DMF als Lösungsmittel, wie es in Tabelle 6 beschrieben ist, erhalten. Durch Spuren von Wasser kam es zur hydrolytischen Spaltung des 1,3,5-Triazins und somit zur Generierung von NH_3 , welches zur Bildung des komplexen Kations $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})]^{2+}$ führt. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Hydrolyse von Triazin zu NH_3 :



Eine Ausnahme bei der Darstellung bildet die Substanz $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, deren Kristalle durch isothermes Abdampfen nach der Synthese erhalten werden konnten. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle der unterschiedlich erhaltenden Nickel(II)polysulfonate sind in Abbildung 16 dargestellt.

Tabelle 6: Synthesebedingungen der Nickel(II)polysulfonate

Verbindung	Edukt	Polysulfon-säure	Lösungs-mittel	Temperaturprogramm (T _{Beginn} und T _{End} = RT)
Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃	10 mg, 2,6 eq, Ni(OH) ₂	10 mg, 1,0 eq, H ₂ BDS·2H ₂ O	0,1 ml H ₂ O 2 ml NMP	12 h → 150 °C (60 h) → 175 h
Ni(BDS)(NMP) ₃	10 mg, 1,3 eq, Ni(OH) ₂	20 mg, 1,0 eq, H ₂ BDS·2H ₂ O	2 ml NMP	6 h → 150 °C (50 h) → 112 h
{Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	8 mg, 1,6 eq, Ni(OH) ₂	20 mg, 1,0 eq, H ₂ BDS·2H ₂ O	2 ml NMP	6 h → 185 °C (60 h) → 200 h
[HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO) (H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	5 mg, 0,9 eq, DABCO 15 mg, 1,8 eq, Ni(OH) ₂	15 mg, 1,0 eq, H ₂ BDS·2H ₂ O	2 ml DMF	6 h → 145 °C (12 h) → 120 h
Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	5 mg, 2,0 eq, DABCO 20 mg, 1,3 eq, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O,	15 mg, 1,0 eq, H ₂ BDS·2H ₂ O	2 ml DMF	6 h → 145 °C (12 h) → 120 h
[Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS]	10 mg, 2,3 eq, Pyrazin 20 mg, 1,3 eq, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O,	15 mg, 1,0 eq, H ₂ BDS·2H ₂ O	2 ml DMF	6 h → 120 °C (48 h) → 120 h
Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	8 mg, 1,8 eq, 1,3,5-Triazin 10 mg, 2,8 eq, Ni(OH) ₂	15 mg, 1,0 eq, H ₂ BDSCl ₄ ·3H ₂ O	2 ml DMA	6 h → 150 °C (50 h) → 112 h
Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	11 mg, 1,8 eq, Ni(OH) ₂	20 mg, 1,0 eq, H ₃ MTS·3H ₂ O	1 ml NMP	4 h → 185 °C (72 h) → 120 h
Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈	15 mg, 2,0 eq, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O,	15 mg, 1,5 eq, H ₃ BTS·H ₂ O	2 ml DMF	6 h → 145 °C (12 h) → 120 h
Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅	5 mg, 0,5 eq, 4,4'-Bipyridin 15 mg, 2,0 eq, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O,	15 mg, 1,6 eq, H ₃ MesTS·3H ₂ O	2 ml DMF	6 h → 145 °C (12 h) → 120 h
Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈	5 mg, 0,5 eq, 4,4'-Bipyridin 15 mg, 2,4 eq, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	10 mg, 1,0 eq, H ₄ B4S·4H ₂ O	2 ml DMF	12 h → 145 °C (48 h) → 120 h
[Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆ ·2H ₂ O]	30 mg, 6,9 eq, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 5 mg, 4,1 eq, Pyrazin	10 mg, 1,0 eq, H ₆ BHS·6H ₂ O	20 ml H ₂ O	isothermes Abdampfen bei Raumtemperatur

* Abkürzungen der eingesetzten Edukte siehe vii

vii **Polysulfonate:** BDS = 1,4-Benzoldisulfonat, BDSCl₄ = 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat, MTS = Methan-trisulfonat, BTS = 1,3,5-Benzoltrisulfonat, MesTS = Mesitylen-2,4,6-trisulfonat, B4S = 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat, BHS = 1,2,3,4,5,6-Benzolhexasulfonat, **Coliganden:** DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Pyr = Pyrazin, Bipy = 4,4'-Bipyridin, **Lösungsmittel:** NMP = *N*-Methylpyrrolidon, DMF = *N,N*-Dimethylformamid, DMA = *N,N*-Dimethyl-acetamid.

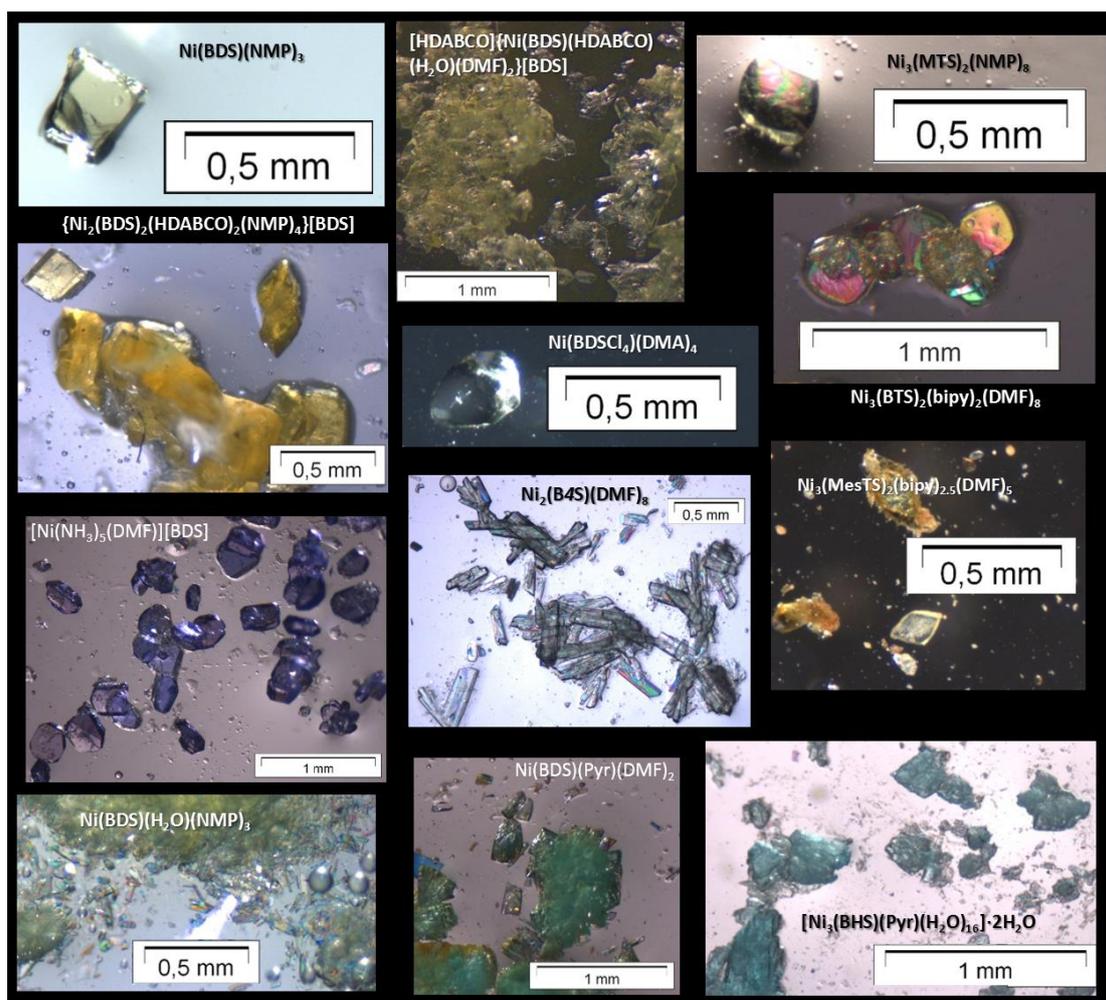


Abbildung 16: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Nickel(II)polysulfonatkristalle

III.2. Neuartige Ni(II)-Koordinationspolymere mit aromatischen Polysulfonaten und *N*-heterocyclischen Coliganden

III.2.1. Koordinationspolymere des Nickels mit 1,4-Benzoldisulfonaten: $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$

III.2.1.1. Kristallstrukturen von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$

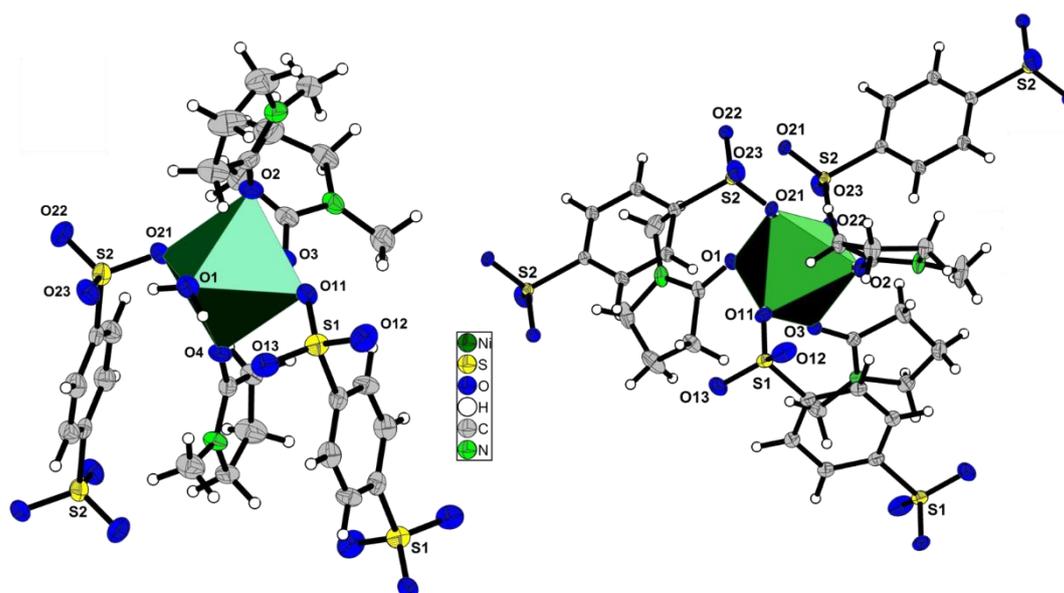
Der gemessene Kristall von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ wies eine nicht-meroedrische Verzwilligung auf. Das Zwillingsgesetz, $-100\ 0-10\ 001$, wurde bei der Integration und Verfeinerung der Kristallstruktur berücksichtigt. Die Verwendung der HKLF5 Anweisung mit dem Programm SHELX lieferte ein Verhältnis der beiden Domänen von 0,52 : 0,48.

$\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e dieser Raumgruppe. $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und allen Atomen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i (Tabelle 7). Alle wichtigen kristallographischen Daten und Güteparameter beider Verbindungen sind in Tabelle 47 im Anhang VII.1. aufgeführt. In Tabelle 48 sind ausgewählte Abstände, sowie Bindungswinkel der Verbindungen dargestellt. Abbildung 129 im Anhang zeigt die Schwingungsspektren beider Verbindungen.

Tabelle 7: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$

	$\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$	$\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 890,92(9) \text{ pm}$ $b = 1086,8(1) \text{ pm}$ $c = 2662,9(3) \text{ pm}$	$a = 909,10(3) \text{ pm}$ $b = 958,74(3) \text{ pm}$ $c = 1421,60(4) \text{ pm}$ $\alpha = 95,066(1)^\circ$ $\beta = 98,576(1)^\circ$ $\gamma = 91,279(1)^\circ$
Z	4	2
Zellvolumen	$2576,6(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$1219,62(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
CCDC Nr.	1015282	1015280

In beiden Verbindungen wird das zentrale Ni^{2+} -Ion in Form eines $[\text{NiO}_6]$ -Polyeders oktaedrisch koordiniert. Dabei greifen zwei Benzoldisulfonationen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ einzähnig in *trans*-Position in einer Ebene des Nickeloktaeders mit Bindungslängen von 208,7(3) und 211,3(3) pm an (Abbildung 17). Die Koordinationsumgebung wird durch ein Wassermolekül, welches ebenfalls in dieser Ebene liegt, und drei NMP-Moleküle, die meridional arrangiert sind, vervollständigt. Die Bindungslänge $\text{Ni}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ liegt hier bei 207,7(3) pm, die Abstände $\text{Ni}-\text{O}_{\text{NMP}}$ reichen von 201,2(3) bis 203,9(3) pm und sind somit im erwarteten Bereich. Insgesamt ergibt sich ein leicht verzerrtes Oktaeder, mit Oktaederwinkeln zwischen $83,9(1)$ und $95,7(1)^\circ$, d. h. mit einer maximalen Abweichung von $6,1^\circ$. In $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ wird Ni^{2+} durch drei einzähnig angreifende Disulfonationen koordiniert. Die Disulfonationen sind hier meridional angeordnet und die $\text{Ni}-\text{O}$ -Bindungslängen liegen zwischen 205,45(4) und 206,75(5) pm (Abbildung 17). Die oktaedrische Koordinationsosphäre wird durch drei NMP-Liganden vervollständigt, die ebenfalls in meridionaler Anordnung angreifen. Die Bindungslängen liegen für $\text{Ni}-\text{O}_{\text{NMP}}$ zwischen 201,92(4) und 207,43(4) pm. Die Bindungswinkel $\angle\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$ weichen mit maximal $7,0^\circ$ von denen eines perfekten Oktaeders ab.

Abbildung 17: Koordination der Ni^{2+} -Ionen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ (links) und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ (rechts)

III. Polysulfonate des Nickels

In $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ liegen zwei „halbe“ kristallographisch unterscheidbare Disulfonationen vor. Durch das Inversionszentrum im Mittelpunkt der Benzolringe mit den Wyckoff-Lagen $2a$ und $2d$ werden die „halben“ Disulfonationen vervollständigt, zugehörig zu den Sulfonatgruppen, die S1 bzw. S2 enthalten. Die Abstände in den $[\text{SO}_3]$ -Gruppen entsprechen den Erwartungen mit $\text{S-O}_{\text{koord.}}$ zwischen 147,3(3) und 147,4(2) pm und $\text{S-O}_{\text{nicht-koord.}}$ etwas verkürzter mit 144,3(3) und 145,8(3) pm. Jeweils zwei Ni^{2+} -Ionen werden durch ein Disulfonation miteinander verbrückt, sodass sich entlang der kristallographischen $[\text{110}]$ -Achse und entlang der kristallographischen $[\bar{1}10]$ -Achse „wellenförmige“ Ketten ausbilden (Abbildung 18). Die Die Struktur lässt sich mit der *Niggli*-Formel ${}^1_{\infty}\{\text{Ni}(\text{BDS})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}(\text{NMP})_{3/1}\}$ beschreiben.

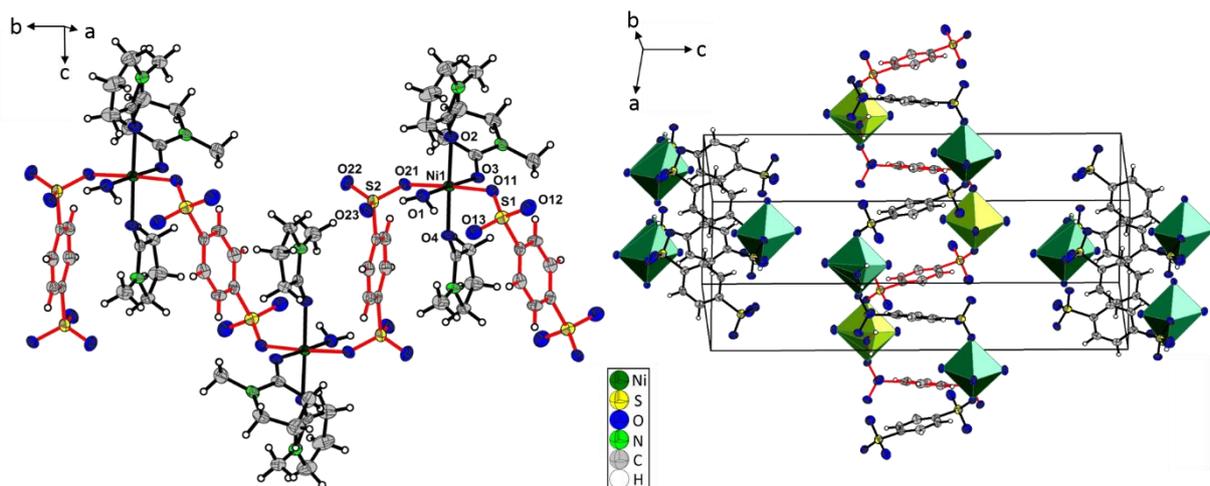


Abbildung 18: Ausbildung einer kettenartigen Struktur (Polysulfonationen rot, links) und Anordnung der Ketten in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ (eine Kette farblich abgehoben)

In $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ liegen zwei „halbe“ kristallographisch unterscheidbare Disulfonationen vor, BDS1 und BDS2, die jeweils über ein Inversionszentrum im Mittelpunkt des Benzolringes komplettiert werden. Im Mittelpunkt des Benzolringes des BDS1-Anions (Sulfonatgruppe von S1) ist die spezielle Wyckoff-Lage $1e$ und im Mittelpunkt des BDS2-Anions (Sulfonatgruppe von S2) die spezielle Wyckoff-Lage $1g$ zu finden. Die $[\text{SO}_3]$ -Gruppen der Disulfonationen zeigen $\text{S-O}_{\text{koord.}}$ Abstände im erwarteten Bereich zwischen 145,61(4) und 146,52(5) pm und die $\text{S-O}_{\text{nicht-koord.}}$ Abstände zwischen 144,79(5) und 145,05(5) pm. Das BDS1-Anion verbrückt jeweils zwei Ni^{2+} -Ionen miteinander (Abbildung 19). Alternierend verbrückt das BDS2-Anion dann jeweils über eine $[\text{SO}_3]$ -Gruppe zwei Ni^{2+} -Ionen miteinander, sodass sich Ketten entlang der kristallographischen c -Achse bilden. Durch die weitere Verknüpfung der zweiten $[\text{SO}_3]$ -Gruppe des BDS2-Anions mit zwei weiteren Ni^{2+} -Ionen entlang der kristallographischen a -Achse bilden sich Schichten in der (010) -Ebene gemäß der *Niggli*-Formel ${}^2_{\infty}\{\text{Ni}(\text{BDS1})_{1/2}(\text{BDS2})_{2/4}(\text{NMP})_{3/1}\}$ aus (Abbildung 20). Die Schichten in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ weisen achtgliedrige Ringe der Form $(\sim\text{Ni1-O2-S2-O3}\sim)_2$ auf, die sich jeweils aus zwei Ni^{2+} -Ionen und zwei Benzoldisulfonationen zusammensetzen. Die Ni^{2+} - Ni^{2+} -Abstände innerhalb dieses Ringes und auch die kürzesten in der Verbindung, die in Abbildung 19 gekennzeichnet sind, liegen bei einem Wert von 500 pm. *Wickleder et al.*^[17h] konnten auch in den Manganverbindungen ${}^2_{\infty}\{\text{Mn}(\text{BDS})_{4/4}(\text{L})_{2/1}\}$ eine Verknüpfung zu Schichten beobachten, die mit den Lösungsmitteln DMF, DMA und NMP erhalten wurden. Die Struktur $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ kristallisiert isotyp zu den Verbindungen von $\text{M}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ ^[17a] ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$).

III. Polysulfonate des Nickels

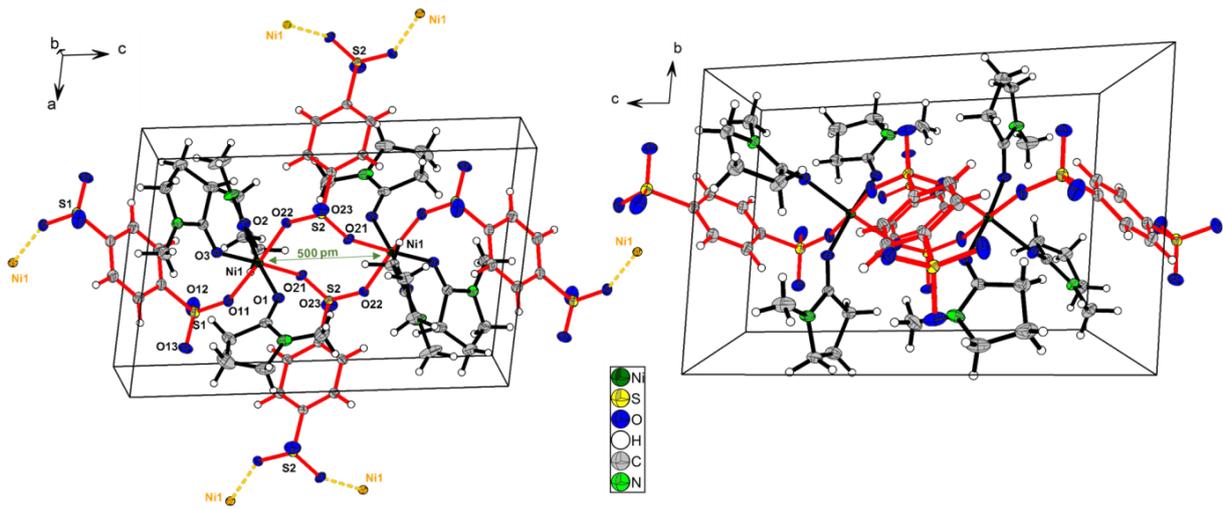


Abbildung 19: Projektion der Struktur von Ni(BDS)(NMP)_3 auf die (010)-Ebene (links) und auf die (100)-Ebene (rechts)

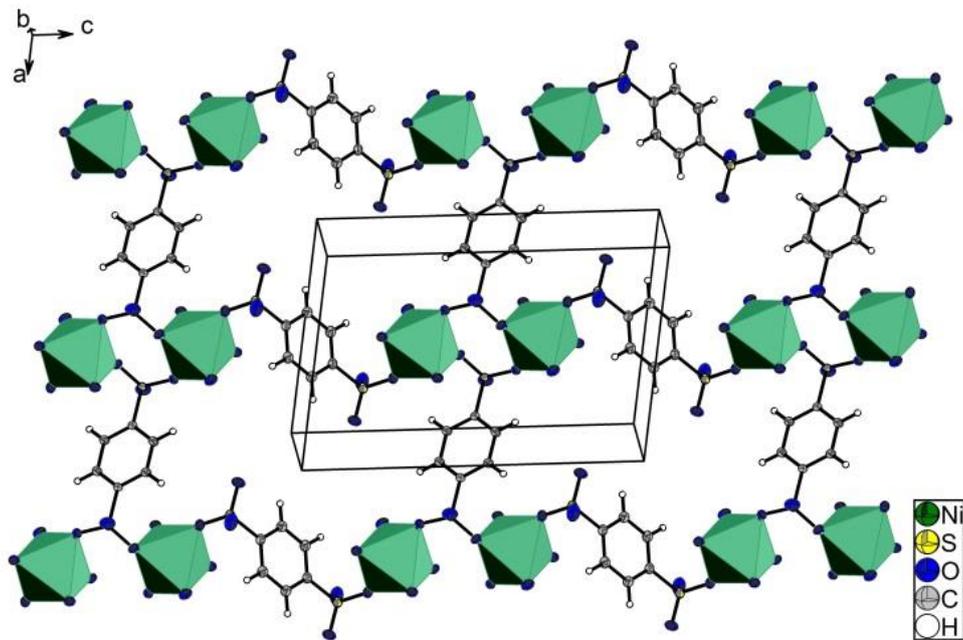


Abbildung 20: Projektion auf die Schichten in der (010)-Ebene in Ni(BDS)(NMP)_3

III. Polysulfonate des Nickels

Beide Strukturen weisen zwischen den nicht-kordinierten Sauerstoffatomen der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen und den NMP-Molekülen schwache elektrostatische Wechselwirkungen auf, sodass Ketten und Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. In $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ bildet das Wassermolekül zu den nicht-kordinierenden Sauerstoffatomen der $[\text{SO}_3]$ -Einheiten intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abbildung 21). Diese sind gemäß der Klassifizierung nach Jeffrey^[45] als mäßig stark einzuordnen. Die D...A-Abstände in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ betragen 269,3(4) und 274,0(4) pm und die $\angle\text{DHA}$ -Winkel 162(5) und 167(5)° (Tabelle 8).

Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$

D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
O1-H1A	197(5)	274,0(4)	162(5)	O23
O1-H1B	181(5)	269,3(4)	167(5)	O13

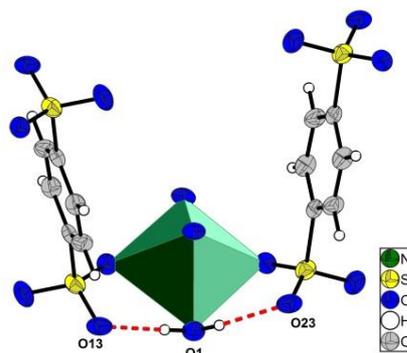


Abbildung 21: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$

III.2.1.2. Thermischer Abbau von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$

Für den thermischen Abbau von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,49 mg bzw. 2,80 mg der im Vakuum getrockneten Substanzen in einen Korundtiegel eingewogen und mit einer Heizrate von 10 °C/min auf eine Temperatur von 1050 bzw. 1100 °C erhitzt. Der thermische Abbau von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ wurde ebenfalls unter Sauerstoffatmosphäre gemessen, wobei 3,60 mg der Substanz eingewogen wurden und die Probe unter gleichen Bedingungen (Heizrate und Temperaturprogramm) untersucht wurde.

Abbildung 22 zeigt das Diagramm der thermischen Analyse von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ unter Sauerstoffatmosphäre. Das DSC/TG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$ ist in Abschnitt VII.1 in Abbildung 127 im Anhang dargestellt. Abbildung 23 zeigt das Diagramm der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ unter Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre. In Abbildung 24 sind die Diffraktogramme der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Rückstände der thermischen Zersetzungen gegen die theoretischen Pulverdiffraktogramme, die aus literaturbekannten Einkristalldaten simuliert wurden, aufgetragen. Eine Übersicht über die verschiedenen Zersetzungstemperaturen und Massenverluste der Verbindungen sind in Tabelle 9 dargestellt.

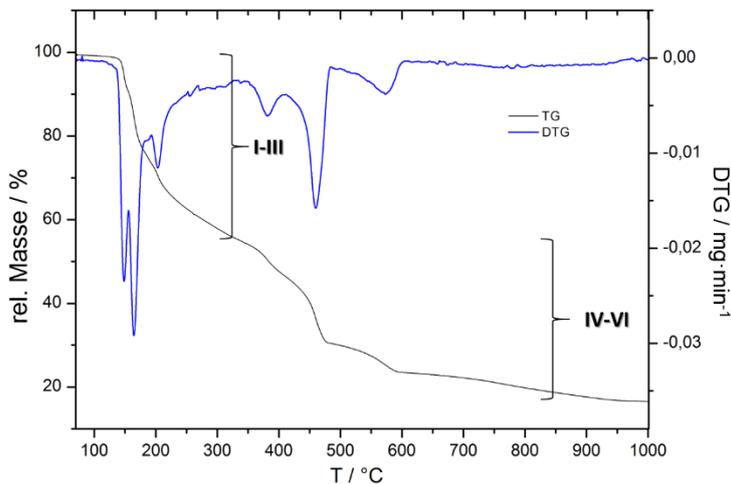


Abbildung 22: TG/DTG-Diagramm von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃

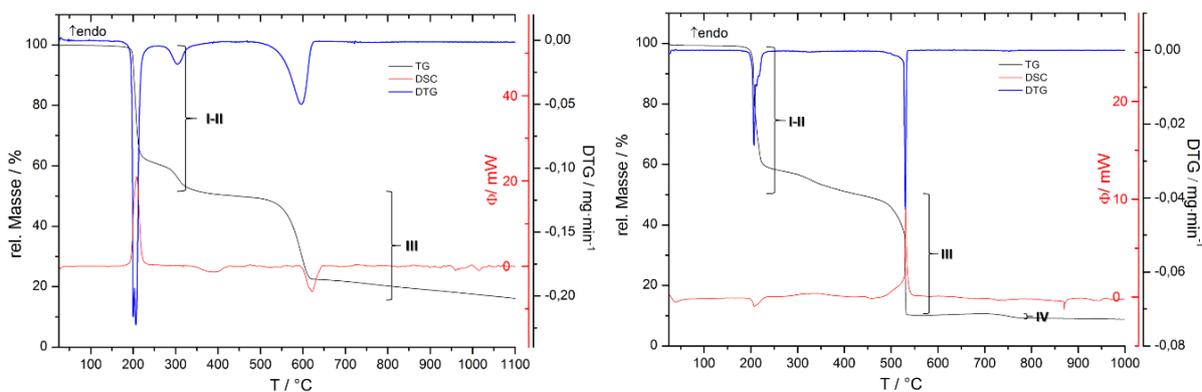


Abbildung 23: DSC/TG-Diagramme von Ni(BDS)(NMP)₃ unter Stickstoffatmosphäre gemessen (links) und unter Sauerstoffatmosphäre (rechts)

Die Zersetzung von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ beginnt bei einer Temperatur von 140 °C mit drei ineinander übergehenden Stufen. Der Verlust von drei NMP-Molekülen und einem Molekül H₂O mit einem berechneten Massenverlust von 43,5 % und einem experimentellen Verlust von 43,8 % stimmen gut überein (Differenz 0,3 %). Als Zersetzungsprodukt bildet sich Ni(BDS) bei ca. 325 °C, welches sich in drei weiteren Stufen (340 °C bis 950 °C) zu einem Gemisch aus 34,6 % NiO^[46], 58,8 % Ni₃S₂ (Heazlewoodit)^[47] und 6,6 % Ni^[48] zersetzt. Vier Reflexe im Pulverdiffraktogramm, die mit Sternchen markiert wurden, konnten keiner Phase zugeordnet werden. Die Differenz des berechneten Massenverlustes mit 83,7 % und des experimentellen Massenverlustes mit 87,4 % beträgt 3,7 %. Die Quantifizierung der kristallinen Phasen des Pulverdiffraktogramms konnte mit Hilfe der Rietveld Verfeinerung^[49] durchgeführt werden.

Die thermische Analyse von Ni(BDS)(NMP)₃ unter Stickstoffatmosphäre ergibt einen Massenverlust über drei Stufen. Die erste (endotherm) und zweite Stufe (exotherm) liegen in einem Temperaturfenster von 190 bis 340 °C. Dabei bildet sich das solvensfreie Ni(BDS), welches in einem Temperaturfenster von 160 °C stabil ist. Die Massendifferenz zwischen berechnetem und experimentellem Verlust liegt bei 0,7 %. In einer weiteren exothermen Stufe, welche ab einer Temperatur von 500 °C beginnt, bildet sich bis 1100 °C ein Gemisch aus NiO^[46], Ni₃S₂ und NiO_{2-δ}(SO₄)^[50] (Δm = 36,0 % exp. und 33,0 % ber.). Das Ni₃S₂ tritt in zwei Modifikationen auf, dem Heazlewoodit und dem orthorhombischen Ni₃S₂, das der Raumgruppe *Cmcm* zuzuordnen ist.^[47] Einige Reflexe konnten nicht zugeordnet werden und sind mit Sternchen in Abbildung 24 dargestellt. Mit einer Massendifferenz von

2,3 % stimmt der experimentelle Gesamtmassenverlust von 85,5 % mit dem berechneten von 83,2 % gut überein.

Aufgrund der nicht zuzuordnenden Reflexe wurde eine zweite Messung der Verbindung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Dabei weist die TG-Kurve vier Abbaustufen auf. Auch hier wird ein Massenverlust von 49,2 % nach den ersten zwei Stufen beobachtet, der mit dem berechneten Massenverlust von 50,2 % zur Bildung des solvensfreien Ni(BDS) gut übereinstimmt. Die erste (exotherm) und zweite Stufe liegen in einem Temperaturfenster von 195 bis 450 °C vor, sodass sich eine Differenz von ca. 100 °C zu der Stickstoffmessung ergibt. Die solvensfreie Verbindung bildet sich hingegen der Stickstoffmessung in einem sehr kleinen Temperaturfenster von wenigen °C und baut sich schon ab 450 °C zu einem Gemisch aus Ni₂O₃ und NiO ab. Wie der literaturbekannte Zersetzungspunkt von Ni₂O₃ vorgibt^[51], wird das Gemisch bis 560 °C durch Reduktion mit Kohlenstoff zum reinen NiO^[46] umgesetzt (Abbildung 128). Bei einer Temperatur von 870 °C ist ein exothermes Signal zu erkennen, bei dem wahrscheinlich eine Phasenumwandlung des NiO stattfindet. Insgesamt stimmt der berechnete Massenverlust mit 87,4 % gut mit dem experimentell bestimmten Massenverlust von 91,1 % überein. Diese Abweichung kann auf die geringe Probenmenge (3,6 mg), die für die Messung eingesetzt wurde, zurückgeführt werden. Die isotyp kristallisierenden Verbindungen M(BDS)(NMP)₃ (M = Mn, Fe, Co) weisen eine Stabilität ihrer solvensfreien Verbindungen M(BDS) ebenfalls bis zu Temperaturen zwischen 430 und 530 °C auf.^[17a] Auch Mn(BDS)(L)₂ (L = DMF, DMA und NMP) von *Wickleder et al.*^[17h] weisen Zersetzungstemperaturen ab 500 °C auf und lassen sich mit der hier präsentierten Verbindung gut vergleichen.

Im Vergleich der thermischen Analysen von Ni(BDS)(NMP)₃ und Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ lässt sich die höhere thermische Stabilität von Ni(BDS)(NMP)₃ durch den geringeren Lösungsmittelanteil im Gegensatz zu der Struktur von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ erklären. Bemerkenswert ist die hohe thermische Belastbarkeit der solvensfreien Verbindung, die sich auch in einer Sauerstoffatmosphäre erst ab 450 °C zersetzt.

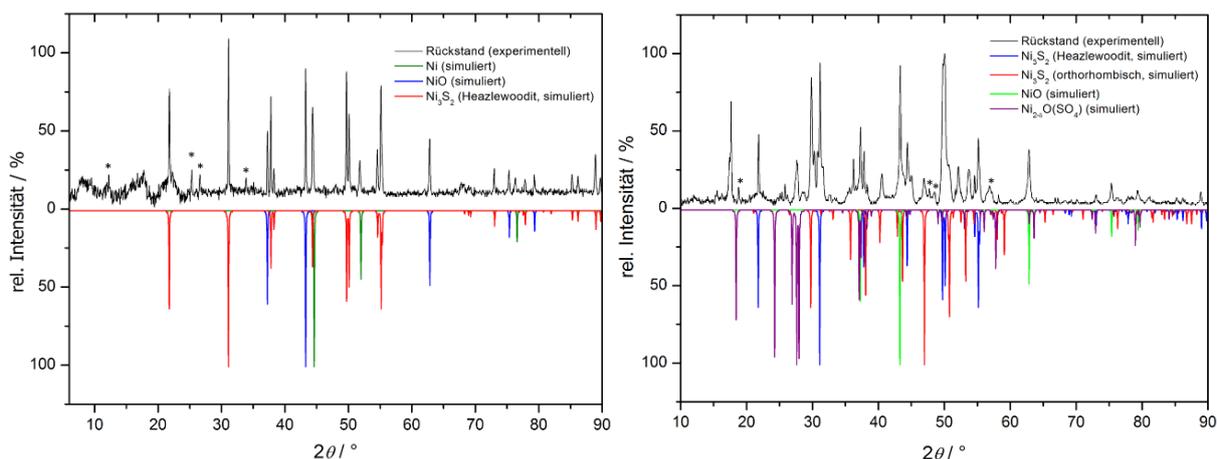


Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme der Rückstände der thermischen Zersetzung von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ (links) und Ni(BDS)(NMP)₃ (rechts)

III. Polysulfonate des Nickels

Tabelle 9: Daten des thermischen Abbaus von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ und Ni(BDS)(NMP)₃

Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃						
Stufe	T _{Beginn} /°C	T _{Ende} /°C	T _{max} /°C	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	140	155	150	43,8 %	43,5 %	Ni(BDS)
II	155	190	165			
III	190	325	203			
IV	340	405	382	43,6 %	40,2 %	NiO (35 %), Ni ₃ S ₂ (59 %), Ni (7 %)
V	405	485	461			
VI	485	950	572			
Σ	140	950		87,4 %	83,7 %	NiO (35 %), Ni ₃ S ₂ (59 %), Ni (7 %)
Ni(BDS)(NMP)₃ (N₂-Messung)						
Stufe	T _{Beginn} /°C	T _{Ende} /°C	T _{max} /°C	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	190	230	201	49,5 %	50,2 %	Ni(BDS)
II	270	340	293			
III	500	1100	578	36,0 %	33,0 %	NiO, Ni ₃ S ₂ , Ni _{2-δ} O(SO ₄)
Σ	190	1100	-	85,5 %	83,2 %	NiO, Ni ₃ S ₂ , Ni _{2-δ} O(SO ₄)
Ni(BDS)(NMP)₃ (O₂-Messung)						
Stufe	T _{Beginn} /°C	T _{Ende} /°C	T _{max} /°C	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	195	235	207	49,2 %	50,2 %	Ni(BDS)
II	235	450	-			
III	450	560	530	40,7 %	35,8 %	NiO und Ni ₂ O ₃
IV	560	780	-	1,2 %	1,4 %	NiO
Σ	195	780	-	91,1 %	87,4	NiO

III.2.1.3. Magnetische Eigenschaften von Ni(BDS)(NMP)₃

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Ni(BDS)(NMP)₃ wurde eine magnetische Messung auf einem „Vibrating Sample Magnetometer“ im Temperaturbereich von 3 bis 300 K mit einer magnetischen Flussdichte von 10 kOe durchgeführt. 12,6 mg der phasenreinen Substanz (Abbildung 126 im Anhang) wurden hierfür in eine Polypropylen-Kapsel gegeben und unter Inertgasatmosphäre in den Probenhalter aus Messing gegeben. Die Kurven der magnetischen Suszeptibilität χ und der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Datenpunkte der inversen magnetischen Suszeptibilität weisen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur, wie es für ein paramagnetisches Material erwartet wird, auf. Die Daten wurden nach dem Curie-Weiss-Gesetz angepasst ($\chi = \frac{C}{T-\theta}$), sodass ein effektiver magnetischer Moment von $\mu_{eff} = 3,38(1) \mu_B$ für das Nickelatom und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -3,5(5) \text{ K}$ erhalten wurde. Im Vergleich zum freien Ni²⁺-Ion (h.s.) ist das effektive magnetische Moment von Ni(BDS)(NMP)₃ leicht vergrößert. Diese Abweichung kommt durch die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung und liegt somit gut im erwarteten Bereich von 2,8 bis 3,5 μ_B für das Ni²⁺-Ion.^[52] Die geringfügig negative Weiss-Konstante ist ein Indiz für schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen in der paramagnetischen Domäne. Es konnte keine magnetische Ordnung im gemessenen Bereich beobachtet werden.

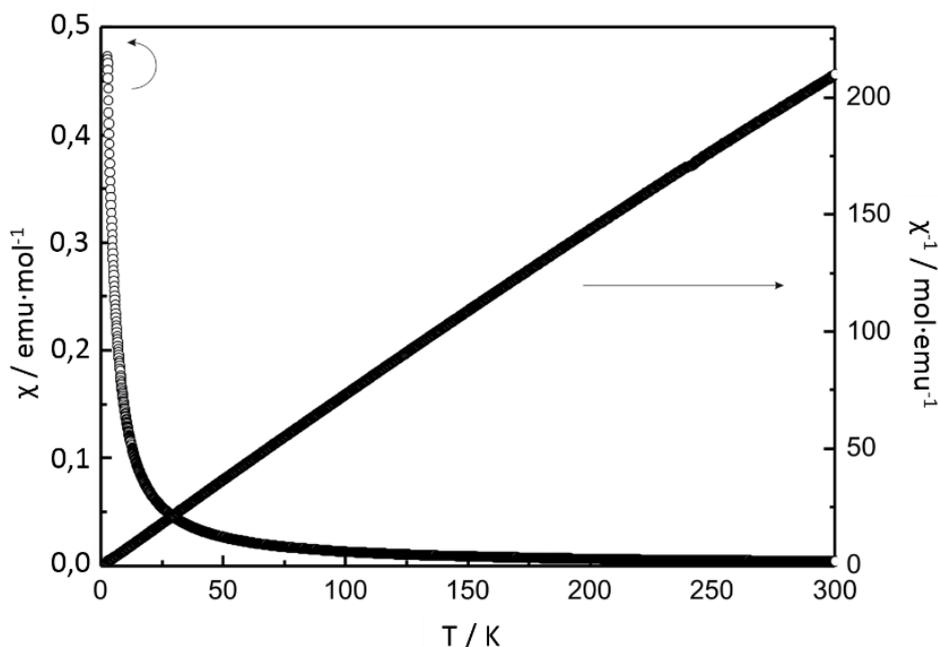


Abbildung 25: Daten der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität (χ) und inversen magnetischen Suszeptibilität (χ^{-1}) von Ni(BDS)(NMP)₃

III.2.2. Koordinationspolymere des Nickels mit 1,4-Benzoldisulfonationen und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Coligand: $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

III.2.2.1. Kristallstrukturen

Die 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-haltigen Strukturen $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ kristallisieren beide im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 10). Alle wichtigen kristallographischen Daten sind in Tabelle 49 im Anhang VII.2. aufgeführt. Tabelle 50 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen, sowie Bindungswinkel der Strukturen. Abbildung 132 zeigt das Infrarotspektren von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$. Die Atome beider Strukturen befinden sich alle auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Tabelle 10: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

	$\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$	$[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 845,2(1) \text{ pm}$ $b = 985,3(1) \text{ pm}$ $c = 1833,0(2) \text{ pm}$ $\alpha = 98,322(2)^\circ$ $\beta = 96,465(2)^\circ$ $\gamma = 95,783(2)^\circ$	$a = 1179,07(8) \text{ pm}$ $b = 1322,46(9) \text{ pm}$ $c = 1391,1(1) \text{ pm}$ $\alpha = 71,325(1)^\circ$ $\beta = 70,104(1)^\circ$ $\gamma = 80,031(2)^\circ$
Z	2	2
Zellvolumen	$1490,0(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$1927,2(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
CCDC Nr.	1025513	1047077

Die oktaedrischen Koordinationssphären um die zentralen Ni^{2+} -Ionen in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ können als $[\text{NiNO}_5]$ -Polyeder beschrieben werden. Durch eine Lagefehlordnung des zentralen Ni^{2+} -Ions in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ (Besetzungsfaktoren von Ni1A 0,876 und Ni1B 0,124) und zwei Liganden kommt es zu zwei unterschiedlich verzerrten Oktaedern um Ni1A und Ni1B (Abbildung 26).

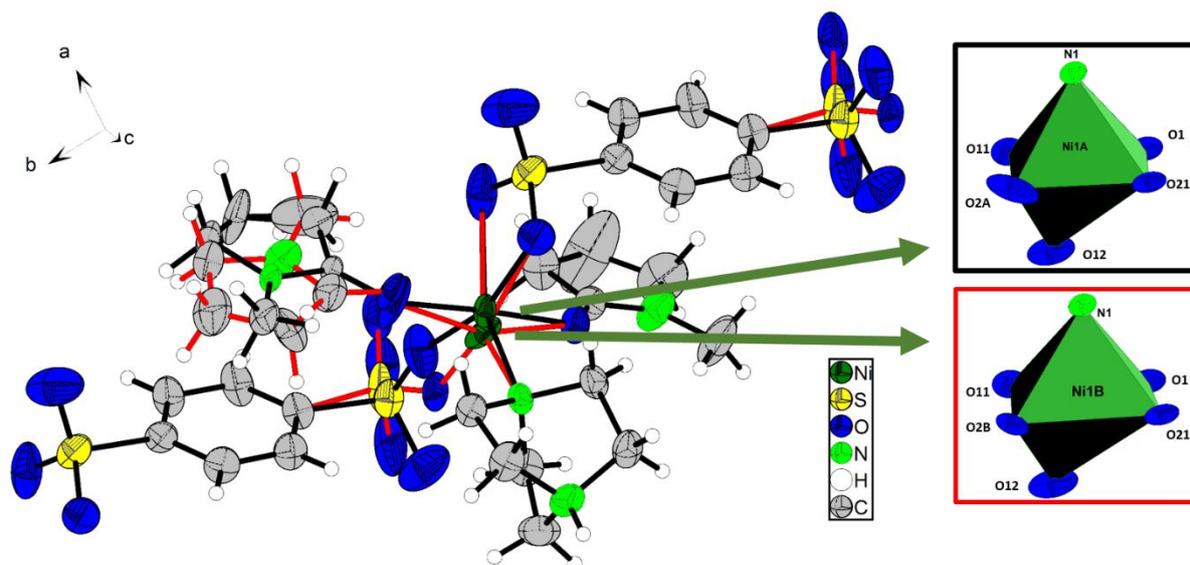


Abbildung 26: Lagefehlordnung des zentralen [NiNO₅]-Oktaeders und der Liganden in [Ni₂(BDS)₂(HDABCO)₂(NMP)₄][BDS] (Teil B in rot dargestellt)

Die Bindungslängen für den [Ni1ANO₅]-Oktaeder variieren für Ni-O zwischen 189,8(1) und 230,3(2) pm und liegen für Ni-N bei 212,6(2) pm. Die Bindungswinkel im stark verzerrten Oktaeder weichen um 25,5 ° (O1-N1A-O2) maximal von dem eines perfekten Oktaeders ab. Für die Ni-O-Abstände des [Ni1BNO₅]-Oktaeders variieren die Bindungslängen zwischen 180(2) bis 263,9(8) pm und der Ni-N-Abstand liegt bei 205,6(5) pm. Die Bindungswinkel weichen auch hier am stärksten mit dem O11-N1B-O12-Winkel mit 36,4° von einem idealen Oktaederwinkel ab. Die weitere Koordinationsumgebung des Ni²⁺-Ions zeigt den Angriff zweier Benzoldisulfonationen, einmal chelatisierend und einmal einzähnig. Der zweizählige Angriff der [SO₃]-Gruppe führt zu der starken Verzerrung des Oktaeders. Die oktaedrische Koordinationssphäre des zentralen Nickelions wird durch zwei NMP-Moleküle, sowie ein Dabconiumion vervollständigt. Ein NMP-Molekül, sowie eine [SO₃]-Gruppe weisen eine Lagefehlordnung auf, die ebenfalls in Abbildung 26 in rot dargestellt ist (die Besetzungsfaktoren der Fehlordnungen sind in Tabelle 51 im Anhang, Abschnitt VII.2 zu finden). Das Proton des HDABCO-Moleküls, welches die Bindung zum Stickstoffatom ausbildet, konnte frei verfeinert werden. Der Abstand N11-H11 beträgt 85(3) pm und stimmt gut mit den Werten der Verbindung [H₂DABCO]-[NiCl₃(H₂O)₃]Cl·H₂O^[53] überein. Eine Aneinanderreihung von Kationen, die in dieser Struktur durch die Koordination des HDABCO-Ions an das Ni²⁺-Ion realisiert wird, konnte bisher relativ selten beobachtet werden. Ein Beispiel ist die Struktur von N₂H₅Nd(SO₄)₂·H₂O, die die Koordination eines Kations an ein weiteres Kation ebenfalls aufweist. Die Struktur besteht aus sulfathaltigen Schichten, in denen die zentralen Nd³⁺-Ionen von Hydraziniumionen koordiniert werden. Durch die Hydraziniumionen werden die Schichten untereinander verknüpft.^[54] Die trigonal-bipyramidalen Komplexe [M^{II}Cl₃(HDABCO)-(DABCO)]^[55] mit M = Mn, Co, Ni oder Cu weisen ebenfalls an die M²⁺-Ionen koordinierende protonierte DABCO-Moleküle auf, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den nächsten DABCO-Molekülen zu Strängen verknüpfen.

Die Verknüpfung zweier Ni²⁺-Ionen in [Ni₂(BDS)₂(HDABCO)₂(NMP)₄][BDS] erfolgt durch Benzoldisulfonationen, sodass sich entlang der kristallographischen *b*-Achse „Zickzack“-Ketten ausbilden (Abbildung 27). Zum Ladungsausgleich von jeweils zwei Dabconiumionen (HDABCO) hat sich ein freies Benzoldisulfonation in die Struktur eingelagert. Durch ein Inversionszentrum der speziellen Wyckoff-Lage 1*f*, welches im Mittelpunkt des Benzolringes dieses freien Anions liegt, komplettiert sich das in

der asymmetrischen Einheit als halbes Anion vorliegende zu einem Ganzen. Somit lässt sich die Struktur im Gesamten als $\frac{1}{\infty} \left\{ (\text{Ni}(\text{BDS})_{2/2}(\text{HDABCO})_{1/1}(\text{NMP})_{2/1} \right\}_2 \cdot \text{BDS}$ beschreiben.

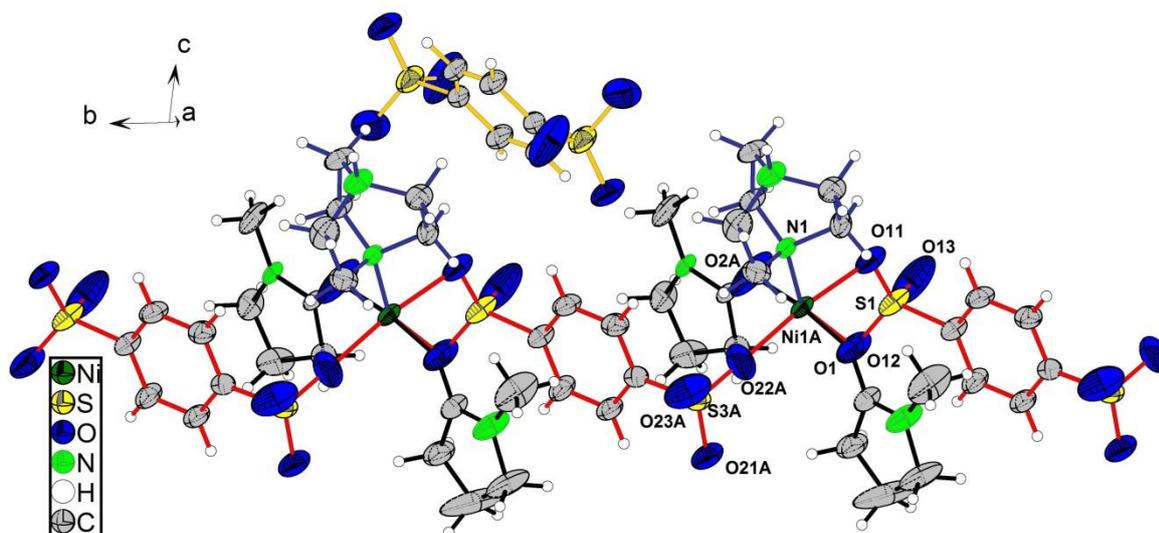


Abbildung 27: „Zickzack“-Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$

Ähnlich dem Aufbau von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ ist auch $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ aufgebaut. Der $[\text{NiO}_5]$ -Oktaeder weist keine so starke Verzerrung wie der in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ auf (Abbildung 28).

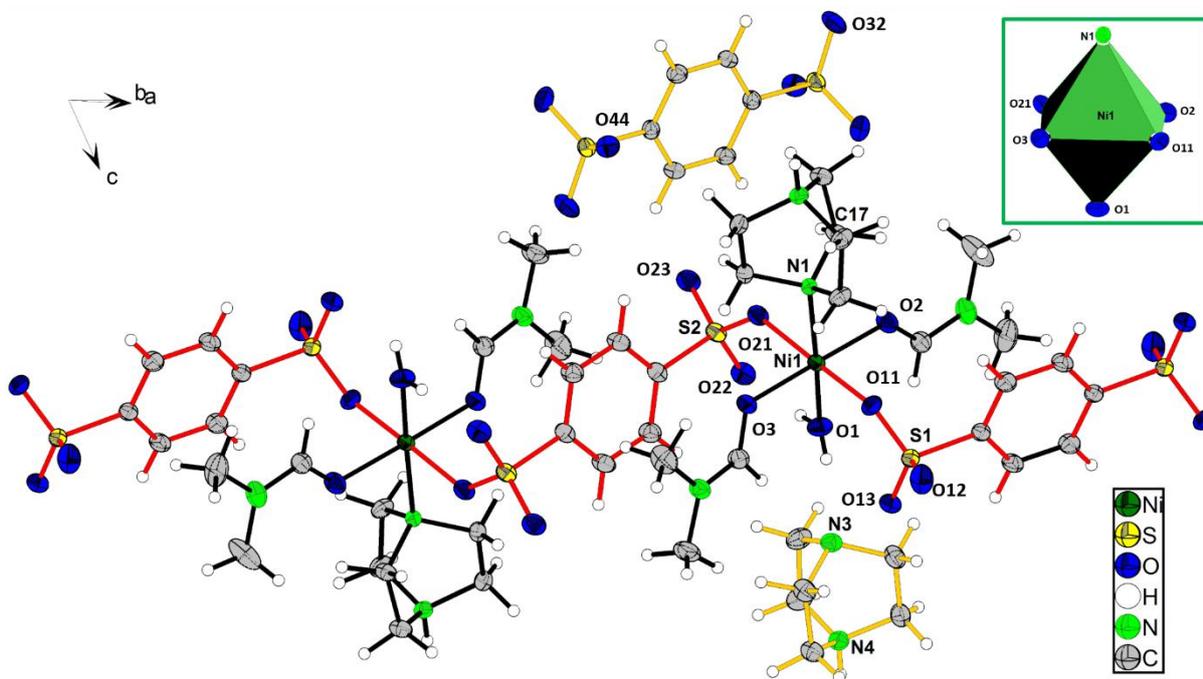


Abbildung 28: „Zickzack“-Ketten entlang der kristallographischen $[110]$ -Achse in $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

Die Bindungslängen Ni-O liegen zwischen 204,10(9) und 209,56(9) pm. Der Ni-N-Abstand liegt etwas verlängert bei 217,7(1) pm und die Bindungswinkel weichen maximal mit 6,1° von denen eines idealen

Oktaeders ab. In dieser Struktur koordinieren zwei Benzoldisulfonationen einzähnig in *trans*-Position, zwei DMF-Moleküle in *trans*-Position, ein H₂O-Molekül und ein Dabconiumion am Ni²⁺-Ion. Entlang der kristallographischen [110]-Achse bilden sich ebenfalls „Zickzack“-Ketten aus, die sich durch die Verknüpfung der Benzoldisulfonationen mit jeweils zwei Ni²⁺-Ionen formen (Abbildung 28). In der Struktur liegt ein weiteres Dabconiumion frei vor, wobei der Ladungsausgleich beider Dabconiumionen über ein freies in der Struktur vorliegendes Benzoldisulfonation erfolgt. Auch hier liegen die N-H-Abstände mit 87(2) pm im akzeptablen Bereich.

In $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ liegen Wasserstoffbrückenbindungen vor, die die Gegenionen zwischen den einzelnen Ketten stabilisieren. Wasserstoffbrückenbindungen, die nach Jeffrey^[45] zwischen schwachen und mäßig starken Wechselwirkungen eingeordnet werden können, stabilisieren das freie Benzoldisulfonation in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ (Abbildung 29). Der Donor-Akzeptor-Abstand $\text{N11}_{\text{HDABCO}} \cdots \text{O31}_{\text{SO}_3}$ weist einen interatomaren Abstand von 280,7(6) pm, sowie einen Bindungswinkel $\angle \text{DHA}$ von 142(5)° auf (Tabelle 11).

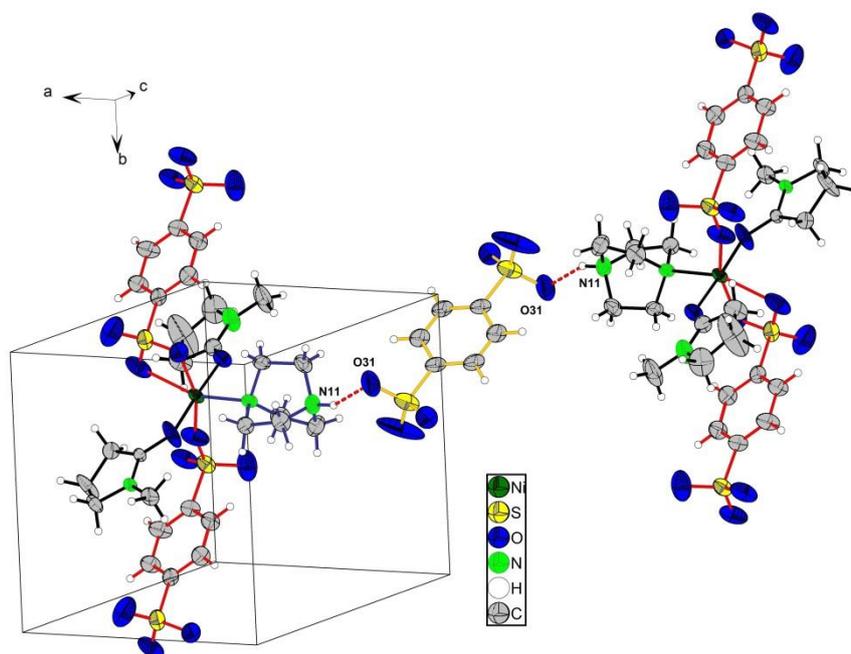


Abbildung 29: Wasserstoffbrückenbindung zum freien Benzoldisulfonation in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$

In $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ liegen die Wasserstoffbrückenbindungen, die das freie Benzoldisulfonation stabilisieren, im mäßig starken Bereich^[45] (Abbildung 30). Für $\text{N2}_{\text{HDABCO}} \cdots \text{O44}_{\text{SO}_3}$ und $\text{N4}_{\text{HDABCO}} \cdots \text{O33}_{\text{SO}_3}$ sind die Abstände zwischen 273,7(1) und 270,5(1) pm und die Bindungswinkel $\angle \text{DHA}$ zwischen 173(2) und 170(2)° einzuordnen. Zwischen dem H₂O-Molekül (O1-H1A) und dem freien Dabconiumion (N3) tritt ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindungswechselwirkung im mäßig starken Bereich auf ($\text{O1}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{N3}_{\text{HDABCO}} = 273,9(1)$ pm, $\angle \text{DHA} = 155(2)^\circ$).

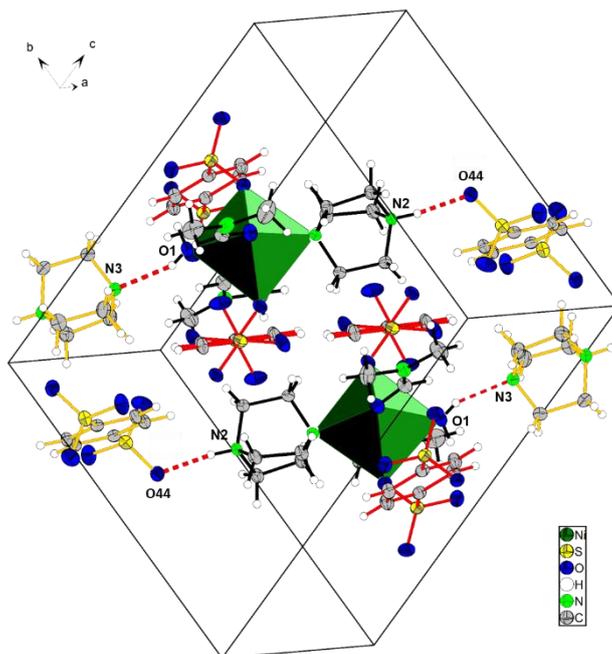

 Abbildung 30: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

 Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

$\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$				
D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
N11-H11	203(6)	280,7(6)	142(5)	O31
$[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$				
D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
N2-H2	187(2)	273,7(1)	173(2)	O44
N4-H4	185(2)	270,5(1)	170(2)	O33
O1-H1A	205(2)	273,9(1)	155(2)	N3

III.2.2.2. Thermischer Abbau von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

Zur thermischen Untersuchung von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ wurden 10,76 bzw. 3,87 mg der unter Vakuum getrockneten Substanz in einen Korundtiegel eingewogen. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Probe einem Temperaturprogramm von 25 bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min ausgesetzt. In Abbildung 31 sind die TG/DTG-Kurven der thermischen Analysen der Verbindungen dargestellt (die DSC bzw. DTA-Kurven sind im Anhang Abschnitt VII.2, Abbildung 130 abgebildet). In Tabelle 12 sind die wichtigsten Daten, wie Massenverluste, Zersetzungstemperaturen und Zersetzungsprodukte, aufgeführt. In Abbildung 131, Abschnitt VII.2 im Anhang sind die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der thermischen Zersetzungsrückstände der Verbindungen im Vergleich mit den Literaturdaten dargestellt.

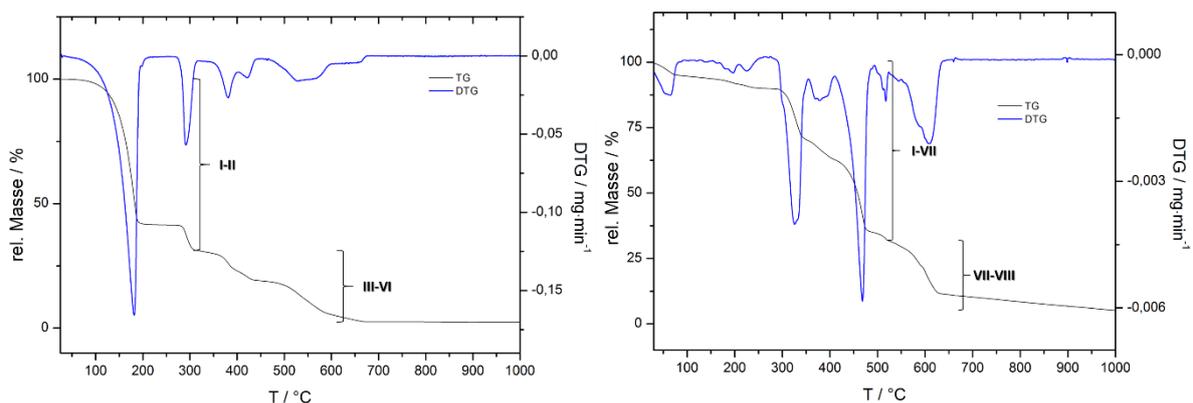


Abbildung 31: TG/DTG-Diagramme von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ (links) und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ (rechts)

$\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ zersetzt sich in sechs Stufen. Ab einer Temperatur zwischen 35 °C bzw. 100 °C beginnt die Zersetzung. In den ersten zwei Stufen gibt die Verbindung ihr gesamtes Lösungsmittel ab, sowie auch den *N*-heterocyclischen Liganden, sodass ab einer Temperatur von 320 °C das adduktfreie $\text{Ni}(\text{BDS})$ vorliegt. Die Massendifferenz von berechnetem zu experimentellem Verlust beträgt $\Delta m = 4,2 \%$. Nach einer Temperaturspanne von 30 °C zersetzt sich $\text{Ni}(\text{BDS})$ in vier weiteren Stufen bis 675 °C zu NiO , welches pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte ($\Delta m = 2,3 \%$). Insgesamt liegt zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem Massenverlust (91,1 % und 97,5 %) eine Differenz von $\Delta m = 6,4 \%$, was sich durch den zusätzlichen Abbau zu amorphen Kohlenstoff erklären lässt.

Die zweite Verbindung $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ zersetzt sich in acht Stufen, beginnend ebenfalls ab einer Temperatur von 30 °C. In sieben Stufen baut sich die Substanz ebenfalls zu $\text{Ni}(\text{BDS})$ ab ($\Delta m = 1,0 \%$), welches jedoch bei 525 °C nicht stabil vorliegt, sodass sich die letzte Zersetzungsstufe (Stufe VIII) direkt anschließt. Hieraus bildet sich bis zu einer Temperatur von 610 °C ein schwarzer amorpher Zersetzungsrückstand, in dem schwache Reflexe von $\text{NiO}^{[46]}$ zu erkennen sind. Der rechnerische Massenverlust von 91,9 % weicht mit $\Delta m = 2,9 \%$ vom experimentell bestimmten (94,8 %) ab, was sich auch hier durch den amorphen Kohlenstoff erklären lässt.

Tabelle 12: Daten des thermischen Abbaus von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

$\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	35	220	181	69,2 %	65,0 %	Ni(BDS) (berechnet)
II	270	320	292			
III	350	400	380			
IV	400	440	420	28,4 %	26,1 %	NiO
V	465	600	527			
VI	600	675	-			
Σ	35	675	-	97,5 %	91,1 %	NiO
$[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	30	85	65	69,0 %	68,0 %	Ni(BDS) (berechnet)
II	165	205	195			
III	205	260	223			
IV	275	355	325			
V	355	410	380			
VI	410	490	468			
VII	495	525	517			
VIII	525	655	607	25,8 %	23,9 %	amorpher Kohlenstoff und NiO
Σ	30	1000	-	94,8 %	91,9 %	amorpher Kohlenstoff und NiO

III.2.3. Koordinationspolymere des Nickels mit 1,4-Benzoldisulfonaten, Pyrazin und Ammoniak als Coliganden: $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$

III.2.3.1. Kristallstrukturen von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$

Die Strukturen $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$ kristallisieren beide im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/n$ und $I2/a$ (Tabelle 13). Die kristallographischen Daten und Güteparameter beider Verbindungen sind in Tabelle 52 im Anhang VII.3. aufgeführt. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 13: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$

	$\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$I2/a$
Gitterparameter	$a = 689,69(9)$ pm $b = 1548,8(1)$ pm $c = 993,15(8)$ pm $\beta = 104,730(2)^\circ$	$a = 1407,69(6)$ pm $b = 1120,13(3)$ pm $c = 1182,34(3)$ pm $\beta = 94,440(1)^\circ$
Z	2	4
Zellvolumen	$1026,0(2) \cdot 10^6$ pm ³	$1858,7(1) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	1046893	1047068

Das zentrale Nickelatom in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage $2b$ der Raumgruppe $P2_1/n$ und alle weiteren Atome sind auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $4e$ angesiedelt. Das Nickelatom Ni1 wird in oktaedrischer Koordination, $[\text{NiN}_2\text{O}_4]$, von zwei einzähnig angreifenden Benzoldisulfonationen, zwei Pyrazin-Molekülen und zwei DMF-Molekülen umgeben. In der asymmetrischen Einheit kommt jeweils ein Molekül der Liganden vor, da das Ni1 auf einem Inversionszentrum liegt und somit alle weiteren Liganden über Symmetrie erzeugt werden. Die Ni-O-Abstände liegen zwischen 205,15(7) und 209,09(6) pm und die Bindungswinkel zwischen 85,54 und 94,46° und weichen somit um maximal 4,5° vom idealen Winkel eines Oktaeders ab.

Das Benzoldisulfonation verknüpft jeweils zwei Ni1-Atome miteinander, sodass sich entlang der kristallographischen c -Achse Stränge ausbilden. Die Stränge werden durch Pyrazin-Moleküle, die ebenfalls als Linker zweier Ni1-Atome fungieren, entlang der kristallographischen a -Achse zu Schichten in der (010)-Ebene verknüpft (Abbildung 32). Es bildet sich somit eine Struktur der Form ${}_{\infty}^2\{\text{Ni}(\text{BDS})_{2/2}(\text{Pyr})_{2/2}(\text{DMF})_{2/1}\}$, aus. Die Schichten werden wiederum untereinander in Richtung der kristallographischen b -Achse durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen verknüpft. Die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen treten zwischen den DMF-Moleküle und den $[\text{SO}_3^-]$ -Gruppen der Benzoldisulfonationen auf.

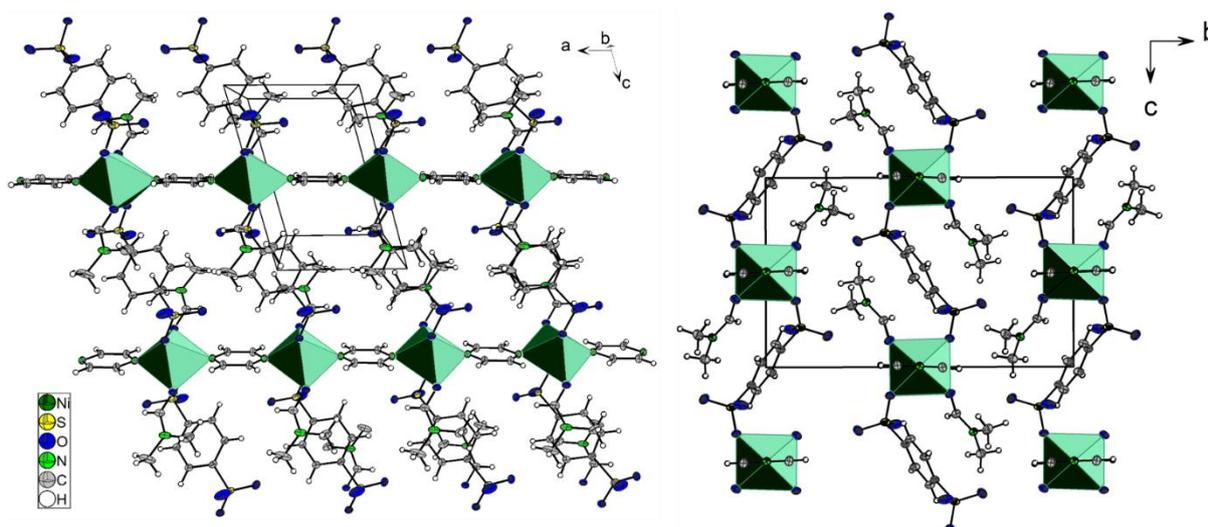


Abbildung 32: Projektion auf die (010)-Ebene in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ (links) und die (100)-Ebene (rechts) in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$ zeigt ebenfalls die erwartete oktaedrische Umgebung um das zentrale Ni^{2+} -Ion der Form $[\text{NiN}_5\text{O}]$. Das Ni^{2+} -Ion wird fünffach von NH_3 -Molekülen koordiniert, sowie von einem DMF-Molekül (Abbildung 33). Auf der speziellen Wyckoff-Lage $4e$ der Raumgruppe $I2/a$ sind die Atome Ni1, N1_{NH_3} und N4_{DMF} angeordnet (alle weiteren Atome liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $8f$). Die Spiegelebene, die durch die aufgeführten Atome läuft, führt zu einer Fehlordnung des DMF-Moleküls, die für die Atome einen Besetzungsfaktor von 0,5 aufweist. Auch die NH_3 -Moleküle, die den Stickstoffatomen N2 und N3 zuzuordnen sind, werden durch Symmetrie erzeugt. Die Bindungslängen für Ni-O liegen zwischen 209,51(8) und 213,7(1) pm und die Bindungswinkel zwischen 81,89 und 96,22°. Zum Ausgleich der zweifach positiven Ladung des Nickelatoms liegt das zweifach negativ geladene Benzoldisulfonation als Gegenion in der Struktur vor. Dieses wird durch ein Inversionszentrum (Wyckoff-Lage $4b$) im Mittelpunkt des Benzolringes komplettiert. In der asymmetrischen Einheit liegt somit nur ein „halbes“ Benzoldisulfonation vor. Die Längsachse des Benzoldisulfonations

verläuft entlang der kristallographischen $[0\bar{1}1]$ -Achse. Das Anion wird durch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen $[\text{SO}_3]$ -Gruppen und NH_3 -Molekülen ausbilden, fixiert. Mit einem durchschnittlichen Wert von 311,7 pm für die $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstände und einem Wert von 169° für die $\angle\text{DHA}$ -Winkel, liegen die Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey^[45] im starken bis mäßig starken Bereich (Tabelle 14).

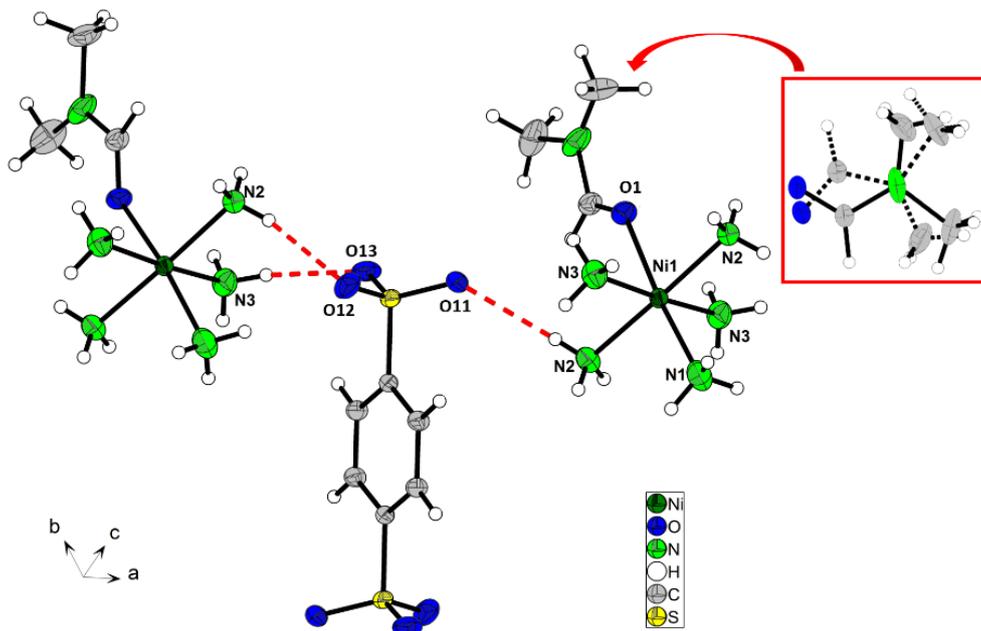


Abbildung 33: Koordination des Ni^{2+} -Ions und Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$

Tabelle 14: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$

D-H	H \cdots A / pm	D \cdots A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
N2-H2A	236(2)	317,15(9)	173(1)	O11
N2-H2B	226(2)	308,04(9)	166(2)	O12
N3-H3B	222(2)	310,0(1)	169(1)	O13

III.2.3.2. Thermischer Abbau von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$

Für die thermische Analyse von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ wurden 4,48 mg in einen Korundtiegel eingewogen und die Probe einem Temperaturprogramm von 25 bis 1000°C unter Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. In Abbildung 34 ist das TG/DTG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$, in Abschnitt VII.3, Abbildung 133 im Anhang ist das DTA/TG-Diagramm der thermischen Analyse abgebildet. Tabelle 15 zeigt eine Übersicht über die Zersetzungspunkte und Massenverluste der Verbindung.

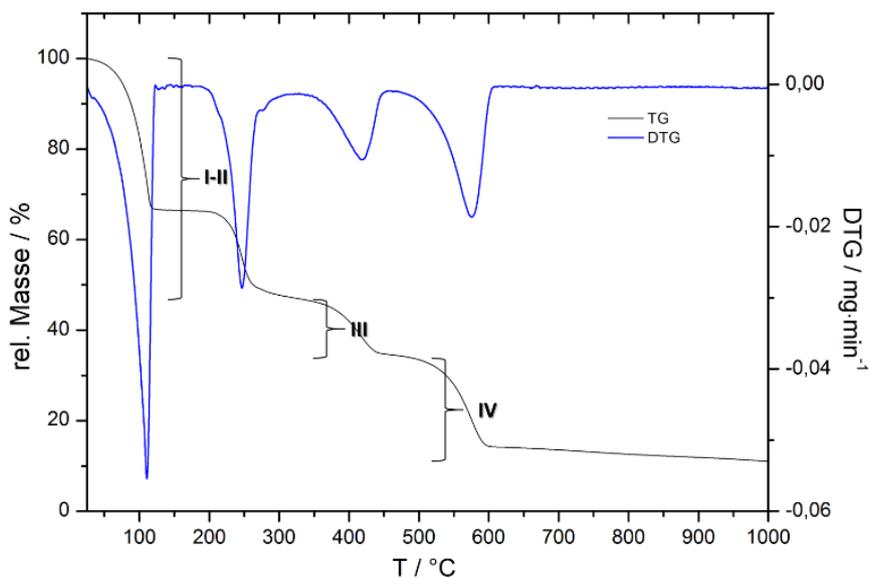


Abbildung 34: Thermische Analyse von Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂

Die thermische Zersetzung von Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂ beginnt bei einer Temperatur von 30 °C, endet bei 300 °C und beinhaltet zwei Stufen, die zu Ni(BDS)(Pyr) führen. Die Massendifferenz von berechnet zu experimentell beträgt 5,5 %. Nach einer Temperaturspanne von 45 °C und somit bei einer Temperatur von 345 °C beginnt die dritte Zersetzungsstufe, die bei 450 °C endet ($\Delta m = 3,9 \%$). Hierbei bildet sich Ni(BDS), welches bis 500 °C stabil bleibt. In einer vierten Zersetzungsstufe formt sich bis 500 °C ein Gemisch aus 8,9 % NiO^[46], 46,9 % Ni₉S₈^[56] (Godlevskit) und 44,2 % Ni₃S₂^[47] (Heazlewoodit). Dieses Gemisch konnte pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden und die Zusammensetzung der kristallinen Phasen mit dem Computerprogramm MATCH!^[49] über Rietveld-Verfeinerung bestimmt werden (Abbildung 35). Der experimentell bestimmte Massenverlust von 89,0 % weicht mit 4,9 % vom berechneten Massenverlust (84,1 %) ab. Die Abweichung lässt sich mit dem amorphen Anteil an Kohlenstoff erklären, der im Untergrund des Pulverdiffraktogramms beobachtet werden kann. Im Rückstand der thermischen Zersetzung sind Reflexe zu finden, die keiner bekannten kristallinen Phase zugeordnet werden konnten. Diese sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Tabelle 15: Daten des thermischen Abbaus von Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂

Stufe	T _{Beginn} /°C	T _{Ende} /°C	T _{max} /°C	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	30	120	110	33,6 %	28,1 %	Ni(BDS)(Pyr) (berechnet)
II	185	300	247			
III	345	450	420	19,3 %	15,4 %	Ni(BDS) (berechnet)
IV	500	610	576	36,1 %	40,7 %	NiO (8,9 %), Ni ₉ S ₈ (46,9 %), Ni ₃ S ₂ (44,2 %)
Σ	30	610	-	89,0 %	84,1 %	NiO (8,9 %), Ni ₉ S ₈ (46,9 %), Ni ₃ S ₂ (44,2 %)

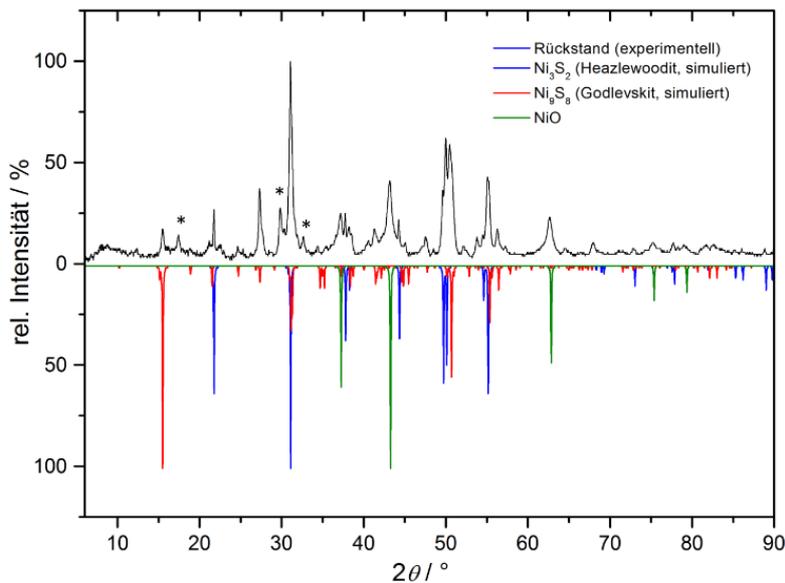


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$

III.2.3.3. Magnetische Messung von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$

Die magnetische Untersuchung von 11,0 mg der phasenreinen Substanz (Abbildung 36) $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ wurde im Temperaturbereich von 3 bis 300 K mit einer magnetischen Flussdichte von 10 kOe auf einem „Vibrating Sample Magnetometer“ durchgeführt.

Abbildung 37 zeigt die magnetische Suszeptibilität χ , sowie die inverse Suszeptibilität χ^{-1} , die in Abhängigkeit von der Temperatur einen linearen Verlauf aufweist und somit wie erwartet das paramagnetische Material beschreibt. Unter Anwendung des Curie-Weiss-Gesetzes ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,28(1) \mu_B$ und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -8,8(5) \text{ K}$. Aufgrund erhöhter Spin-Bahn-Kopplung ist für das Ni^{2+} -Ion (h.s.) ein Bereich für das magnetische Moment von 2,8 bis $3,5 \mu_B$ angegeben, in den sich der experimentell bestimmte Wert gut einfügt.^[52] Die leicht negative Weiss-Konstante weist auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen in der paramagnetischen Domäne hin. Die ZFC/FC-Messung bei 100 Oe ergibt im Bereich von 2,5 K den Beginn einer magnetischen Ordnung, was durch den abweichenden Verlauf der Kurve deutlich wird (Abbildung 38). Die Magnetisierungsisotherme, die bei 2,1 K aufgenommen wurde, zeigt einen leicht

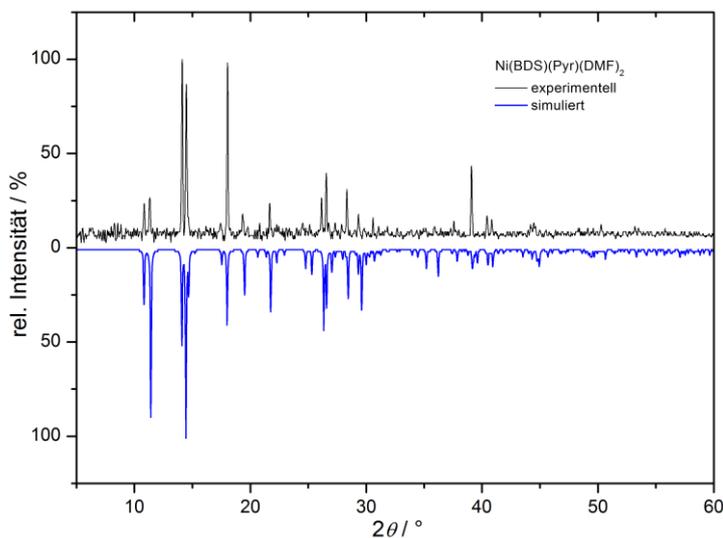


Abbildung 36: Pulverdiffraktogramm zum Nachweis der Phasenreinheit in $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$

Die leicht negative Weiss-Konstante weist auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen in der paramagnetischen Domäne hin. Die ZFC/FC-Messung bei 100 Oe ergibt im Bereich von 2,5 K den Beginn einer magnetischen Ordnung, was durch den abweichenden Verlauf der Kurve deutlich wird (Abbildung 38). Die Magnetisierungsisotherme, die bei 2,1 K aufgenommen wurde, zeigt einen leicht

s-förmigen Verlauf, der den Beginn einer antiferromagnetischen Ordnung in diesem Temperaturbereich bestätigt (Abbildung 38). Die anderen Isothermen, die bei 10 und 50 K aufgenommen wurden, zeigen beide den Verlauf eines paramagnetischen Materials.

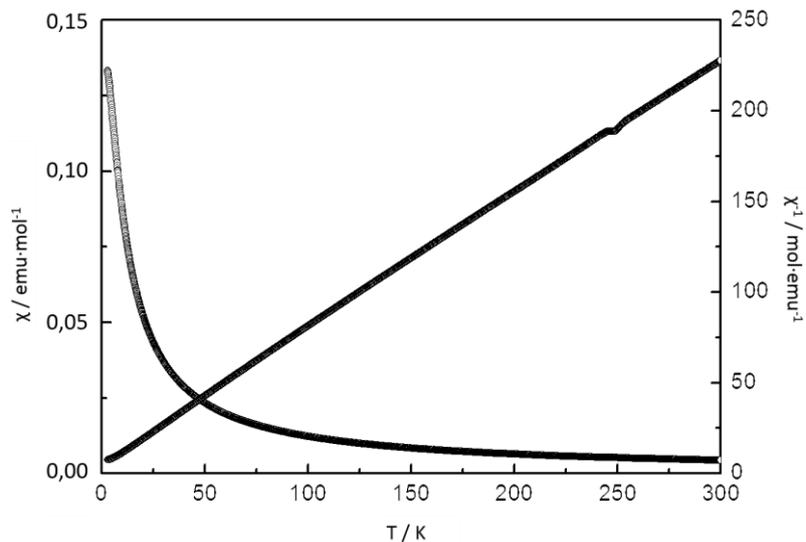


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ und χ^{-1}) von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ gemessen bei 10 kOe

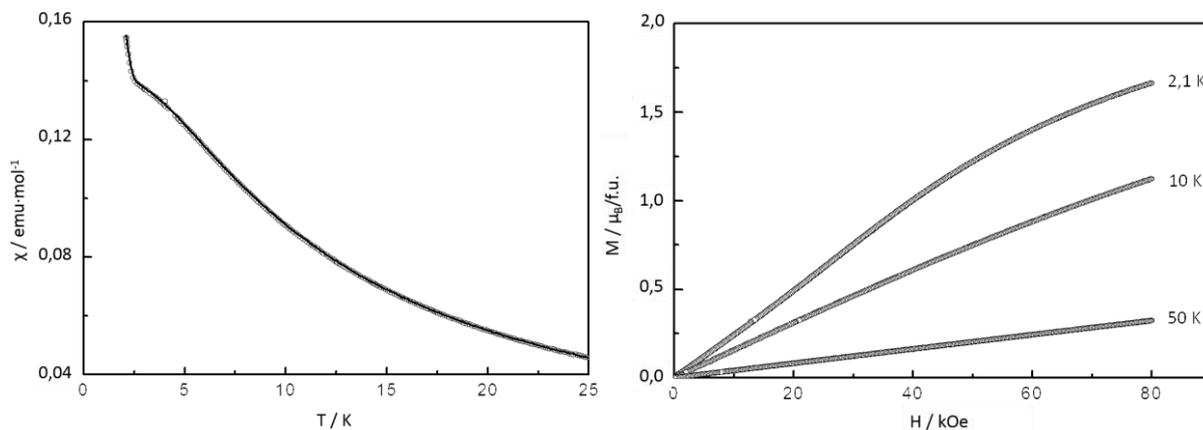


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ) (ZFC (zero-field-cooled) und FC (field-cooled); links) und Magnetisierungsisothermen von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ bei 2,1, 10 und 50 K (rechts)

III.2.4. Das Nickel-2,3,5,6-tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat: $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$

 III.2.4.1. Kristallstruktur von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$

$\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 16, ausführliche Daten im Anhang VII.4., Tabelle 54). Das Ni^{2+} -Ion liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage $1h$, die gleichzeitig ein Inversionszentrum darstellt, alle anderen Atome sind auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ positioniert. Das Ni^{2+} -Ion wird oktaedrisch durch zwei einzähnig angreifende Tetrachlorbenzoldisulfonationen und vier DMA-Moleküle koordiniert, sodass ein $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder entsteht (Abbildung 39). Die interatomaren Abstände liegen bei 202,49(6) pm für die $\text{Ni}-\text{O}_{\text{SO}_3}$ und 206,42(6) und 208,65(6) pm für $\text{Ni}-\text{O}_{\text{DMA}}$ (Tabelle 17). Die Oktaederwinkel liegen zwischen 84,05 und 95,95° mit einer maximalen Abweichung von 6,0°. Die S-O-Abstände des Disulfonations, welches im Benzolring ein Inversionszentrum auf der speziellen Wyckoff-Lage $1e$ aufweist, liegen im Bereich von 143,72(7) und 145,53(7) pm. Die in *trans*-Position zueinander vorliegenden Disulfonationen verbrücken immer zwei Ni^{2+} -Ionen miteinander, sodass sich entlang der kristallographischen *c*-Achse „Zickzack“-Ketten der Form $\frac{1}{\infty}\{\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)_{2/2}(\text{DMA})_{4/1}\}$ ausbilden (Abbildung 39).

 Tabelle 16: Kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 918,74(6)$ pm $b = 974,53(6)$ pm $c = 990,79(6)$ pm $\alpha = 88,637(3)^\circ$ $\beta = 85,842(3)^\circ$ $\gamma = 64,169(3)^\circ$
Z	1
Zellvolumen	$796,33(9) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	1025517

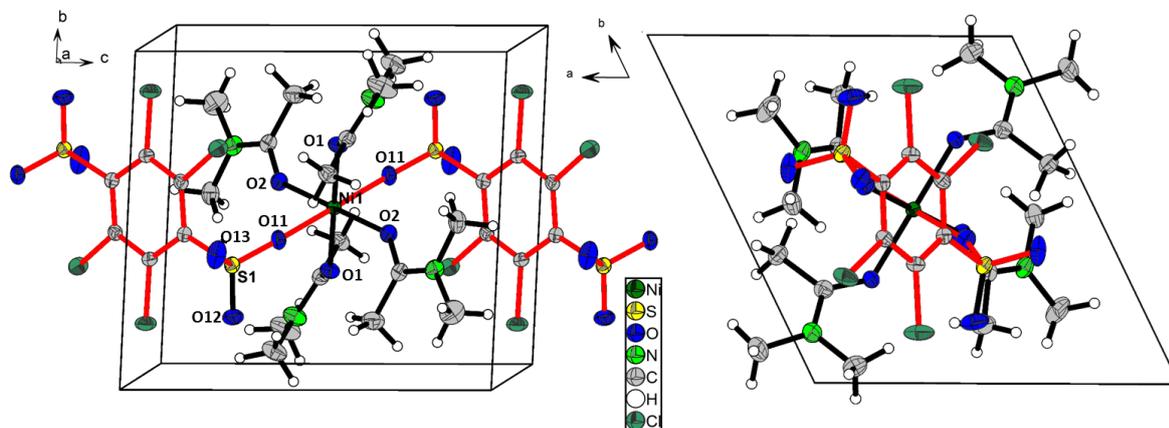


Abbildung 39: Koordination des Ni^{2+} -Ions in $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$ mit Projektion auf die (100)-Ebene (links) und die (001)-Ebene (rechts)

Ein dreidimensionales Netzwerk wird durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den $[\text{SO}_3]$ -Gruppen der Tetrachlorbenzoldisulfonationen und den $[\text{CH}_3]$ -Gruppen der DMA-Moleküle aufgebaut (Abbildung 40). Das isostrukturelle $\text{Zn}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMF})_4$ ^{viii}, das von *Wickleder et al.* beschrieben wurde, zeigt ebenfalls „Zickzack“-Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse und weist formal die

^{viii} $\text{Zn}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMF})_4$: triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 905,2(1)$ pm, $b = 989,6(1)$ pm, $c = 831,5(1)$ pm und $V = 713,0(2) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$.

gleiche *Niggli*-Formel wie die Nickelverbindung auf.^[17f] *Wickleder et al.* konnten ebenso die Verbindung $\text{Cu}(\text{BDSCl}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ darstellen, in der der Benzolring eine Bootkonformation aufweist.^[17f] Sowohl in $\text{Zn}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMF})_4$ als auch in $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$ konnte diese Konformation nicht beobachtet werden, stattdessen liegt der Benzolring wie erwartet in planarer Form vor.

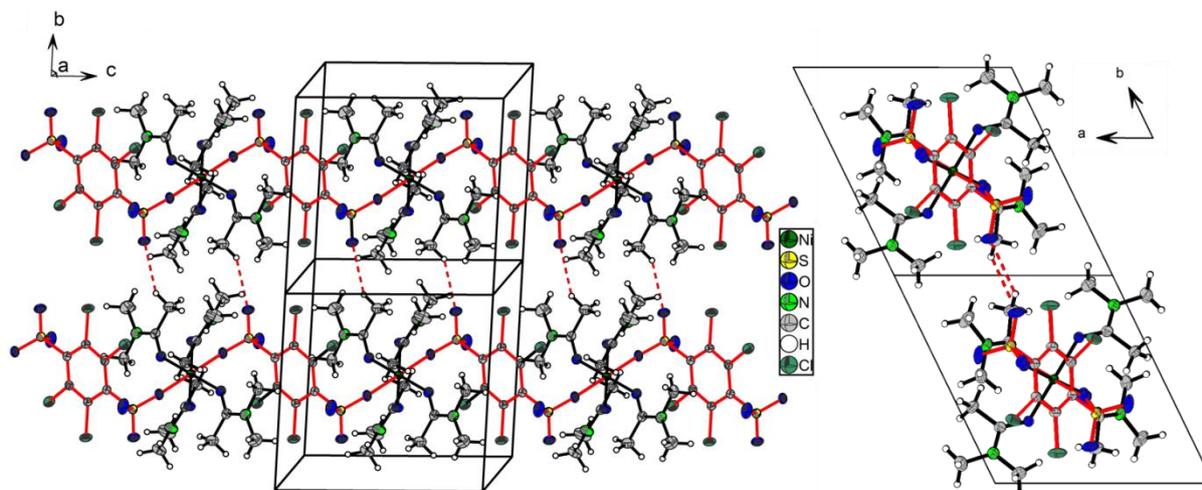


Abbildung 40: Wechselwirkungen zwischen den [CH₃]-Gruppen der DMA-Moleküle und den [SO₃]-Gruppen der Tetrachlorbenzoldisulfonationen in $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$ (gestrichelte Linien)

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$

d[NiO₆]	Ni1-O1 (2x)	206,42(6)	∠[NiO₆]	O1-Ni1-O11 (2x)	87,53(3)
	Ni1-O11 (2x)	208,65(6)		O1-Ni1-O11 (2x)	92,47(3)
	Ni1-O2 (2x)	202,49(6)		O2-Ni1-O1 (2x)	95,95(3)
d[SO₃]	S1-O11	145,53(7)	O2-Ni1-O1 (2x)	84,05(3)	
	S1-O12	143,72(7)	O2-Ni1-O11 (2x)	88,80(3)	
	S1-O13	144,29(8)	O2-Ni1-O11 (2x)	91,20(3)	
			∠[SO₃]	O13-S1-O11	112,73(5)
				O12-S1-O11	112,19(5)
				O12-S1-O13	114,60(5)

III.2.4.2. Thermischer Abbau von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$

Das thermische Verhalten von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$ wurde mittels TG/DTG-Analyse untersucht. Dazu wurden 5,29 mg der im Vakuum getrockneten Probe in einen Korundtiegel eingewogen und im Stickstoffstrom von 25 auf 800 °C im Messgerät aufgeheizt. Das TG/DTG-Diagramm, sowie die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Zersetzung, sind in Abbildung 41 dargestellt (DTA/TG-Diagramm in Abbildung 134, Abschnitt VII.4 im Anhang). Die Details zum thermischen Abbau von $\text{Ni}(\text{BDSCl}_4)(\text{DMA})_4$ sind in Tabelle 18 aufgelistet.

III. Polysulfonate des Nickels

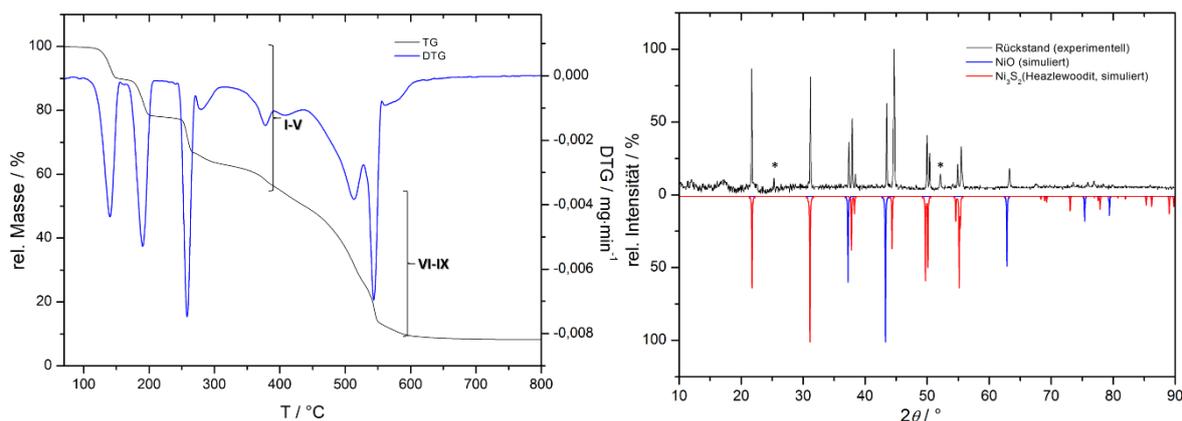


Abbildung 41: TG/DTG-Diagramm (links) und Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung (rechts) von Ni(BDSCl₄)(DMA)₄

Ni(BDSCl₄)(DMA)₄ zersetzt sich ab einer Temperatur von 110 °C in vier Stufen unter Abgabe von vier DMA-Molekülen zum solvensfreien Ni(BDSCl₄) ($\Delta m = 2,5 \%$). Dieses liegt bezogen auf den Massenverlust rein rechnerisch bei einer Temperatur von 390 °C vor. In vier weiteren nicht gut aufgelösten Abbaustufen bildet sich bis zu einer Temperatur von 620 °C ein Gemisch aus 15 % NiO^[46] und 85 % Ni₃S₂ (Heazlewoodit)^[47]. Zwei Reflexe des Pulverdiffraktogramms, die mit Sternchen markiert wurden, konnten nicht zugeordnet werden. Der experimentell bestimmte Gesamtmassenverlust von 86,4 % weicht mit 3,5 % vom berechneten ab. Die Zusammensetzung des kristallinen Anteils des Pulverdiffraktogramms wurde über Rietveld-Verfeinerung quantifiziert.^[49]

Tabelle 18: Daten des thermischen Abbaus von Ni(BDSCl₄)(DMA)₄

Stufe	T _{Beginn} /°C	T _{Ende} /°C	T _{max} /°C	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	110	155	139	42,2 %	44,7 %	Ni(BDSCl ₄) (berechnet)
II	170	205	190			
III	245	270	258			
IV	270	310	280			
V	340	390	378	44,2 %	45,2 %	NiO (15 %) und Ni ₃ S ₂ (85 %)
VI	390	430	408			
VII	440	525	513			
VIII	530	555	544			
IX	555	620	564			
Σ	110	620	-	86,4 %	89,9 %	NiO (15 %) und Ni ₃ S ₂ (85 %)

III.3. Umsetzungen von Tri-, Tetra- und Hexasulfonsäuren mit Nickel(II) und *N*-heterocyclischen Coliganden

III.3.1. Das Nickelmethantrisulfonat $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

III.3.1.1. Kristallstruktur von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

$\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 19). Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 55 im Anhang VII.5. aufgeführt. Auch ein Schwingungsspektrum, welches von der Verbindung gemessen wurde ist in Abbildung 135 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 56 dargestellt.

In der Struktur von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$ liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Ni^{2+} -Ionen vor, die auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ (Ni1) und auf der speziellen Lage $1f$ (Ni2) positioniert sind. Die Wyckoff-Lage $2i$ nehmen auch alle anderen Atome der Struktur ein. Beide Nickelatome sind sechsfach von Sauerstoffatomen koordiniert, sodass zwei $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder vorliegen (Abbildung 42). Diese weisen Ni-O-Abstände für Ni1 von 200,16(7) bis 212,47(6) pm und für Ni2 von 203,48(6) bis 206,36(6) pm auf. Die Bindungswinkel beider Oktaeder liegen für das Ni1-Ion zwischen 84,68(3) und 93,62(3)° und für das Ni2-Ion zwischen 87,67(2) und 92,33(2)°. Das vorliegende Methantrisulfonations greift Ni1 dreifach einzähnig in facialer Anordnung mit drei $[\text{SO}_3]$ -Gruppen an. Ni2 wird vierfach einzähnig von zwei Methantrisulfonationen in einer Ebene koordiniert. Drei NMP-Moleküle sättigen in ebenfalls facialer Anordnung an Ni1 die restlichen freien Koordinationsstellen ab. An Ni2 koordinieren zwei NMP-Moleküle in *trans*-Orientierung.

Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

Molare Masse	1475,58 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 946,25(3)$ pm $b = 1073,24(3)$ pm $c = 1518,27(4)$ pm $\alpha = 72,193(2)^\circ$ $\beta = 87,398(2)^\circ$ $\gamma = 89,389(2)^\circ$
Z	1
Zellvolumen	1466,49(7)·10 ⁶ pm ³
CCDC Nr.	1046560

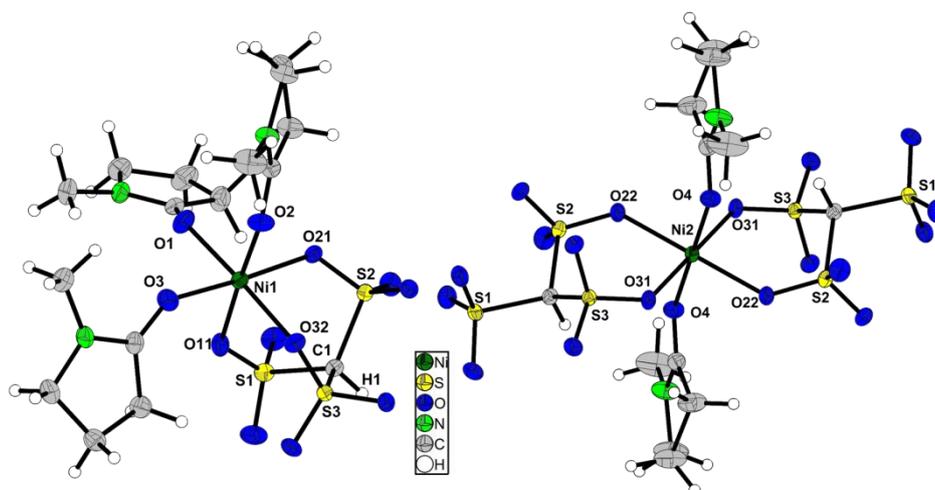


Abbildung 42: Koordination der Ni^{2+} -Ionen in $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

Zwei Methantrisulfonationen verbrücken ein Ni²⁺-Ion mit zwei Ni¹⁺-Ionen, sodass sich Trimere aus einem Ni²⁺ und zwei Ni¹⁺ der Form $\left\{ \left(\text{Ni}^1(\text{MTS})_{2/2}(\text{NMP})_{2/1} \right) \left(\text{Ni}^2(\text{MTS})_{1/2}(\text{NMP})_{3/1} \right)_2 \right\}$ ergeben (Abbildung 43). Die molekularen Einheiten werden durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den nicht-kordinierenden Sauerstoffatomen der [SO₃]-Einheiten untereinander verknüpft (Abbildung 43).

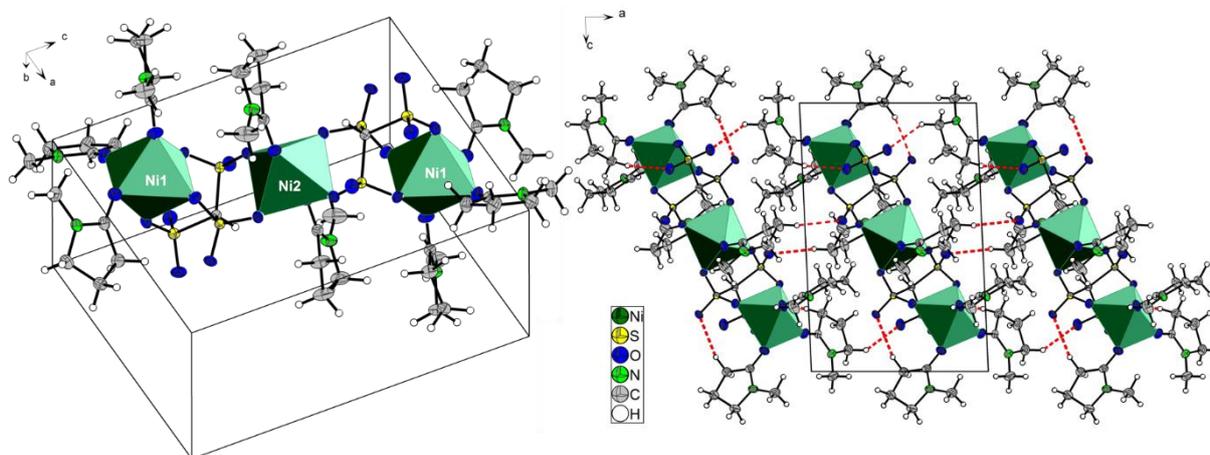


Abbildung 43: Projektion auf die (010)-Ebene in Ni₃(MTS)₂(NMP)₈ (links trimere Einheit und rechts schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Einheiten)

III.3.1.2. Thermischer Abbau von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈

Zur thermischen Analyse von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈ wurden 6,01 mg der Verbindung in einen Korundtiegel eingewogen und die Substanz unter einem Stickstoffstrom von 25 bis 1000 °C um 10 °C/min erhitzt. In Abbildung 44 ist das TG/DTG-Diagramm von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈ dargestellt, sowie das Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung. In Abschnitt VII.5, Abbildung 136 im Anhang ist das vollständige DTA/TG-Diagramm der Verbindung abgebildet. Tabelle 20 zeigt wichtige Daten zum thermischen Abbau der Verbindung.

Ni₃(MTS)₂(NMP)₈ zersetzt sich in fünf ineinander übergehenden, schlecht aufzulösenden Stufen, die ab einer Temperatur von 105 °C beginnen. In vier Zersetzungsstufen, bis 410 °C, bildet sich das NMP-freie Ni₃(MTS)₂ ($\Delta m = 0,2\%$), das sich wiederum zum reinen Ni₃S₂ (Heazlewoodit)^[47] abbaut. Das Ni₃S₂ bildet sich schon bis zu einer Temperatur von 490 °C. Der berechnete Massenverlust von 83,5 % stimmt gut mit dem experimentell bestimmten überein, der bei 82,5 % liegt und somit eine Differenz von 1 % aufweist.

III. Polysulfonate des Nickels

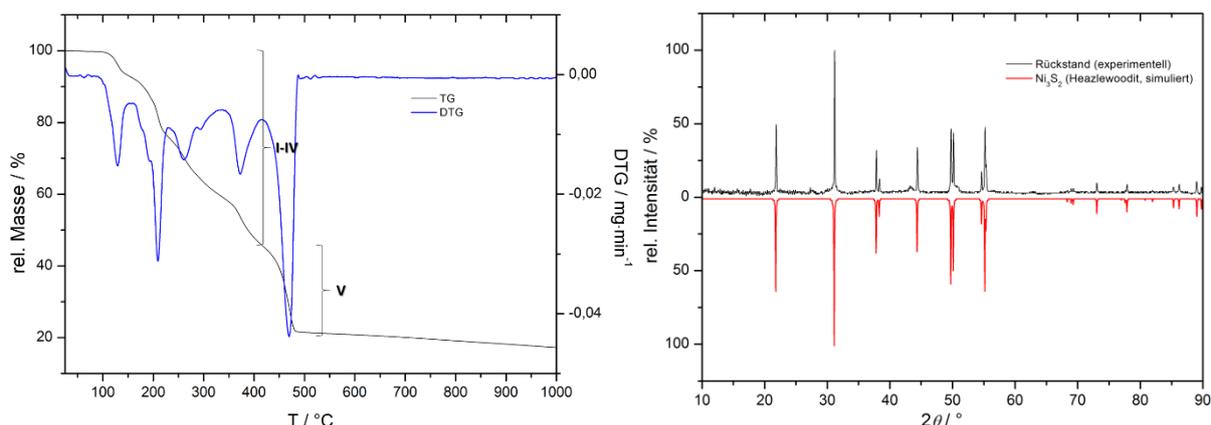


Abbildung 44: Thermischer Abbau (links) und pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Zersetzung von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈ (rechts)

Tabelle 20: Daten des thermischen Abbaus von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈

Stufe	T _{Beginn} /°C	T _{Ende} /°C	T _{max} /°C	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	105	145	129	54,8 %	54,6 %	Ni ₃ (MTS) ₂ (berechnet)
II	165	230	209			
III	240	325	260			
IV	345	410	372			
V	425	490	469	27,7 %	28,8 %	Ni ₃ S ₂
Σ	105	490	-	82,5 %	83,5 %	Ni ₃ S ₂

III.3.2. Koordinationspolymere des Nickels mit 1,3,5-Benzoltrisulfonat- bzw. Mesitylen-2,4,6-trisulfonaten als Linker und 4,4'-Bipyridin als Coligand

III.3.2.1. Kristallstrukturen von Ni₃(BTS)₂(Bipy)₂(DMF)₈ und Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅

Die wichtigsten kristallographischen Daten von Ni₃(BTS)₂(Bipy)₂(DMF)₈ und Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅ sind in Tabelle 57 im Anhang, Abschnitt VII.6 dargestellt. In Tabelle 58 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt, sowie in Abbildung 138 ein Infrarotspektrum von Ni₃(BTS)₂(Bipy)₂(DMF)₈.

Ni₃(BTS)₂(Bipy)₂(DMF)₈ kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 21), wobei die Struktur zwei kristallographisch unterscheidbare Ni²⁺-Ionen in oktaedrischer Koordination aufweist. Ni1

liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage *2b* der Raumgruppe *P*2₁/*c*, die ein Inversionszentrum beschreibt. Alle weiteren Atome der Struktur sind auf der allgemeinen Wyckoff-Lage *4e* positioniert. Ni1 wird

Tabelle 21: Ausgewählte kristallographische Daten von Ni₃(BTS)₂(Bipy)₂(DMF)₈ und Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅

	Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈	Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 775,62(4) pm <i>b</i> = 1570,49(7) pm <i>c</i> = 2926,0(1) pm <i>β</i> = 94,563(2)°	<i>a</i> = 830,77(2) pm <i>b</i> = 4504,5(1) pm <i>c</i> = 948,41(2) pm <i>β</i> = 101,692(1)°
Z	2	2
Zellvolumen	3552,8(3)·10 ⁶ pm ³	3475,5(1)·10 ⁶ pm ³
CCDC Nr.	1015279	1015278

Richtungsangabe als Anhaltspunkt zu sehen ist (Abbildung 46, rechts und Abbildung 47). Insgesamt ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk.

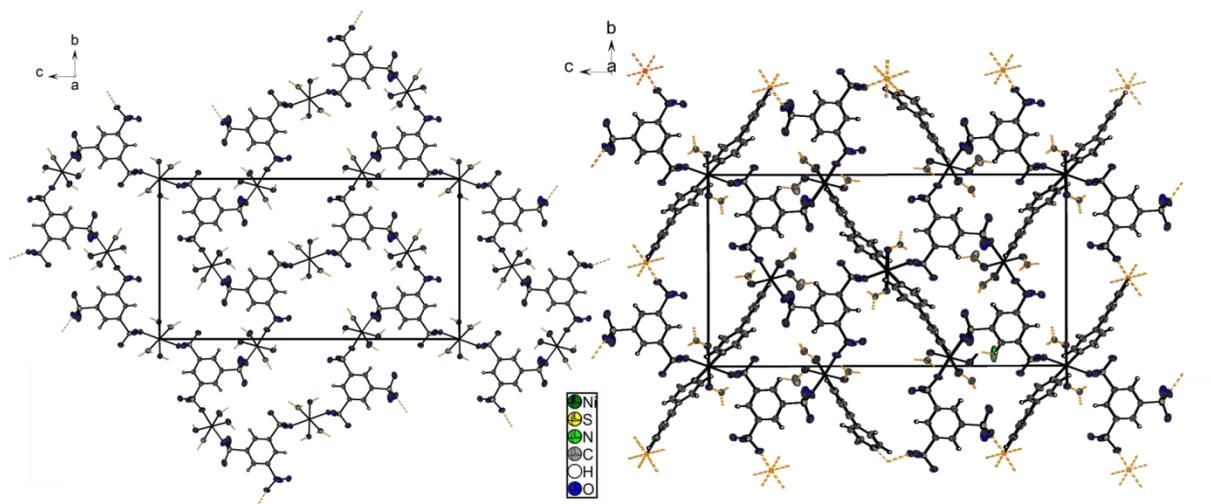


Abbildung 46: Projektion der Struktur von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ auf die (100)-Ebene

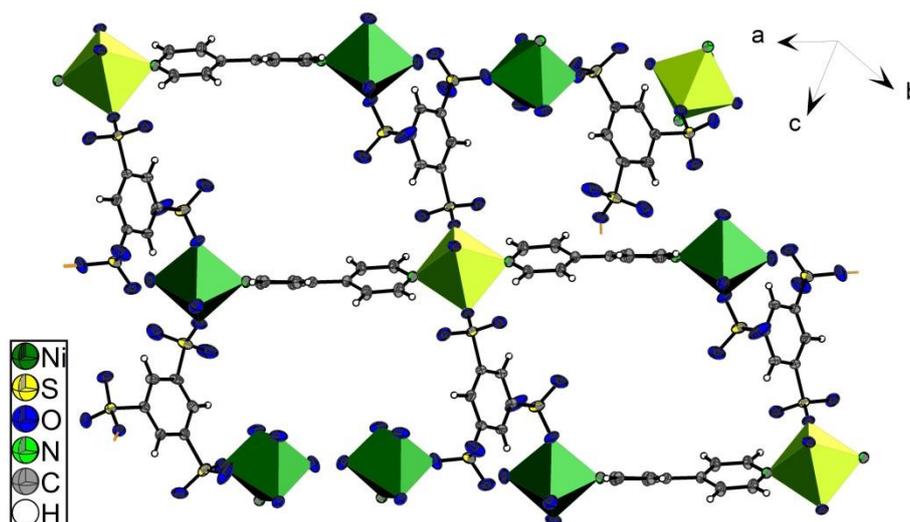


Abbildung 47: Verknüpfung der Ni1- (hellgrün) und Ni2-Ionen (dunkelgrün) in $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$

$\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Ni^{2+} -Ionen vor, die beide in oktaedrischer Koordination von vier Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen umgeben sind (Abbildung 48). Ni1 liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage $2b$ der Raumgruppe $P2_1/c$, also auf einem Inversionszentrum. Die weiteren in der Struktur vorliegenden Atome sind alle auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $4e$ zu finden. Der leicht verzerrte $[\text{Ni}_1\text{N}_2\text{O}_4]$ -Oktaeder weicht maximal $1,2^\circ$ von dem Winkel eines idealen Oktaeders ab. Die interatomaren Abstände Ni-O liegen zwischen $204,0(2)$ und $208,0(2)$ pm, wobei der kürzeste Abstand $\text{Ni}_1\text{-O}_{\text{SO}_3}$ zugeordnet werden kann. Der $\text{Ni}_1\text{-O}_{\text{DMF}}$ -Abstand beträgt $208,0(2)$ pm und der $\text{Ni}_1\text{-N}$ -Abstand $207,7(2)$ pm. Die Sauerstoff- und Stickstoffatome können zwei DMF-Molekülen, zwei 4,4'-Bipyridinmolekülen und zwei Mesitylen-2,4,6-trisulfonationen zugeordnet werden, die aufgrund der Lage des Ni1-Ions auf einem Inversionszentrum in *trans*-Position angeordnet sind. In der asymmetrischen Einheit liegt ein „halbes“ 4,4'-Bipyridinmolekül (N1) vor, die zweite Hälfte wird durch Symmetrie erzeugt.

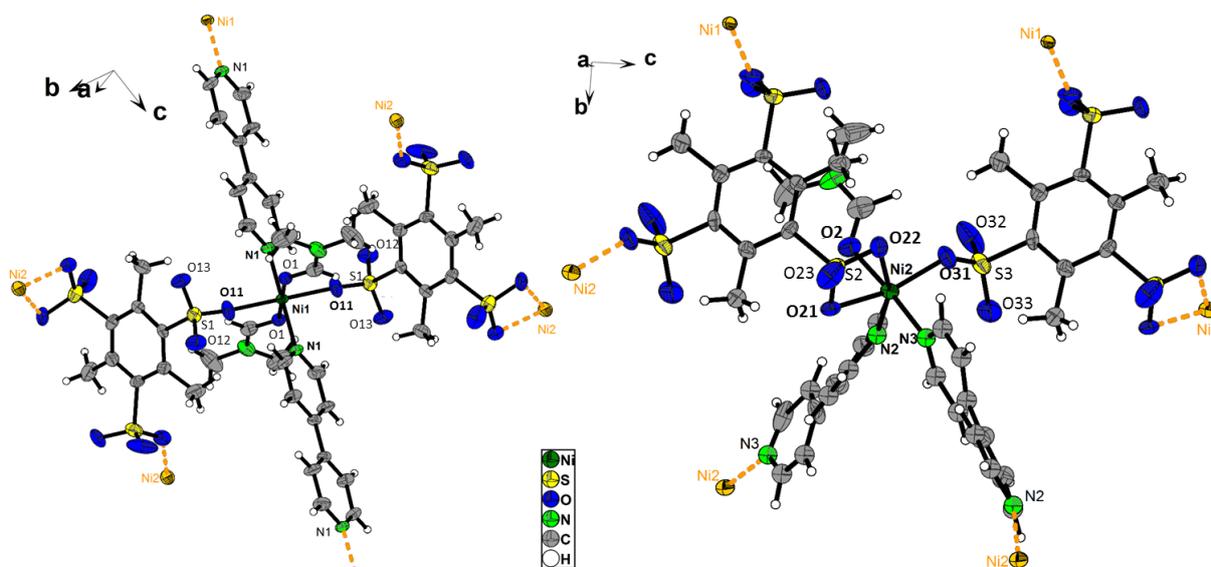


Abbildung 48: Koordination der Ni²⁺-Ionen in Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅

Ni2 liegt auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e der Raumgruppe $P2_1/c$. Die interatomaren Abstände des [Ni₂N₂O₄]-Oktaeders sind im Bereich von 202,6(2) bis 218,5(2) pm einzuordnen und weisen somit eine größere Spanne als im Ni1-Oktaeder auf. Die maximale Abweichung beträgt 24,2° von einem idealen Oktaeder. Das Ni2-Ion wird durch sechs kristallographisch unterscheidbare Atome koordiniert. Zwei Mesityltrisulfonationen besetzen drei Koordinationsstellen des zentralen Ni²⁺-Ions, zwei 4,4'-Bipyridin-Moleküle und ein DMF-Molekül die weiteren Stellen. Die Ni2-O_{SO₃}-Abstände der Mesityltrisulfonationen liegen zwischen 202,6(2) und 218,5(2) pm. Die Bindungslängen Ni2-N der zwei 4,4'-Bipyridin-Coliganden zeigen Werte von 203,8(3) und 208,2(5) pm. Die Anordnung der beiden Coliganden erfolgt in *cis*-Stellung zueinander. Die starke Verzerrung des [Ni₂N₂O₄]-Oktaeders lässt sich durch das chelatisierende Mesityltrisulfonation mit einem Bindungswinkel ∠O4-Ni2-O5 von 65,79(6)° erklären. Die Bindungslängen der [SO₃]-Gruppen des Mesityltrisulfonations liegen für die S-O_{koord.} mit 146,0(2) bis 147,6(2) pm verlängert zu den S-O_{nicht-koord.}-Bindungslängen vor, die zwischen 143,4(2) und 144,0(2) pm einzuordnen sind. In der asymmetrischen Einheit liegt ein Mesityltrisulfonation vor, welches den Atomen S1, S2 und S3 zuzuordnen ist und eine Abweichung aus der Ebene des Benzolringes von 3,4 bis 6,2° für die S_{SO₃}-Atome und von 9,3 bis 10,1° für die C_{CH₃}-Atome aufweist (Abbildung 49). Im Gegensatz dazu liegen die [CH₃]-Gruppen des 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-benzoltricarboxylats innerhalb der Ebene des Benzolringes. Dieser Unterschied lässt sich durch den sterischen Anspruch der [SO₃]-Gruppe erklären.^[57]

Die Positionen der zwei 4,4'-Bipyridin-Moleküle, die ebenfalls am Ni2-Ion koordinieren und von denen nur eins in der asymmetrischen Einheit vorliegt, werden in einer Besetzungsfehlordnung durch DMF-Moleküle besetzt. Die 4,4'-Bipyridin-Coliganden sind durch Symmetrie über die 2₁-Schraubenachse verknüpft. Der Torsionswinkel der beiden Pyridinringe, die den Atomen N2 und N3 zugeordnet werden können, liegt bei 24,59(9)° (Abbildung 49).

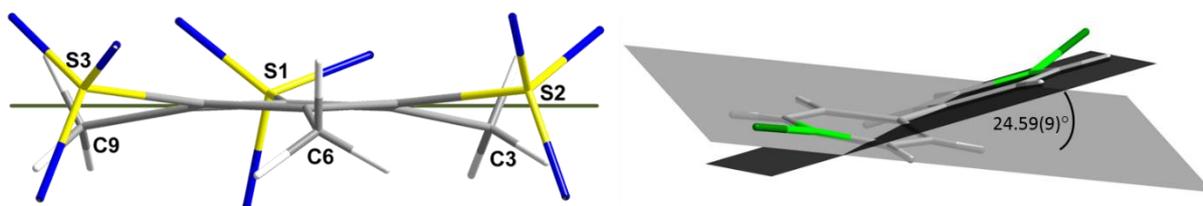


Abbildung 49: Auslenkung der [SO₃]- und [CH₃]-Gruppen aus der Ebene des Benzolrings in MesTS³⁻ (links) und Torsionswinkel des fehlgeordneten 4,4'-Bipyridinmoleküls (rechts) in Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅

Das Ni₂-Atom wird durch ein DMF-Molekül, welches keine kristallographischen Besonderheiten aufweist, und zwei weitere DMF-Moleküle koordiniert, die die erwähnte Besetzungsfehlordnung aufweisen (Abbildung 50). Der Besetzungsfaktor der beiden DMF-Moleküle liegt bei 0,25, der des 4,4'-Bipyridinmoleküls, das diese Lagen einnimmt, bei 0,75. Der Grund für diese selten auftretende Besetzungsfehlordnung ist der Ni₂-Ni₂-Abstand (839,65(9) pm), der genügend Platz für ein 4,4'-Bipyridinmolekül (710,2(6) pm) oder zwei DMF Moleküle (Summe: 712 pm) bietet (vgl. Abbildung 50). Durch die Korrelation zwischen den empfindlichen Auslenkungsparametern und des Besetzungsfaktors konnten die Atome N₂, N₃, O₃ und O₄ nur isotrop verfeinert werden. Aufgrund dieser Korrelation ist es auch nicht möglich gewesen, die Position der Wasserstoffatome des Carbonylkohlenstoffatoms zu verfeinern. Ein zweiter Datensatz eines Einkristalls der reproduzierten Verbindung weist wiederholt die gleiche Fehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren weisen Werte von 0,2 für die DMF-Moleküle und 0,8 für die Bipyridin-Coliganden auf.

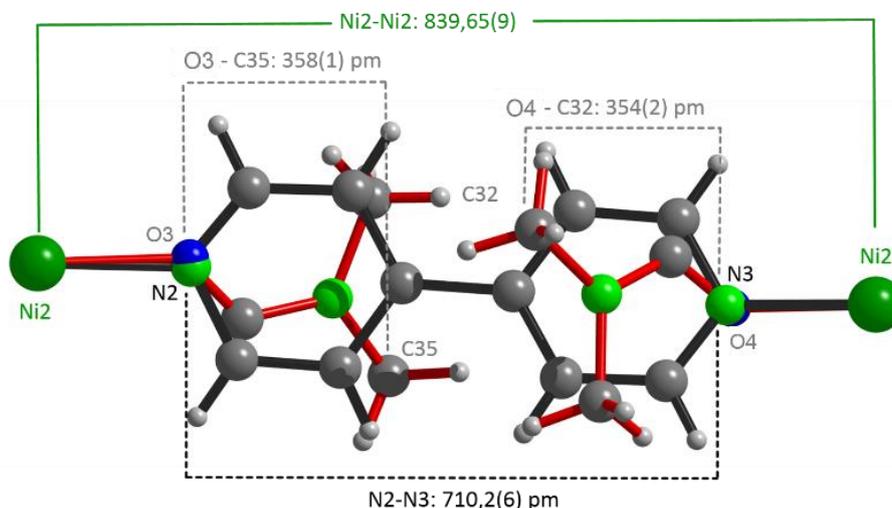


Abbildung 50: Besetzungsfehlordnung des 4,4'-Bipyridinmoleküls und der DMF-Moleküle in Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅

Zwei Ni₁-Ionen sind über ein 4,4'-Bipyridinmolekül verknüpft, sodass sich entlang einer kristallographischen Achse zwischen der *a*- und *c*-Achse Ketten ausbilden (Modus A, Abbildung 51). Das Trisulfonation koordiniert einzählig am Ni₁-Atom, sowie ein- als auch zweizählig am Ni₂-Ion. Entlang der kristallographischen *c*-Achse formen sich somit Doppelstränge aus (Modus B, Abbildung 51). Das fehlgeordnete 4,4'-Bipyridinmolekül verknüpft zwei Ni₂-Atome miteinander, sodass die Struktur wie eine „Rampe“ in die dritte Dimension entlang der *a*-Achse wächst (Modus C, Abbildung 51). Ebenso verknüpfen diese 4,4'-Bipyridinmoleküle die Ni₂-Atome in „Zickzack“-Ketten entlang der

III. Polysulfonate des Nickels

kristallographischen c -Achse. Die Längsachse des 4,4'-Bipyridinmoleküls kann nicht genauer in einfacher Beschreibung entlang einer bestimmten kristallographischen Achse definiert werden. Die drei Koordinationsmodi A, B und C alternieren entlang der kristallographischen b -Achse gemäß ABCB. Betrachtet man die Struktur im Gesamten, so sieht man, dass sich ein dreidimensionales Netzwerk aufbaut.

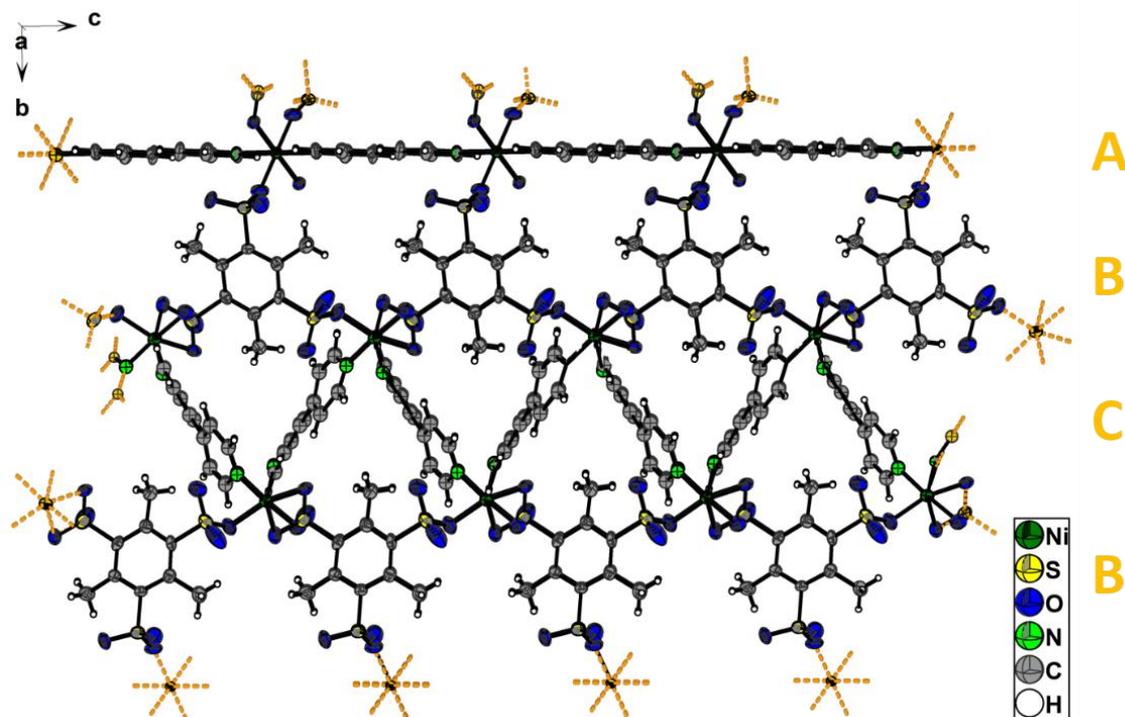


Abbildung 51: Projektion auf die (100)-Ebene in $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

Beide Strukturen weisen Ähnlichkeit im Aufbau ihrer Gerüste zu der Verbindung $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})^{\text{ix}}$ auf, die von *Rosseinsky et al.* dargestellt wurde.^[43] Diese Struktur zeigt drei kristallographisch unterscheidbare Ni^{2+} -Ionen, die alle auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $3d$ der Raumgruppe $P3$ liegen. Alle drei Kationen werden durch einzähnig angreifende Benzoltricarboxylationen koordiniert (Abbildung 52). An jedem Ni^{2+} -Ion koordinieren ebenfalls zwei, im Vergleich zu denen in $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$, stark verdrillte 4,4'-Bipyridin-Coliganden in *trans*-Position (die Torsionswinkel liegen zwischen $57,2(2)$ und $65,8(3)^\circ$), sowie zwei Lösungsmittelmoleküle ebenfalls in *trans*-Stellung zueinander. Für Ni1 und Ni2 wird die Koordinationssphäre durch zwei Wasserliganden abgesättigt. Für Ni3 ist sowohl ein Wasser als auch ein Methanolmolekül zu finden. Ähnlich zum $[\text{Ni}_1\text{N}_2\text{O}_4]$ -Oktaeder in $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ formt sich ebenfalls ein $[\text{NiN}_2\text{O}_4]$ -Oktaeder für Ni1, Ni2 und Ni3 in $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})$. Diese leicht verzerrten Oktaeder weisen eine Abweichung von $4,9^\circ$ von dem eines idealen Oktaeders auf. Die Carboxylationen verknüpfen drei Ni^{2+} -Ionen, sodass sich Schichten in der (001)-Ebene ausbilden. Diese Schichten sind wiederum aus sechsgliedrigen Ringen aufgebaut, die jeweils aus sechs Ni^{2+} -Ionen und sechs Benzoltricarboxylationen bestehen. Entlang der kristallographischen c -Achse sind diese Schichten durch 4,4'-Bipyridinmoleküle verbrückt. Die drei vorgestellten

^{ix} $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})$: trigonal, $P3$ (Nr. 143) mit $a = 3352,1(1)$ pm, $c = 1130,15(5)$ pm, $V = 10997,7(8) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 6$.

Verbindungen weisen ähnliche Verknüpfungsmuster auf, die durch verschiedene Lösungsmittel und unterschiedlichen Platzbedarf der $[\text{SO}_3^-]$ - und $[\text{CO}_2^-]$ -Gruppen resultieren. Folglich resultiert auch eine unterschiedlich starke Verdrillung der 4,4'-Bipyridin-Coliganden.

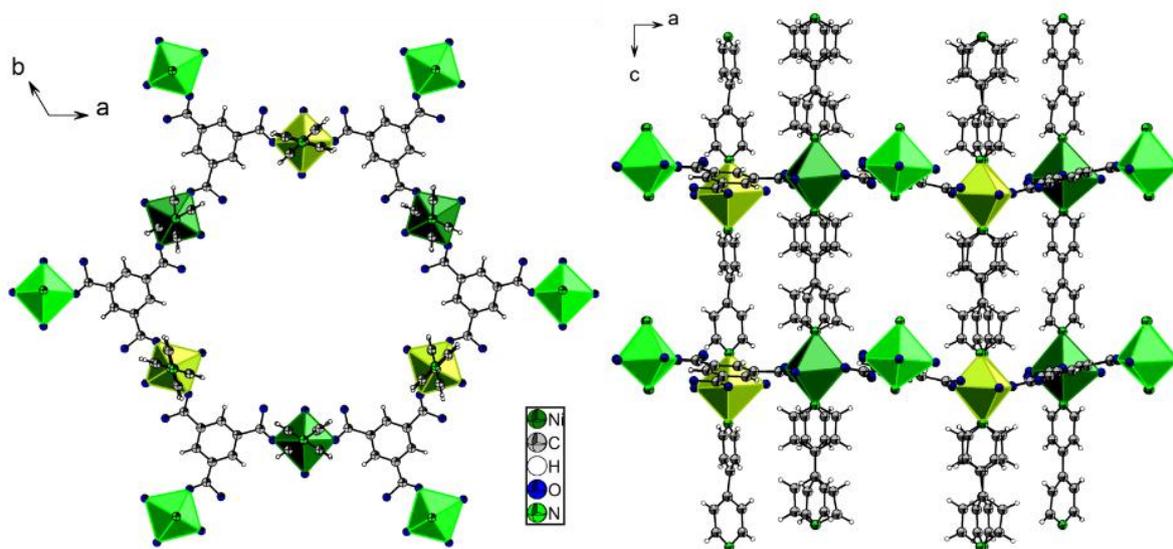


Abbildung 52: Projektion auf die (001)-Ebene (links) und die (010)-Ebene (rechts) in $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})^{[43]}$

III.3.2.2. Thermischer Abbau von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

Für die thermischen Analysen von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ wurden 8,34 und 3,67 mg der entsprechenden im Vakuum getrockneten Substanz in einen Korundtiegel eingewogen und einem Temperaturprogramm von 25 bis 1050 °C in Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Heizrate betrug 10 °C/min. In Abbildung 53 sind die TG/DTG-Diagramme beider Verbindungen inklusive der Zersetzungsstufen dargestellt (DSC/TG-Diagramme sind in Abbildung 137, Abschnitt VII.6 im Anhang dargestellt). Abbildung 54 zeigt die Pulverdiffraktogramme der thermischen Zersetzungsrückstände im Vergleich mit den aus literaturbekannten Einkristalldaten simulierten Pulverdaten. Tabelle 22 zeigt alle wichtigen Daten, Massenverluste und Temperaturen der thermischen Analysen.

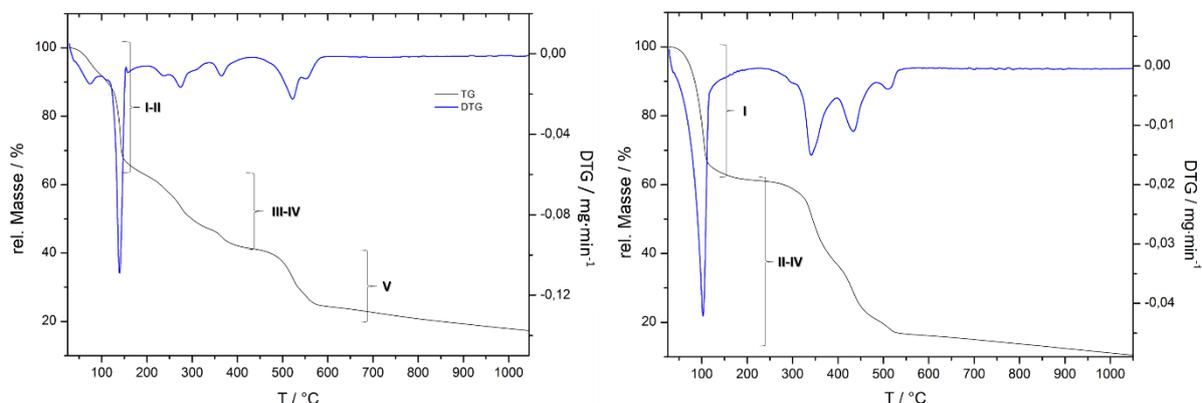


Abbildung 53: TG/DTG-Diagramme von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

Die TG/DTG-Kurve von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ kann mit fünf Zersetzungsstufen beschrieben werden. In den ersten zwei Stufen, zwischen 35 und 190 °C, werden acht DMF-Moleküle abgegeben, sodass

III. Polysulfonate des Nickels

sich $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2$ bildet. Im Gegenzug bildet sich die lösungsmittelfreie Komponente des Benzoltricarboxylats $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})$, wie *Rosseinsky et al.* beschreiben, schon bis zu einer Temperatur von 120 °C. [43] Der Unterschied zwischen berechnetem und experimentellem Massenverlust beträgt 1,9 %. In den weiteren Stufen III und IV bildet sich $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2$ ($\Delta m = 4,2 \%$). Bei einer Temperatur von 445 °C zersetzt sich die Verbindung wieder in einer Stufe zu einem Gemisch aus 53 % NiO [46] (Bunsenit), 23 % Ni_3S_2 [47] (Heazlewoodit) und 24 % Ni_9S_8 [56] (Godlevskit), welches sich bis zu einer Temperatur von 1045 °C bildet und durch Pulverdiffraktometrie analysiert werden konnte. Der Unterschied zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem Gesamtmassenverlust von 3,0 % kann durch amorphen Kohlenstoff im Rückstand der thermischen Zersetzung erklärt werden. $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ zersetzt sich in vier gut aufgelösten Zersetzungsstufen. Die erste Stufe beginnt ebenfalls mit einer Temperatur von 35 °C und ergibt den Verlust von fünf DMF-Molekülen und „eineinhalb“ 4,4'-Bipyridinmolekülen. Das sich vermutlich bei einer Temperatur von 215 °C bildende $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})$ zersetzt sich wieder ab einer Temperatur von 240 °C ($\Delta m = 1,2 \%$). Stufe II bis IV führt schließlich zu einem Gemisch aus 3 % Ni [48], 23 % NiO [46] (Bunsenit) und 74 % Ni_3S_2 [47] (Heazlewoodit) bei 1045 °C ($\Delta m = 1,9 \%$). Bei dieser Verbindung liegt die Differenz des Gesamtmassenverlustes von experimentell zu berechnet bei 3,1 %. Auch in dieser Verbindung ist ein erhöhter Anteil an amorphen Kohlenstoff vorhanden, der ebenfalls durch die schwarze Farbe des Rückstandes der thermischen Zersetzung und durch den großen Untergrund im Pulverdiffraktogramm ersichtlich ist. Die Quantifizierungen der kristallinen Anteile der thermischen Zersetzungsrückstände beider Verbindungen wurden mit Hilfe der Rietveldverfeinerung [49] durchgeführt.

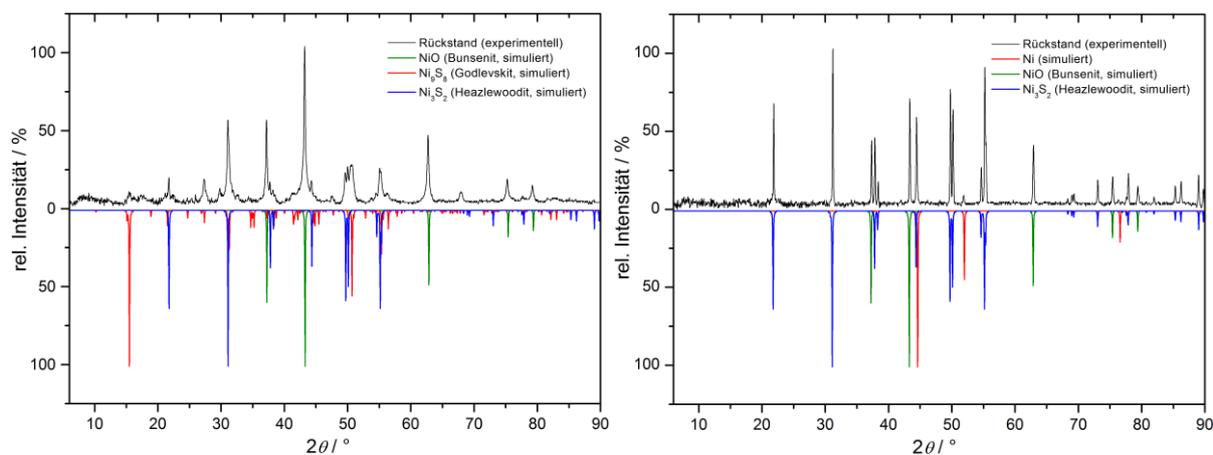


Abbildung 54: Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Rückstände der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

Tabelle 22: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

$\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	35	95	73	36,2 %	34,3 %	$\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2$ (berechnet)
II	115	190	140			
III	195	330	275	22,5 %	18,3 %	$\text{Ni}_3(\text{BTS})_2$ (berechnet)
IV	340	440	363			
V	445	1045	522	24,0 %	33,1 %	NiO (53 %), Ni_3S_2 (23 %), Ni_9S_8 (24 %)
Σ	35	1045	-	82,7 %	85,7 %	NiO (53 %), Ni_3S_2 (23 %), Ni_9S_8 (24 %)
$\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	35	215	102	38,5 %	37,3 %	$\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})$ (berechnet)
II	240	395	341	51,0 %	49,1 %	Ni (3 %), NiO (23 %), Ni_3S_2 (74 %)
III	395	480	433			
IV	560	1045	512			
Σ	35	1045	-	89,5 %	86,4 %	Ni (3 %), NiO (23 %), Ni_3S_2 (74 %)

III.3.3. Das Nickel-1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und Nickelbenzolhexasulfonat $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

III.3.3.1. Kristallstrukturen von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei bzw. einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 23). In Tabelle 59 im Anhang, Abschnitt VII.7, sind die wichtigsten kristallographische Daten und Güteparameter aufgeführt. Tabelle 60 stellt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel beider Strukturen dar. Die gemessenen Einkristalle beider Verbindungen wiesen eine nicht meroeдрische Verzwilligung auf. In beiden Fällen konnten die jeweiligen Domänen über eine Drehung um 180° ineinander überführt werden.

Tabelle 23: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	$[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 946,14(3)$ pm $b = 1340,68(4)$ pm $c = 1875,68(6)$ pm $\alpha = 85,271(2)^\circ$ $\beta = 88,125(2)^\circ$ $\gamma = 89,863(2)^\circ$	$a = 1018,74(9)$ pm $b = 1055,71(9)$ pm $c = 1058,69(9)$ pm $\alpha = 72,534(2)^\circ$ $\beta = 66,601(2)^\circ$ $\gamma = 64,335(2)^\circ$
Z	2	1
Zellvolumen	$2369,9(1) \cdot 10^6$ pm ³	$930,5(1) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	1046876	1047103

Am Ende der Strukturverfeinerung wurde die HKLF5-Anweisung von SHELX genutzt, um die Domänenverhältnisse zu berücksichtigen. Bei der Integration der Einkristallstrukturdaten ergaben sich

III. Polysulfonate des Nickels

ein Verhältnis der Domänen von 0,7 : 0,3 für $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und von 0,54 : 0,46 für $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In der Struktur $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Ni^{2+} -Ionen vor, wobei Ni1 und Ni2, sowie alle weiteren Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i liegen (Abbildung 55). Ni1 und Ni2 sind beide sechsfach von Sauerstoffatomen umgeben, sodass sich $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder als Koordinationspolyeder ergeben, deren Winkel O-Ni-O maximal um $5,1^\circ$ und $3,7^\circ$ von dem Idealwert abweichen. Die Bindungslängen für Ni1-O liegen zwischen 203,1(1) und 207,4(1) pm, die für Ni2-O zwischen 201,9(1) und 206,6(1) pm. Ni1 wird chelatisierend von zwei $[\text{SO}_3]$ -Gruppen der Benzoltetrasulfonationen angegriffen, sowie vierfach von DMF-Molekülen, die die Koordinationssphäre des Ni^{2+} -Ions komplettieren. Die Koordinationssphäre des Ni2-Ions wird genau nach dem gleichen Koordinationsmuster wie die des Ni1-Ions erfüllt.

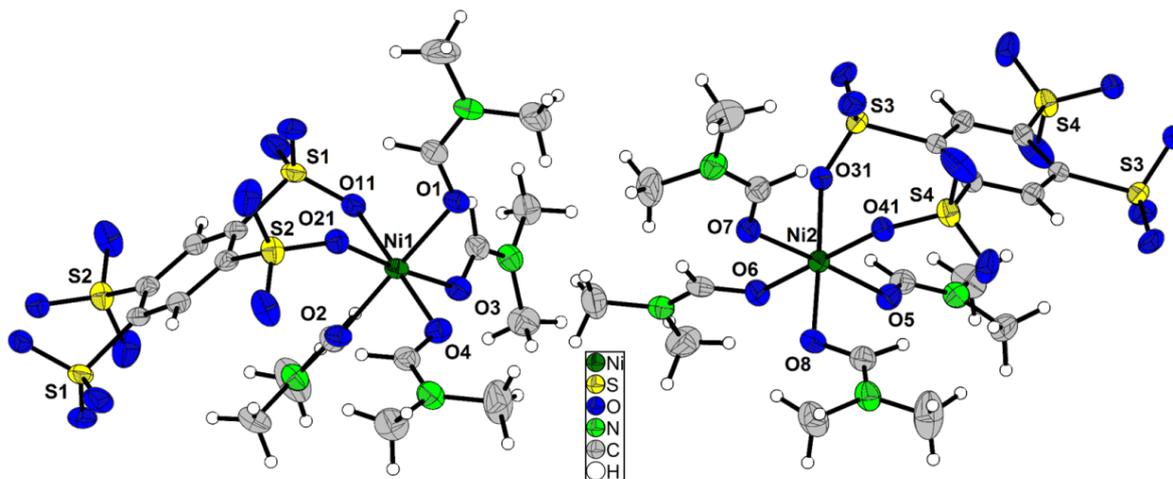


Abbildung 55: Koordinationspolyeder der Ni^{2+} -Ionen in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$

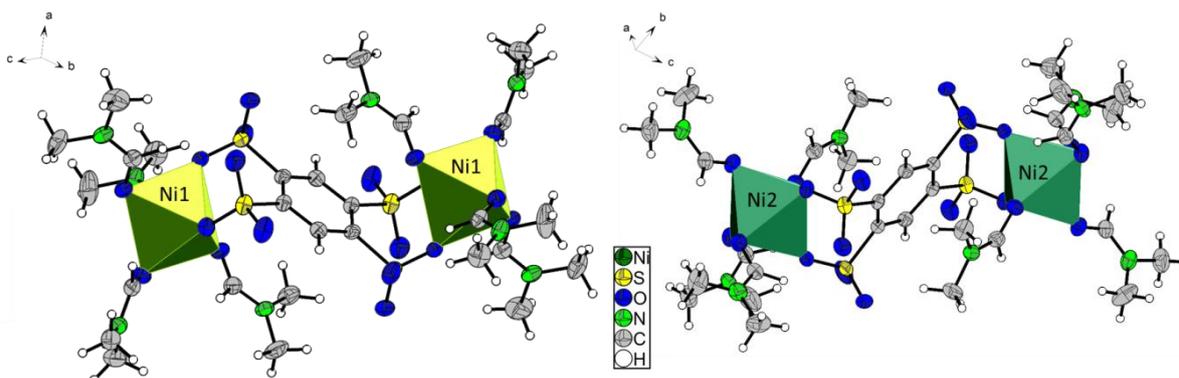


Abbildung 56: Dimere in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$

Beide kristallographisch unterscheidbaren Benzoltetrasulfonationen weisen im Mittelpunkt ihres Benzolrings ein Inversionszentrum auf, welches für das erste B4S^{4-} -Ion (S1 und S2) auf der speziellen Wyckoff-Lage 1f und für das zweite B4S^{4-} -Ion (S3 und S4) auf der Lage 1c liegt. Die dinuklearen Strukturen, die sich für beide Ni^{2+} -Ionen ausbilden sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Benzoltetrasulfonate verknüpfen jeweils zwei Ni1- bzw. Ni2-Atome miteinander und liegen insgesamt als zwei dinukleare Einheiten in der Elementarzelle vor (Abbildung 57).

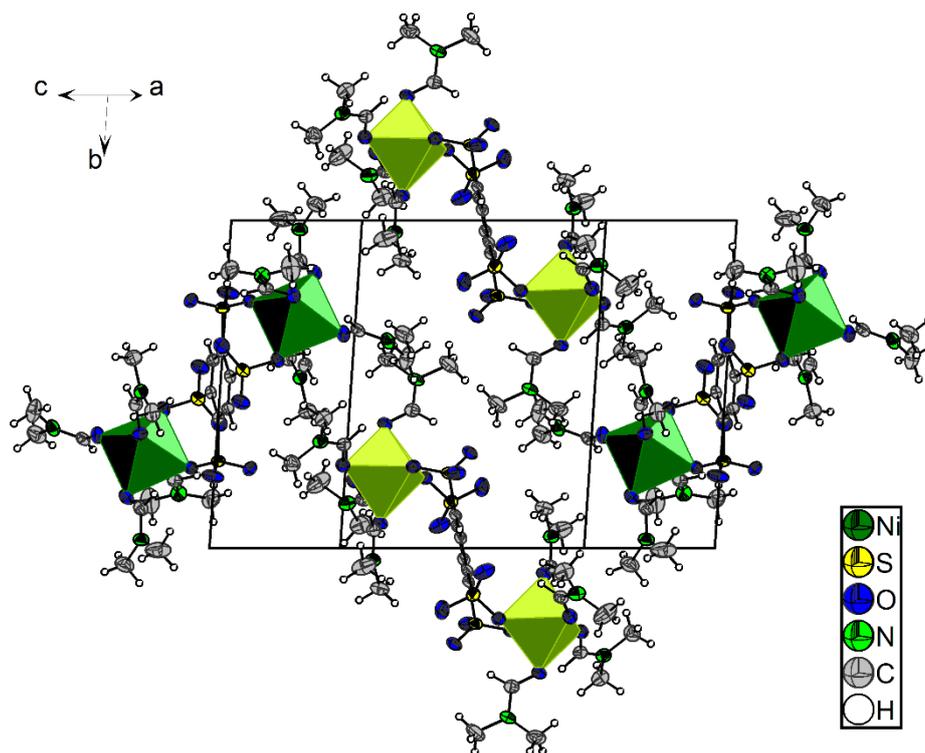


Abbildung 57: Anordnung der Dimere in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$

In $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Ni^{2+} -Ionen vor, Ni2 auf der speziellen Wyckoff-Lage 1c der Raumgruppe $P\bar{1}$ und Ni1, sowie alle weiteren Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i. Ni1 und Ni2 sind jeweils sechsfach in Form eines $[\text{Ni1NO}_5]$ - und eines $[\text{Ni2O}_6]$ -Oktaeders koordiniert (Abbildung 58). Die Bindungswinkel in beiden Oktaedern weichen mit maximal $7,8^\circ$ und $2,1^\circ$ von dem Idealwert eines Oktaeders ab. Die Ni1-O-Abstände und der Ni1-N-Abstand liegen zwischen 199,65(9) und 213,41(9) pm und die Ni2-O-Abstände zwischen 203,34(9) und 206,17(9) pm.

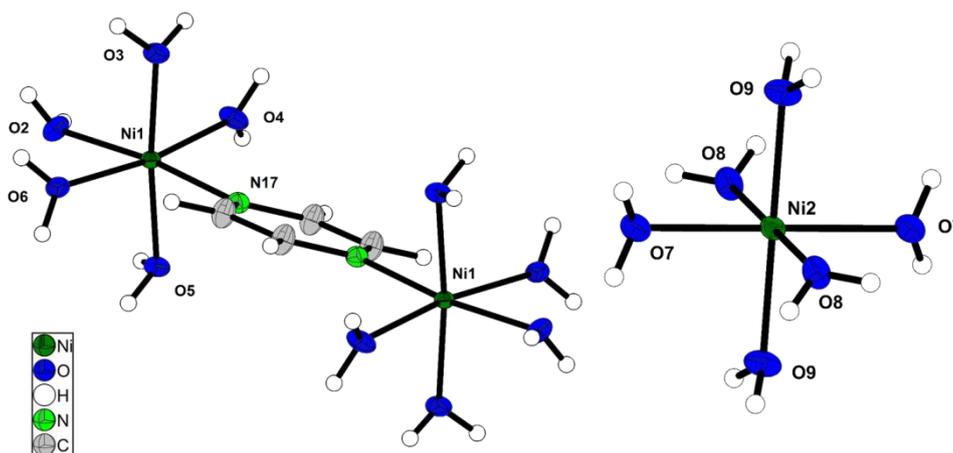


Abbildung 58: Koordinationssphäre der Ni^{2+} -Ionen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Das Ni1-Ion wird fünffach von H_2O -Liganden und einem Pyrazin-Molekül koordiniert, welches im Mittelpunkt des Pyrazinringes ein Inversionszentrum mit der speziellen Wyckoff-Lage 1b aufweist. Daraus folgt die Koordination des Pyrazins an ein weiteres Ni1-Atom, sodass sich eine zweikernige Struktur bildet. Der Ni1-Ni1-Abstand entspricht hier 696,95(5) pm. Das Ni2-Ion wird von sechs H_2O -

Liganden umgeben. Als Gegenanion für drei Ni^{2+} -Ionen liegt ein Benzolhexasulfonation frei in der Struktur vor, welches in Abbildung 59 dargestellt ist. *Chetkina* und *Sobolev*^[58] konnten 1977 das Natriumsalz der Benzolhexasulfonsäure darstellen und die Kristallstruktur aufklären^x. Hierbei handelte es sich um das Octahydrat. Zwei weitere Kristallstrukturen, die dieses Anion enthalten, sind von *Sokolov et al.* 2011 beschrieben worden. Hier handelt es sich um das $\text{H}_6\text{BHS}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bzw. das $\text{H}_6\text{BHS}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ^[59]. Im Mittelpunkt des BHS^{6-} -Ions befindet sich ein Inversionszentrum der speziellen Wyckoff-Lage 1*f*. Die drei $[\text{SO}_3]$ -Gruppen, die sich durch Symmetrie ergeben, weisen dementsprechend verschiedene Auslenkungswinkel mit alternierender Tendenz von der Benzolringebene auf, wie es auch bei dem Natriumsalz der Benzolhexasulfonsäure festgestellt wurde (Abbildung 59). Das S1-Atom zeigt eine Auslenkung von $15,55(5)^\circ$, S2 eine von $19,20(5)^\circ$ und S3 eine von $16,97(6)^\circ$ aus der Ebene des Benzolringes. Das Natriumsalz weist Abweichungen der $[\text{SO}_3]$ -Gruppe in ähnlicher Anordnung von $19,28$ bis $21,42^\circ$ auf. In beiden Strukturen liegt der Benzolring in einer abgeflachten Sesselkonformation vor (Abbildung 60). Wie die Formel $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt, liegen zwei Kristallwassermoleküle in der Struktur vor.

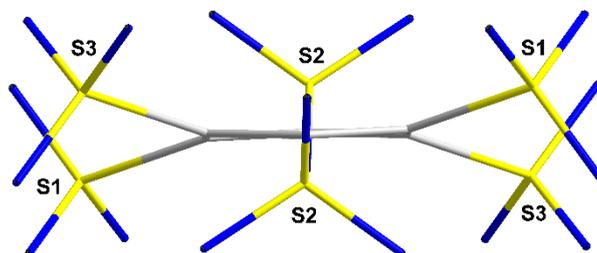


Abbildung 59: Freies Benzolhexasulfonation mit alternierenden $[\text{SO}_3]$ -Gruppen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

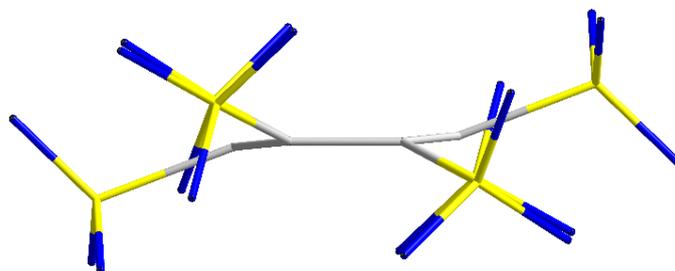


Abbildung 60: Sesselkonformation des Benzolringes des freien Benzolhexasulfonations in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

In $\text{Ni}_2(\text{B}_4\text{S})(\text{DMF})_8$ liegen schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den DMF-Molekülen und den nicht-koordinierenden Sauerstoffatomen der $[\text{SO}_3]$ -Einheiten der Benzoltetrasulfonationen vor, sodass sich ein komplexes Netzwerk bildet.

^x $\text{Na}_6\text{BHS}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$: monoklin, $P2_1/b$ (Nr. 14) mit $a = 836,0(1)$ pm, $b = 1398,1(1)$, $c = 1269,2(1)$ pm, $\gamma = 118,36(1)^\circ$, $V = 1484\cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$.

III. Polysulfonate des Nickels

Die komplexen ionischen Einheiten in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden hingegen durch ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk stabilisiert, welches sich zwischen den H_2O -Molekülen als Donatoren und Akzeptoren und den Sauerstoffatomen der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen des Benzolhexasulfonates als Akzeptoren ausbildet (Abbildung 61). Die $\text{D} \cdots \text{A}$ -Abstände zwischen 269,6(2) und 300,7(2) pm lassen sich alle im Bereich zwischen 250 und 320 pm als mäßig starke Wasserstoffbrücken einordnen (nach Jeffrey^[45], Tabelle 24). Die Bindungswinkel $\angle \text{DHA}$ zwischen 153 und 175° sind hingegen ab 170° schon im Bereich der starken Wasserstoffbrückenbindungen einzuordnen, sodass die Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen mäßig starken und starken Wasserstoffbrückenbindungen eingeordnet werden können.

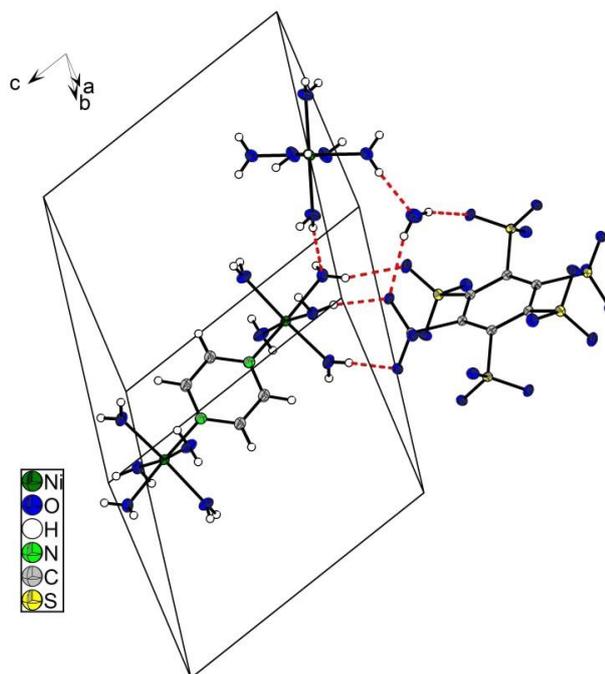


Abbildung 61: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 24: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
O1-H1A	219(4)	295,7(2)	167(4)	O32
O1-H1B	212(4)	291,1(2)	167(4)	O23
O2-H2B	215(4)	290,8(2)	162(4)	O11
O3-H3B	194(4)	273,9(2)	174(4)	O22
O4-H4B	194(4)	272,3(2)	175(4)	O33
O5-H5A	182(4)	269,6(2)	173(3)	O31
O5-H5B	196(4)	272,4(2)	163(4)	O32
O6-H6A	206(4)	284,2(2)	173(4)	O13
O6-H6B	196(4)	277,4(2)	153(4)	O21
O7-H7B	192(4)	270,3(3)	173(4)	O1
O8-H8B	213(4)	291,9(2)	167(4)	O12
O9-H9B	223(4)	300,7(2)	163(4)	O2

III.3.3.2. Thermischer Abbau von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Für die thermische Zersetzung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden 2,06 mg und 3,21 mg der jeweiligen Substanz ($\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ wurde kurz zuvor im Vakuum getrocknet) in einen Korundtiegel gegeben und unter einem steten Stickstoffstrom von 25 auf 1000 °C aufgeheizt. Abbildung 62 und Abbildung 64 zeigen den thermischen Abbau beider Verbindungen, sowie die Pulverdiffraktogramme der thermischen Zersetzungsrückstände, die gegen die simulierten Pulverdiffraktogramme aus Einkristallstrukturdaten aufgetragen wurden. In Abbildung 139, Abschnitt VII.7 im Anhang sind die vollständigen DSC/TG- bzw. DTA/TG-Diagramme zu finden. Die Massenverluste, Temperaturen, sowie die Zersetzungsprodukte der thermischen Analysen sind in Tabelle 25 dargestellt.

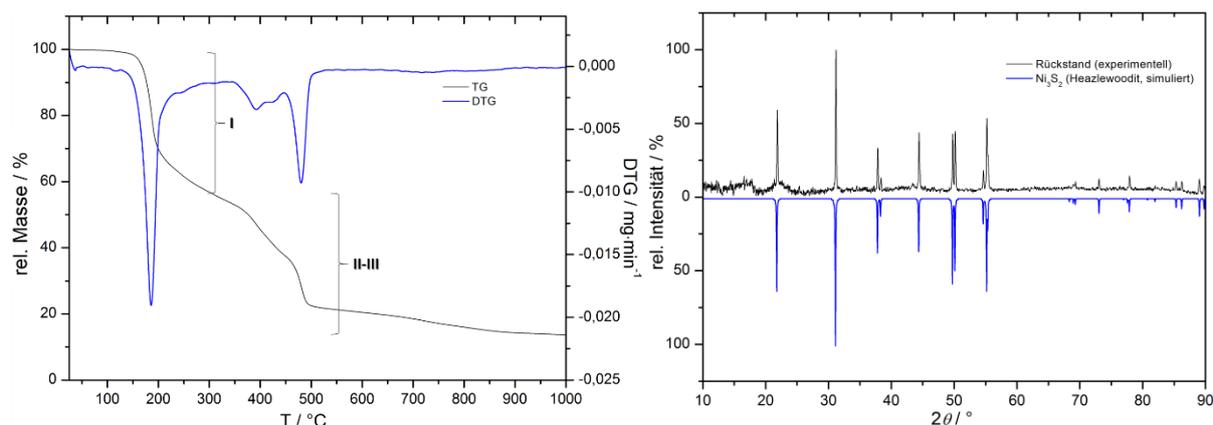


Abbildung 62: TG/DTG-Diagramm (links) und Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung (rechts) von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$

Das TG/DTG-Diagramm von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ zeigt, dass die thermische Zersetzung der Verbindung in drei Stufen abläuft. Bis zu einer Temperatur von 315 °C bildet sich vermutlich das DMF-freie $\text{Ni}_2(\text{B4S})$, wobei hier die Massendifferenz zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem Massenverlust bei 7,0 % liegt. Der weitere Abbau der Verbindung erfolgt in zwei weiteren Stufen zum reinen Ni_3S_2 (Heazlewoodit)^[47], welches röntgenographisch nachgewiesen werden konnte und sich bis zu einer Temperatur von 520 °C bildet. Der experimentell bestimmte Gesamtmassenverlust liegt bei 86,5 %, der berechnete hingegen bei 85,4 %.

Von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ wurde eine HTC-Messung (High Temperature Control) durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die Zersetzungsprozesse der Verbindung bei erhöhten Temperaturen zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 140 im Anhang, Abschnitt VII.7 dargestellt und zeigen die Komplexität des thermischen Abbaus. In Abbildung 63 ist eine Auswahl an Phasen gezeigt, die sowohl die simulierte Verbindung mit verfeinerten Gitterkonstanten, die bei Raumtemperatur gemessene Probe, sowie zwei weitere Phasen bei 280 °C und 340 °C darstellt. Eine Übersicht aller Phasen die zwischen Raumtemperatur und 480 °C gemessen wurden zeigt Abbildung 140. Bei einer Temperatur von 280 °C konnte eine Zelle im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ bestimmt werden die ungefähr das halbe Zellvolumen der ursprünglichen Zelle aufweist. Es kann in auf eine lösungsmittelärmere bzw. sogar -freie Verbindung geschlossen werden, da ab 315 °C rechnerisch $\text{Ni}_2(\text{B4S})$ in der thermischen Analyse vorliegt. Die Gitterparameter betragen $a = 1401(1)$ pm, $b = 1940(2)$ pm, $c = 494,6(2)$ pm, $\alpha = 93,97(4)^\circ$, $\beta = 94,12(5)^\circ$, $\gamma = 90,37(4)^\circ$ und $V = 1337(2)\cdot 10^6$ pm³. Von 26 akzeptierten Reflexen wurden 12 Reflexe

einzel indiziert und sechs nicht indiziert. Zu der bei 340 °C gemessenen Phase konnte keine Phase bestimmt werden.

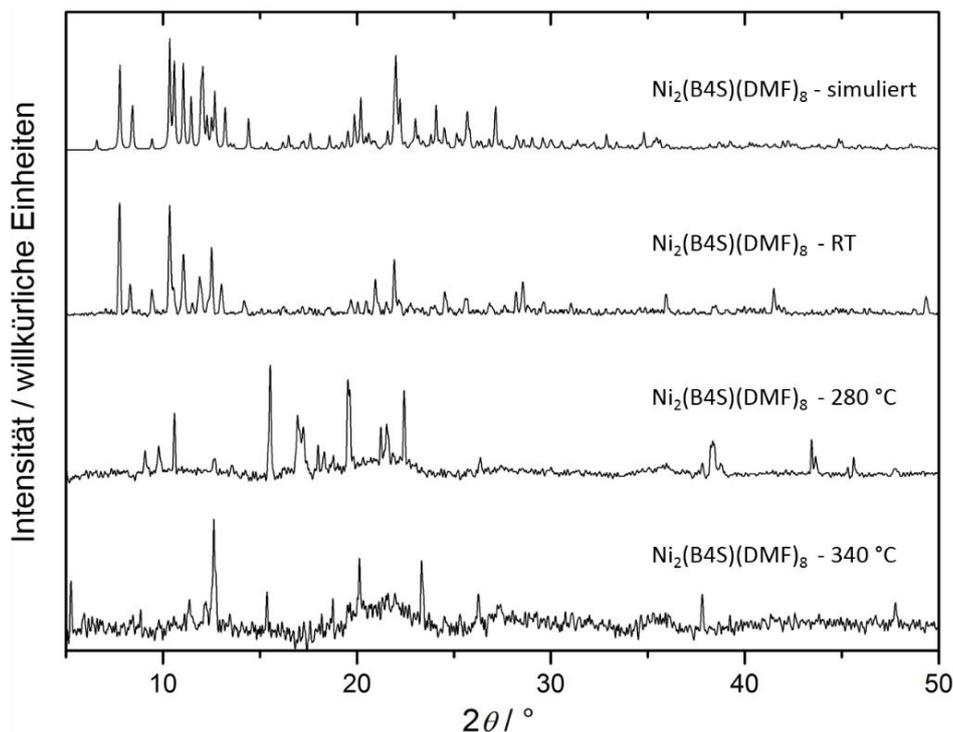


Abbildung 63: HTC-Messung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$

Die thermische Analyse von $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt einen Zersetzungspunkt bei einer Temperatur von 35 °C und gibt die gesamten achtzehn H_2O -Moleküle, wie auch das Pyrazin-Molekül in zwei Stufen bis 265 °C ab. Das Benzolhexasulfonation zersetzt sich vermutlich durch seine Instabilität bei Erhitzen zum Benzoltetrasulfonation, sodass sich $\text{Ni}_2(\text{B4S})$ bis zu einer Temperatur von 265 °C bildet ($\Delta m = 2,6 \%$). Bis 656 °C entsteht NiO ^[46] einphasig. Insgesamt beträgt der experimentell bestimmte Massenverlust 78,1 % und der berechnete Massenverlust 80,2 %.

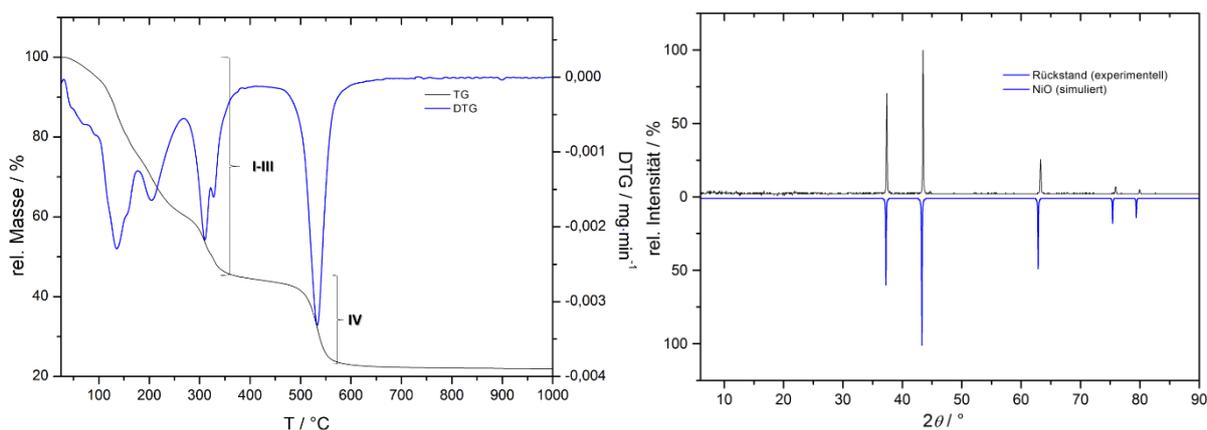


Abbildung 64: TG/DTG-Diagramm (links) und Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung (rechts) von $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 25: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	140	315	186	46,3 %	53,3 %	$\text{Ni}_2(\text{B4S})$ (berechnet)
II	340	445	392	40,3 %	32,1 %	Ni_3S_2
III	445	520	480			
Σ	140	890	-	86,5 %	85,4 %	Ni_3S_2
$[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	35	175	135	39,7 %	32,3 %	$\text{Ni}_2(\text{B4S})$ (berechnet)
II	175	265	205			
III	265	385	310	38,4 %	47,9 %	NiO
IV	465	655	533			
Σ	35	655	-	78,1 %	80,2 %	NiO

III.4. Zusammenfassung und Vergleich der Ni^{2+} -Polysulfonate

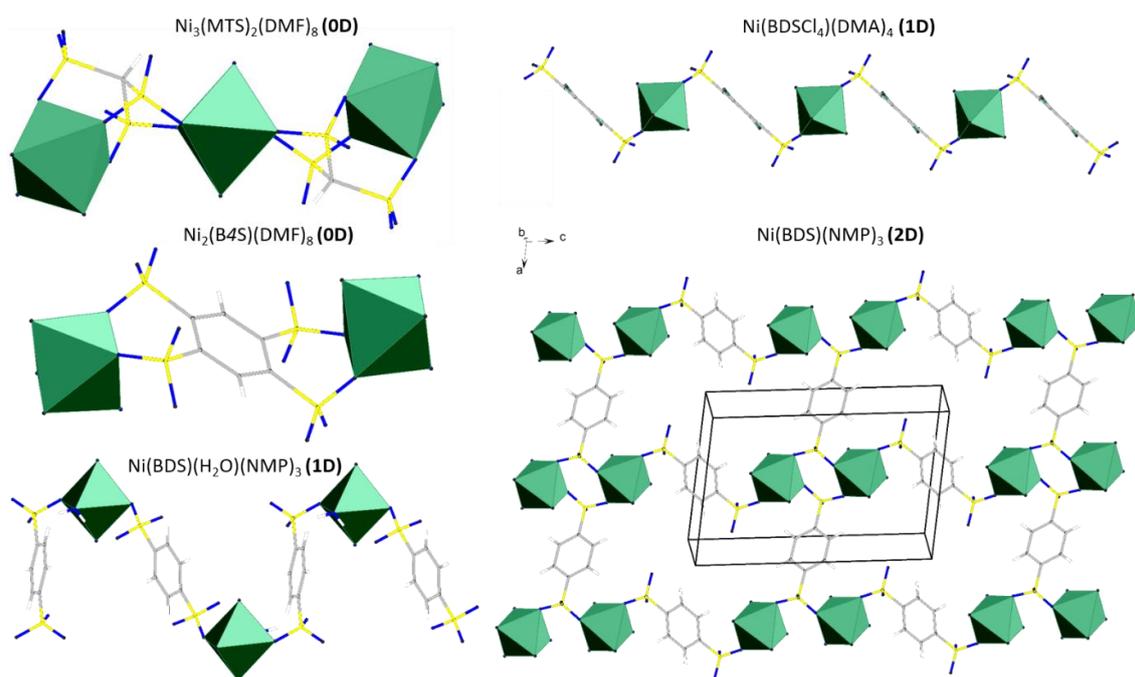
In vorherigen Teil des III. Abschnitts dieser Arbeit wurden verschiedene Polysulfonate des Nickels mit und ohne Coliganden vorgestellt. Zur Darstellung der Verbindungen wurden als $\text{Ni}(\text{II})$ -Quellen sowohl das Hydroxid als auch das Nitrat-Hydrat eingesetzt. Des Weiteren erfolgte der Umsatz mit den jeweiligen Säuren und Lösungsmitteln und gegebenenfalls entsprechenden Coliganden. So zeigen alle hier beschriebenen Verbindungen der Ni^{2+} -Polysulfonate, die entweder im triklinen oder monoklinen Kristallsystem kristallisieren und oktaedrisch umgebene Ni^{2+} -Ionen aufweisen. Die stärkeren Abweichungen in einigen Verbindungen sind bedingt durch den chelatisierenden Angriff der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen. Tabelle 26 zeigt eine Übersicht der Verbindungen und die Koordinationsstellen, die am Ni^{2+} -Ion durch die Polysulfonationen besetzt werden. Das Ni^{2+} -Ion in $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$ wird zweifach chelatisierend durch Methantrisulfonationen koordiniert und weist somit die größte Besetzung von Koordinationsstellen durch die Linker am Nickelatom der hier dargestellten Verbindungen auf. In zwei Fällen konnte keine Koordination, in zehn Fällen zweifache und in drei Fällen dreifache Koordination beobachtet werden. In zwei Verbindungen, in denen dreifache Koordination auftritt, greift eine $[\text{SO}_3]$ -Gruppe chelatisierend an. Es zeigt sich auch hier die Tendenz zu der, wie schon im Abschnitt III. vorausgesagten, schwachen Koordinationsfähigkeit der Sulfonationen am „harten“ Ni^{2+} -Ion (nach dem HSAB-Konzept), die auch mit höher substituierten Polysulfonaten nicht kompensiert werden kann.

Tabelle 26: Ni²⁺-Polysulfonat-Koordinationspolymere und ihre Verknüpfungsmuster

Verbindung	Dimensionalität	Besetzung der Koordinationsstellen am Ni1-Atom	Besetzung der Koordinationsstellen am Ni2-Atom
Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃	eindimensional	1 x S1, 1 x S2	-
Ni(BDS)(NMP) ₃	zweidimensional	1 x S1, 2 x S2	-
{Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	eindimensional	1 x S1, 2 x S2 (chel.)	-
[HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	eindimensional	1 x S1, 1 x S2	-
Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	zweidimensional	2 x S1	-
[Ni(NH ₃) ₅ (DMF)]BDS	nulldimensional	-	-
Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	eindimensional	2 x S1	-
Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	nulldimensional	1 x S1, 1 x S2	2 x S2, 2 x S3
Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈	dreidimensional	2 x S1	1 x S2, 1 x S3
Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅	dreidimensional	2 x S1	2 x S2 (chel.), 1 x S3
Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈	nulldimensional	1 x S1, 1 x S2	1 x S3, 1 x S4
[Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆]-2H ₂ O	nulldimensional	-	-

*S = Schwefelatome der jeweiligen [SO₃]-Gruppen

Es konnten Strukturen mit verschiedenen Dimensionalitäten erhalten werden. Diese sind ebenfalls in Tabelle 26, sowie in Abbildung 65 und Abbildung 66 gezeigt. Den coligandfreien molekularen Strukturen ist das Ammoniakat [Ni(NH₃)₅(DMF)]BDS, welches ein Benzoldisulfonat als Gegenion aufweist, zuzuordnen. Ebenso weisen alle Strukturen, die mehr als zwei [SO₃]-Gruppen an ihren Kohlenstoffgerüsten aufweisen und keine Coliganden im System beinhalten, ein nulldimensionales Verknüpfungsmuster auf. Dazu gehören das dreikernige Methantrisulfonat Ni₃(MTS)₂(NMP)₈ und das zweikernige Benzoltetrasulfonat Ni₂(B4S)(DMF)₈. Die eindimensional verknüpften Strukturen Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ und Ni(BDSCl₄)(DMA)₄ bilden „wellenförmige“ oder „Zickzack“-Stränge aus. Als schichtartige verknüpfte Struktur wurde Ni(BDS)(NMP)₃ erhalten.


 Abbildung 65: Übersicht der Verknüpfungsmuster von Ni²⁺-Polysulfonaten ohne Coliganden

Der Einsatz von Coliganden, wie dem stäbchenförmigen 4,4'-Bipyridin, dem bicyclischen, tertiären Amin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan oder dem Pyrazin führt zu verschiedensten Verknüpfungsmustern mit Ni^{2+} -Ionen als zentrale Knotenpunkte. Eine „nulldimensionale“ Struktur $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Pyrazin als Coligand und der Benzolhexasulfonsäure erhalten. Diese Struktur ist die erste des Benzolhexasulfonations in Verbindung mit einem Übergangsmetall. In den kettenartig verknüpften Strukturen $\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{NMP})_2\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ liegen protonierte Dabconiumionen vor, die an das Ni^{2+} -Ion koordinieren und hier somit eine selten vorkommende Verknüpfung von aneinandergereihten Kationen auftritt. Die Verbindung $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ bildet Schichten aus, die entlang der kristallographischen a -Achse durch Pyrazin-Moleküle verknüpft werden und entlang der c -Achse durch Benzoldisulfonationen. Im Falle des 4,4'-Bipyridins konnten im Umsatz mit dem 1,3,5-Benzoltrisulfonat, sowie dem Mesitylen-2,4,6-trisulfonat dreidimensional verknüpfte Strukturen, der Form $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ erhalten werden.

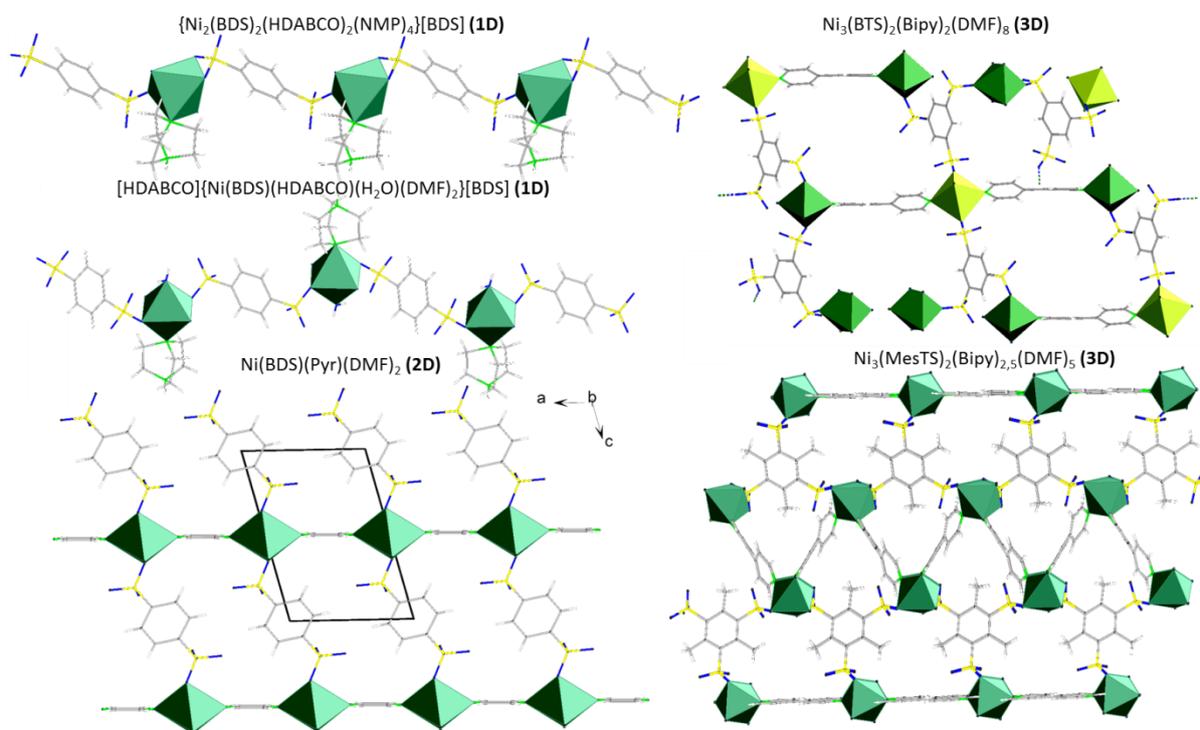


Abbildung 66: Übersicht der Verknüpfungsmuster von Ni^{2+} -Polysulfonaten mit Coliganden

Die magnetischen Untersuchungen der schichtartig verknüpften Verbindungen $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ und $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ ergeben für beide Substanzen eine lineare Abhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} von der Temperatur und zeigen somit das paramagnetische Verhalten beider Substanzen. In $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$ konnte keine magnetische Ordnung festgestellt werden, die Verbindung $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ zeigt hingegen bei sehr tiefen Temperaturen von 2,5 K den Beginn einer antiferromagnetischen Ordnung, die wahrscheinlich durch die Verknüpfung der Stränge, welche sich aus Ni^{2+} -Ionen und 1,4-Benzoldisulfonationen bilden, durch Pyrazin-Moleküle entlang der kristallographischen a -Achse erfolgt. In Tabelle 27 ist eine Übersicht über die thermischen Analysen aller nickelhaltigen Polysulfonate dargestellt, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden. Die thermischen Analysen der Ni(II)-Polysulfonate zeigen, dass sich die Coliganden-haltigen Verbindungen schon bei niedrigeren Temperaturen zwischen 30 und 35 °C zersetzen. Die Verbindungen, in denen die Ni^{2+} -Ionen ausschließlich durch Polysulfonate und Lösungsmittel koordiniert werden, weisen

III. Polysulfonate des Nickels

Zersetzungstemperaturen zwischen 105 und 190 °C auf. Das vermutete Zwischenprodukt Ni(BDS) zersetzt sich für die Koordinationspolymere des 1,4-Benzoldisulfonats im Temperaturbereich von 340 °C bis 525 °C und somit in einer Temperaturspanne von 185 °C. Als Zersetzungsprodukte wurden NiO, Ni₃S₂, Ni oder Ni₉S₈, teilweise in unterschiedlichen Modifikationen, erhalten. Einmalig konnte bei der thermischen Zersetzung von Ni(BDS)(NMP)₃ unter Stickstoffatmosphäre die Bildung von Ni_{2-δ}O(SO₄) durch Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Das Ni(II)-Terephthalat Ni(BDC)(H₂O)₄^[30], welches sich, wie schon in Abschnitt III. erwähnt, ab einer Temperatur von 100 °C zersetzt, bildet ebenfalls NiO als Rückstand der thermischen Zersetzung. *Sanchez-Rivera et al.*^[30] berichten, dass sich die bei der thermischen Analyse erhaltene lösungsmittelfreie Verbindung Ni(BDC) bei einer Temperatur von 400 °C zersetzt. Diese Temperatur liegt in der Zersetzungstemperaturspanne in der sich auch das lösungsmittelfreie Ni(BDS) der hier dargestellten Verbindungen bildet. Der Durchschnittswert dieser Temperaturen ist jedoch mit 445 °C etwas über dem Zersetzungspunkt des Nickelbenzoldicarboxylats einzuordnen.

Aus dem Pulverdiffraktogramm der HTC-Messung von Ni₂(B4S)(DMF)₈ bei 280 °C konnte eine Zelle im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit ca. dem halben Volumen der ursprünglichen Zelle verfeinert werden, welches auf eine lösungsmittelarme bis -freie Verbindung deutet. Rechnerisch bildet sich Ni₂(B4S) ab einer Temperatur von 315 °C. Die Gitterparameter der verfeinerten Zelle betragen $a = 1401(1)$ pm, $b = 1940(2)$ pm, $c = 494,6(2)$ pm, $\alpha = 93,97(4)^\circ$, $\beta = 94,12(5)^\circ$, $\gamma = 90,37(4)^\circ$ und $V = 1337(2) \cdot 10^6$ pm³.

Tabelle 27: Vergleich der thermischen Analysen der Ni²⁺-Polysulfonate

Verbindung	Zersetzungs- temperatur	vermutetes Zwischenprodukt	Zersetzungs- temperatur	Zersetzungs- rückstand
Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃	140 °C	Ni(BDS)	340 °C	NiO, Ni ₃ S ₂ , Ni
Ni(BDS)(NMP) ₃ (N ₂ -Messung)	190 °C	Ni(BDS)	500 °C	NiO, Ni ₃ S ₂ , Ni _{2-δ} O(SO ₄)
Ni(BDS)(NMP) ₃ (O ₂ -Messung)	195 °C	Ni(BDS)	450 °C	NiO
{Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	35 °C	Ni(BDS)	350 °C	NiO
[HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O) (DMF) ₂ }[BDS]	30 °C	Ni(BDS)	525 °C	NiO
Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	30 °C	Ni(BDS)(Pyr)	350 °C	
		Ni(BDS)	500 °C	NiO, Ni ₉ S ₈ , Ni ₃ S ₂
Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	110 °C	Ni(BDSCl ₄)	390 °C	NiO, Ni ₃ S ₂
Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	105 °C	Ni ₃ (MTS) ₂	425 °C	Ni ₃ S ₂
Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈	35 °C	Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂	195 °C	
		Ni ₃ (BTS) ₂	445 °C	NiO, Ni ₃ S ₂ , Ni ₉ S ₈
Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅	35 °C	Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy)	240 °C	NiO, Ni ₉ S ₈ , Ni
Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈	140 °C	Ni ₂ (B4S)	340 °C	Ni ₃ S ₂
[Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆] ₂ ·2H ₂ O	35 °C	Ni ₃ (BHS)(Pyr)	265 °C	NiO

IV. Polysulfonate der Selten-Erd-Elemente

Die Chemie der Koordinationspolymere mit Selten-Erd-Elementen weist insbesondere im Bereich der aromatischen Carboxylate eine Vielzahl an Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften auf. Durch den vergleichsweise großen Ionenradius der SE^{3+} -Ionen (100 bis 115 pm^[26a]) treten häufig hohe Koordinationszahlen (bevorzugt 6 bis 9^[26a]) auf, wobei unterschiedlichste Verknüpfungsmuster realisiert werden. Verbindungen der Selten-Erd-Ionen sind bekannt dafür, dass sie besondere Lumineszenzeigenschaften aufweisen. So finden sie Anwendung als optisch aktive Zentren, in Form von Szintillatoren oder auch für Plasma-Bildschirme.^[60] Die Effizienz eines solchen optisch aktiven Zentrums hängt davon ab, dass die Wahrscheinlichkeit einer strahlungslosen Relaxation angeregter Zustände minimal ist. Deshalb werden zum Aufbau solcher optisch aktiven Koordinationspolymere Linker, die keine C-H-Bindungen aufweisen, also z. B. perchlorierte oder perfluorierte Polycarboxylate, genutzt. Diese zeichnen sich durch deutlich geringere Schwingungsenergien aus. So tritt eine C-H-Valenzschwingung bei 3000 cm⁻¹, eine C-F-Valenzschwingung bei kleineren Energien von 1250 cm⁻¹ und die einer C-Cl-Valenzschwingung bei nur noch 750 cm⁻¹ auf.^[25] Einige Koordinationspolymere mit dem C-H-freien 2,3,5,6-Tetrafluorterephthalat als Linker, die der allgemeinen Formel $\{SE(BDCF_4)(NO_3)(DMF)_2\}_n \cdot DMF^{[60],xi}$ ($SE^{3+} = Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb$) gehorchen, weisen schichtartige Strukturen auf und wurden auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Die Emissionsspektren zeigen intensive Banden im Bereich des sichtbaren Lichts. So emittieren die Pr^{3+} -, Sm^{3+} - und Dy^{3+} -Verbindungen oranges, orange-rotes und warmes weißes Licht. Für deren Anwendung sind die thermischen Eigenschaften der Verbindungen von großem Interesse. Die thermogravimetrischen Analysen von $\{SE(BDCF_4)(NO_3)(DMF)_2\}_n \cdot DMF$ ($SE^{3+} = Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb$) zeigen einen niedrigen Zersetzungspunkt bei ca. 100 °C. Die dreidimensionalen Netzwerk-Strukturen $\{Yb_4(B4C)_3(H_2O)_8\} \cdot 6H_2O$, $\{Er_4(B4C)_3(H_2O)_8\} \cdot 4H_2O^{xii}$ und $\{Tb_2(H_2B4C)_2(B4C)_2(H_2O)_2\} \cdot 2H_2O$ weisen Kanäle auf, in denen Kristallwasser eingelagert ist.^[2b] Diese Verbindungen geben ihre Gastmoleküle ab Zersetzungstemperaturen von 60 °C bis 82 °C unter Ausbildung der lösungsmittelfreien Verbindungen ab, welche sich ab Temperaturen von 430 °C zersetzen. Eine weitere Eigenschaft, die speziell bei MOFs Anwendung findet, zeigt die dreidimensional verknüpfte Struktur $Gd_2(BDCNH_2)_3(DMF)_4^{[61],xiii}$, in der die nicht koordinierende Aminofunktion des Anilin-2,5-Benzoldicarboxylats durch postsynthetische Modifikation mit Essigsäure oder Ethylisocyanat modifiziert werden konnte.

Als ein Linker, der sowohl $[SO_3]$ - als auch $[CO_2]$ -Gruppen beinhaltet, gilt das 2-Sulfonatoterephthalat $[SBDC]^{3-}$. In den schichtartigen Strukturen der beiden Selten-Erd-Ionen Eu^{3+} und Dy^{3+} der Form $SE(SBDC)(H_2O)_2^{xiv}$ koordinieren sowohl die Carboxylat-, als auch die Sulfonatfunktionen. Daraus resultieren eine links- und eine rechtsdrehende, aus Doppelsträngen bestehende Helix, die sich aus $[SBDC]^{3-}$ -Linkern und SE^{3+} -Ionen zusammensetzt. Die thermische Analyse der Verbindungen zeigt einen Zersetzungspunkt von 170 °C. Dieser Vielzahl an Strukturen der Selten-Erd-Elemente mit Polycarboxylaten stehen nur wenige Polysulfonate gegenüber, hier sind z. B. die schichtartig verknüpften Strukturen $La(BTS)(H_2O)_5$ und die Strukturen von $SE(BTS)(H_2O)_4$ ($SE = Nd, Sm, Eu$) als Verbindungen der 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure zu nennen (Abbildung 67).^[17c] Auch hier erfolgt die Entwässerung der Substanzen ab 100 °C. Die solvensfreien Gerüste zersetzen sich hingegen erst bei Temperaturen von

^{xi} BDCF₄ = 2,3,5,6-Tetrafluorterephthalat

^{xii} B4C = 1,2,4,5-Benzoltetracarboxylat

^{xiii} BDCNH₂ = Anilin-2,5-dicarboxylat

^{xiv} SBDC = 2-Sulfonatoterephthalat

550 °C, was vergleichbar mit der Zersetzungstemperatur des entwässerten 1,3,5-Benzoltricarboxylats $\text{SE}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})^{[62],\text{xv}}$ (SE = Y, La) ist.

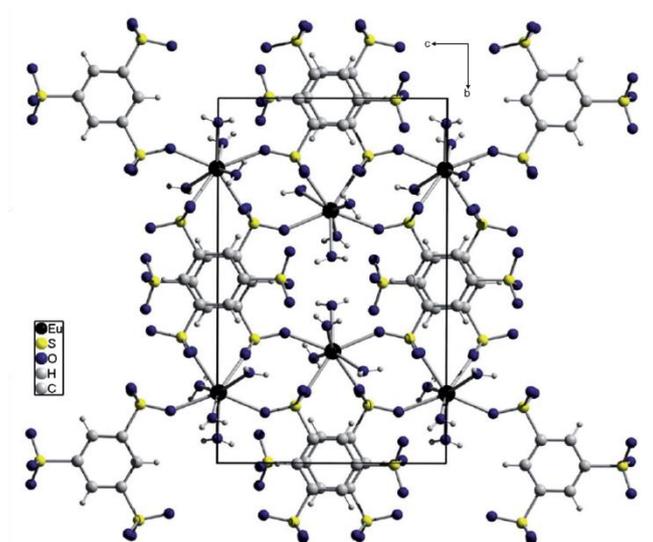


Abbildung 67: Projektion der Struktur von $\text{Eu}(\text{BTS})(\text{H}_2\text{O})_4$ auf die (100)-Ebene^[17c]

Der Einsatz von 2-Hydroxybenzol-2,4,6-trisulfonat als Linker führt zu sieben ähnlich aufgebauten null- und eindimensional verknüpften Strukturen, der hier schematischen Formel $\text{SE}_x(\text{BTSOH})_x(\text{Phen})_x(\text{H}_2\text{O})_x^{\text{xvi}}$ (SE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für x. Die Emissionsspektren der Strukturen zeigen Banden im blauen Bereich.^[63] Die kommerziell verfügbare Anilin-2,5-disulfonsäure wurde, wie von *Liu et al.* 2014 berichtet wurde, zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur der Form $\text{Sm}(\text{BDSNH}_2)_{0,5}(\text{Ox})(\text{Phen})$ und der zweidimensional verknüpften Struktur $\text{SE}(\text{BDSNH}_2)(\text{Ox})_{0,5}(\text{Phen})_2^{\text{xvii}}$ (SE = Eu, Gd, Tb, Er, Yb) umgesetzt.^[18d] Diese weisen eine thermische Stabilität bis zu 270 °C auf. Die Verbindungen zeichnen ihr unterschiedliches Lumineszenzverhalten aus, wodurch sie für die Herstellung von sowohl „Down“-, als auch „Upconvertern“ vorstellbar wären. Als ein SE^{3+} -Polysulfonat mit einer aliphatischen Polysulfonsäure beschreiben *Lin und Zhang* 2009 die schichtartig verknüpfte Verbindung $\text{Sm}_2(\text{MDS})_3(\text{H}_2\text{O})_6^{[64],\text{xviii}}$. Eine ähnliche Zusammensetzung weist die Struktur $\text{Sm}_2(\text{MDS})_3(\text{NMP})_4^{[65]}$ auf, die hingegen eindimensional verknüpft ist und ab 70 °C desolvatisiert wird. Die ebenfalls kettenartig aufgebauten Verbindungen der Methantrisulfonsäure zeigen einen Zersetzungspunkt von 150 °C ($\text{Pr}(\text{MTS})(\text{NMP})_3$) und 200 °C ($\text{Yb}(\text{MTS})(\text{NMP})_3$).^[65] Im Abschnitt IV.1. sind sowohl die Synthesen und Kristallstrukturbeschreibungen als auch die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten SE^{3+} -Polysulfonate beschrieben.

Die Darstellung von Selten-Erd(II)-, insbesondere der divalenten Europiumverbindungen ist im Gegensatz zu den trivalenten Selten-Erd-Verbindungen ein vernachlässigtes Gebiet im Bereich der Koordinationspolymere. Eu^{2+} -Ionen sind, anders als andere SE^{2+} -Ionen, gemäß ihres weniger negativen Normalpotentials auch in wässriger Lösung zu erhalten, was an der stabilen f^7 -Konfiguration liegt.^[26a] Die divalenten Lanthanoide werden typischerweise sechs- bzw. achtfach koordiniert. Ähnlich dem Eu^{2+} -Ion, das einen Ionenradius von 131 pm für die sechsfache Koordination besitzt, weist das Sr^{2+} -Ion

^{xv} BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat

^{xvi} BTSOH = 2-Hydroxybenzol-2,4,6-trisulfonat; Phen = 1,10-Phenanthrolin

^{xvii} Ox = Oxalat

^{xviii} MDS = Methandisulfonat

einen Ionenradius von 132 pm auf.^[65] So zeigt Strontium(II) in Verbindungen ein ähnliches Koordinationsverhalten wie Europium(II). Deshalb sind Strontiumverbindungen exzellente Wirtsgitter, die mit Eu^{2+} -Ionen dotiert werden können und eine große Vielfalt verschiedenster Koordinationsmöglichkeiten zeigen. So wird das Sr^{2+} -Ion in $\text{Sr}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_3$ achtfach koordiniert unter Ausbildung einer „Zickzack“-Kette.^[66] In $\text{Sr}(\text{BDC})(\text{DMF})$ wird ein dreidimensionales Koordinationspolymer gebildet, welches Eigenschaften eines Ferroelektrikums aufweist.^[67] Im Bereich der Strontiumpolysulfonate gibt es ebenfalls Beispiele. So konnte mit $\{\text{Sr}(\text{NaphDS})(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{xix}}$, eine dreidimensional verknüpfte Gerüststruktur, die durch 1,6-Naphthalindisulfonat aufgebaut wird, erhalten werden.^[18c]

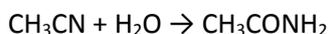
Mit dem MIL-52 (Matériaux de l'Institut Lavoisier), von Férey *et al.* im Jahre 2002 publiziert, konnte erstmals ein MOF mit der Formel $\text{Eu}(\text{BDC})$, der ausschließlich Europium(II)-Ionen enthält, durch die Hydrothermalsynthese von metallischem Europium, Terephthalsäure und Wasser in einer sehr geringen Ausbeute erhalten werden.^[68] Im Abschnitt IV.2. werden die Kristallstrukturen, sowie weitere Charakterisierungen der Polysulfonatverbindungen, die mit Sr^{2+} und erstmalig mit Eu^{2+} im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, vorgestellt.

^{xix} NaphDS = 1,6- Naphthalindisulfonat

IV.1. Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von aromatischen Polysulfonaten an trivalenten Selten-Erd-Ionen

IV.1.1. Synthese der Selten-Erd(III)-Sulfonate

Die Selten-Erd(III)-Sulfonate wurden durch Solvothermalsynthesen in Duranglasampullen erhalten. Als Edukte wurden $\text{SE}(\text{OH})_3$ und $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ der jeweiligen Selten-Erd-Elemente, sowie die unterschiedlichen aromatischen Polysulfonsäuren eingesetzt, die wie in Abschnitt III.1. beschrieben aufgearbeitet wurden. Anschließend wurden die Ampullen nach Zugabe des Lösungsmittels unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen und in Röhrenöfen einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Als Lösungsmittel wurden aprotische polare Substanzen verwendet, die sich als die geeignetsten zum Lösen der Polysulfonsäuren, sowie zur Kristallisation der Polysulfonate herausgestellt haben. Acetonitril erwies sich unter den gegebenen Bedingungen als nicht beständig, da es durch Hydrolyse, wie schon Hofmann und Bugge^[69] 1908 beobachteten konnten, zum Acetamid reagiert, was mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Die Edukte, Reaktionsbedingungen und Eduktmengen für die Reaktionen, aus denen Selten-Erd(III)-Polysulfonate hervorgegangen sind, sind in Tabelle 28 gezeigt. Abbildung 68 zeigt einige lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle der aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 28: Synthesebedingungen der Selten-Erd(III)-Polysulfonate

Verbindung	Edukt	Polysulfonsäure	Lösungsmittel	Temperaturprogramm (T _{Beginn} und T _{End} = RT)
$\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	25 mg, 1,6 eq $\text{Sm}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq H_2BDSNH_2	1 ml DMA	6 h → 160 °C (24 h) → 100 h
$\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8^*$	25 mg, 1,6 eq $\text{Eu}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq H_2BDSNH_2	1 ml DMA	6 h → 160 °C (24 h) → 100 h
$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8^*$	25 mg, 1,5 eq $\text{Gd}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq H_2BDSNH_2	1 ml DMA	6 h → 160 °C (24 h) → 100 h
$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}^*$	15 mg, 1,8 eq $\text{Pr}(\text{OH})_3$	15 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDSCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}^*$	15 mg, 1,7 eq $\text{Eu}(\text{OH})_3$	15 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDSCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}^*$	15 mg, 1,7 eq $\text{Dy}(\text{OH})_3$	15 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDSCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$	25 mg, 1,2 eq $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDSCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2 ml Acetonitril	6 h → 90 °C (48 h) → 150 h
$\{\text{Y}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}^*$	25 mg, 2,5 eq $\text{Y}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}^*$	25 mg, 1,8 eq $\text{Pr}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8^*$	25 mg, 1,6 eq $\text{Er}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6^*$	25 mg, 1,5 eq $\text{Yb}(\text{OH})_3$	20 mg, 1,0 eq $\text{H}_2\text{BDS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 150 °C (48 h) → 120 h
$\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}^*$	10 mg, 2,1 eq $\text{Yb}(\text{OH})_3$	10 mg, 1,0 eq $\text{H}_4\text{B4S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2 ml NMP	6 h → 185 °C (12 h) → 95 h

* zugehörige Kristallbilder siehe Abbildung 68; Abkürzungen der eingesetzten Edukte siehe xx

xx **Polysulfonate:** BDSNH_2 = Anilin-2,5-disulfonat, BDSCl_4 = 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat, BDS = 1,4-Benzol-disulfonat, B4S = 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat, **Lösungsmittel:** NMP = N-Methyl-2-pyrrolidon, DMA = N,N-Dimethylacetamid.

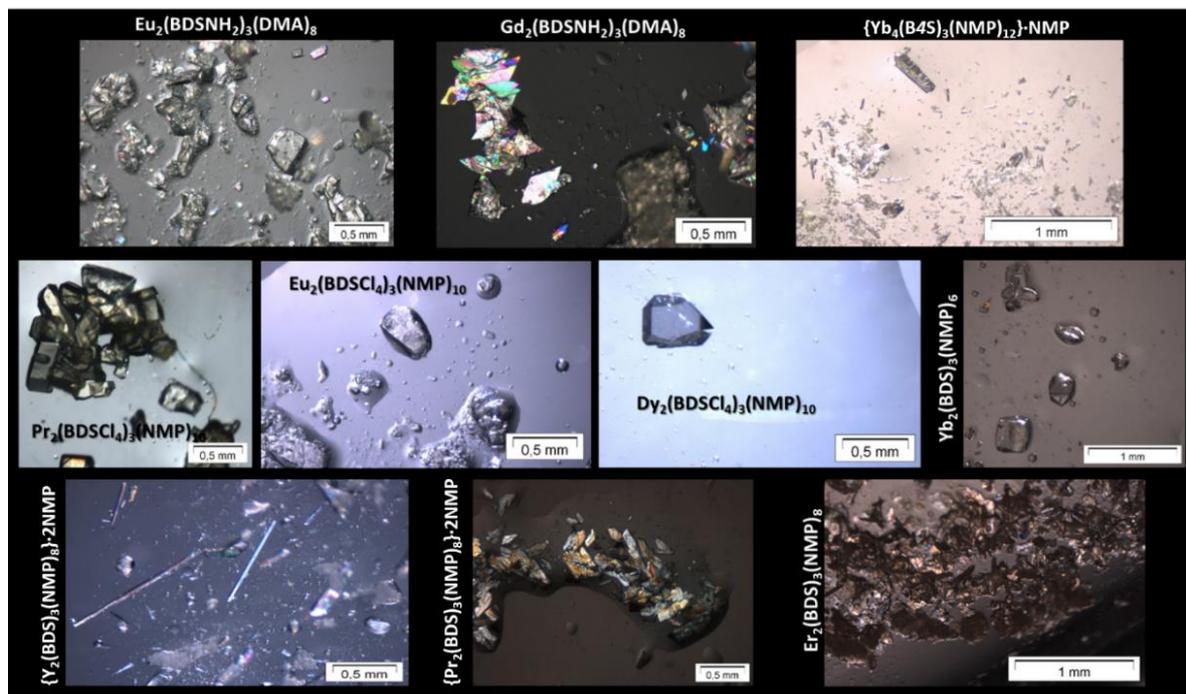


Abbildung 68: Lichtmikroskopische Aufnahmen einiger Selten-Erd(III)-Polysulfonate

IV.1.2. Koordinationspolymere der Selten-Erd-Elemente mit Anilin-2,5-disulfonationen

IV.1.2.1. Kristallstrukturen von $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

Die isotypen Verbindungen $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In Tabelle 29 sind die wichtigsten kristallographischen Daten der drei Strukturen kurz zusammengefasst. Im Anhang, Tabelle 61, sind diese Daten in ausführlicher Form aufgeführt, wobei von $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ lediglich die Gitterparameter bestimmt wurden. Tabelle 62 zeigt ausgesuchte Bindungslängen von $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$. Aufgrund der Messung von kleinen Kristallen und somit einer minderen Qualität der Einkristallstrukturdaten wurde für die Ellipsoiddarstellung eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 55 % anstatt der üblichen 70 % gewählt. Die folgende Strukturbeschreibung wird anhand des Beispiels der Gadoliniumverbindung durchgeführt.

Tabelle 29: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

	$\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	$\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 965,6(6)$ pm $b = 1092,2(6)$ pm $c = 1698,3(9)$ pm $\alpha = 81,89(2)^\circ$ $\beta = 76,10(2)^\circ$ $\gamma = 89,29(2)^\circ$	$a = 960,42(2)$ pm $b = 1101,14(3)$ pm $c = 1699,49(4)$ pm $\alpha = 82,027(1)^\circ$ $\beta = 75,804(1)^\circ$ $\gamma = 89,379(1)^\circ$	$a = 963,58(2)$ pm $b = 1098,23(3)$ pm $c = 1699,0(1)$ pm $\alpha = 81,926(1)^\circ$ $\beta = 75,796(1)^\circ$ $\gamma = 89,41(5)^\circ$
Z	1	1	1
Zellvolumen	$1721(3) \cdot 10^6$ pm ³	$1725,08(7) \cdot 10^6$ pm ³	$1725,2(1) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	-	1046970	1046699

In der Struktur liegen alle Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das zentrale SE^{3+} -Ion der asymmetrischen Einheit wird in Form eines verzerrten einfach überkappten trigonalen Prismas, welches als $[\text{SEO}_7]$ -Polyeder beschrieben werden kann, koordiniert (Abbildung 69). Die Bindungslängen liegen in $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ für Eu-O zwischen 229,1(4) und 236,6(4) pm und in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ für Gd-O zwischen 229,4(9) und 235,0(3) pm. Die Bindungswinkel des $[\text{EuO}_7]$ -Polyeders liegen zwischen 73,5(1) und 133,6(2)°, die des $[\text{GdO}_7]$ -Polyeders zwischen 73,6(1) und 133,7(3)°. Drei der koordinierenden Sauerstoffatome können den einzähnig angreifenden Anilin-2,5-disulfonationen zugeordnet werden. Diese drei Anionen weisen jeweils ein Symmetriezentrum im Mittelpunkt der Benzolringe auf (spezielle Wyckoff-Lagen $1f$, $1g$ und $1c$ der Raumgruppe $P\bar{1}$), sodass im Gesamten nur drei „halbe“ kristallographisch unterscheidbare Anilin-2,5-disulfonationen vorliegen. Die nicht koordinierenden $[\text{NH}_2]$ -Gruppen der Anionen weisen alle eine durch Symmetrie erzeugte Lagefehlordnung auf, welche in Abbildung 69 mit rot-gestrichelten Bindungen dargestellt ist. Der Besetzungsfaktor beträgt für alle drei Gruppen 0,5. Die Längsachsen der Anilin-2,5-disulfonationen von BDSNH_21 (Sulfonatgruppe von $S1$) und BDSNH_22 (Sulfonatgruppe von $S2$) verlaufen in eine Richtung, die Längsachse des BDSNH_23 -Anions (Sulfonatgruppe von $S3$) verläuft um 90° zu den vorherigen gedreht. Die Bindungslängen zwischen C-NH₂ variieren aufgrund der Fehlordnung für $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ zwischen 123(1) und 142(1) pm und für $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ zwischen 121,1(9) und 141(1) pm. Die C-H-Bindungslängen an den Anilin-2,5-disulfonationen, die an den Positionen der $[\text{NH}_2]$ -Gruppen vorliegen betragen für $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ 95,0(5) und 96,0(5) pm und für $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ 95,0(4) bis 95,1(6) pm. In der Verbindung $\text{SE}(\text{BDSNH}_2)(\text{Ox})_{0,5}(\text{Phen})_2$ (SE = Eu, Gd, Tb, Er, Yb)^{xxi}, die 2014 von Liu *et al.*^[18d] veröffentlicht wurde, liegen die C-NH₂-Abstände, bei 123(2) und 157(3) pm des in seiner Gesamtheit fehlgeordneten Anilin-2,5-disulfonations, welches ebenfalls einen Besetzungsfaktor von 0,5 aufweist. Die C-H-Abstände an diesen Positionen in $\text{SE}(\text{BDSNH}_2)(\text{Ox})_{0,5}$ liegen bei 93(2) und einmalig bei 110(1) pm. In der hier gezeigten Verbindung vervollständigen vier DMA-Moleküle die Koordinationssphäre des SE^{3+} -Ions (Abbildung 70). Die Atome O3A und O3B und O4A/B sind zwei DMA-Molekülen zuzuordnen, die beide Lagefehlordnungen aufweisen und in Abbildung 70 dargestellt sind. Die zu O3A und O3B aufgeführte Fehlordnung konnte nur in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

^{xxi} $\text{SE}(\text{BDSNH}_2)(\text{Ox})_{0,5}(\text{Phen})_2$: triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 963,04(7)$ pm, $b = 963,86(7)$ pm, $c = 1001,30(7)$ pm, $\alpha = 85,443(1)^\circ$, $\beta = 72,785(1)^\circ$, $\gamma = 72,761(1)^\circ$ und $V = 847,9(1) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$, alle Atome der Struktur liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$.

aufgelöst werden. Eine Tabelle mit den jeweiligen Besetzungsfaktoren ist in Tabelle 63 im Abschnitt VII.8. im Anhang aufgeführt.

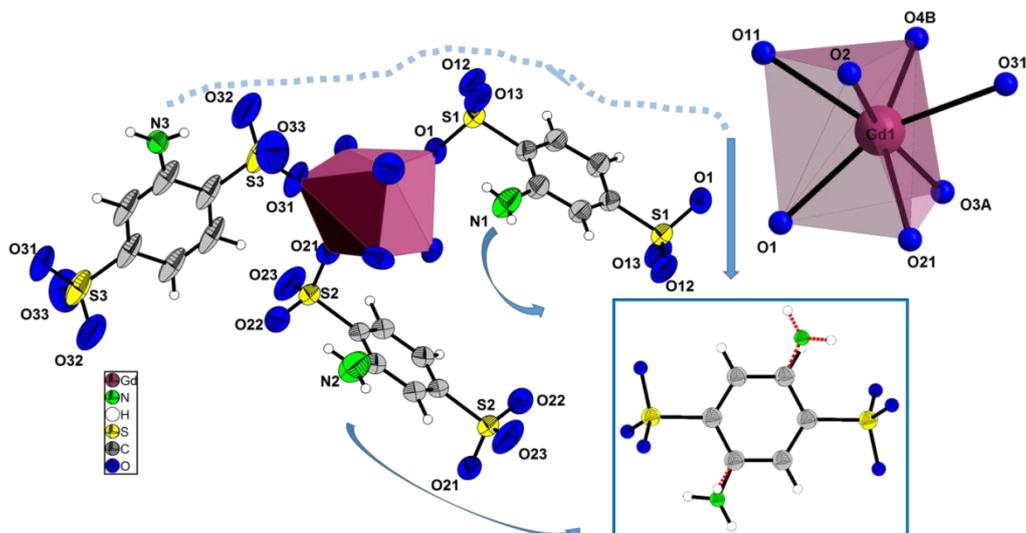


Abbildung 69: Koordinationspolyeder um das Gd^{3+} -Ion, Koordination der Anilindisulfonationen an das zentrale Gd^{3+} -Ion und Fehlordnung der $[NH_2]$ -Gruppe in $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$

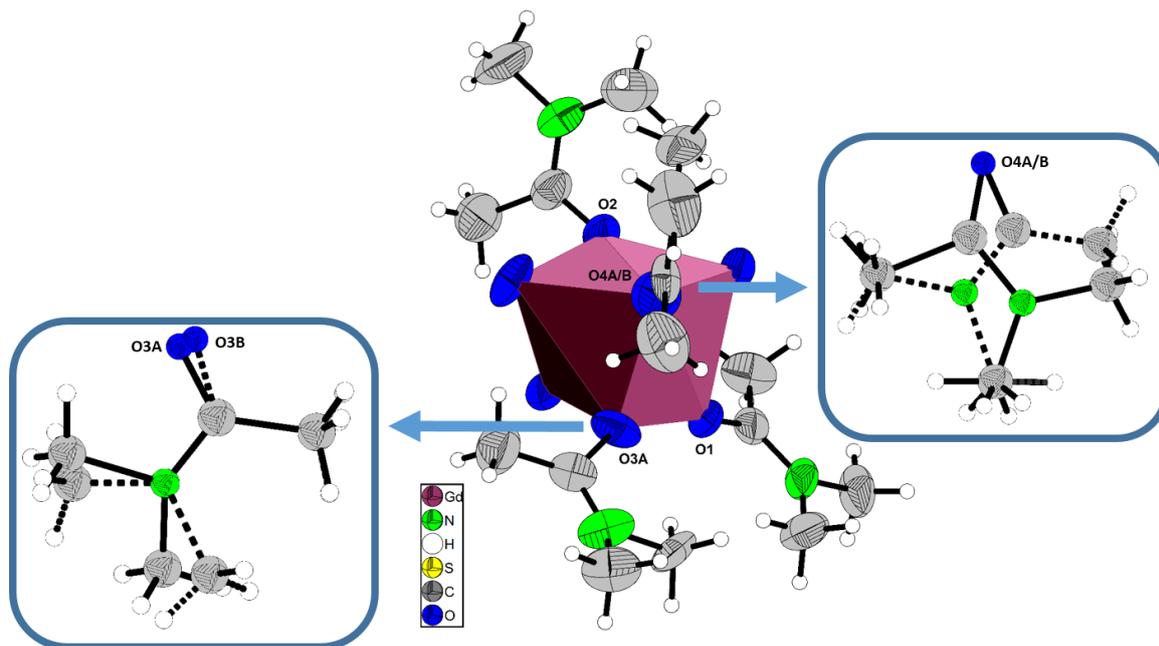


Abbildung 70: Koordination der DMA-Moleküle (mit Fehlordnung) an das Gd^{3+} -Ion in $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$

Die Anilindisulfonationen verbrücken jeweils zwei SE^{3+} -Ionen miteinander, sodass sich als weiteres Koordinationsmuster die in Abbildung 71 dargestellten zwölfgliedrigen Ringe ergeben. Mehrere Ringe bilden somit eine schichtartige Struktur aus. Die Struktur lässt sich gemäß der *Niggli*-Formel $^2\left\{\left(SE(BDSNH_2)_{3/2}(DMA)_{4/1}\right)\right\}$ beschreiben. Die einzelnen Schichten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft die sich zwischen den $[NH_2]$ -Gruppen als Donatoren und den nicht koordinierenden Sauerstoffatomen der $[SO_3]$ -Gruppen ausbilden (Abbildung 72). Die Abstände $D \cdots A$ liegen gemäß der Klassifizierung nach *Jeffrey*^[45] mit 274(1) bis 315(1) pm für $Eu_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$ und

275(1) und 324,6(9) pm für $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ im Bereich der mäßig starken Wasserstoffbrücken (Tabelle 30). Die Winkel zwischen $120,2$ und $140,3^\circ$ für $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $137,3(5)$ und $173,6(8)^\circ$ für $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ deuten ebenfalls auf den Bereich der schwachen bzw. hauptsächlich mäßig starken Wasserstoffbrücken hin.

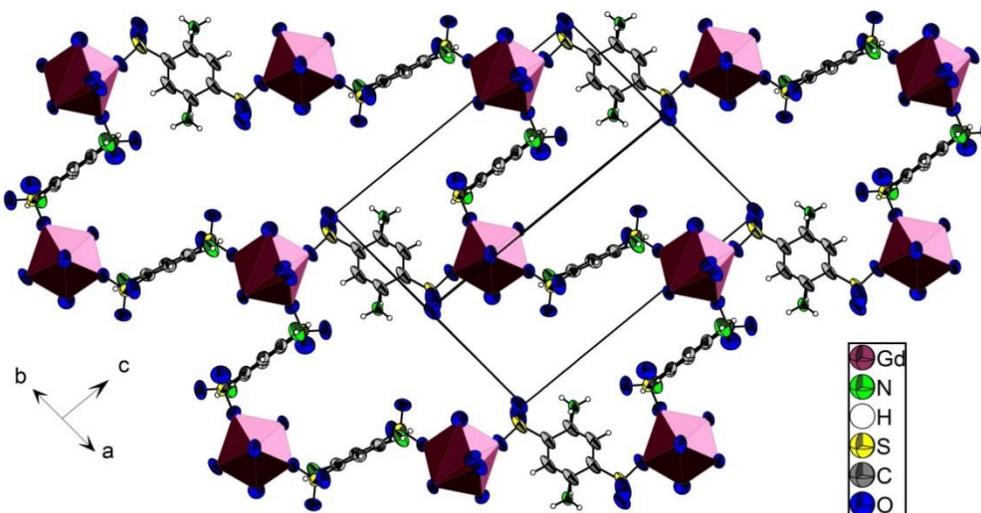


Abbildung 71: Projektion auf eine Schicht in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ (die DMA-Moleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

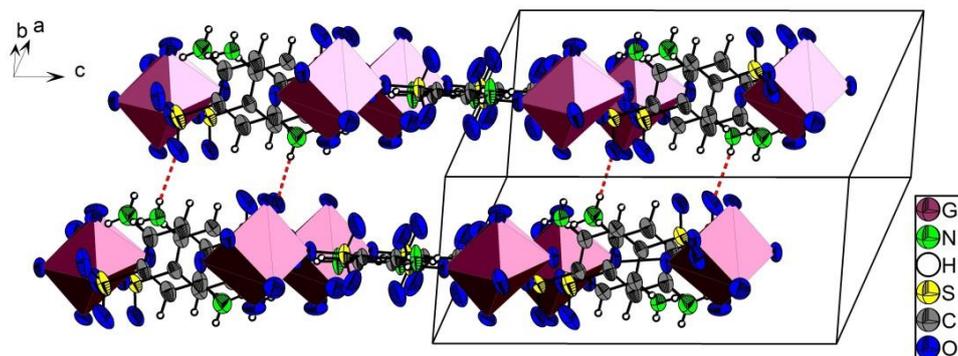


Abbildung 72: Schichten in $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, verknüpft durch Wasserstoffbrückenbindungen

Tabelle 30: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

$\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$				
D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
N1-H1A	213	300(1)	171,1	O23
N2-H2A	207	274(1)	131,9	O22
N3-H3B	261	315(1)	120,2	O32
$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$				
D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
N1-H1A	233,9(4)	301(1)	167,7(8)	O23
N2-H2A	212,0(4)	299(1)	173,6(8)	O12
N2-H2B	199,7(5)	275(1)	141,8(7)	O22
N3-H3B	254,5(5)	324,6(9)	137,3(5)	O33

IV.1.2.2. Thermische Analyse von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$

Für die thermische Analyse von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$ wurden 6,04 mg der nach röntgenographischer Analyse phasenreinen Substanz (Abbildung 73), vorher mechanisch von Lösungsmittel befreiten, Substanz in einen Korundtiegel eingewogen. Mit einer Aufheizrate von 10 °C/min wurde diese einem Temperaturprogramm von 25 °C auf 1050 °C unter Stickstoffatmosphäre unterzogen.

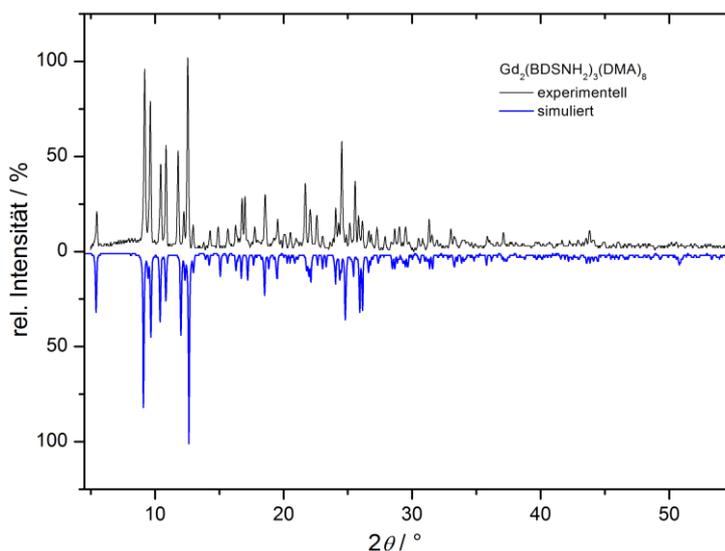


Abbildung 73: Pulverdiffraktometrische Analyse in Debye-Scherrer-Geometrie von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$ zur Bestimmung der Phasenreinheit

Abbildung 74 zeigt die TG/DTG-Kurve des thermischen Abbaus von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$. Abbildung 141 im Anhang (Abschnitt VII.8.) zeigt das DSC/TG-Diagramm der Verbindung. In Tabelle 31 sind die umfassenden Daten mit berechneten und experimentell bestimmten Massenverlusten, sowie den wichtigen Temperaturen der Zersetzungstufen aufgeführt.

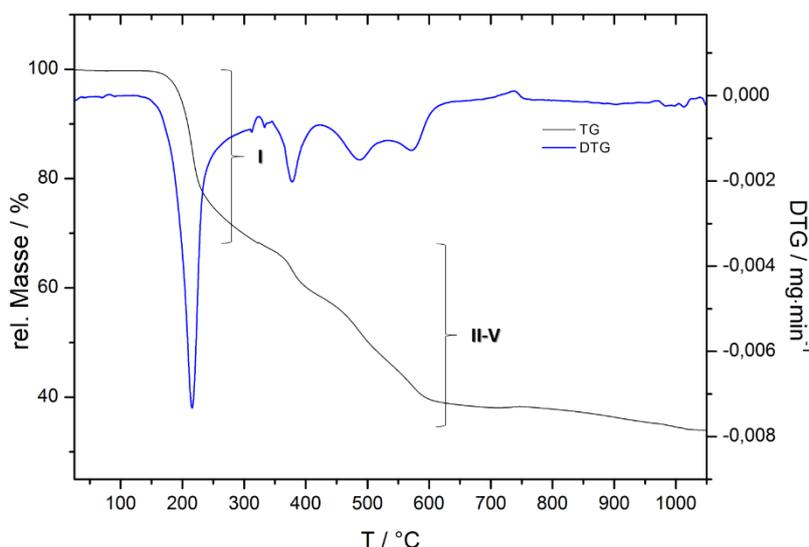


Abbildung 74: Thermische Analyse von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$

$Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$ zersetzt sich schon bei Raumtemperatur, sobald die Mutterlauge entfernt wurde, unter Abgabe von zwei DMA-Molekülen zu $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_6$, sodass in der thermischen Analyse von dieser Verbindung ausgegangen wurde ($\Delta m_{ber.} = 9,9 \%$). Ab einer Temperatur von 140 °C

zersetzt sich $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_6$ zum lösungsmittelfreien $Gd_2(BDSNH_2)_3$, das sich ungefähr bei einer Temperatur von 340 °C bildet, nachdem die zweite Zersetzungsstufe durchlaufen wurde. Hierbei stimmt der beobachtete Massenverlust von 30,4 % gut mit dem berechneten Massenverlust von 29,6 % überein ($\Delta m = 0,8 \%$). $Gd_2(BDSNH_2)_3$ baut sich in drei weiteren Stufen zu einem Gemisch aus 75,8 % $Gd_2O_2S^{[70]}$ und 24,2 % $Gd_2S_3^{[71]}$ ab, welches bei einer Temperatur von 1035 °C erhalten wurde. Der Rückstand der thermischen Zersetzung konnte pulverdiffraktometrisch bestimmt werden (Abbildung 75). Die Differenz von beobachtetem zu berechnetem Massenverlust weist einen Wert von 11,7 % auf.

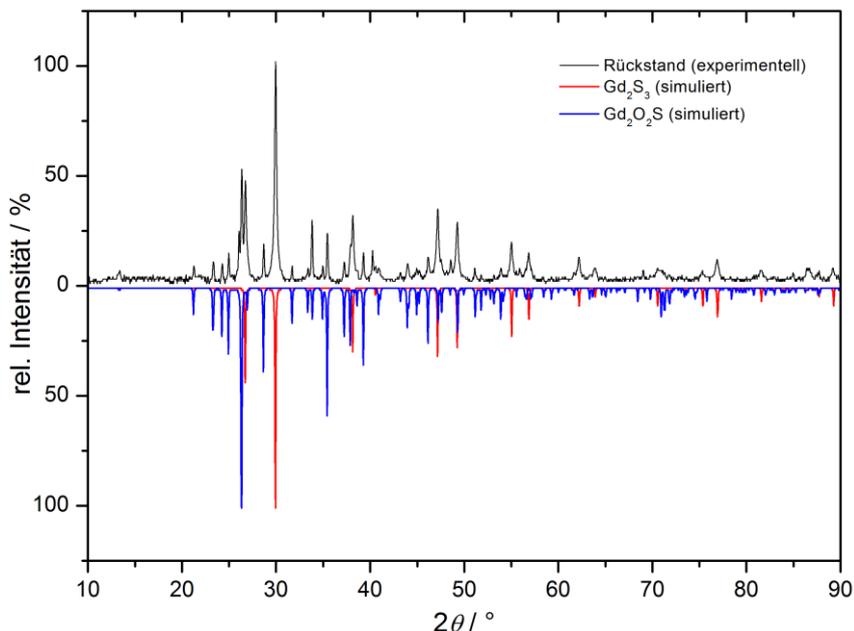


Abbildung 75: Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$

Tabelle 31: Daten des thermischen Abbaus von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$

Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
-	25	-	-	-	9,9 %	$Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_6$ (berechnet)
I	140	340	216	30,4 %	29,6 %	$Gd_2(BDSNH_2)_3$ (berechnet)
II	340	425	379	36,0 %	38,6 %	Gd_2O_2S (75,8 %), Gd_2S_3 (24,2 %)
III	425	530	486			
IV	530	635	571			
V	635	1035	-			
Σ	140	1035	-	66,4 %	78,1 %	Gd_2O_2S (75,8 %), Gd_2S_3 (24,2 %)

IV.1.3. Molekulare Strukturen der Selten-Erd-Elemente mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonationen

 IV.1.3.1. Kristallstrukturen von $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$, $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ und $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$

Die isotypen Strukturen $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$) kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 32). Von $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Alle Daten der Strukturen sind in Tabelle 64 im Anhang, Abschnitt VII.9., aufgeführt, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel hingegen in Tabelle 65. Abbildung 142 im Anhang zeigt die gegeneinander aufgetragenen Infrarotspektren der drei Verbindungen.

Tabelle 32: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$, $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ und $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$

	$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 1190,20(3) \text{ pm}$ $b = 1225,68(3) \text{ pm}$ $c = 1605,89(4) \text{ pm}$ $\alpha = 86,343(1)^\circ$ $\beta = 80,691(1)^\circ$ $\gamma = 75,514(1)^\circ$	$a = 1188,33(5) \text{ pm}$ $b = 1222,98(5) \text{ pm}$ $c = 1600,50(6) \text{ pm}$ $\alpha = 86,190(2)^\circ$ $\beta = 80,725(2)^\circ$ $\gamma = 75,366(2)^\circ$	$a = 1191,1(5) \text{ pm}$ $b = 1224,8(5) \text{ pm}$ $c = 1599,8(7) \text{ pm}$ $\alpha = 86,114(8)^\circ$ $\beta = 80,61(2)^\circ$ $\gamma = 75,352(7)^\circ$
Z	1	1	1
Zellvolumen	$2237,7(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$2220,3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$2227(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
CCDC Nr.	1042135	1015325	-

Alle Atome der Verbindung liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das SE^{3+} -Ion wird von acht Sauerstoffatomen in Form eines $[\text{SEO}_8]$ -Polyeders koordiniert. Dieser Polyeder kann als leicht verzerrter Trigondodekaeder, ein Johnson-Körper, der aus zwölf Dreiecksflächen besteht, beschrieben werden (Abbildung 76). Die Abstände SE-O für den Trigondodekaeder liegen für die Pr-Verbindung zwischen 234,94(7) und 263,22(7) pm und für die Eu-Verbindung zwischen 229,58(7) und 258,5(7) pm. Die Bindungswinkel O-SE-O sind für den $[\text{PrO}_8]$ -Polyeder zwischen 53,55(2) und 97,84(4)° und für den $[\text{EuO}_8]$ -Polyeder zwischen 54,57(2) und 98,20(5)° einzuordnen.

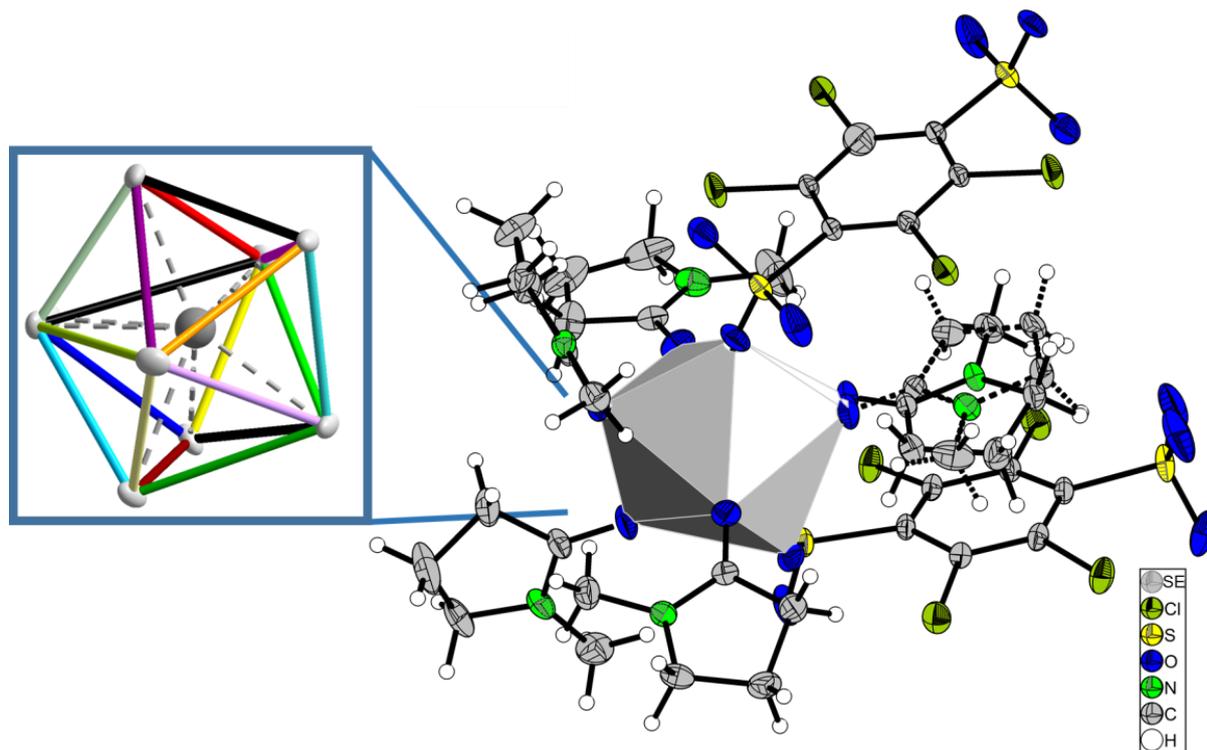


Abbildung 76: Einfache Darstellung des leicht verzerrten Trigondodekaeders und die Koordination des SE^{3+} -Ions

Am zentralen SE^{3+} -Ion koordinieren eineinhalb kristallographisch unabhängige Tetrachlorbenzoldisulfonate, eines einzähnig (**1**) und eines zweizähnig (**2**) (Abbildung 76). Die interatomaren Abstände für die koordinierenden Tetrachlorbenzoldisulfonate liegen für $Pr-O_{SO_3}$ zwischen 244,77(7) und 263,22(7) pm, die für $Eu-O_{SO_3}$ hingegen zwischen 239,65(7) und 258,50(7) pm. Das zentrale SE^{3+} -Ion wird durch fünf kristallographisch unterscheidbare NMP-Moleküle koordiniert, mit Bindungslängen $Pr-O_{NMP}$ zwischen 234,94(7) und 246,0(3) pm und $Eu-O_{NMP}$ zwischen 229,58(7) und 241,2(4) pm. Ein NMP-Molekül, welches O5A und O5B zuzuordnen ist, weist eine Lagefehlordnung über zwei Positionen auf. Die Besetzungsfaktoren liegen hierbei bei 0,7 für Teil A und 0,3 für Teil B. Zwei SE^{3+} -Ionen sind jeweils über ein Tetrachlorbenzoldisulfonate **1** verbrückt. Das Tetrachlorbenzoldisulfonate **1**, welches in der Mitte des Benzolringes ein Inversionszentrum aufweist (spezielle Wyckoff-Lage 1e), koordiniert zweizähnig verbrückend mit O31 an jeweils zwei Selten-Erd-Kationen (Abbildung 77). Jedes der zwei SE^{3+} -Ionen, die durch das $BDSCl_4^{2-}$ -Ion **1** verknüpft werden, wird wie erwähnt ebenfalls durch ein zweizähnig-chelatisierend angreifendes Disulfonate **2** koordiniert. Dieses Anion koordiniert mit der zweiten $[SO_3]$ -Gruppe, die dem S3-Atom zuzuordnen ist, an kein weiteres SE^{3+} -Ion. Die Bindungslängen $S-O_{\text{koord.}}$ der Disulfonate liegen zwischen 146,06(7) und 146,09(8) pm für $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ und bei 146,09(8) und 146,20(8) pm für $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$. Die Bindungslängen $S-O_{\text{nicht-koord.}}$ sind im Durchschnitt kürzer als die der Koordinierenden und liegen für $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ zwischen 142,89(8) und 144,28 pm und für $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ zwischen 142,88(8) und 144,43(8) pm. Alle Bindungslängen der nicht koordinierenden $[SO_3]$ -Gruppe S2-O variieren zwischen 143,8(1) und 144,4(1) pm in $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ und zwischen 143,9(1) und 144,56(9) pm in $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$, und liegen somit im Bereich einer nicht koordinierenden $[SO_3]$ -Gruppe.

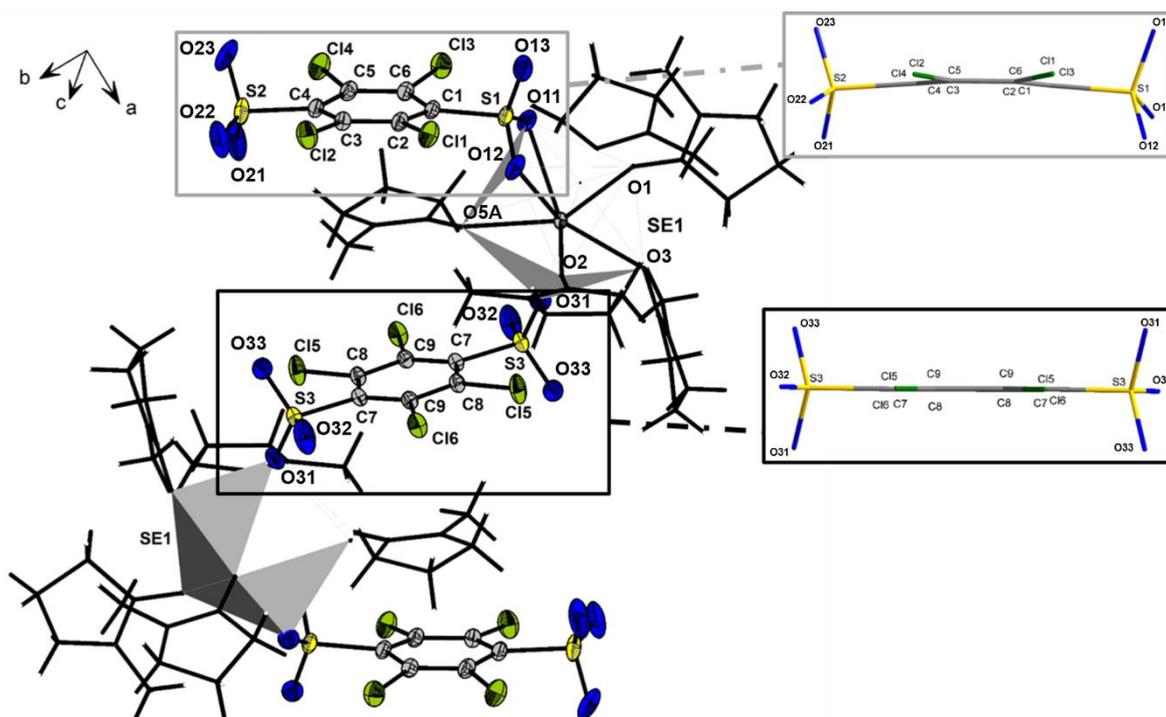


Abbildung 77: Dinukleare Einheit in $SE_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ mit „S“-Form (links) und unterschiedliche Konformationen der Benzolringe der Anionen (rechts)

Die beiden kristallographisch voneinander unabhängigen Benzolringe der Tetrachlorbenzoldisulfonate weisen unterschiedliche Konformationen auf. Die Polysulfonat-Einheit **1**, die zwei Selten-Erd-Kationen miteinander verknüpft zeigt eine planare Konformation. Die chelatisierend koordinierende, endständige Einheit **2** hingegen eine Bootkonformation (Abbildung 77). Letztere zeigt den gleichen Effekt, der schon in dem Kupfersalz von *Wickleder et al.* auftrat.^[17f] Für die Beschreibung der Boot-Konformation liegt eine Abweichung von 4,1 bis 4,2° bzw. 4,3 bis 4,4° der $[SO_3]$ -Gruppen zur Ebene des Benzolrings vor. Für das Cl-Atom hingegen ein Winkel von 4,6 bis 5,8° bzw. 4,2 bis 6,2° in $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ bzw. $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$. Die Deformation des Benzolringes kann durch sterische Effekte begründet werden. Das dimere $SE_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ ($SE = Pr, Eu$ und Dy) ist gemäß der Formel ${}^0_{\infty}\{SE(BDSCl_4)_{1/2}(BDSCl_4)_{1/1}(NMP)_{5/1}\}$ zu beschreiben (Abbildung 78). Die molekularen Einheiten werden durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den NMP-Molekülen und den $[SO_3]$ -Einheiten miteinander zu einem komplexen Netzwerk verknüpft (Abbildung 79).

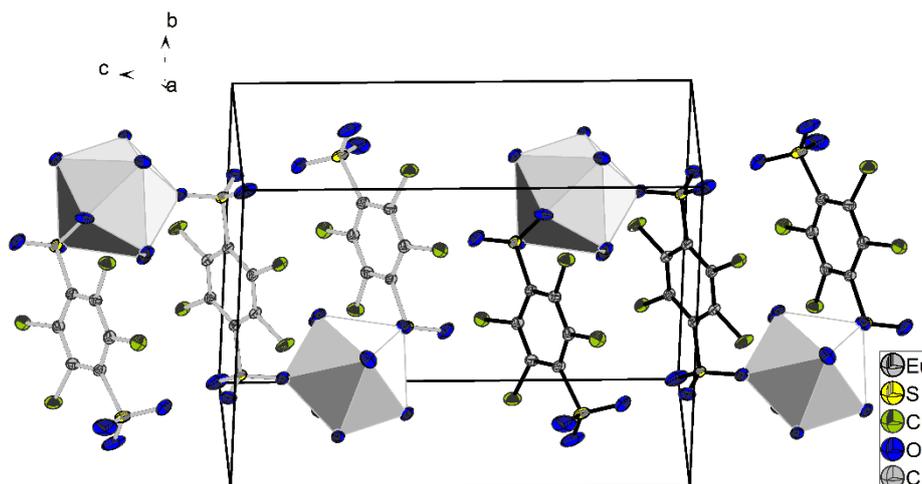


Abbildung 78: Anordnung der dinuklearen Einheiten zueinander in $SE_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$
(Darstellung ohne NMP)

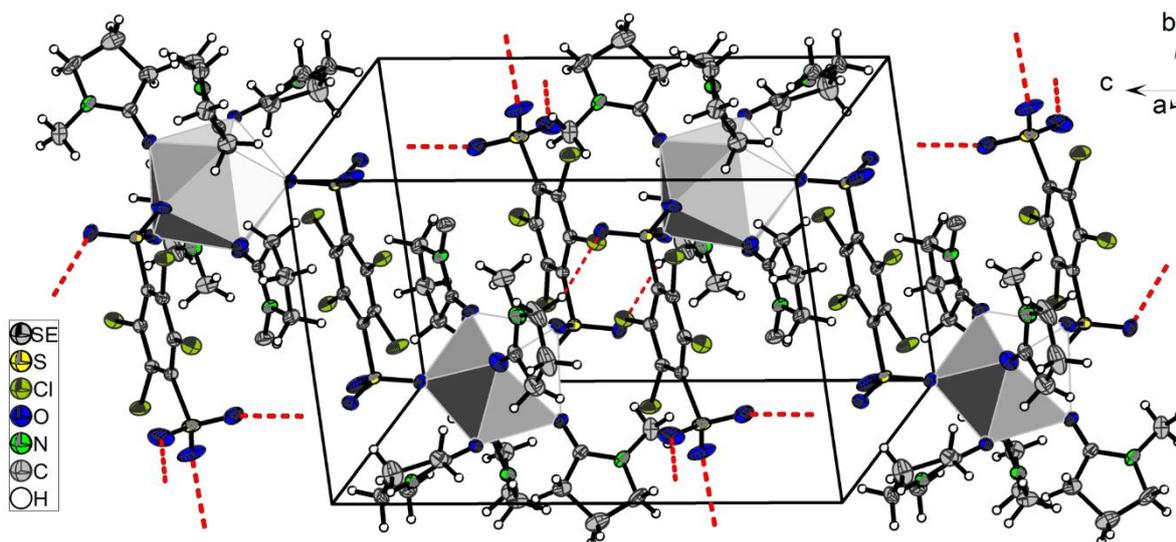


Abbildung 79: Dinukleare Strukturen in $SE_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ verknüpft durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen

IV.1.3.2. Thermische Analyse von $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$, $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ und $Dy_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$

Für die thermischen Analysen von $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$, $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ und $Dy_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ wurden 3,77 mg, 7,99 mg und 5,10 mg der jeweiligen Probe in einem Korundtiegel eingewogen und mit einer Heizrate von 10 °C/min langsam unter Stickstoffatmosphäre von 25 °C auf 1100 °C erhitzt. Ein Vergleich der thermischen Zersetzungen der drei Verbindungen ist in Abbildung 80 in Form eines TG-Diagramms dargestellt. Tabelle 33 stellt eine Übersicht zu Temperaturen, Massenverlusten und Zersetzungsprodukten der thermischen Analysen dar. Die einzelnen DSC/TG-Diagramme der Verbindungen sind im Anhang, Abschnitt VII.9. in Abbildung 143 dargestellt.

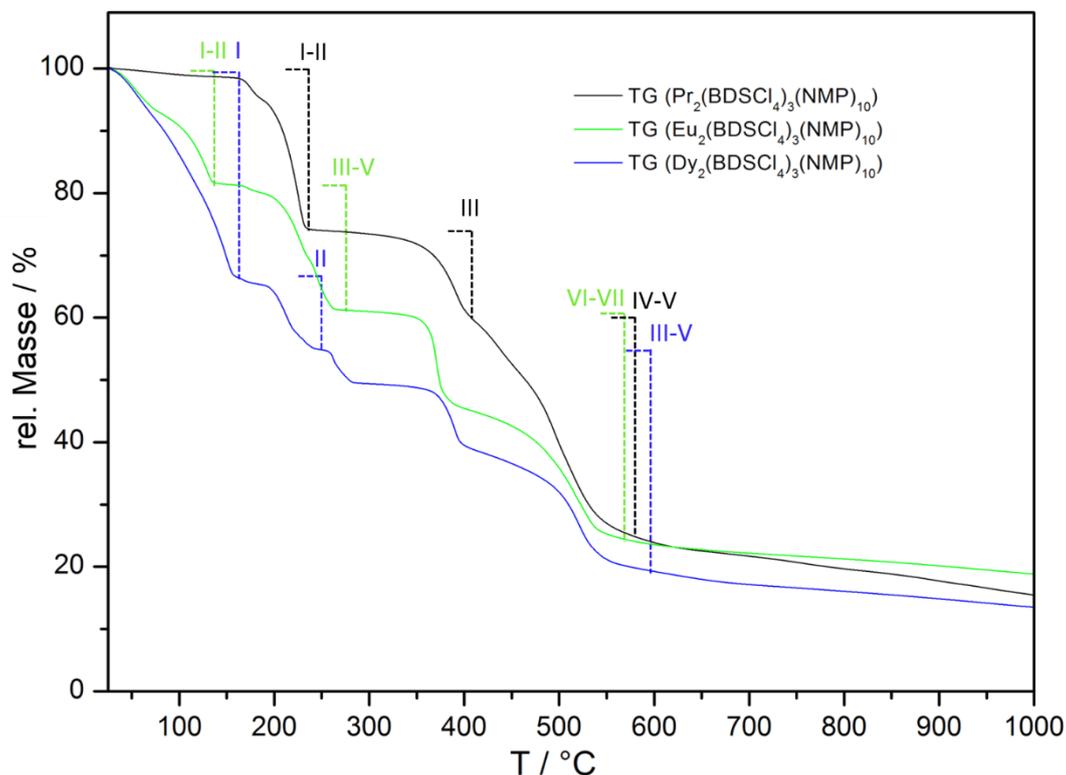


Abbildung 80: Vergleich der thermischen Zersetzungen von $SE_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ ($SE^{3+} = Pr, Eu, Dy$)

Die höchste thermische Stabilität der lösungsmittelhaltigen Verbindungen weist $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ mit einer Zersetzungstemperatur von 160 °C auf. Die Eu^{3+} - und Dy^{3+} -Verbindungen zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur. Das lösungsmittelfreie $Pr_2(BDSCl_4)_3$ bildet sich nach drei Zersetzungsstufen bis 410 °C, wobei der berechnete Massenverlust von 41,4 % mit dem experimentellen Massenverlust von 40,1 % gut übereinstimmt. $Eu_2(BDSCl_4)_3$ bildet sich in fünf Zersetzungsstufen bei einer geringeren Temperatur von 265 °C (ber. 50,0 % und exp. 49,0 %). Ähnlich der Europiumverbindung formt sich $Dy_2(BDSCl_4)_3$ über zwei Stufen bei einer Temperatur von 250 °C (ber. 40,6% und exp. 45,1 %). Die weitere Zersetzung der Pr(III)-Verbindung führt zu einer Mischung aus 43 % $PrOCl$ (tetragonal, $P4/nmm$)^[72] und 57% Pr_2O_2S (trigonal, $P\bar{3}m1$)^[70] im Temperaturbereich zwischen 580 und 1100 °C (Abbildung 81, oben links). Der experimentelle Massenverlust mit 85,2 % weicht nur gering vom berechneten Massenverlust mit 84,9 % ab ($\Delta m = 0,3$ %). Die Eu(III)-Verbindung zersetzt sich zu einer Mischung aus Eu_2O_2S ^[70] und vermutlich $EuOCl$, welches jedoch nach der Messung mit H_2O unter nicht inerten Bedingungen zu $Eu(OH)_2Cl$ ^[73] weiterreagiert hat (Abbildung 81, oben rechts). Beide Phasen konnten über eine pulverdiffraktometrische Untersuchung phasenrein nachgewiesen werden. Die Differenz von berechnetem zu gemessenem Gesamtmassenverlust von $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ beträgt 1,3 %. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $Dy_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ ergibt eine Mischung aus 36 % Dy_2O_3 (kubisch, $Ia\bar{3}$)^[74] und 64 % Dy_2O_2S (trigonal, $P\bar{3}m1$)^[70] (Abbildung 81, unten). Als Unterschied zwischen berechneten und experimentell bestimmten Gesamtmassenverlust von $Dy_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ ergibt sich eine Differenz von nur 1,2 %. Die Quantifizierungen der Phasenanalysen wurden über Rietveldverfeinerung bestimmt, die nur für die kristallinen Anteile der Mischungen angewendet werden konnte.

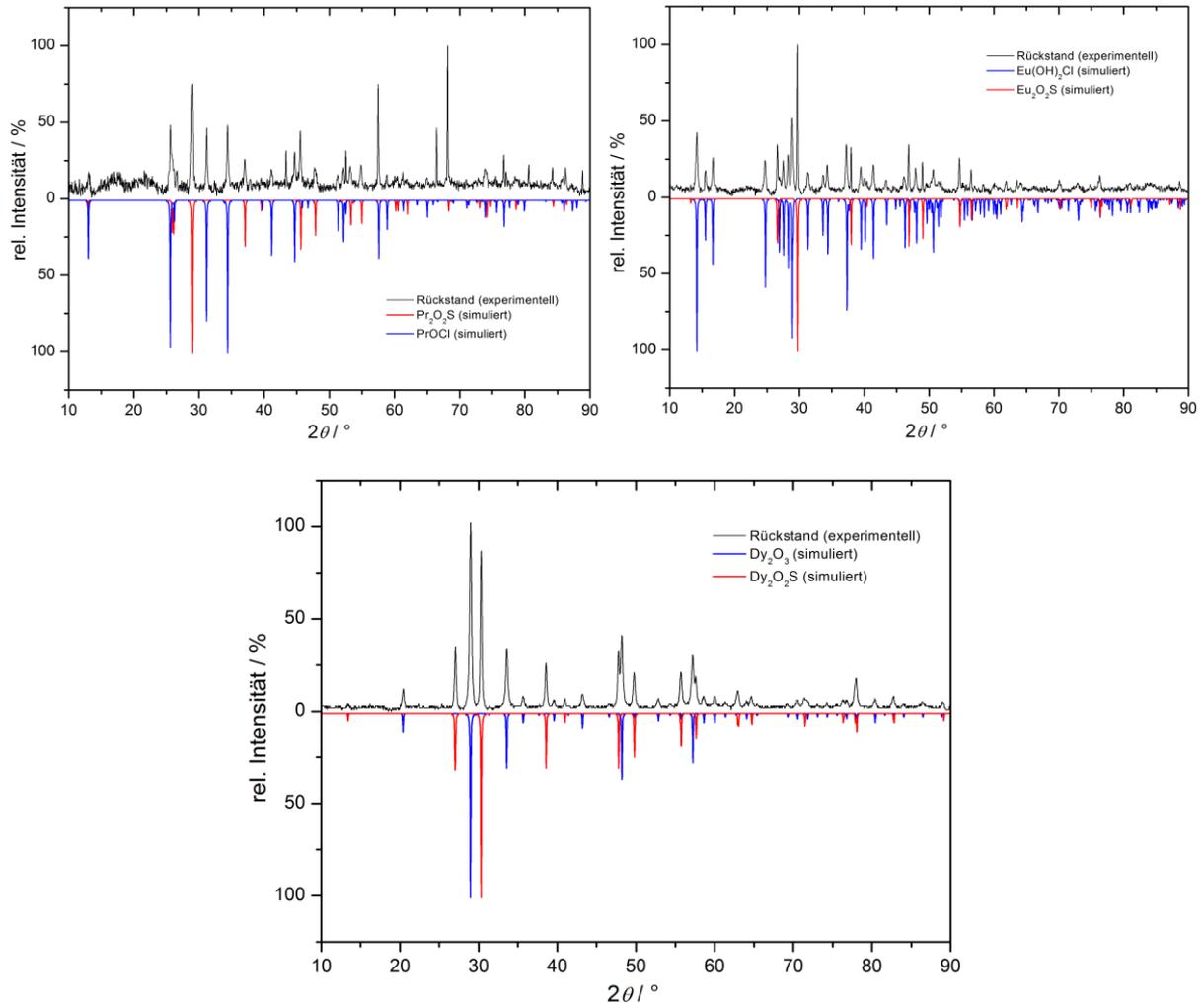


Abbildung 81: Pulverdiffraktogramme der Rückstände der thermischen Zersetzung von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$)

Tabelle 33: Daten des thermischen Abbaus von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr, Eu, Dy}$)

$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	160	190	173	25,9 %	24,8 %	$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_4$ (berechnet)
II	190	240	224			
III	350	410	390	15,2 %	16,6 %	$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3$ (berechnet)
IV	415	455	437	44,1 %	43,5 %	PrOCl (43%), $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ (57%)
V	455	580	494			
Σ	160	580	-	85,2 %	84,9 %	PrOCl (43%), $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ (57%)
$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	25	80	53	18,6 %	20,5 %	$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_5$ (berechnet)
II	80	140	130			
III	155	185	173	20,4 %	20,5 %	$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3$ (berechnet)
IV	185	240	224			
V	240	265	245			
VI	330	400	370	42,8 %	43,6 %	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ und EuOCl
VII	420	590	515			
Σ	25	590	-	80,5 %	81,8 %	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ und EuOCl
$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	25	165	152	33,7 %	32,5 %	$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_2$ (berechnet)
II	165	250	212	11,4 %	8,1 %	$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3$ (berechnet)
III	250	290	263	41,5 %	44,8 %	Dy_2O_3 (36%) $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (64%)
IV	345	415	390			
V	460	600	520			
Σ	25	600	-	86,6 %	85,4 %	Dy_2O_3 (36%) $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (64%)

IV.1.3.3. Lumineszenzeigenschaften von $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$

Für die Lumineszenzmessungen von $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ wurde die Substanz in eine Quarzglas-kapillare eingeschmolzen. Die Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde bei Raumtemperatur in einem Fluoromax 4 Spektrometer der Firma Horiba Scientific durchgeführt. Als Anregungsquelle diente eine 150 W Xe-Lampe und als Detektor ein Photomultiplier R928P der Firma Hamamatsu. Die Spektren wurden in Bezug auf das Anregungsspektrum korrigiert gemessen, d. h. unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des Detektors, sowie der unterschiedliche Intensitäten der Lampe in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Das Anregungs- und Emissionsspektrum, welches in Abbildung 82 dargestellt ist, zeigt überwiegend scharfe Banden wie es für eine Europium(III)-Verbindung charakteristisch ist. Bei 325 nm zeigt das Anregungsspektrum eine breite Bande, wie es bei einem „Ligand-Metal Charge-Transfer“ (LMCT) auftritt. Der $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergang ist zu erkennen, da das Eu^{3+} -Ion nicht speziell auf einem

Inversionszentrum liegt und somit das Paritätsverbot aufgehoben ist.^[25] Die prominentesten Banden der typischen 5D_0 - 7F_J -Übergänge ($J = 1, 2, 3, 4$) liegen bei 593, 612, 650 und 700 nm.

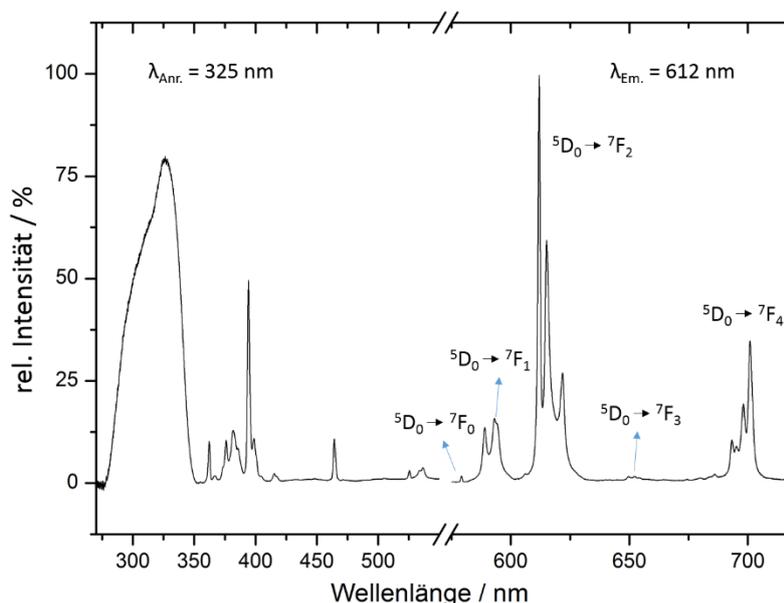


Abbildung 82: Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ (Übergänge nach [75])

IV.1.4. Die Schichtstruktur des Europium(III) mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

IV.1.4.1. Kristallstruktur von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

$\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 34). Die der Verbindung zugehörigen Güteparameter und kristallographische Daten sind in Tabelle 66 im Anhang VII.10. aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel hingegen sind in Tabelle 67 zu finden.

In $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ liegt ein kristallographisch unterscheidbares Eu^{3+} -Ion vor, welches achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert ist und auf der speziellen Wyckoff-Lage 2e der Raumgruppe $P2_1/m$ positioniert ist. Der $[\text{EuO}_8]$ -Polyeder kann als verzerrter Trigondodekaeder, einem Johnson-Körper mit zwölf kongruenten Dreiecksflächen und achtzehn Kanten, beschrieben werden (Abbildung 83). Das Eu^{3+} -Ion wird durch vier einzähnig angreifende Tetrachlorbenzoldisulfonationen koordiniert, die sich alle einem kristallographisch unterscheidbaren Disulfonation zuordnen lassen. Die Atome O11 und O12 der $[\text{SO}_3]$ -Gruppe koordinieren beide am zentralen Kation mit Bindungslängen für $\text{Eu-O}_{\text{SO}_3}$ von 237,49(9) und 243,04(9) pm. Des Weiteren greift ein Nitrat-Ion zweizähnig asymmetrisch chelatisierend am metallischen Zentrum an. Die Bindungslängen liegen für $\text{Eu-O}_{1\text{NO}_3}$ bei 246,9(1) pm

Tabelle 34: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Gitterparameter	$a = 887,14(7)$ pm $b = 1222,31(9)$ pm $c = 969,73(7)$ pm $\beta = 98,250(1)^\circ$
Z	2
Zellvolumen	$1040,7(1) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	1052201

und für $\text{Eu-O}_{\text{NO}_3}$ bei 251,6(2) pm. Die $\text{Eu-O}_{\text{NO}_3}$ -Abstände im $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[76] liegen zwischen 251,1(2) und 274,1(2) pm, wobei auch hier eine Asymmetrie vorliegt in der jeweils eine Eu-O -Bindung um 20 pm verlängert ist. Zwei Acetamid-Moleküle komplettieren die Koordinationssphäre des Eu^{3+} -Ions. Die Eu-O -Abstände in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ liegen im Durchschnitt bei 222,7 pm und die Bindungswinkel bei 80,5°. Die S-O-Bindungslängen der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen des Disulfonations, die am Eu^{3+} -Ion angreifen sind elongiert mit Werten von 145,27(9) und 145,70(9) pm. Das nicht koordinierende Sauerstoffatom der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen ist hingegen verkürzt mit einem S-O-Abstand von 144,0(1) pm. Auch das $\text{N-O}_{\text{nicht-koord.}}$ des Nitrat-Ions ist wie erwartet mit einer Bindungslänge von 121,8(2) pm etwas verkürzter als die koordinierenden Sauerstoffatome des Nitrat-Ions, die bei 127,9(2) und 128,1(3) pm liegen. Alle vier Atome der Nitrat-Gruppe liegen auf der speziellen Wyckoff-Lage 2e der Raumgruppe $P2_1/m$. Diese Werte stimmen mit denen von $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sehr gut überein. Durch die Spiegelebene, welche durch die Atome O3 und O4 des Acetamids verläuft tritt eine symmetriebedingte Fehlordnung der Moleküle auf (Abbildung 83). Der Besetzungsfaktor der C-, N- und H-Atome der Acetamid-Moleküle beträgt 0,5. Alle weiteren Atome der Struktur sind auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4f der Raumgruppe $P2_1/m$ angeordnet.

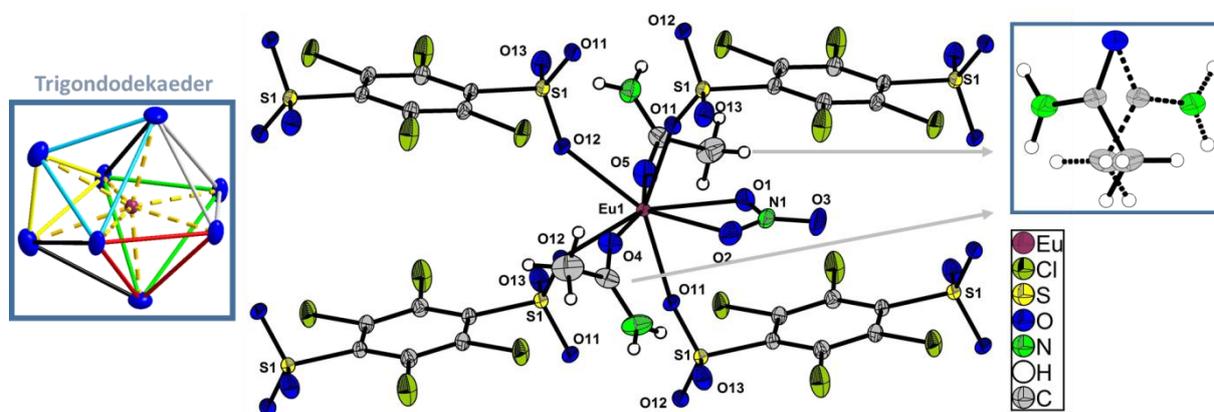


Abbildung 83: Koordination des Eu^{3+} -Ions in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

Im kristallographischen Sinne liegt insgesamt ein „halbes“ Tetrachlorbenzoldisulfonations vor, welches im Mittelpunkt des Benzolringes ein Inversionszentrum auf der speziellen Wyckoff-Lage 2a aufweist. Dieses Anion verknüpft als vierzählig verbrückender Ligand mit den $[\text{SO}_3]$ -Gruppen jeweils zwei Eu^{3+} -Ionen miteinander, sodass sich entlang der kristallographischen b -Achse SO_3 -verknüpfte Europium(III)-Stränge ausbilden. Die Nitrat-Gruppen sind entlang der kristallographischen b -Achse syndiotaktisch angeordnet. Die Europium(III)-Stränge werden durch die Verknüpfung von vier Eu^{3+} -Ionen durch das Tetrachlorbenzoldisulfonations entlang der kristallographischen c -Achse zu Schichten in der (100)-Ebene gemäß $\infty^2 \left\{ \text{Eu}(\text{BDSCl}_4)_{4/4}(\text{NO}_3)_{1/1}(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_{2/1} \right\}$ aufgebaut (Abbildung 84). Durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen werden diese sich entlang der kristallographischen a -Achse stapelnden Schichten verknüpft (Abbildung 85). Die Wasserstoffbrückenbindungen treten zwischen den $[\text{NH}_2]$ -Gruppen der Acetamid-Moleküle und den $\text{O}_{\text{nicht-koord.}}$ der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen der Disulfonations auf und liegen für die $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstände bei 303,6(3) pm und die $\angle\text{DHA}$ -Bindungswinkel bei 140,9° (Tabelle 35). Die hierbei auftretenden Wechselwirkungen lassen sich nach der Klassifizierung nach Jeffrey^[45] im mäßig starken Bereich einzuordnen.

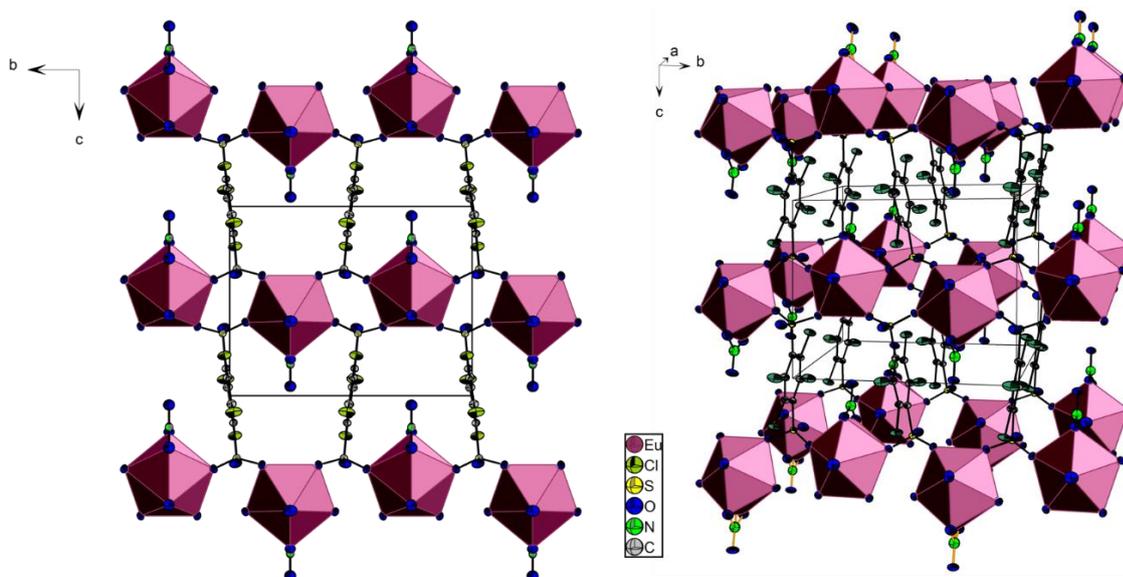


Abbildung 84: Projektion der Struktur von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ auf die (100)-Ebene

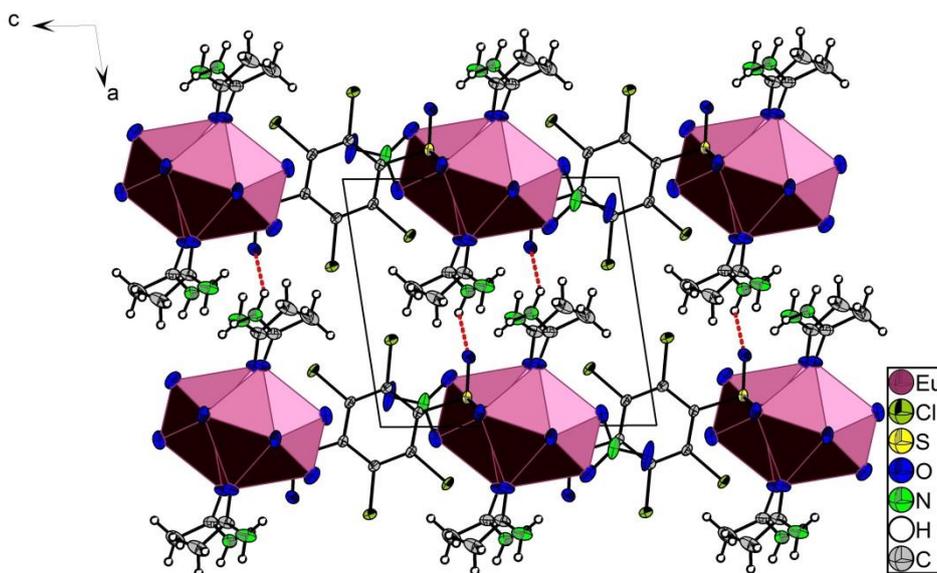


Abbildung 85: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

Tabelle 35: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

D-H	H...A / pm	D...A / pm	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$	A
N3-H3B	230	303,6(3)	140,9	O13

IV.1.5. Von Ketten zu Schichten und wieder zurück: 1,4-Benzoldisulfonate der Selten-Erd-Elemente

 IV.1.5.1. Kristallstrukturen von $\{SE_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$ ($SE = Y^{3+}, Pr^{3+}$), $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ und $Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$

Die Strukturen $\{SE_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$ ($SE = Y^{3+}, Pr^{3+}$) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. $\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$ dient im Folgenden exemplarisch für diesen Verbindungstyp, da von der isotypen Y^{3+} -Verbindung aufgrund der kleinen Kristalle nur die Gitterkonstanten vorliegen. Die Strukturen $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ und $Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$ sind einer niederen Symmetrie zuzuordnen, welche sich als Raumgruppe $P\bar{1}$ mit nur zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle darstellt. Alle den vier Verbindungen zugehörigen kristallographischen Daten sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Alle Atome in $\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$ liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e der Raumgruppe $P2_1/n$, $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ und $Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$ liegen ebenso auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i der Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine Tabelle der gesamten kristallographischen Daten, sowie ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind im Anhang im Abschnitt VII.11. aufgelistet (Tabelle 68 und Tabelle 69).

Tabelle 36: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{Y_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$, $\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$, $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ und $Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$

	$\{Y_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$	$\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$	$Er_2(BDS)_3(NMP)_8$	$Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$
Messung	Gitterkonstanten	Gesamtstruktur	Gesamtstruktur	Gesamtstruktur
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 2051(2)$ pm $b = 1028(1)$ pm $c = 2185(2)$ pm $\beta = 116,83(2)^\circ$	$a = 2051,39(7)$ pm $b = 1035,6(3)$ pm $c = 2179,77(8)$ pm $\beta = 116,809(2)^\circ$	$a = 982,99(7)$ pm $b = 1040,79(7)$ pm $c = 1740,2(1)$ pm $\alpha = 83,246(3)^\circ$ $\beta = 77,654(3)^\circ$ $\gamma = 87,496(3)^\circ$	$a = 915,58(5)$ pm $b = 968,44(6)$ pm $c = 1703,7(1)$ pm $\alpha = 86,836(3)^\circ$ $\beta = 82,834(3)^\circ$ $\gamma = 86,675(3)^\circ$
Z	2	2	1	1
Zellvolumen	$4110 \cdot 10^6$ pm ³	$4130,9(2) \cdot 10^6$ pm ³	$1726,9(2) \cdot 10^6$ pm ³	$1494,5(2) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.		1046538	1046543	1046549

Alle drei Verbindungen weisen eine zentrale $[SE(BDS)_3]^{3-}$ -Einheit auf, die durch unterschiedliche Koordinationspolyeder aufgebaut wird. In $\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$ und $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ werden die SE^{3+} -Ionen ausschließlich von Sauerstoffatomen als $[SEO_7]$ -Polyeder umgeben (Abbildung 86).

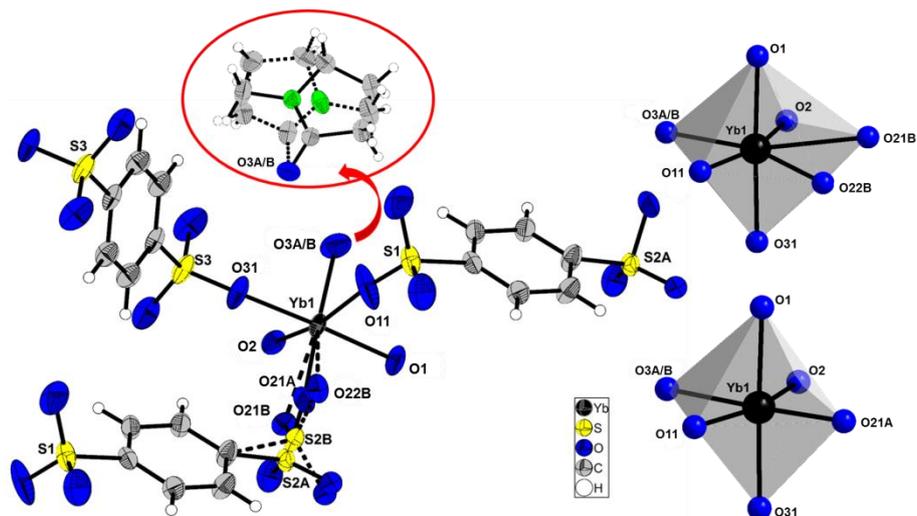


Abbildung 87: Koordination des Yb1-Ions in $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$

In $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ liegen „eineinhalb“ kristallographisch unterscheidbare Benzoldisulfonationen vor. Das S2 zugehörige Benzoldisulfonation wird durch Symmetrie vervollständigt. Dabei liegt ein Symmetriezentrum auf der speziellen Wyckoff-Lage 2b in der Mitte des entsprechenden Benzolringes vor. Entlang der kristallographischen *b*-Achse bilden sich „sägezahnartige“ Stränge aus, welche durch das Disulfonation S2 zu „leiterförmigen“ Doppelsträngen verknüpft werden (Abbildung 88, 1 links).

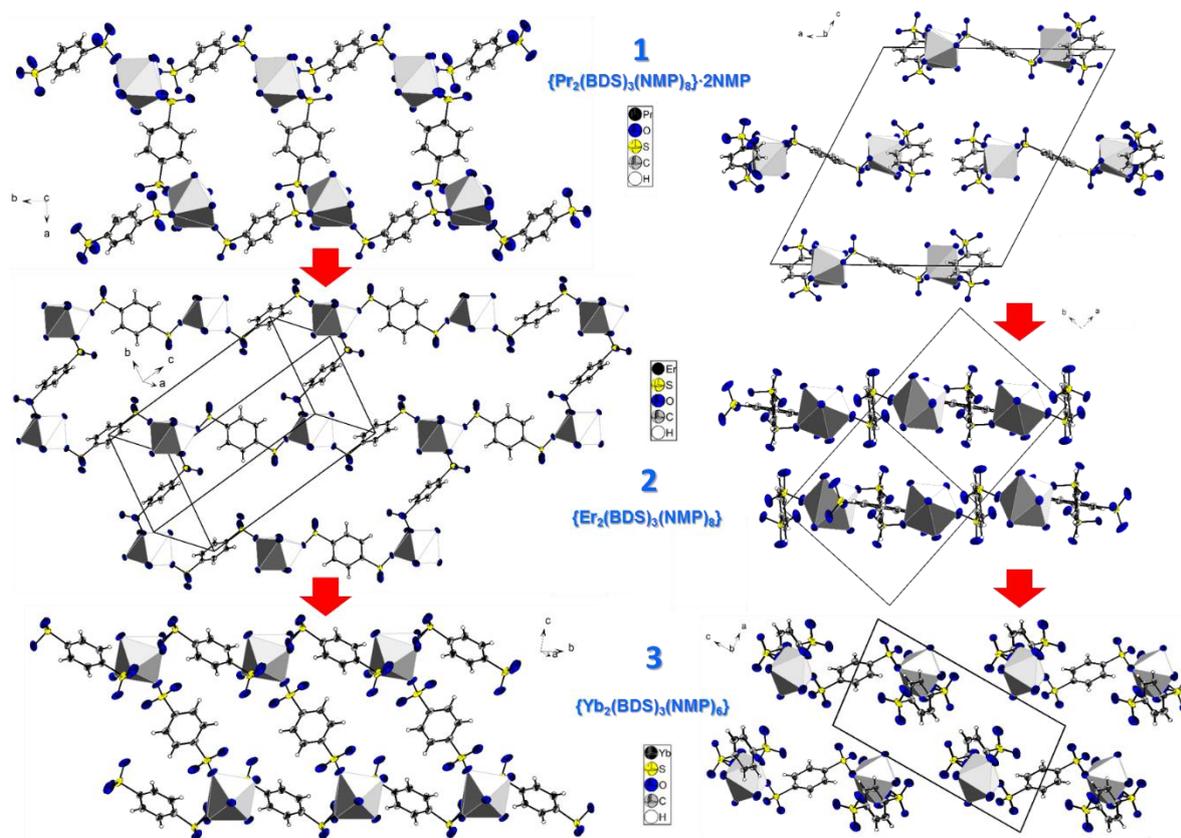


Abbildung 88: Verknüpfungsmuster: Von Ketten in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ (1) zu Schichten in $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ (2) und wieder zu Ketten in $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ (3)

Die Doppelstränge lassen sich über Zusammenreihung vieler achtegliedriger Ringe hintereinander beschreiben. Diese achtegliedrigen Ringe sind aus vier Pr^{3+} -Ionen und vier Disulfonationen aufgebaut. Die Sicht auf die (010)-Ebene zeigt die Anordnung der Ketten gemäß $\overset{1}{\infty}\{\text{Pr}(\text{BDS})_{3/2}(\text{NMP})_{4/1}\}$, welche entlang der c -Achse in einer AB-Stapelung angeordnet sind (Abbildung 88, 1 rechts). In $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ liegen drei „halbe“ kristallographisch unterscheidbare Disulfonationen vor, die durch Symmetrie vervollständigt werden. In der (100)-Ebene bilden sich zwölfgliedrige Ringe aus, die sich aus den Er^{3+} -Ionen und den Disulfonationen aufbauen (Abbildung 88, 2 links). Durch Verknüpfung der Ringe bildet sich eine schichtartige Struktur aus, welche gemäß $\overset{2}{\infty}\{\text{Er}(\text{BDS})_{3/2}(\text{NMP})_{4/1}\}$ beschrieben werden kann. Ein Blick auf die (001)-Ebene zeigt die Anordnung der Schichten, welche ohne Verschiebung zueinander angeordnet sind (Abbildung 88, 2 rechts). Die dritte Struktur $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ enthält wie auch $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ „eineinhalb“ kristallographisch unterscheidbare Disulfonationen, wobei auch hier das zu S3 gehörige Sulfonat durch Symmetrie vervollständigt wird. Entlang der kristallographischen b -Achse bilden sich ebenfalls „sägezahnartige“ Stränge aus, welche über die Disulfonationen zu „leiterförmigen“ Doppelsträngen, gemäß $\overset{1}{\infty}\{\text{Yb}(\text{BDS})_{3/2}(\text{NMP})_{3/1}\}$, verknüpft werden (Abbildung 88, 3 links). Auch hier bilden sich analog zu $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ achtegliedrige Ringe, die aus vier Disulfonationen und vier Yb^{3+} -Ionen bestehen aus. Diese Ringe formen aneinandergereiht die auch in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ vorliegenden Doppelstränge. Mit Sicht auf die (010)-Ebene sind die Stränge, die entlang der kristallographischen b -Achse laufen, leicht verschoben zueinander angeordnet (Abbildung 88, 3 rechts). Alle drei Strukturen in ihrer Gesamtheit betrachtet zeigen die Abhängigkeit des jeweiligen Koordinationsmusters vom Anteil des Lösungsmittels in der Struktur. Der Lösungsmittelanteil beruht wiederum auf dem Ionenradius der Selten-Erd-Kationen und nimmt somit mit abnehmendem Ionenradius von zehn über acht zu sechs NMP-Molekülen ab.

Alle Strukturen weisen schwache Wechselwirkungen elektrostatischer Natur auf, durch die die ketten- oder schichtartigen Strukturen jeweils miteinander verknüpft werden. Die Wechselwirkungen sind zwischen den nicht koordinierenden Sauerstoffatomen der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen und den NMP-Molekülen zu finden. In $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ liegen zwei freie NMP-Moleküle pro Formeleinheit vor. Diese liegen knapp oberhalb und unterhalb des Zentrums der achtegliedrigen Ringe der Doppelstränge und werden über schwache elektrostatische Wechselwirkungen, die zwischen dem $\text{O}_{5\text{NMP}}$ -Atom des freien NMP-Moleküls und einer $[\text{CH}_3]$ -Gruppe eines am Pr^{3+} -Ion koordinierenden NMP-Moleküls stabilisiert (Abbildung 89). Der $\text{C}_{\text{CH}_3}\text{-O}_{\text{NMP}}$ -Abstand beträgt 322,7(5) pm und liegt somit etwas über der Summe der Van-der-Waals-Radien dieser Atome.

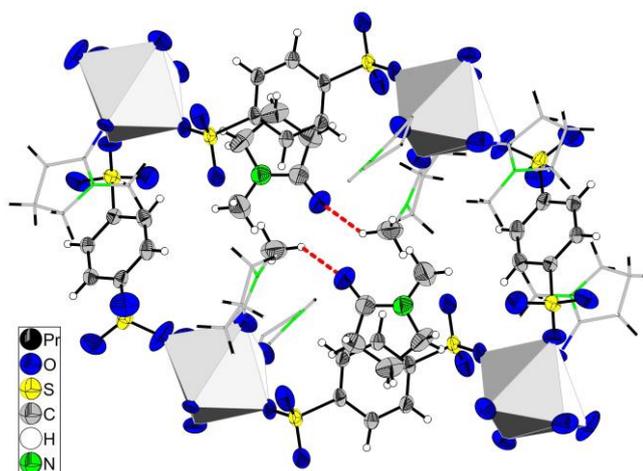


Abbildung 89: Schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den freien NMP-Molekülen in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$

IV.1.5.2. Thermische Analysen von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$

Es konnten thermische Analysen von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ durchgeführt und deren Zersetzungsrückstände pulverdiffraktometrisch untersucht werden. Dazu wurden 7,06 mg bzw. 0,89 mg der jeweiligen Probe in einem Korundtiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 10 °C/min von 25 °C auf 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Beide TG/DTG-Diagramme der Verbindungen sind in Abbildung 90 dargestellt, die DTA/TG-Diagramme im Anhang Abschnitt VII.11., Abbildung 144. Eine Übersicht der wichtigsten Temperaturen, Massenverluste und Zersetzungsprodukte zeigt Tabelle 37.

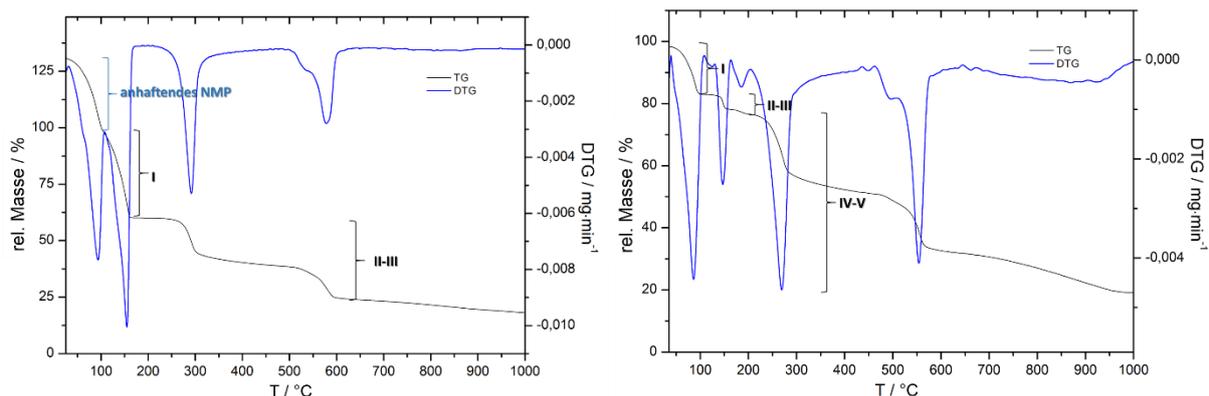


Abbildung 90: TG/DTG-Diagramme der thermischen Zersetzung von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ (links) und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ (rechts)

Die thermische Analyse von $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$ war aufgrund der Instabilität der Verbindung nicht möglich. Für die thermische Analyse von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ wurden die vorher vom Lösungsmittel abdekantierten Feststoffe in einen Korundtiegel überführt und mit einer Heizrate von 10°C/min von 25°C auf 1000°C aufgeheizt. An den Kristallen von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ befand sich noch anhaftendes Lösungsmittel, welches beim Abdekantieren nicht komplett entfernt werden konnte. Die Verbindung zersetzt sich in drei Stufen, beginnend bei einer Temperatur von 110 °C und der Abgabe von acht NMP-Molekülen. Der beobachtete Massenverlust mit 39,8 % und der berechnete mit 43,2 % haben hierbei eine Differenz von 3,4 %. Die Zersetzung des nun vermuteten lösungsmittelfreien $\text{Er}_2(\text{BDS})_3$ verläuft weiter ab einer Temperatur von 240 °C, d. h. die solvensfreie Verbindung ist in einem Temperaturfenster von 70 °C stabil. Der weitere Abbau liefert als Zersetzungsprodukt das wasserfreie $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ welches von *Wickleder* ebenfalls bei einer Temperatur von 270 °C durch thermische Entwässerung erhalten wurde.^[77] Hierbei liegt eine Differenz zwischen experimentellem und beobachtetem Massenverlust von 3,0 % vor. In einem letzten Zersetzungsschritt entsteht $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}^{[70]}$, welches mit dem in Abschnitt VII.11., Abbildung 145 dargestellten Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden konnte. Der berechnete und der beobachtete Gesamtmassenverlust stimmen mit einem Unterschied von 0,2 % sehr gut überein. Die zweite Verbindung, $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$, weist einen weitaus komplizierteren thermischen Abbau auf. Insgesamt weist die TG-Kurve fünf Zersetzungsstufen auf. Die erste Stufe, welche ab einer Temperatur von 35 °C beginnt, passt rechnerisch zur Abgabe von drei NMP-Molekülen mit einem Unterschied für $\Delta m_{\text{ber.-exp.}}$ von 1,0 %. Die zweite und dritte Zersetzungsstufe gehen der Bildung von $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_2$ einher ($\Delta m_{\text{ber.-exp.}} = 0,4 \%$). Ab 205 °C, was ungefähr dem Siedepunkt von NMP entspricht, folgen zwei weitere Abbaustufen (IV und V), die bei einer Temperatur von 960 °C enden. Als Abbauprodukt bildet sich $\text{Yb}_2\text{O}_3^{[78]}$, welches pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte (Abbildung 145). Die Differenz von beobachtetem (80,6 %) zu

berechnetem (76,1 %) Gesamtmassenverlust beträgt 4,5 %. Diese Abweichung lässt sich mit der geringen Einwaage der Substanz von 0,89 mg erklären.

Tabelle 37: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$

$\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	110	175	155	39,8 %	43,2 %	$\text{Er}_2(\text{BDS})_3$ (berechnet)
II	240	330	291	19,9 %	22,9 %	$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ (berechnet)
III	500	615	577	18,3 %	12,2 %	$\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$
Σ	110	800	-	78,1 %	78,3 %	$\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$
$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$						
Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	35	110	88	17,0 %	18,0 %	$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_3$ (berechnet)
II	125	160	147	6,4 %	6,0 %	$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_2$ (berechnet)
III	170	200	186			
IV	205	340	270	57,2 %	52,1 %	Yb_2O_3
V	470	600	555			
Σ	35	960	-	80,6 %	76,1 %	Yb_2O_3

IV.1.6. Das 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonat $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$

IV.1.6.1. Kristallstruktur von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$

$\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ und den in Tabelle 38 aufgeführten kristallographischen Daten und Güteparametern, die in Tabelle 71 im Anhang vorliegen. In Tabelle 71 sind außerdem Atomabstände der Verbindung $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$ aufgelistet, die die Bindungssituation der Koordinationspolyeder und der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen der Verbindung beschreiben.

Alle Atome in $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$ liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e der Raumgruppe $P2_1/c$. Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Yb^{3+} -Ionen werden in Form eines verzerrten einfach überkappten trigonalen Prismas koordiniert und bilden die Knotenpunkte der Struktur (Abbildung 91). Die interatomaren Abstände der $[\text{YbO}_7]$ -Polyeder liegen für Yb1 zwischen 221,0(2) und 234,9(2) pm. Das Atom O51, welches das trigonale Prisma überkappt, liegt mit seinem Abstand von 226,4(2) pm im mittleren Bereich. Die Bindungswinkel des $[\text{Yb1O}_7]$ -Polyeders liegen zwischen 71,54(8) und 116,10(9)°.

Das trigonale Prisma des Yb2-Ions wird von dem Sauerstoffatom O5 mit einer Bindungslänge von 223,2(3) pm überkappt. Hier liegen die interatomaren Abstände zwischen 217,1(3) und 233,4(2) pm. Die Bindungswinkel O-Yb2-O sind im Bereich zwischen 70,84(9) und 108,2(2)° einzuordnen.

Tabelle 38: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}\} \cdot 2\text{NMP}$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 2184,5(1)$ pm $b = 1432,82(9)$ pm $c = 2114,6(1)$ pm $\beta = 118,537(1)^\circ$
Z	2
Zellvolumen	$5814,6(7) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	1047042

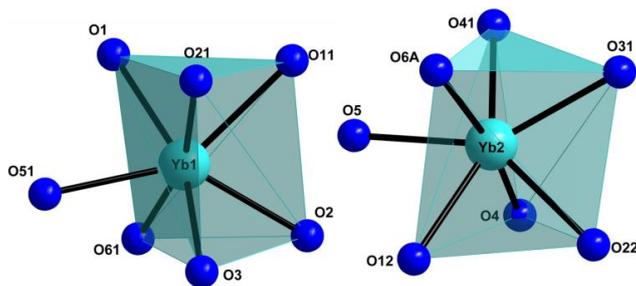


Abbildung 91: Koordinationspolyeder von Yb1 und Yb2 in $\{Yb_4(B4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$

In $\{Yb_4(B4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$ liegen insgesamt „eineinhalb“ kristallographisch unterscheidbare $B4S^{4-}$ -Ionen vor. Das Benzoltetrasulfonations $B4S1$, welchem die Atome S1, S2, S3 und S4 zuzuordnen sind und $B4S2$, dem S5 und S6 zugehörig sind. $B4S2$ weist demnach ein Inversionszentrum in der Mitte des Benzolringes auf. Vier der sieben Sauerstoffatome der Yb1-Koordination sind zwei $B4S^{4-}$ -Ionen zuzuordnen ($B4S1$ und $B4S2$), die jeweils mit zwei $[SO_3]$ -Gruppen einzähnig koordinieren (Abbildung 92). Die den Tetrasulfonationen, die entlang der kristallographischen b -Achse ausgerichtet sind, zuzuordnenden Sauerstoffatome sind in einer Ebene angeordnet. Drei NMP-Moleküle, die in einer Ebene um das Yb1 Ion angeordnet sind, runden die siebenfache Koordination des verzerrten einfach überkappten trigonalen Prismas ab. Das Yb2 Ion wird ebenfalls vierfach einzähnig von insgesamt vier $[SO_3]$ -Gruppen angegriffen, die sich zwei $B4S1$ -Anionen zuordnen lassen. Auch hier sind die Sauerstoffatome der Tetrasulfonationen in einer Ebene angeordnet. Drei NMP-Moleküle koordinieren t -förmig am Yb2 Ion, wobei ein NMP-Molekül in einer Ebene mit den Tetrasulfonationen angeordnet ist. Ein NMP-Molekül (O6A und O6B) weist eine Lagefehlordnung auf, die in Abbildung 92 dargestellt ist. Das O6A zugehörige Molekül weist einen Besetzungsfaktor von 0,69(1) und das O6B zugehörige Molekül einen Besetzungsfaktor von 0,31(1) auf.

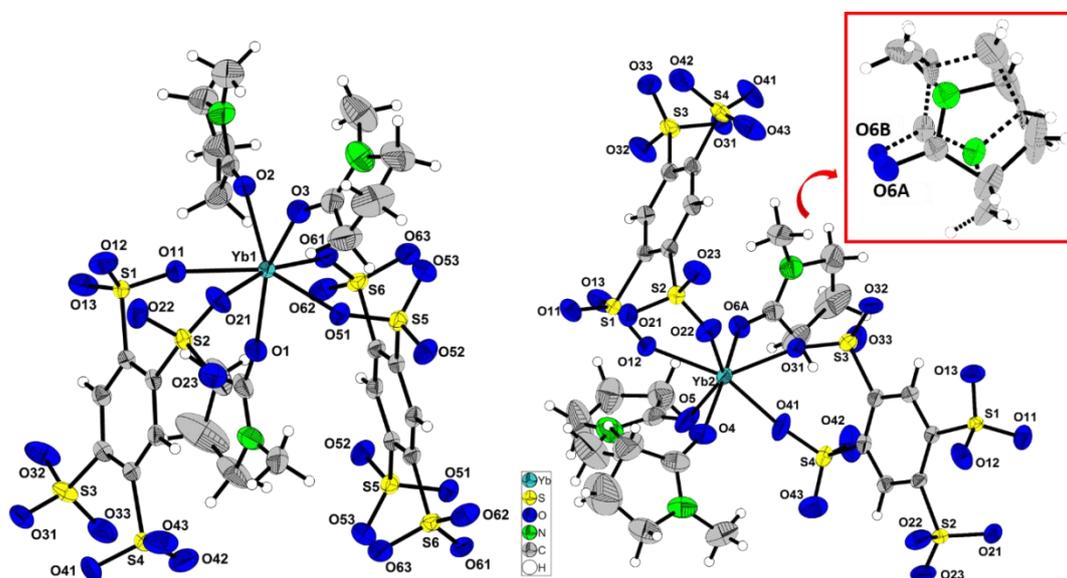


Abbildung 92: Koordination der zwei kristallographisch unterscheidbaren Yb^{3+} -Atome in $\{Yb_4(B4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$

Betrachtet man die Umgebung der $B4S1$ -Anionen, so ergibt sich eine Verknüpfung von zwei Yb2 Ionen (O12, O22, O31 und O41), sowie die Koordination an ein Yb1 Ion (O11 und O21). Das $B4S2$ -Anion, verknüpft zwei Yb1 Ionen miteinander. So bilden sich in $\{Yb_4(B4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$ Schichten in der ab -

Ebene gemäß $\infty^2\{(Yb1(B4S2)_{1/2}(B4S1)_{1/3}(NMP)_{3/1})(Yb2(B4S1)_{2/3}(NMP)_{3/1})\}$ aus, welche aus 16-gliedrigen Ringen der Yb³⁺-Ionen und der Tetrasulfonationen bestehen (Abbildung 93). Durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem nicht-kordinierenden Atom O42 einer [SO₃]-Einheit werden die frei in der Struktur vorliegenden NMP-Moleküle stabilisiert (Abbildung 93). Die Projektion der Struktur auf die (010)-Ebene zeigt, dass die schichtartigen Strukturen in der Stapelfolge ohne Verschiebung angeordnet sind (Abbildung 94). Auch tragen hier schwache Wechselwirkungen zur Verknüpfung der Schichten untereinander bei. Diese treten ebenfalls zwischen den nicht-kordinierenden Sauerstoffatomen der [SO₃]-Gruppen und den NMP-Molekülen auf.

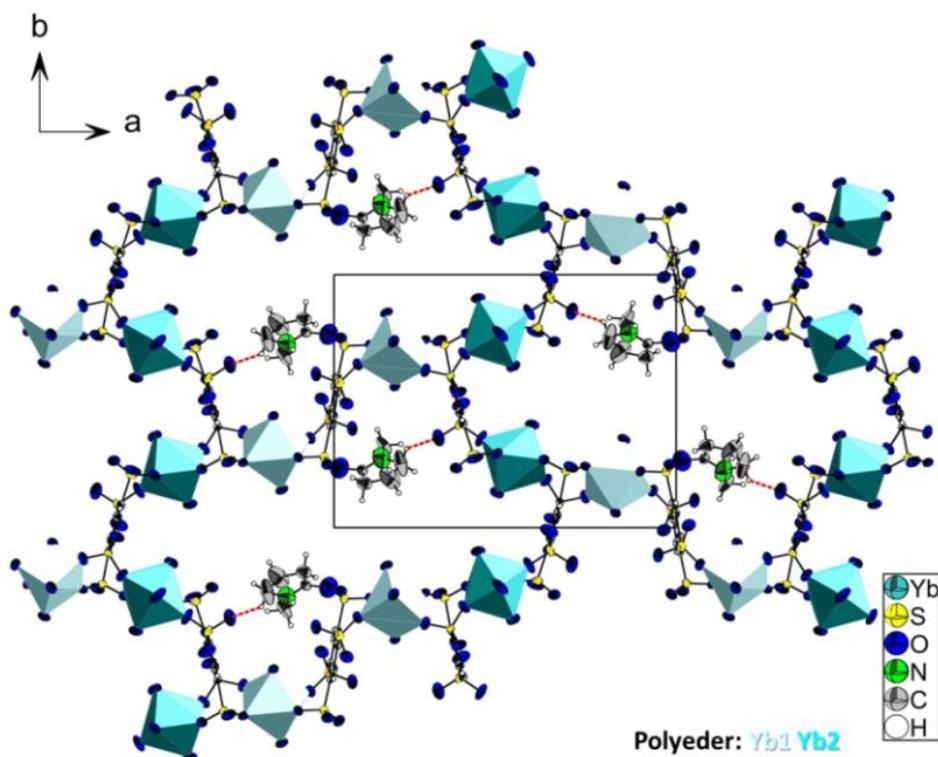


Abbildung 93: Projektion der Struktur von $\{Yb_4(B4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$ auf die (001)-Ebene (von den koordinierenden NMP-Molekülen sind nur die O-Atome dargestellt)

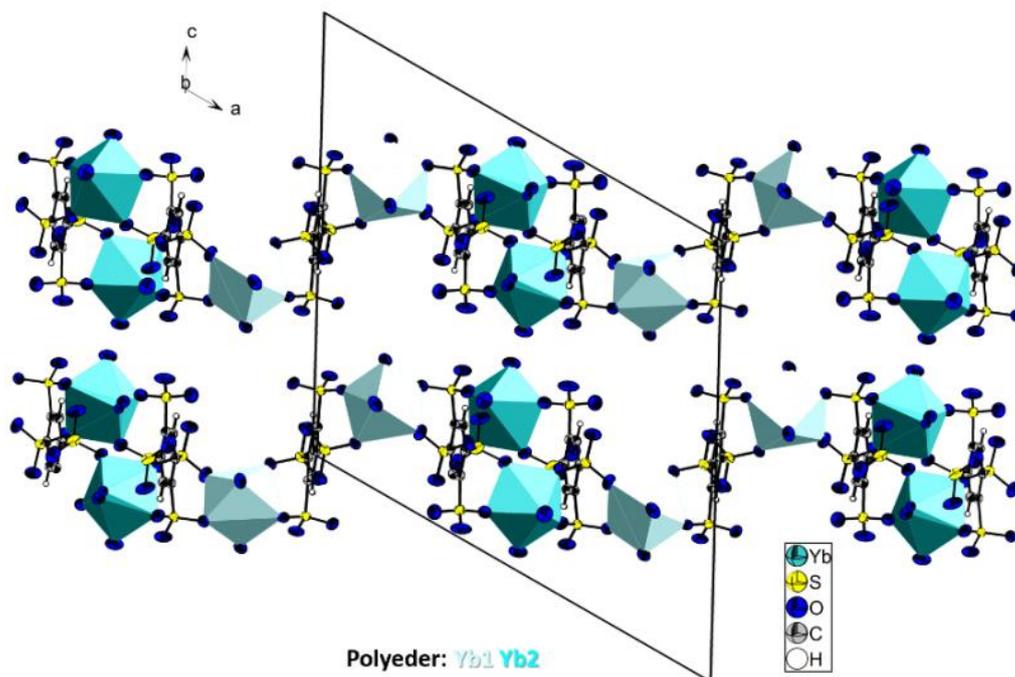


Abbildung 94: Projektion der Struktur von $\{Yb_4(B_4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$ auf die (010)-Ebene

IV.2. Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von aromatischen Polysulfonaten an divalenten Strontium- und Europium-Ionen

IV.2.1. Ein Koordinationspolymer des Strontiums mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonat: $Sr_2(BDSCl_4)_2(DMF)_9$

IV.2.1.1. Synthese von $Sr_2(BDSCl_4)_2(DMF)_9$

Die Synthese des $Sr_2(BDSCl_4)_2(DMF)_9$ erfolgt zunächst über die Umsetzung von $SrCO_3$ mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonsäure im Verhältnis 1 : 1 in wässriger Lösung. Nach dem Einengen der Lösung bei 50 °C wurde ein weißes Pulver erhalten. 50 mg des synthetisierten Strontiumsalzes wurden anschließend in einer Duranglasampulle in 2 ml DMF aufgenommen und einem Temperaturprogramm von sechs Stunden Aufheizrate, 48 Stunden bei 155 °C Haltephase und 150 Stunden Abkühlzeit unterzogen. Dabei wurden einige plättchenartige, farblose Kristalle erhalten.

IV.2.1.2. Kristallstruktur von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

Das Strontiumpolysulfonat $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den in Tabelle 39 zusammengefassten kristallographischen Daten. Tabelle 73 und Tabelle 74 (Anhang, Abschnitt VII.13.) führen ausführlichere Daten zu den Kristalldaten und Güteparametern, sowie einige ausgewählte Bindungslängen der Verbindung auf.

Alle Atome der Verbindung liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$. Zwei Strontiumatome, Sr1 und Sr2, bilden unterschiedliche Koordinationspolyeder der Form $[\text{Sr}1\text{O}_8]$ und $[\text{Sr}2\text{O}_7]$ aus. $[\text{Sr}1\text{O}_8]$ stellt ein durch O1 und O4 zweifach überkapptes trigonales Prisma, und $[\text{Sr}2\text{O}_7]$ ein durch O21 einfach überkapptes trigonales Prisma dar (Abbildung 95). Die Abstände für Sr1-O liegen zwischen 248,6(2) und 273,0(2) pm und die O-Sr1-O-Winkel zwischen 52,25(4) und 124,37(5)°. Die Bindungslängen des $[\text{Sr}2\text{O}_7]$ -Polyeders liegen im Vergleich etwas verkürzter zwischen 246,5(2) und 261,5(2) pm vor mit Bindungswinkeln zwischen 71,82(6) und 118,25(6)°. Sr1 wird von zwei zweizähligen Tetrachlorbenzoldisulfonationen und vier von DMF-Molekülen koordiniert (Abbildung 96). Die koordinierenden Sauerstoffatome, O11, O12, O31 und O32, die alle Tetrachlorbenzoldisulfonationen zugeordnet werden können, spannen eine Rechtecksfläche des Polyeders auf (Abbildung 95). Sr2 wird durch zwei einzählige angreifende Tetrachlorbenzoldisulfonationen und fünf DMF-Moleküle koordiniert. In der Verbindung $\text{Sr}(\text{BDC})(\text{DMF})$ ^{[67],xxii}, welche aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, H_2BDC und einem Gemisch aus DMF und CH_2Cl_2 erhalten wurde, liegt nur ein kristallographisch unterscheidbares Strontiumatom vor. Dieses ist achtfach von Sauerstoffatomen umgeben und bildet somit auch ein zweifach überkapptes trigonales Prisma aus, welches jedoch stärker verzerrt ist als das in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$. Die interatomaren Abstände Sr-O liegen, ähnlich wie in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$, zwischen 248,3(4) pm und 276,6(3) pm.

Tabelle 39: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 950,32(4)$ pm $b = 1604,16(7)$ pm $c = 2101,3(1)$ pm $\alpha = 90,763(2)^\circ$ $\beta = 93,911(2)^\circ$ $\gamma = 98,491(2)^\circ$
Z	2
Zellvolumen	$3160,0(2) \cdot 10^6$ pm ³
CCDC Nr.	1046328

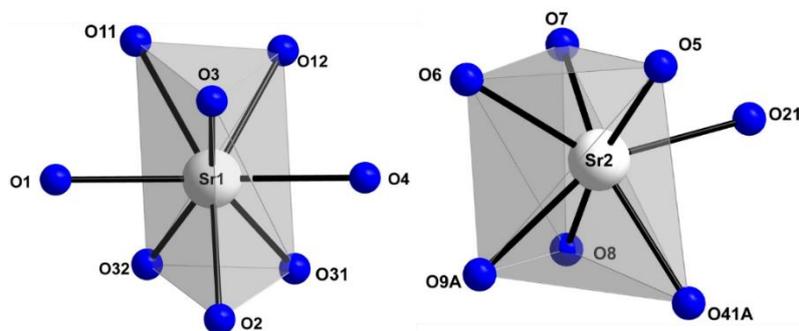


Abbildung 95: Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterscheidbaren Sr^{2+} -Ionen in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

^{xxii} $\text{Sr}(\text{BDC})(\text{DMF})$: trigonal, $P3_1$ (Nr. 144) mit $a = 1062,02(2)$ pm, $c = 984,17(1)$ pm und $V = 961,31(3) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 3$, alle Atome der Struktur liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $3a$.

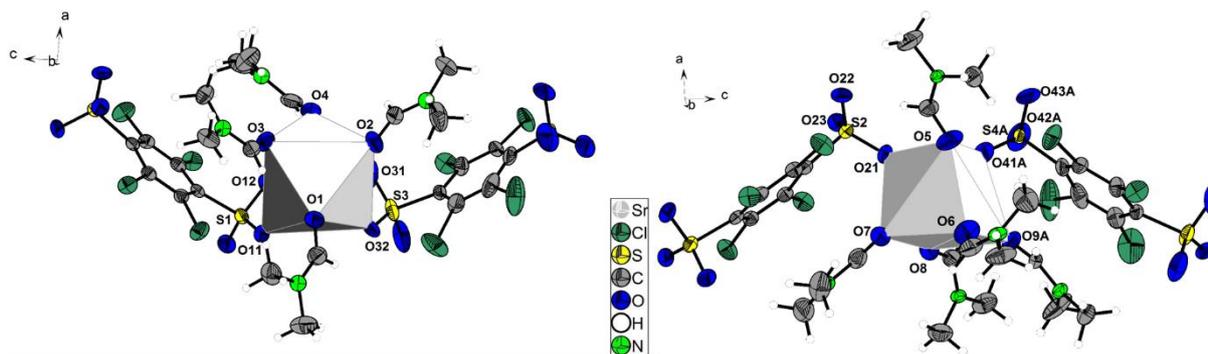


Abbildung 96: Koordination von Sr1 und Sr2 in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

In $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$ liegen zwei kristallographisch unterscheidbare BDSCl_4^{2-} -Ionen vor, BDSCl_4^1 (S1 und S2) und BDSCl_4^2 (S3 und S4), welche beide einzähnig an Sr1 und zweizähnig-chelatisierend an Sr2 angreifen (Abbildung 97 und Abbildung 98). Die S-O Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome liegen zwischen 145,1(2) und 145,9(2) pm, die der nicht koordinierenden Sauerstoffatome etwas verkürzt zwischen 143,9(2) und 144,3(1) pm. Das BDSCl_4^2 -Anion weist eine Lagefehlordnung der einzähnig angreifenden $[\text{SO}_3]$ -Gruppe und der Chloratome auf (Abbildung 98). Beide Lagen sind jeweils zu 50 % besetzt. Die Atomlagen von O41A und O41B liegen so dicht zusammen, dass die Atome aufgrund der starken Korrelationen nur isotrop verfeinert werden konnten. Durch die Fehlordnung weichen die S-O-Abstände hier stark von den Normwerten einer nicht fehlgeordneten $[\text{SO}_3]$ -Gruppe ab. Die Atomabstände $\text{S-O}_{\text{koord.}}$ liegen hier bei 133,9(4) und 147,1(4) pm und die $\text{S-O}_{\text{nicht-koord.}}$ zwischen 137,9(6) und 153(1) pm.

Im Vergleich wird in dem 1,4-Benzoldicarboxylat $\text{Sr}(\text{BDC})(\text{DMF})$ ein Strontiumatom von nur einem DMF-Molekül koordiniert und zwei chelatisierend und drei einzähnig angreifenden Terephthalat-Linkern, sodass sich ein verzerrtes $[\text{SrO}_8]$ -Dodekaeder bildet. Insgesamt ergibt sich für diese Struktur ein dreidimensionales Netzwerk der Form $\infty^3\{\text{Sr}(\text{BDC})_{5/5}(\text{DMF})_{1/1}\}$.

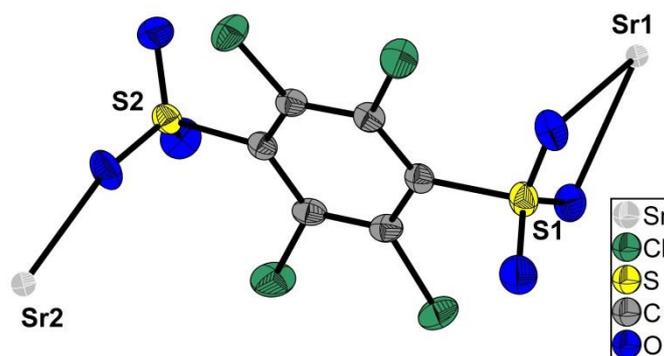


Abbildung 97: Koordination des BDSCl_4^1 -Anions in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

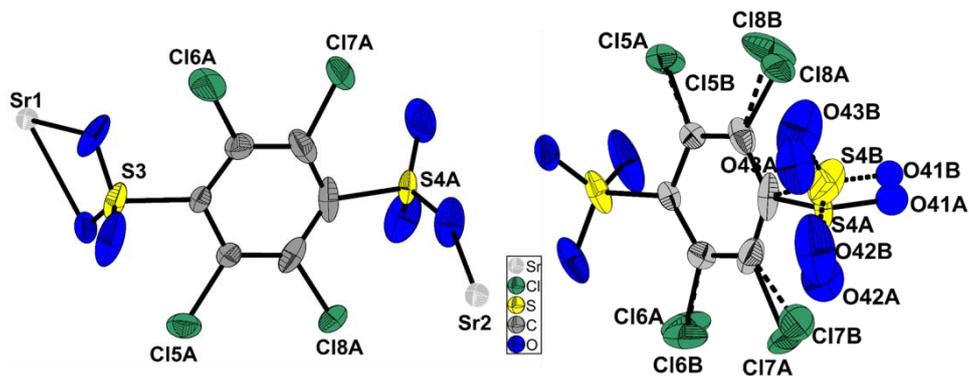


Abbildung 98: Koordination des BDSCl₄2-Anions an Sr1 und Sr2 und Fehlordnung im BDSCl₄2-Anion in Sr₂(BDSCl₄)₂(DMF)₉

Entlang der kristallographischen *c*-Achse bildet die Struktur „Zickzack“-Stränge der Form $\left\{ \left(\text{Sr1}(\text{BDSCl}_4)_{2/2}(\text{DMF})_{4/1} \right) \left(\text{Sr2}(\text{BDSCl}_4)_{2/2}(\text{DMF})_{5/1} \right) \right\}$ aus, in denen die Strontiumatome Sr1 und Sr2 durch beide kristallographisch unterscheidbaren Tetrachlorbenzoldisulfonationen alternierend verbrückt werden (Abbildung 99). Die DMF-Moleküle schließen die Koordinationssphäre der Strontiumatome in alle weiteren Raumrichtungen ab. Ein DMF-Molekül (O9A/B), welches am Sr2 koordiniert, nimmt zwei Orientierungen mit einer Besetzung von jeweils 50 % ein. Die einzelnen Stränge in Sr₂(BDSCl₄)₂(DMF)₉ werden durch schwache Wechselwirkungen verknüpft, die sich zwischen den nicht-kordinierenden Sauerstoffatomen der [SO₃]-Gruppen und DMF-Moleküle ausbilden (Abbildung 100).

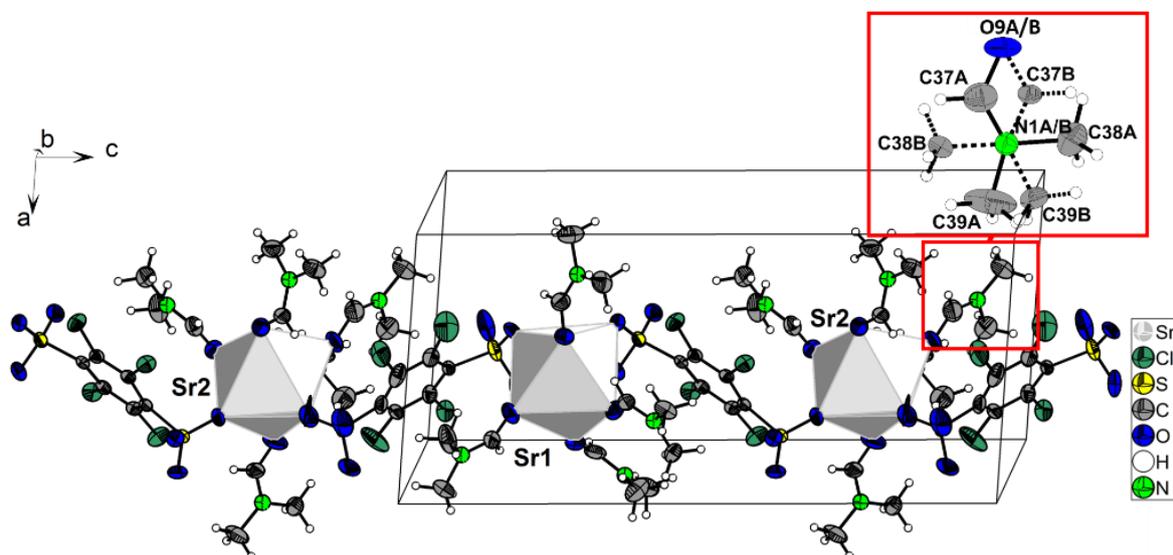


Abbildung 99: „Zickzack“-Stränge entlang der kristallographischen *c*-Achse in Sr₂(BDSCl₄)₂(DMF)₉

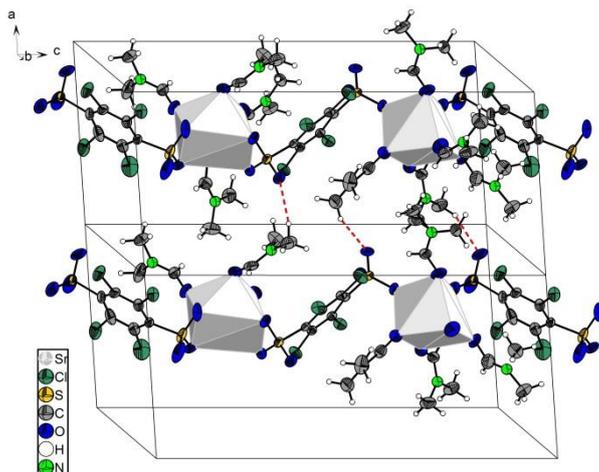


Abbildung 100: Wechselwirkungen zwischen den in Abbildung 99 gezeigten Strängen in $\text{Sr}_2(\text{BDSCI}_4)_2(\text{DMF})_9$

IV.2.2. Das erste Polysulfonat des zweiwertigen Europiums

IV.2.2.1. Darstellung von Europium(II)sulfid aus flüssigem Ammoniak

Europium(II)sulfid lässt sich direkt aus der Reaktion von Europium mit Schwefel in flüssigem Ammoniak erhalten.^[79] Dafür wird metallisches Europium in flüssigem Ammoniak gelöst, nachdem Ammoniak in einen Dreihalskolben, wie in Abbildung 101 dargestellt, einkondensiert wurde.

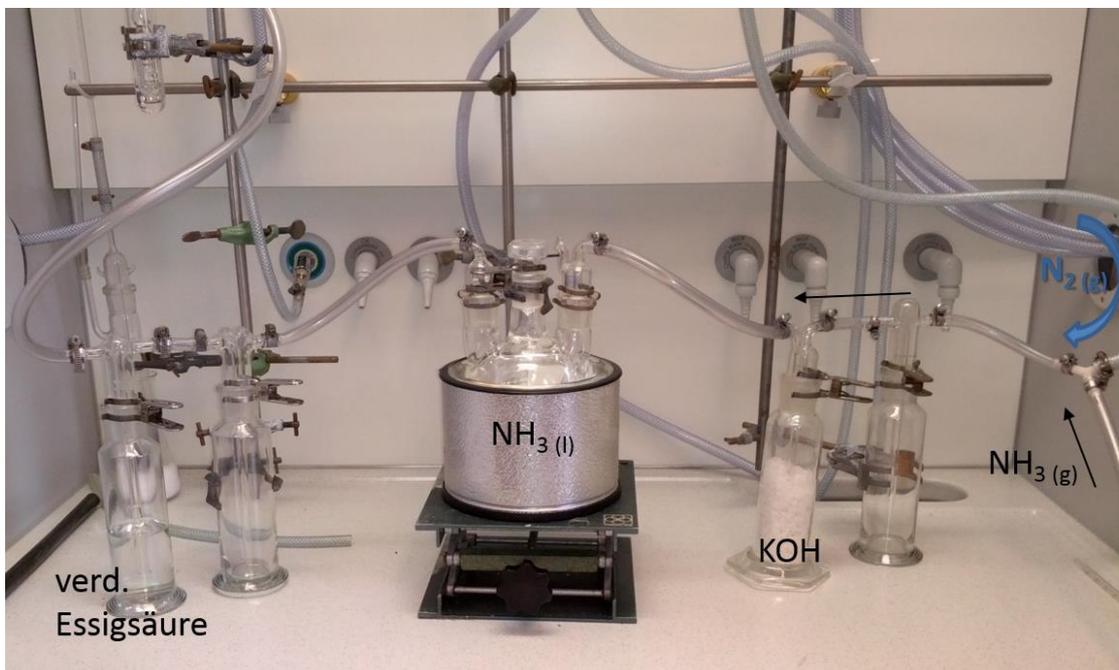


Abbildung 101: Apparatur zur Kondensation von Ammoniak

Wie die Erdalkali- und Alkalimetalle bilden Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak eine Elektridlösung, was zu einer Blaufärbung bzw. in höherer Konzentration zu einer bronzefarbenen Lösung führt (Abbildung 102). Im stöchiometrischen Verhältnis eins zu eins (Eu : S) wurde anschließend Schwefel unter inerten Bedingungen zu der Lösung gegeben und die Reaktionsmischung über drei Stunden gerührt. Im Anschluss wird der Ammoniak langsam abgedampft, wobei sich das EuS als rotbrauner Feststoff bildet. Das bis zu 5 % mit feinst verteilten Europiumpartikeln kontaminierte Produkt kann sich an Luft als pyrophor erweisen. Das amorphe Pulver wurde mittels EDX- und REM-Analyse untersucht. Das Verhältnis von Europium zu Schwefel beträgt 1 : 0,87, wobei sich die Abweichung des Schwefels von 13 % zum idealen Verhältnis durch den kurzen Kontakt der Probe mit Luft beim Einsetzen in das Rasterelektronenmikroskop erklären lässt. Durch die leicht hydrolysierte Oberfläche der Probe konnte somit weniger Schwefel detektiert werden. Die EDX-Messung zeigt auch einen Kohlenstoffpeak, der sich durch das Proben-trägerpadmaterial erklären lässt (Abbildung 103). Die REM-Aufnahme zeigt die unterschiedliche Partikelgrößen und -formen des amorphen Europium(II)sulfids (Abbildung 103).



Abbildung 102:
Europium gelöst in
flüssigem Ammoniak

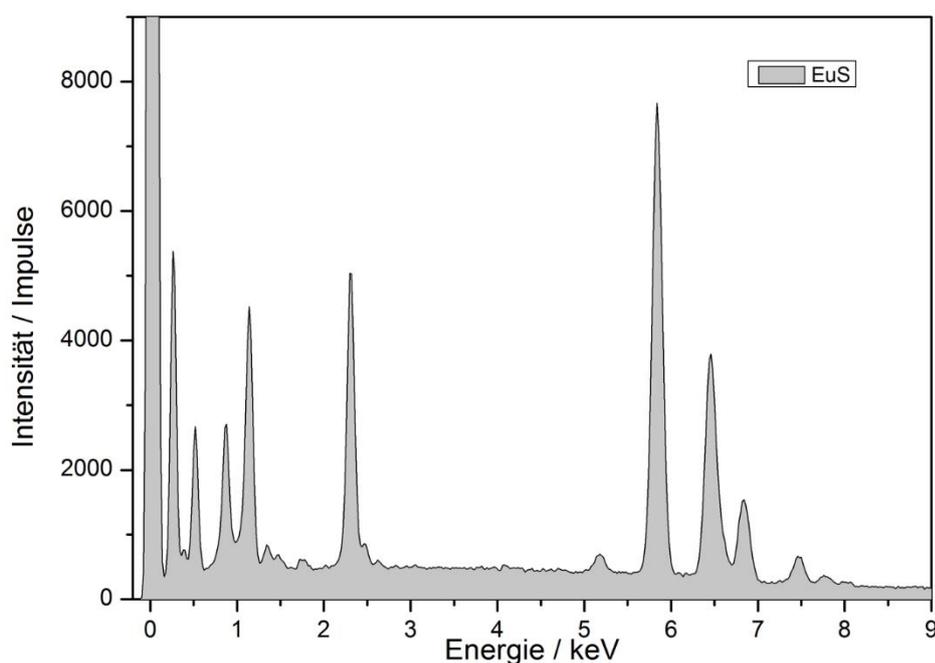


Abbildung 103: EDX-Analyse (links) und REM-Aufnahmen (rechts) von Europium(II)sulfid

IV.2.2.2. Synthese von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Die orange Farbe, die auch schon die Kristalle des Europium(II)terephthalates von Férey *et al.*^[68] aufwiesen, kann auch bei den Kristallen von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ beobachtet werden (Abbildung 104). 40 mg der kommerziell erhältlichen Anilin-2,5-disulfonsäure wurden unter inerten Bedingungen mit 30 mg des frisch hergestellten braunen Europium(II)sulfids, welches aus elementarem Europium und Schwefel in flüssigem Ammoniak synthetisiert wurde, in einer Duranglasampulle eingewogen. Dazu

wurden zwei Milliliter absolutes DMF hinzugegeben und die Ampulle einem definiertem Temperaturprogramm unterzogen. Für sechs Stunden wurde die Ampulle auf eine Temperatur von 160 °C erhitzt und für 24 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, um anschließend in 120 Stunden auf Raumtemperatur wieder abzukühlen.

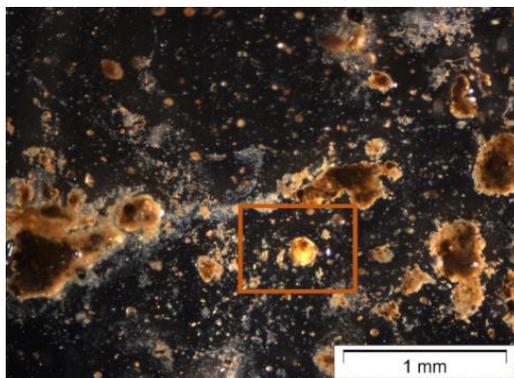


Abbildung 104: Kristall der Verbindung $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

IV.2.2.3. Kristallstruktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

$\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ im monoklinen Kristallsystem mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 40). Tabelle 75 enthält weitere kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ und in Tabelle 76 sind einige ausgewählte Abstände der Verbindung aufgelistet (Anhang, Abschnitt VII.14.).

In der Struktur sind zwei kristallographisch unterscheidbare Europium(II)atome, Eu1 und Eu2, die beide auf der speziellen Wyckoff-Lage 4e liegen. Alle anderen Atome der Verbindung liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 8f. Beide Europium(II)atome sind jeweils verzerrt quadratisch antiprismatisch von acht Sauerstoffatomen in einem

$[\text{EuO}_8]$ -Polyeder koordiniert (Abbildung 105). Die interatomaren Abstände von Eu1-O liegen zwischen 257,5(2) pm und 261,0(2) pm, die von Eu2-O hingegen zwischen 255,9(2) und 261,5(2) pm. Diese Bindungslängen sind etwas größer als jene in dem $[\text{EuO}_8]$ Polyeder des Europium(II)terephthalats^{xxiii} von Férey *et al.*^[68] Hier betragen die kürzesten Bindungslängen 238,5(4) pm und die längsten 258,9(5) pm. Die Bindungswinkel des $[\text{Eu1O}_8]$ -Polyeders liegen zwischen 73,46(5) und 117,06(5)° und die des $[\text{Eu2O}_8]$ -Polyeders zwischen 72,15(5) und 118,10(7)°.

Tabelle 40: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	a = 2227,9(2) pm b = 822,15(9) pm c = 2111,5(2) pm $\beta = 110,985(2)^\circ$
Z	8
Zellvolumen	$3610,9(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
CCDC Nr.	1045819

^{xxiii} $\text{Eu}(\text{BDC})$ (MIL-52): orthorhombisch, $Pbca$ (Nr. 61) mit $a = 740,52(2)$ pm, $b = 1011,44(3)$ pm, $c = 1875,12(1)$ pm und $V = 1404,45(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, alle Atome der Struktur liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 8c.

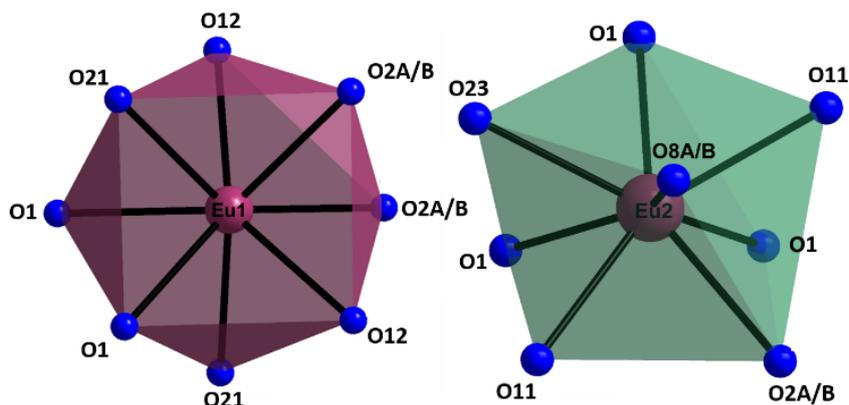


Abbildung 105: $[\text{EuO}_8]$ -Polyeder in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Beide kristallographisch unterscheidbaren Eu^{2+} -Ionen in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ sind jeweils von vier DMF-Molekülen koordiniert, wobei das dem Sauerstoffatom O2A/B zugehörige DMF-Molekül eine Lagefehlordnung aufweist (Abbildung 106). Diese Fehlordnung hat eine Besetzung von 50% für die unterschiedlichen Orientierungen. Insgesamt liegen in der Struktur zwei kristallographisch unterscheidbare DMF-Moleküle vor.

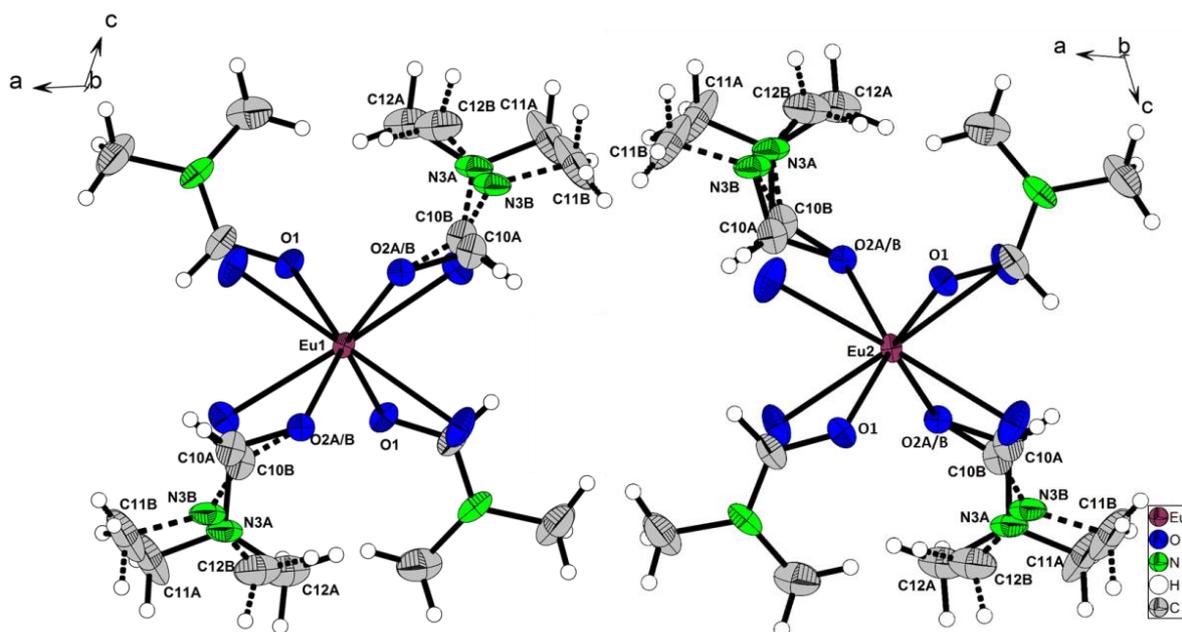


Abbildung 106: Koordination der DMF-Moleküle an Eu1 bzw. Eu2 in der Struktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Die Abstände für beide Eu^{2+} -Ionen liegen für $\text{Eu}-\text{O}_{\text{DMF}}$ zwischen 258,7(2) bis 261,5(2) pm. Weiterhin koordinieren an beiden Europiumatomen vier Anilin-2,5-disulfonationen einzähnig. Hierbei ist zu beachten, dass nur ein kristallographisch unterscheidbares Anilin-2,5-disulfonations in der Struktur vorliegt. Die Disulfonationen liegen zueinander um 90° gedreht vor (Abbildung 107, die rot eingerahmten Disulfonationen zeigen mit den nicht koordinierenden Sauerstoffatomen der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen in die Ebene hinein, die Sauerstoffatome der $[\text{SO}_3]$ -Gruppen der nicht markierten Disulfonationen hingegen reichen aus der Ebene). Die S-O Abstände der nicht koordinierenden Sauerstoffatome sind wie erwartet mit 144,4(2) und 145,3(2) pm etwas verkürzt. Die koordinierenden Sauerstoffatome sind

in einem Bereich von 145,6(2) bis 146,1(2) pm einzuordnen. Das Eu1 Atom des Europium(II)-terephthalats wird im Vergleich sechsfach einzähnig und einmal zweizähnig von den Terephthalat-Linkern koordiniert.

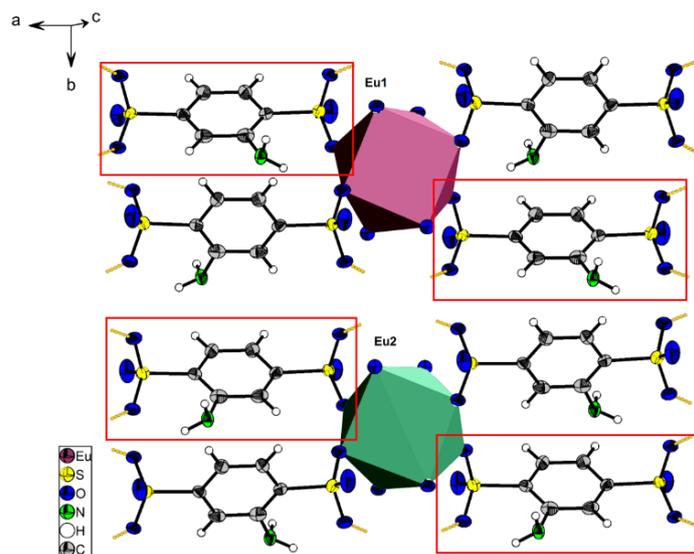


Abbildung 107: Koordination der zueinander um 90° gedrehten Anilin-2,5-disulfonationen an Eu1 bzw. Eu2 in der Struktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Das Verknüpfungsmuster in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ ergibt, dass Eu1 und Eu2 durch zwei DMF-Moleküle und zwei Disulfonatgruppen miteinander verbrückt werden (Abbildung 108). Die Sulfonatgruppen verbrücken dabei beide Europiumatome zweifach einzähnig, d. h. in einem $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O:O}'$ -Modus. Die Sauerstoffatome der zwei DMF-Moleküle verknüpfen jeweils ein Eu1 und ein Eu2 in einem μ_2 -Modus.

Entlang der kristallographischen *b*-Achse bilden sich Ketten aus, in denen die Eu^{2+} -Ionen über die Sauerstoffatome der DMF-Moleküle (abwechselnd O1 und O2A) alternierend kantenverknüpft werden (Abbildung 109). Die Sulfonatgruppen wechseln ebenfalls zwischen der den O4 und O6 und der den O11 und O12 zugehörigen Gruppen. Die Eu1-Eu2-Abstände betragen 409,64(5) und 412,51(5) pm, hinsichtlich der Eu1-Eu1 Abstände des Europium(II)terephthalats (390,83(2) und 411,81(4) pm) liegen diese in einem vergleichbarem Bereich und etwas kürzer vor. Die quadratisch verzerrt anti-prismatischen $[\text{EuO}_8]$ -Polyeder sind zweimal flächen- und einmal kantenverknüpft und bilden in Europium(II)terephthalat Schichten aus.

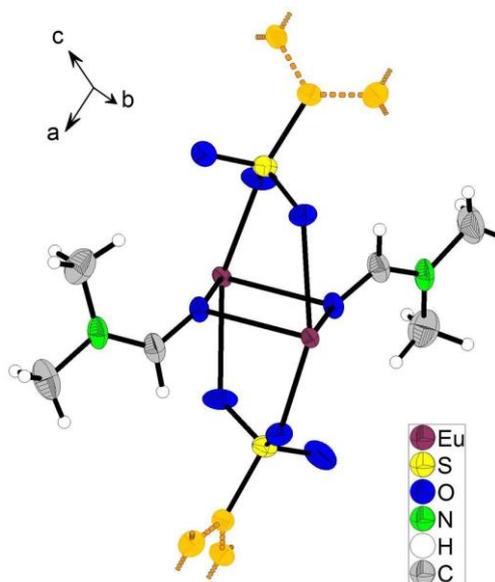


Abbildung 108: Verknüpfung der Europiumatome durch Disulfonationen und DMF-Moleküle

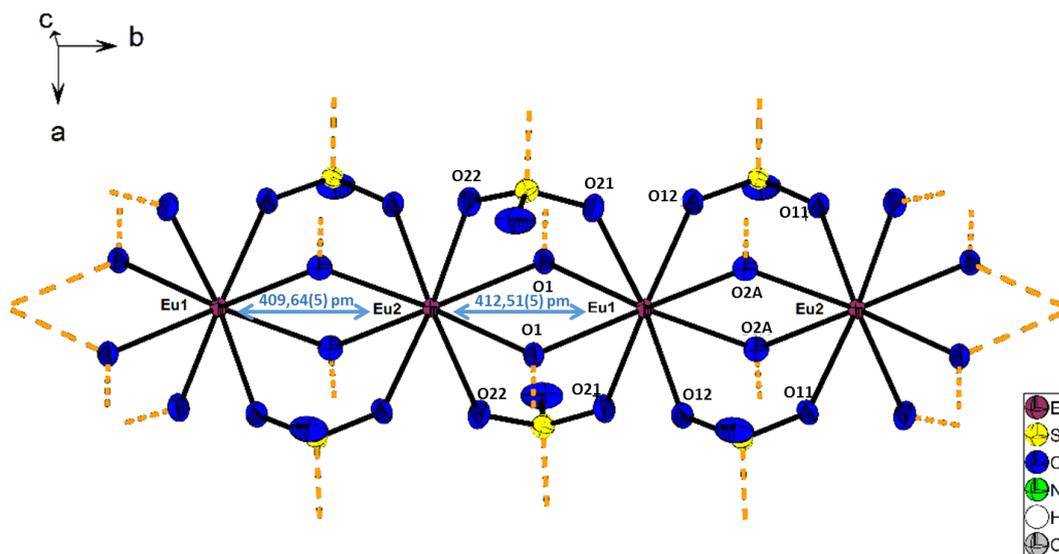


Abbildung 109: Kette verknüpfter [EuO₈]-Polyeder entlang der kristallographischen *b*-Achse

Die Stränge der kantenverknüpften [EuO₈]-Polyeder werden über Anilin-2,5-disulfonationen entlang der kristallographischen *a*-Achse miteinander verbunden, sodass sich Schichten in der (001)-Ebene bilden. Die Schichten sind in der Folge AB entlang der *c*-Achse gestapelt (Abbildung 110).

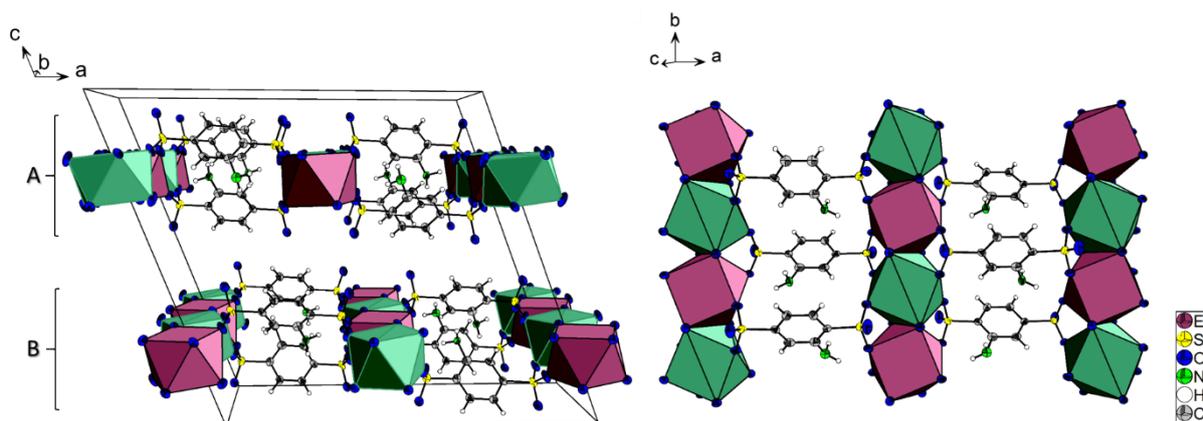


Abbildung 110: Verknüpfung der [EuO₈]-Stränge über Sulfonationen entlang der kristallographischen *a*-Achse zu Schichten in der (001)-Ebene

In der Struktur des Terephthalats werden die Schichten der kanten- und flächenverknüpften [EuO₈]-Polyeder von den Terephthalat-Linkern entlang der kristallographischen *c*-Achse zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Die Schichten der Struktur $\infty^2 \left\{ \text{Eu}1/2(\text{BDSNH}_2)_{4/4}(\text{DMF})_{4/2} \right\}$ werden durch intermolekulare schwache Wechselwirkungen zwischen [CH₃]-Gruppen der DMF-Moleküle und [SO₃]-Gruppen der Anilin-2,5-disulfonat-Linker entlang der *c*-Achse stabilisiert (Abbildung 111).

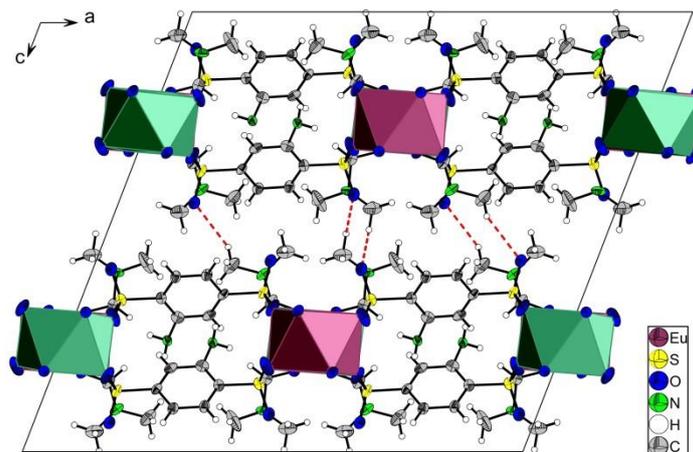


Abbildung 111: Intermolekulare Wechselwirkungen in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Der Anilin-2,5-disulfonat-Linker weist eine Lagefehlordnung der $[\text{NH}_2]$ -Gruppe auf, die alle vier Positionen des Benzolringes betrifft (Abbildung 112). Die Besetzungsfaktoren der einzelnen Positionen liegen für N1A, N1B und N1D bei 25, 30 und 35%. N1C zeigt hinsichtlich der anderen Besetzungsfaktoren mit 10 % die geringste Elektronendichte. Außerdem konnte das N1C Atom nur isotrop verfeinert werden. Die unterschiedlichen Besetzungsfaktoren sind durch die verschiedenen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und damit einhergehenden unterschiedlichen starken Wechselwirkungen zu erklären. Der „D···A“-Abstand zwischen N1C (NH_2) und C10A-H10A (DMF) beträgt zu 50 % 331(3) pm und zu 50 % 360(3) pm, bedingt durch die Fehlordnung eines der DMF-Moleküle und liegt somit schon weit über der Summe der Van-der-Waals-Radien. Somit lassen sich die Wechselwirkungen hier nur als schwach elektrostatisch beschreiben. N1A, N1B und N1D bilden klassische Wasserstoffbrückenbindungen $\text{N}\cdots\text{O}$ zwischen $[\text{SO}_3]$ -Gruppe und $[\text{NH}_2]$ -Gruppe im Bereich von 276,9(8) und 295,4(1) pm, sowie Winkel zwischen $129,5$ und $158,1^\circ$ aus (Tabelle 41). Die Werte sind gemäß der Klassifikation nach Jeffrey^[45] zwischen mäßig starken und starken Wasserstoffbrückenbindungen einzuordnen. Die deutlich geringeren Wechselwirkungen zur Lage des N1C Atoms lassen die Unterbesetzung dieser Position der $[\text{NH}_2]$ -Gruppe erklären.

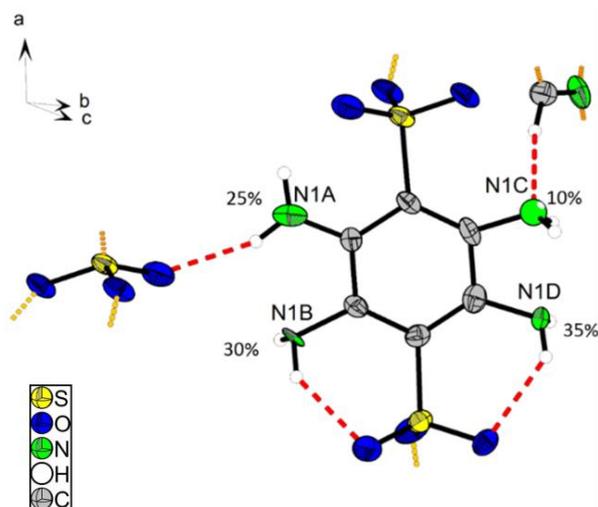


Abbildung 112: Lagefehlordnung der $[\text{NH}_2]$ -Gruppe des Anilindisulfonat-Linkers

Tabelle 41: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

D-H	H...A/pm	D...A/pm	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	A	Besetzungsfaktoren der NH_2 -Gruppen
C10A-H10A	238	331(3)	164,9	N1C	0,1
C10B-H10B	266	360(3)	173(2)	N1C	0,1
N1A-H1AB	212	295,4(1)	158,1	O13	0,25
N1B-H1BB	206	276,9(8)	137,1	O22	0,3
N1D-H1DA	214	278,1(6)	129,5	O21	0,35

IV.2.2.4. Thermische Analyse von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Zur Untersuchung des thermischen Abbaus der Verbindung wurde die reine Substanz kurz im Vakuum getrocknet und 1,92 mg in der Stickstoffhandschuhbox in einen Korund-Tiegel überführt (Abbildung 113).

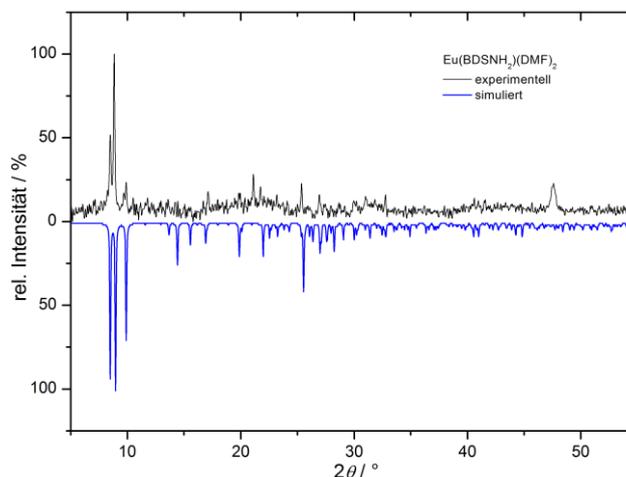
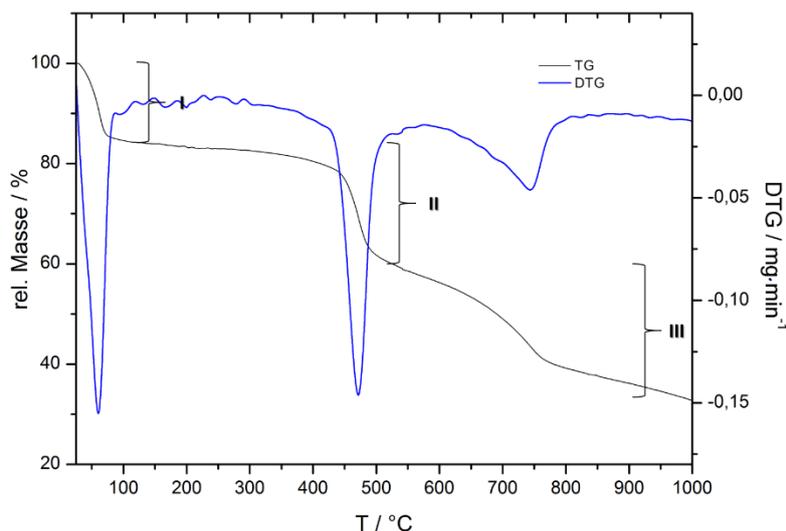


Abbildung 113: Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ (gemessen in Debye-Scherrer-Geometrie)

Die Messung wurde mit einem Temperaturprogramm von 25 °C bis 1050 °C mit einer Aufheizrate von 10 °C/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Abbildung 114 zeigt das erhaltene TG/DTG-Diagramm einschließlich der Zersetzungsstufen von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$. In Abbildung 146, Abschnitt VII.14. im Anhang ist das DTA/TG-Diagramm dargestellt. In Tabelle 42 sind die ermittelten Temperaturen, die berechneten und beobachteten Massenverluste und die vermuteten Zersetzungsprodukte aufgelistet.


Abbildung 114: TG/DTG-Diagramm des thermischen Abbaus von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Der thermische Abbau von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ verläuft in drei Zersetzungsstufen. Die erste Stufe beginnt bei 30 °C und endet bei 90 °C, wobei sich vermutlich ein Zersetzungsprodukt der Zusammensetzung $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})$ bildet. Dieses weist eine Stabilität bis zu einer Temperatur von 425 °C auf (Temperaturfenster von 335 °C). In zwei weiteren Zersetzungsstufen bildet sich bis zu einer Temperatur von 810 °C ein Gemisch aus $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}^{[70]}$ und $\text{EuO}_{1-x}\text{S}_x$ als Rückstand. Dieses konnte pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden (Abbildung 115). Der Mischkristall konnte mit den Gitterparametern von $a = 575,3(5)$ pm in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ indiziert werden. Durch die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten des Mischkristalls von der Zusammensetzung (Vegardsche Regel^[80]) konnte die Zusammensetzung mit $\text{EuO}_{0,26}\text{S}_{0,74}^{[81],[82]}$ bestimmt werden (Abbildung 116). Unter der Annahme, dass beide Komponenten in einem Verhältnis von eins zu eins vorliegen, stimmen der beobachtete Massenverlust mit 67,1 % und der berechnete mit 68,0 % bis zu einer Differenz von 0,9 % gut überein.

Tabelle 42: Daten des thermischen Abbaus von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Massenverlust (exp.)	Massenverlust (ber.)	Zersetzungsprodukt
I	30	90	60	16,9 %	13,3 %	$\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})$ (berechnet)
II-III	425/575	575/810	472/742	50,2 %	54,7 %	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ und $\text{EuO}_{0,26}\text{S}_{0,74}$
Σ	30	810	-	67,1 %	68,0 %	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ und $\text{EuO}_{0,26}\text{S}_{0,74}$

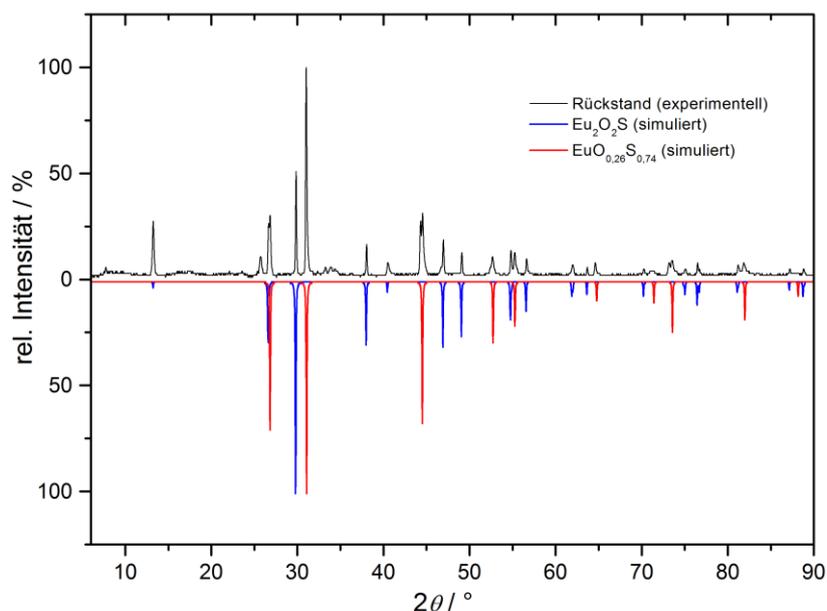


Abbildung 115: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

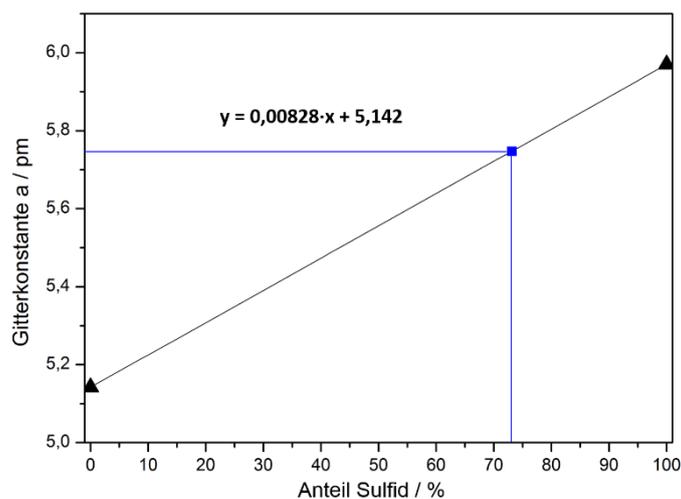


Abbildung 116: Auftragung der Gitterkonstanten a gegen den prozentualen Anteil von S^{2-} in $\text{EuO}_{1-x}\text{S}_x$

IV.2.2.5. Infrarotspektroskopie von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Zur Bestätigung der NH_2 -Gruppe wurde ein Schwingungsspektrum von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ aufgenommen (Abbildung 117). Als Vergleich wurde das Spektrum des Natriumsalzes der *m*-Aminobenzolsulfonsäure (HBSNH_2)^[83], und von DMF ^[84] herangezogen, sowie das Lehrbuch Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie^[25] verwendet (Tabelle 43).

Typisch sind die asymmetrischen, sowie symmetrischen NH -Valenzschwingungen, die bei Wellenzahlen von 3345 bis 3462 cm^{-1} auftreten und der NH_2 -Gruppe des Anilindisulfonations zugeordnet werden können. Im Vergleich mit den Banden des *m*-Aminobenzolsulfonations bei 3426 ,

3364 und 3344 cm^{-1} stimmen die Banden gut überein. Die asymmetrischen NH-Deformationsschwingungen in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ treten bei Wellenzahlen von 1666, 1599 und 1556 cm^{-1} auf, wie auch beim *m*-Aminobenzolsulfonation bei 1622 und 1600 cm^{-1} .

Tabelle 43: Vergleich der Schwingungsbanden von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$, NaBSNH_2 und DMF

Zuordnung	$\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	NaBSNH_2	DMF
$\nu_{\text{sym/asym}}(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	3462, 3420, 3354	3426, 3364, 3344	-
$\nu_{\text{sym/asym}}(\text{CH}) / \text{cm}^{-1}$	3080, 2932, 2860	3061, 2891	2940, 2852, 2842
$\delta_{\text{asym}}(\text{NH}), \nu_{\text{asym}}(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	1666, 1599, 1556	1622, 1600	1729, 1687, 1574
$\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3) / \nu(\text{CH}) / \text{cm}^{-1}$	1495, 1479	1484, 1453	1569, 1554, 1502
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3) / \text{cm}^{-1}$	1421, 1385	-	1435, 1403, 1384
$\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3), \nu(\text{C-N}) / \text{cm}^{-1}$	1252, 1217, 1165	1313, 1276, 1207, 1165	1260
CH	1119, 1092	1129, 1112	1086
$\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$	1065, 1038, 1015	1073, 1046	-
(C=C-H)	920, 868, 827, 808, 770, 723	992, 897, 882, 789, 782, 713	859
(C=C-H)	658, 635, 557	692, 626, 610, 563, 528	-

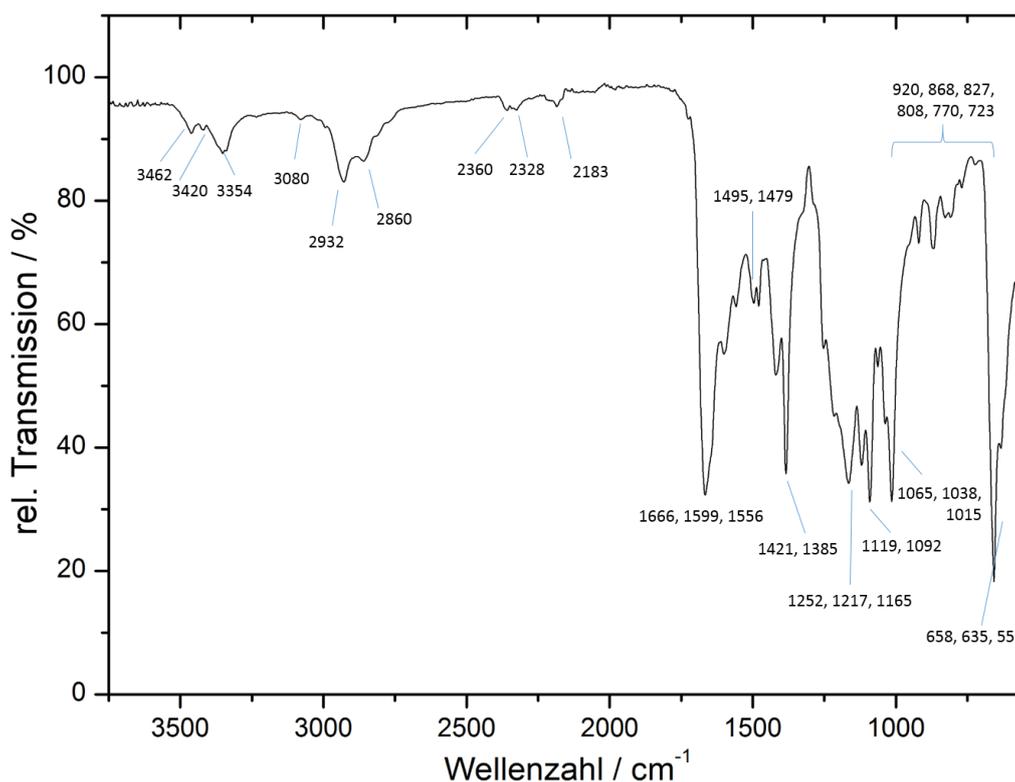


Abbildung 117: Infrarotspektrum von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

IV.3. Zusammenfassung und Vergleich der Selten-Erd-Polysulfonate

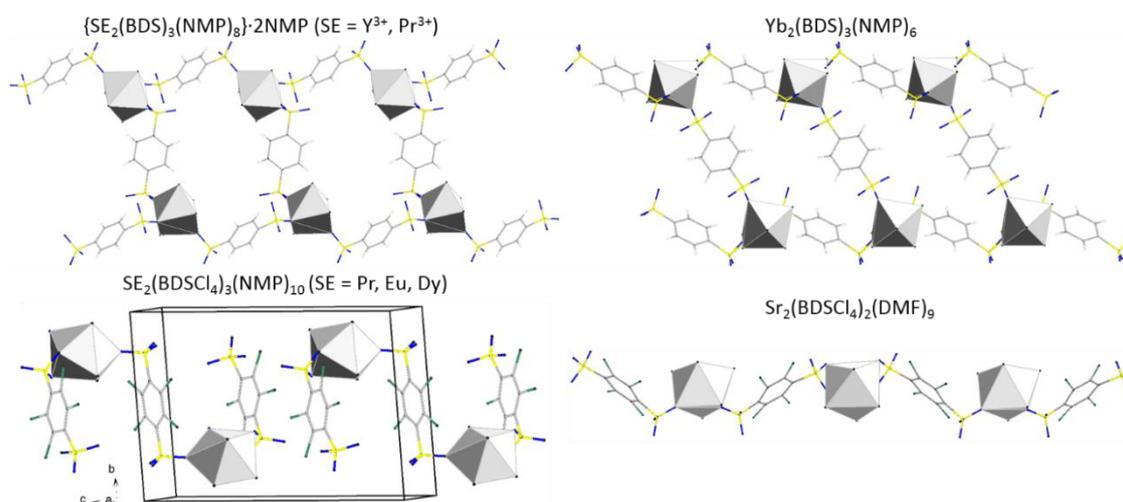
In den vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit wurden dreizehn neue Polysulfonate der Selten-Erd-Elemente, sowie ein Strontiumpolysulfonat vorgestellt. Die Verbindungen der dreiwertigen Selten-Erd-Ionen konnten aus den Nitrat-Hydraten, sowie den Hydroxiden der Seltenen-Erden mit den jeweiligen Polysulfonsäuren dargestellt werden, wobei sich die hochsiedenden Lösungsmittel NMP und DMA zur Kristallisation als geeignet erwiesen. Die Eu^{2+} -Verbindung, sowie das Sr^{2+} -Polysulfonat wurden aus EuS respektive SrCO_3 als Edukte, den entsprechenden Säuren und DMF als Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht. Tabelle 44 stellt eine Übersicht der die verschiedenen Verknüpfungsmuster der Sr^{2+} - und $\text{SE}^{2+/3+}$ -Polysulfonate dar.

Die im triklinen bzw. monoklinen Kristallsystem kristallisierenden Verbindungen weisen null- bis zweidimensionale Verknüpfungen auf (Abbildung 118, Abbildung 119 und Tabelle 44). Die Koordinationszahlen variieren für die trivalenten Selten-Erd-Kationen zwischen sechs und acht mit verzerrten Koordinationspolyedern vom Oktaeder über die pentagonale Bipyramide, dem einfach überkappten trigonalen Prisma bis zum Trigondodekaeder. In $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$ treten zwei unterschiedliche Koordinationen an den Sr^{2+} -Ionen auf. Die Koordinationspolyeder liegen in Form eines einfach überkappten (KoZ 7), sowie ein zweifach überkappten trigonalen Prismas (KoZ 8) vor. Eine verzerrt quadratisch antiprismatische Koordination zeigt sich in der Verbindung des divalenten Europiums $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ (KoZ 8).

In der Kristallstruktur von $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$) koordiniert das Anilin-2,5-disulfonation ausschließlich mit seinen $[\text{SO}_3]$ -Gruppen, sodass die nicht koordinierende NH_2 -Funktion, wie schon bei dem Metal Organic Framework $\text{Gd}_2(\text{BDCNH}_2)_3(\text{DMF})_4$ ^[61] beobachtet werden konnte, zur Koordination frei zur Verfügung steht. Die in die in der Literatur beschriebene postsynthetische Modifikation ist aufgrund der schichtartigen Verknüpfung von $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)(\text{DMA})_8$ allerdings nicht möglich.

Tabelle 44: Verknüpfungsmuster und Koordinationspolyeder der Sr²⁺- und SE^{2+/3+}-Koordinationspolymere

Verbindung	Dimensionalität der Verknüpfung	Koordinationszahl am SE-Kation	Koordinationspolyeder der SE ³⁺ -Ions (verzerrt)
SE ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈ (SE = Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺)	zweidimensional	KoZ 7	einfach überkapptes trigonales Prisma
SE ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀ (SE = Pr ³⁺ , Eu ³⁺ , Dy ³⁺)	nulldimensional	KoZ 8	Trigondodekaeder
Eu ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NO ₃)(CH ₃ CONH ₂) ₂	zweidimensional	KoZ 8	Trigondodekaeder
{SE ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈ }·2NMP (SE = Y ³⁺ , Pr ³⁺)	eindimensional	KoZ 7	einfach überkapptes trigonales Prisma
Er ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈	zweidimensional	KoZ 7	einfach überkapptes trigonales Prisma
Yb ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₆	eindimensional	KoZ 6 / 7 (Fehlordnung)	Oktaeder / pentagonale Bipyramide
(Yb ₄ (B4S) ₃ (NMP) ₁₂)·2NMP	zweidimensional	KoZ 7	einfach überkapptes trigonales Prisma
Sr ₂ (BDSCl ₄) ₂ (DMF) ₉	eindimensional	KoZ 7 und KoZ 8	einfach und zweifach überkappte trigonale Prismen
Eu(BDSNH ₂)(DMF) ₂	zweidimensional	KoZ 8	verzerrt quadratisch antiprismatisch


Abbildung 118: „Null“- und eindimensional verknüpfte Strukturen der SE³⁺- und Sr²⁺-Polysulfonate

Drei verschiedene Strukturen wurden mit der C-H-freien Säure 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonsäure erhalten, wobei zwei dieser Strukturen, SE(BDSCl₄)₃(NMP)₁₀ (SE = Pr, Eu, Dy) und Eu₂(BDSCl₄)₃(NO₃)(CH₃CONH₂)₂, mit den trivalenten Selten-Erd-Kationen synthetisiert wurden. In der dinuklearen Struktur SE(BDSCl₄)₃(NMP)₁₀ liegen zwei von drei Disulfonationen in der molekularen Einheit endständig vor. Die Lumineszenzmessung von Eu(BDSCl₄)₃(NMP)₁₀ zeigt ein für Europium(III) charakteristisches Spektrum. Die dritte Struktur mit einem C-H-freien Polysulfonat ist

$\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$. Als Pendant zum Sr^{2+} konnte die Verbindung $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ als erstes ausführlich charakterisiertes Europium(II)-Polysulfonat dargestellt werden. Wie schon in $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$) beobachtet, liegt auch hier die NH_2 -Gruppe nicht an ein SE^{3+} -Ion koordinierend vor. Ein Schwingungsspektrum der Verbindung bestätigt die asymmetrischen, wie auch symmetrischen NH-Schwingungen, die zwischen 3345 und 3462 cm^{-1} auftreten. Die asymmetrischen NH-Deformationsschwingungen sind den Wellenzahlen von 1666, 1599 und 1556 cm^{-1} zuzuordnen. Drei weitere Verbindungen konnten mit dem Benzoldisulfonation als Linker synthetisiert werden. Die Kristallstrukturen $(\text{SE}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_x) \cdot y\text{NMP}$ weisen leiterförmige Ketten ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{Pr}, x = 8, y = 2$ und $\text{SE}^{3+} = \text{Yb}, x = 6, y = 0$), sowie auch eine schichtartige Verbindung auf ($\text{Se}^{3+} = \text{Er}, x = 8, y = 0$). $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ weist das gleiche Verknüpfungsmuster, wie $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) auf, welches durch das BDSX^{2-} -Ion ($X = \text{H}, \text{NH}_2$) und die SE^{3+} -Ionen gebildet wird. Auch $(\text{Yb}_4(\text{B4S})_3(\text{NMP})_{12}) \cdot 2\text{NMP}$ ist schichtartig aufgebaut. Die Verknüpfungsmuster lassen sich über die Größe der Kationen und somit auch über den Anteil an koordiniertem Lösungsmittel in der Verbindung erklären (Abnahme der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Struktur mit abnehmendem Ionenradius der Selten-Erd-Kationen).

Tabelle 45: Übersicht der thermischen Analysen der Sr^{2+} - und $\text{SE}^{2+/3+}$ -Koordinationspolymere

Verbindung	Zersetzungs- temperatur	vermutetes Zwischenprodukt	Zersetzungs- temperatur	Zersetzungs- rückstand
$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	25 °C	$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3$	340 °C	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}, \text{Gd}_2\text{S}_3$
$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	160 °C	$\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3$	415 °C	$\text{PrOCl}, \text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$
$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	25 °C	$\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3$	240 °C	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}, \text{EuOCl}$
$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$	25 °C	$\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3$	250 °C	$\text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$
$\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$	110 °C	$\text{Er}_2(\text{BDS})_3$	240 °C	$\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$
$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	35 °C	$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_2$	205 °C	Yb_2O_3
$\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$	30 °C	$\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})$	425 °C	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ und $\text{EuO}_{0,26}\text{S}_{0,74}$

Durch den hohen Lösungsmittelmolekülanteil im Großteil der Selten-Erd-Polysulfonate erweisen sich diese außerhalb ihrer Mutterlauge als relativ instabile Verbindungen. Dieses äußert sich im thermischen Verhalten der Verbindungen. Diese zeigen eine schnelle Zersetzung der Ausgangsverbindung meist schon zwischen 25 und 35 °C (Tabelle 45). Ausnahmen sind $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$, die sich erst ab 110 bzw. 160 °C zersetzen. Die solvensfreien Zwischenprodukte, die sich vermutlich bei einigen Verbindungen bilden, zersetzen sich in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 415 °C. Als Zersetzungsrückstände wurden häufig die Selten-Erd-Oxidsulfide, -Oxidchloride, -Sulfide und -Oxide pulverdiffraktometrisch nachgewiesen. Die Europium(II)-Verbindung bildet im Rückstand der thermischen Zersetzung ein Gemisch aus dem dreiwertigen Oxidsulfid, sowie einem Mischkristall der Zusammensetzung $\text{EuO}_{0,26}\text{S}_{0,74}$.

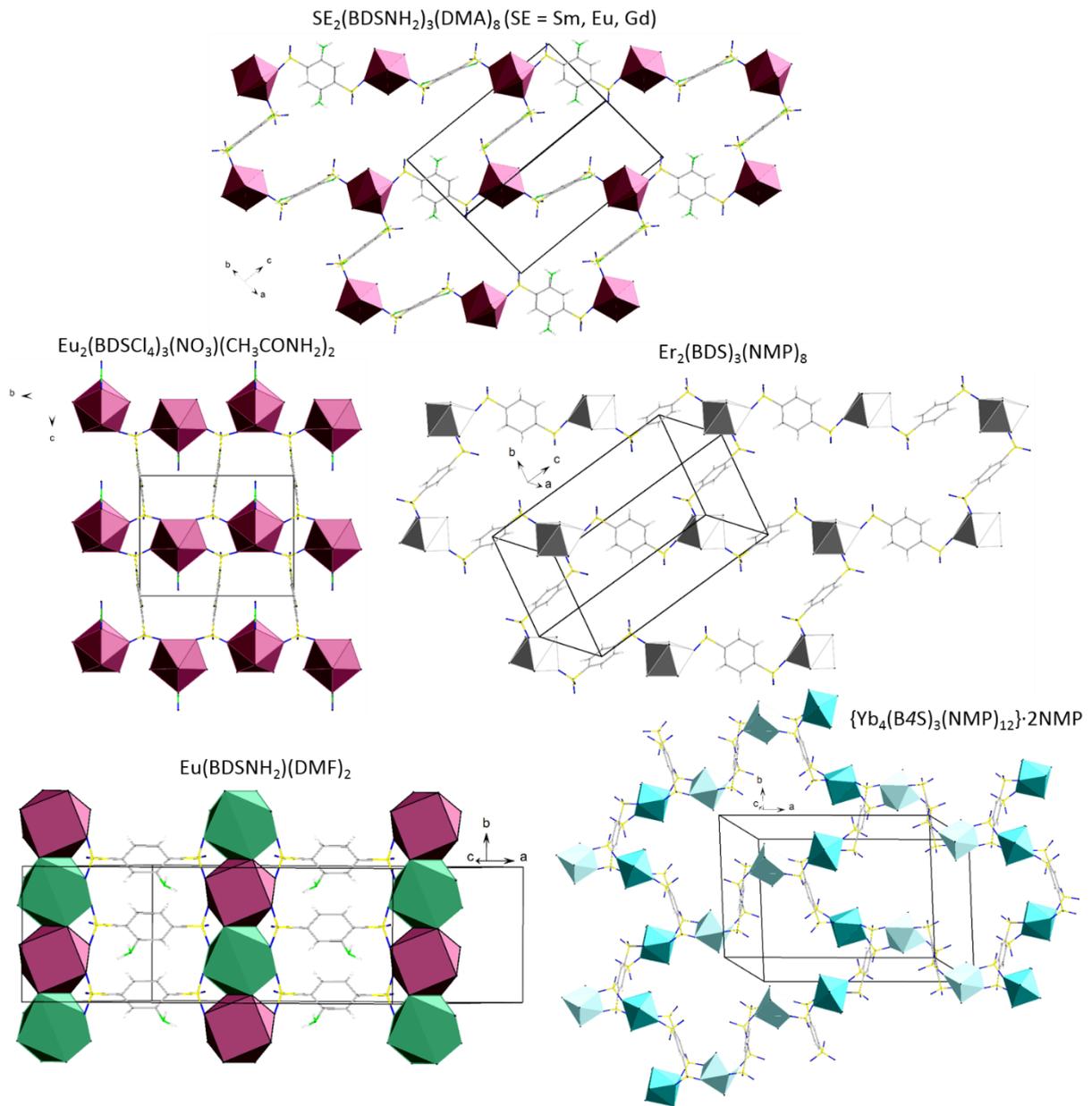


Abbildung 119: Schichtartige Strukturen der $SE^{2+/3+}$ -Polysulfonate

V. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurden die Ergebnisse zu Synthesen und Charakterisierungen Polysulfonat-basierter Koordinationspolymere von Nickel und den Seltenen-Erd-Elementen präsentiert. Die Synthese der Polysulfonsäuren erfolgte im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoffers (Organische Chemie) im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Wickleder (Anorganische Chemie), in dem die Koordinationschemie sowie weitere Untersuchungen an den neuartigen Polysulfonaten durchgeführt wurden. Ein Augenmerk dieser Arbeit lag auf dem Einsatz von *N*-Heterocyclischen Coliganden in Verbindung mit Nickelpolysulfonaten, um magnetische Eigenschaften und weitere Verknüpfungen zu erzielen. Ein weiterer Schwerpunkt war die Darstellung von Seltenen-Erd-Koordinationspolymeren, sowie der Einsatz von Strontium und Europium(II).

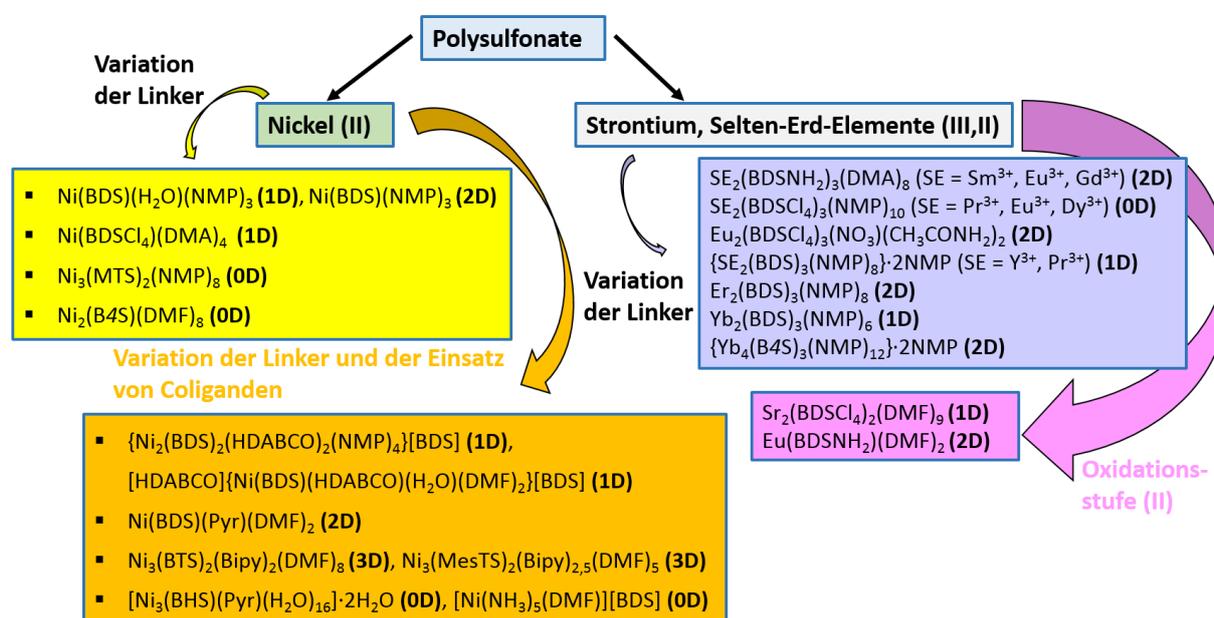


Abbildung 120: Übersicht der in dieser Arbeit vorgestellten Polysulfonate und deren Verknüpfungsmuster

Eine Übersicht über die unterschiedlichen Verbindungen, die sowohl mit Ni²⁺-, als auch mit SE³⁺-, Sr²⁺- und Eu²⁺-Ionen erhalten wurden, ist in Abbildung 120 dargestellt. Die Abbildung zeigt auch die in den Strukturen auftretende Dimensionalität der Kationenverknüpfung. Tabelle 46 zeigt eine Zusammenfassung aller kristallographischen Daten dieser Verbindungen. Die Polysulfonate wurden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln, wie *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA), *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Acetonitril oder Wasser unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert. Die Unterschiede in den Verknüpfungsmustern lassen sich durch den Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel erklären, wie das Beispiel des Nickel(II)benzoldisulfonats anschaulich demonstriert. Dieses wurde nicht nur in Form von Ni(BDS)(NMP)₃, sondern auch mit einem zusätzlichen Wasserliganden in Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ erhalten. Hier wird durch Insertion des H₂O-Moleküls die Schichtstruktur des Ni(BDS)(NMP)₃ zu einer Kettenstruktur in Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ überführt. Zusätzlich wurde Ni(BDS)(NMP)₃ magnetochemisch untersucht. Die magnetische Messung ergab eine lineare Abhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} von der Temperatur (von 3 bis 300 K), wie es für ein paramagnetisches Material erwartet wird (Abbildung 121). Im Vergleich dazu ergaben die ZFC/FC-Messung der schichtenartig verknüpften Struktur Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂ mit

dem *N*-heterocyclischen Coliganden Pyrazin bei 2,5 K den Beginn einer antiferromagnetischen Ordnung. Die Magnetisierungsisotherme bestätigt dieses bei einer Temperatur von 2,1 K. Bei höheren Temperaturen weist die Substanz ebenfalls paramagnetisches Verhalten auf.

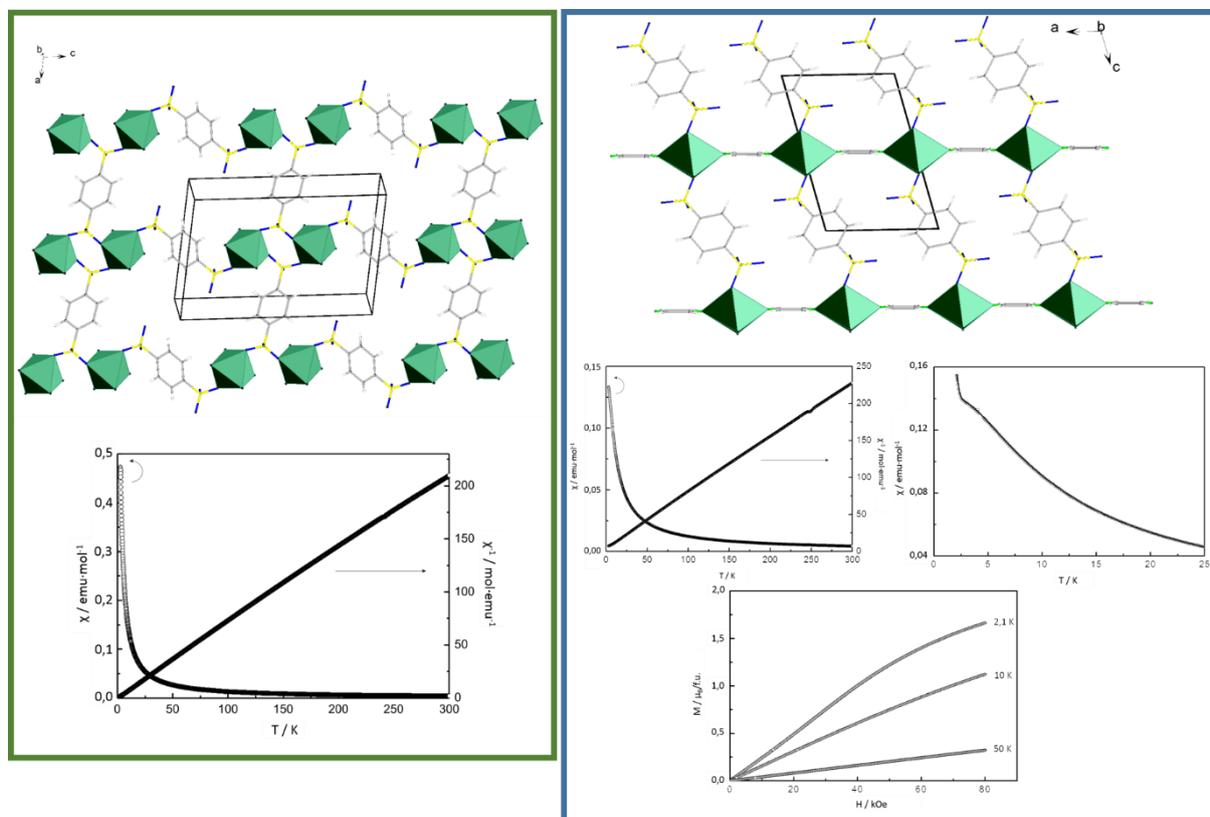


Abbildung 121: Struktur und magnetische Eigenschaften von Ni(BDS)(NMP)₃ (links) und Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂ (rechts)

In $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$ koordinieren Dabconiumionen an den Ni^{2+} -Ionen und stellt somit eine seltene Aneinanderreihung von Kationen dar. Der Ladungsausgleich erfolgt in beiden Strukturen durch freie Gegenionen, wie den Dabconiumionen als Kationen und Benzoldisulfonationen. Der Einsatz des Coliganden 4,4'-Bipyridin führte zu dreidimensional verknüpften Strukturen, wie $\text{Ni}_3(\text{BTS})(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$, der nach dem HSAB-Konzept mit den „weichen“ Polysulfonatlinkern und den Ni^{2+} -Ionen als „harte“ und sehr azophilen Knotenpunkte gut harmonisieren. Die thermische Analyse der Nickelverbindungen zeigen, dass sich die Coligandenhaltigen Verbindungen bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen 30 und 35 °C zersetzen. Die Nickel(II)polysulfonate, die keine Coliganden enthalten, beginnen hingegen mit dem thermischen Abbau erst ab Temperaturen zwischen 105 und 190 °C. Das vermutete Zwischenprodukt Ni(BDS) existiert zwischen 340 °C und 525 °C. Aus dem Pulverdiffraktogramm einer temperaturabhängigen Messung bei 280 °C von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ konnte eine Zelle im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ verfeinert werden. Die Gitterparameter betragen $a = 1401(1)$ pm, $b = 1940(2)$ pm, $c = 494,6(2)$ pm, $\alpha = 93,97(4)^\circ$, $\beta = 94,12(5)^\circ$, $\gamma = 90,37(4)^\circ$ und $V = 1337(2) \cdot 10^6$ pm³ und weisen ca. das halbe Volumen der ursprünglichen Zelle auf. Dies deutet auf eine lösungsmittelarme bzw. -freie Verbindung hin, welche gemessen am Massenverlust in der thermischen Analyse bei 315 °C als Ni₂(B4S) postuliert wurde.

Die Kombination weiterer Polysulfonsäuren, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoffers synthetisiert wurden, mit und ohne Coliganden und unterschiedlichsten Metallen als Knotenpunkte, bietet nach wie vor großes Potential zum Aufbau neuartiger Architekturen. Ein Beispiel ist die 3,3',5,5'-Biphenyltetrasulfonsäure, die allein mit protoniertem DABCO kristallisiert werden konnte (Abbildung 122, kristallographische Daten, Abschnitt VII.15., Tabelle 77).

Der nächste Gruppenhomologe des Nickels, das Platinmetall Palladium, ist bisher in der Chemie der Polysulfonate noch nicht zum Einsatz gekommen. Hier wurden erste Versuche durchgeführt, in denen nach möglichen Edukten Ausschau gehalten wurde. Ein Beispiel eines möglichen Eduktes ist das Palladium(II)acetat, welches bisher nur in Form des Pyridinsolvates $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{Py})_2$ ^[85] kristallisiert werden konnte. Hier sollten weitere Versuche unternommen werden, geeignete Edukte zu finden, die über bessere Abgangsgruppen verfügen, um Polysulfonat-Koordinationspolymere des Palladiums darzustellen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Polysulfonate der Selten-Erd-Elemente, sowie eine Strontiumverbindung, variieren von null- bis zu zweidimensional verknüpften Strukturen. Die Ionenradien der Seltenen-Erden spielen eine wichtige Rolle in der Variation der Verknüpfungsmuster, wie es sich bei $\{\text{SE}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_x\} \cdot y\text{NMP}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y, Pr, x} = 8, y = 2$ und $\text{SE}^{3+} = \text{Yb, x} = 6, y = 0$), die leiterförmige Ketten, sowie bei der schichtartigen Verbindung (mit $\text{SE}^{3+} = \text{Er, x} = 8, y = 0$) bemerkbar macht. Durch die Unterschiede in den Ionenradien kommt es auch zu einer Varianz im Lösungsmitteleanteil, der bei den Selten-Erd(III)-Polysulfonaten relativ hoch ist. Dadurch bedingt kommt es außerhalb der Lösungsmittelatmosphäre zur schnellen Zersetzung der Verbindungen unter Abgabe von Lösungsmittelmolekülen. Die schichtartige Struktur der Form $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ ist isostrukturell zu $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$). Das schichtartige Verknüpfungsmuster wird ausschließlich durch BDSX^{2-} -Ionen ($\text{X} = \text{H, NH}_2$) und SE^{3+} -Ionen gebildet (Abbildung 123).

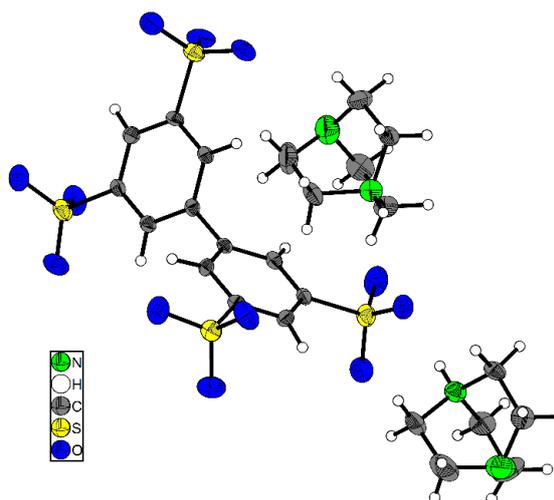


Abbildung 122: Struktur des 3,3',5,5'-Biphenyltetrasulfonats in $[\text{HDABCO}]_4[\text{BPTS}]$

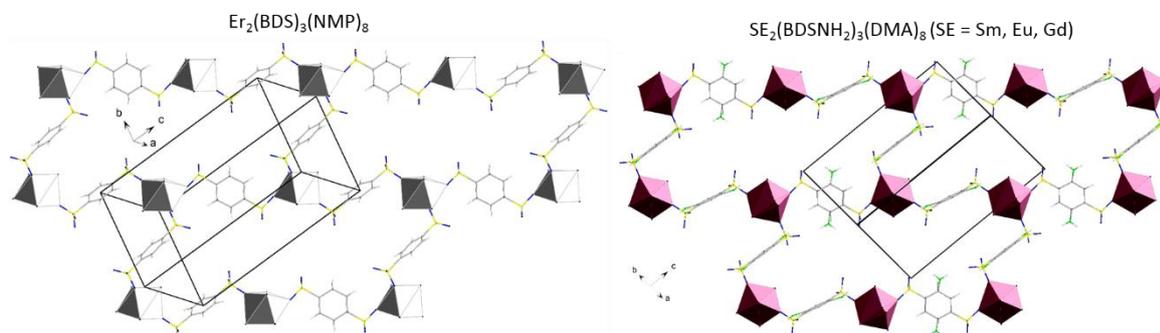


Abbildung 123: Isostruktureller Charakter der Verbindungen $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{SE}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ ($\text{SE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)

Als Verbindungen mit der CH-freien Säure 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonsäure konnte die dinukleare Struktur $\text{SE}(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE} = \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) und das schichtartige $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ erhalten werden. Die farblosen Kristalle der Verbindung $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ zeigen eine für Eu^{3+} -Ionen typische Lumineszenz im roten Bereich.

Die Untersuchung der Koordinationschemie der zweiwertigen Selten-Erd-Elemente führte zu den eindimensional verknüpften Strukturen von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$, sowie erstmalig zu einem Europium(II)-Polysulfonat, $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$, welches schichtartig aufgebaut ist (Abbildung 124). Die thermische Analyse aller in dieser Arbeit dargestellten Selten-Erd-Polysulfonate ergab einen sehr niedrigen Zersetzungspunkt zwischen 25 °C und 35 °C. Ausnahme bilden hier $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)(\text{NMP})_{10}$, die ab Temperaturen von 110 bzw. 160 °C Lösungsmittel verlieren.

Erste Versuche zur Synthese von Selten-Erd-Polysulfonaten aus

Festkörperansätzen mit niedrig schmelzenden *N*-Heterocyclischen Substanzen als Flussmittel ergab bei einem Versuch mit 4,4'-Bipyridin als Lösungsmittel mit EuCl_3 und der 1,4-Benzoldisulfonsäure die polysulfonatfreie dinukleare Struktur $[\text{Eu}_2\text{Cl}_{10}(\text{Bipy})][\text{HBipy}]_4$, die in Abbildung 125 dargestellt ist (kristallographische Daten, Abschnitt VII.15., Tabelle 78). Eine weitere Optimierung dieser Synthesetechnik könnte zu lösungsmittelarmen Verbindungen der Selten-Erd-Polysulfonate führen. Dies könnte auch ausgenutzt werden, um eine weitere Europium(II)verbindung unter Einsatz geeigneter Edukte zu erhalten.

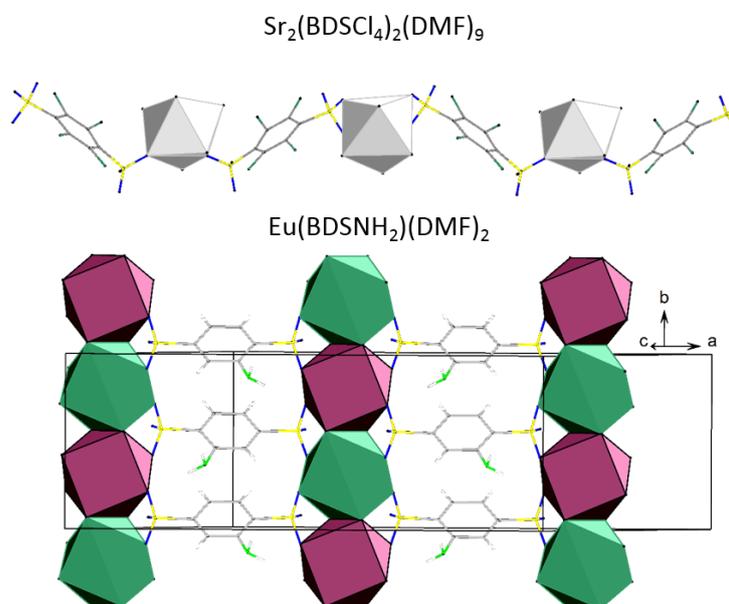


Abbildung 124: Koordinationschemie mit den Knotenpunkten Sr^{2+} und Eu^{2+}

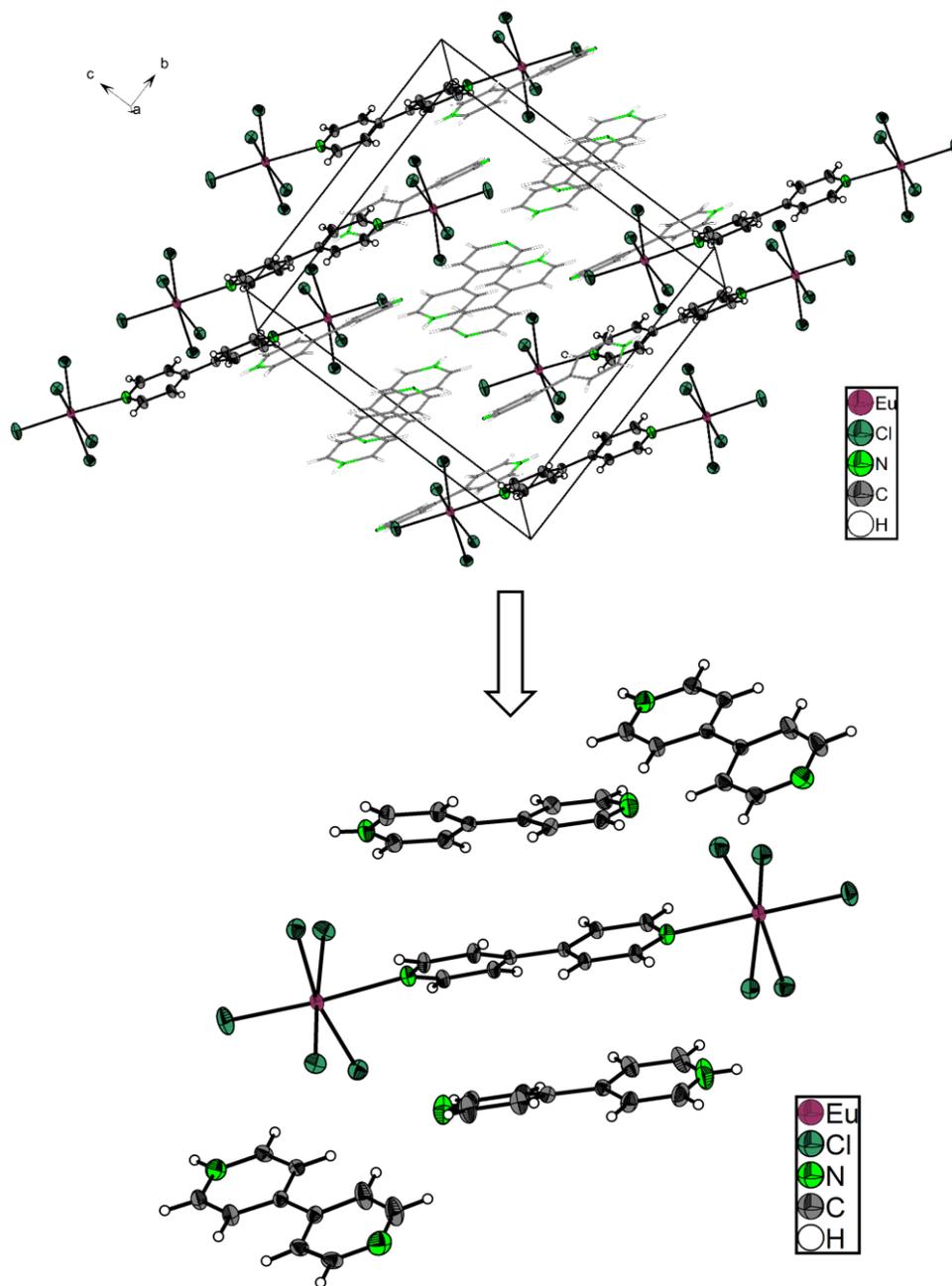


Abbildung 125: Dinukleare Struktur von $[\text{Eu}_2\text{Cl}_{10}(\text{Bipy})][\text{HBipy}]_4$

Tabelle 46: Kristallographische Daten, der in dieser Dissertation vorgestellten Nickel(II)-, Seltene-Erd(II/III)- und Strontium-Polysulfonate

Verbindung	Kristall- system	Raum- gruppe	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	Gitterparameter			<i>Z</i>	Zellvolumen / · 10 ⁶ pm ³	
					<i>c</i> / pm	α / °	β / °	γ / °		
Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	890,92(9)	1086,8(1)	2662,9(3)		92,134(2)		4	2575,5(5)
Ni(BDS)(NMP) ₃	triklin	\bar{P} 1	909,10(3)	958,74(3)	1421,60(4)	95,066(1)	98,576(1)	91,279(1)	2	1219,62(7)
{Ni ₂ (BDS) ₂ (HDABCO) ₂ (NMP) ₄ }[BDS]	triklin	\bar{P} 1	845,2(1)	985,3(1)	1833,0(2)	98,322(2)	96,465(2)	95,783(2)	2	1490,0(3)
[HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H ₂ O)(DMF) ₂ }[BDS]	triklin	\bar{P} 1	1179,07(8)	1322,46(9)	1391,1(1)	71,325(1)	70,104(1)	80,031(2)	2	1927,2(2)
Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	689,69(9)	1548,8(1)	993,15(8)		104,730(2)		2	1026,0(2)
[Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS]	monoklin	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	1407,69(6)	1120,13(3)	1182,34(3)		94,440(1)		4	1858,7(1)
Ni(BDSCl ₄)(DMA) ₄	triklin	\bar{P} 1	918,74(6)	974,53(6)	990,79(6)	88,637(3)	85,842(3)	64,169(3)	1	796,33(9)
Ni ₃ (MTS) ₂ (NMP) ₈	triklin	\bar{P} 1	946,25(3)	1073,24(3)	1518,27(4)	72,193(2)	87,398(2)	89,389(2)	1	1466,49(7)
Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	775,62(4)	1570,49(7)	2926,0(1)		94,563(2)		2	3552,8(3)
Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	830,77(2)	4504,5(1)	948,41(2)		101,692(1)		2	3475,5(1)
Ni ₂ (B4S)(DMF) ₈	triklin	\bar{P} 1	946,14(3)	1340,68(4)	1875,68(6)	85,271(2)	88,125(2)	89,863(2)	2	2369,9(1)
[Ni ₃ (BHS)(Pyr)(H ₂ O) ₁₆]·2H ₂ O	triklin	\bar{P} 1	1018,74(9)	1055,71(9)	1058,69(9)	72,534(2)	66,601(2)	64,335(2)	1	930,5(1)
Sm ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	triklin	\bar{P} 1	965,6(6)	1092,2(6)	1698,3(9)	81,89(2)	76,10(2)	89,29(2)	1	1721(3)
Eu ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	triklin	\bar{P} 1	960,42(2)	1101,14(3)	1699,49(4)	82,027(1)	75,804(1)	89,379(1)	1	1725,08(7)
Gd ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈	triklin	\bar{P} 1	963,58(2)	1098,23(3)	1699,0(1)	81,926(1)	75,796(1)	89,41(5)	1	1725,2(1)
Pr ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀	triklin	\bar{P} 1	1190,20(3)	1225,68(3)	1605,89(4)	86,343(1)	80,691(1)	75,514(1)	1	2237,7(1)
Eu ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀	triklin	\bar{P} 1	1188,33(5)	1222,98(5)	1600,50(6)	86,190(2)	80,725(2)	75,366(2)	1	2220,3(2)
Dy ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀	triklin	\bar{P} 1	1191,1(5)	1224,8(5)	1599,8(7)	86,114(8)	80,61(2)	75,352(7)	1	2227(3)
Eu(BDSCl ₄)(NO ₃)(CH ₃ CONH ₂) ₂	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	887,14(7)	1222,31(9)	969,73(7)		98,250(1)		2	1040,7(1)
{Y ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈ }·2NMP	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	2051(2)	1028(1)	2185(2)		116,83(2)		2	4110
{Pr ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈ }·2NMP	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	2051,39(7)	1035,6(3)	2179,77(8)		116,809(2)		2	4130,9(2)
Er ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₈	triklin	\bar{P} 1	982,99(7)	1040,79(7)	1740,2(1)	83,246(3)	77,654(3)	87,496(3)	1	1726,9(2)
Yb ₂ (BDS) ₃ (NMP) ₆	triklin	\bar{P} 1	915,58(5)	968,44(6)	1703,7(1)	86,836(3)	82,834(3)	86,675(3)	1	1494,5(2)
{Yb ₄ (B4S) ₃ (NMP) ₁₂ }·2NMP	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2184,5(1)	1432,82(9)	2114,6(1)		118,537(1)		2	5814,6(7)
Sr ₂ (BDSCl ₄) ₂ (DMF) ₉	triklin	\bar{P} 1	950,32(4)	1604,16(7)	2101,3(1)	90,763(2)	93,911(2)	98,491(2)	2	3160,0(2)
Eu(BDSNH ₂)(DMF) ₂	monoklin	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	2227,9(2)	822,15(9)	2111,5(2)		110,985(2)		8	3610,9(7)

VI. Literatur

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [2] a) Q.-B. Bo, H.-T. Zhang, H.-Y. Wang, J.-L. Miao, Z.-W. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3712–3723; b) R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087–2094; c) J. R. Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Langmuir* **2010**, *26*, 10437–10443.
- [3] a) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777; b) C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2388.
- [4] R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5716–5717; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2–4.
- [5] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schueth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6732–6757.
- [6] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- [7] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- [8] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394–6397.
- [9] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.
- [10] N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-C. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 583–585; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 603–605.
- [11] a) E. Coronado, G. Minguez Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525–1539; b) M. Gruden-Pavlovic, M. Peric, M. Zlatar, P. Garcia-Fernandez, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1453–1462.
- [12] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [14] H. Becker, W. Berger, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [15] G. P. Panasyuk, L. A. Azarova, G. P. Budova, A. P. Savost’yanov, *Inorg. Mat.* **2007**, *43*, 951–955.
- [16] A. Mietrach, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5328–5334.
- [17] a) C. Zitzer, Dissertation, Carl-von-Ossietzky Universität (Oldenburg), **2015**; b) A. P. Cote, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6663–6673; c) A. Mietrach, T. W. T. Muesmann, C. Zilinski, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 195–200; d) T. W. T. Muesmann, A. Mietrach, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1307–1312; e) T. W. T. Muesmann, J. Ohlert, M. S. Wickleder, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1695–1701; f) T. W. T. Muesmann, C. Zitzer, A. Mietrach, T. Klüner, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3128–3141; g) T. W. T. Muesmann, C. Zitzer, M. S. Wickleder, J. Christoffers, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 45–48; h) C. Zitzer, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers, C. Schwickert, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 11064–11077; i) G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.
- [18] a) P. F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1773–1775; b) M. Yawer, S. Sharma, M. Kariem, H. Sheikh, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2014**, *24*, 1077–1085; c) S. Gao, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, *67*, m1767–m1768; d) Y.-H. Zhang, X. Li, S. Song, H.-Y. Yang, D. Ma, Y.-H. Liu, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8390–8397;

- e) C. Zitzer, T. W. T. Muesmann, K. Hunfeld, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2159-2163.
- [19] a) T. W. T. Muesmann, M. S. Wickleder, J. Christoffers, *Synthesis* **2011**, *17*, 2775-2780; b) T. W. T. Muesmann, Dissertation, Carl von Ossietzky-Universität (Oldenburg), **2011**; c) F. Behler, M. S. Wickleder, J. Christoffers, *ARKIVOC* **2015**, *2015*, 64-75.
- [20] a) C. Zitzer, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1354-1362; b) F. Behler, C. Zitzer, M. S. Wickleder, J. Christoffers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6225-6231.
- [21] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [23] a) H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1987**; b) L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**; c) A. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1992**.
- [24] W. Hemminger, H. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin/Heidelberg, **1989**.
- [25] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [26] a) A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**; b) C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [27] a) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Pearson Education, München, **2006**; b) A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**; c) J. G. Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**.
- [28] J. Ohnsorge, R. Holm, *Rasterelektronenmikroskopie, Eine Einführung für Mediziner und Biologen*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [29] a) N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575-10612; b) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
- [30] M. Cortijo, R. González-Prieto, S. Herrero, R. Jiménez-Aparicio, P. Sánchez-Rivera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5523-5527.
- [31] J.-Q. Ma, S.-Y. Xu, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2010**, *225*, 791-792.
- [32] C.-G. Zheng, P.-P. Zhang, P. Zhang, S. Li, *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, m1618.
- [33] H.-X. Yang, Z. Liang, B.-L. Hao, X.-R. Meng, *J. of Solid State Chem.* **2014**, *218*, 23-31.
- [34] W. Clegg, J. M. Holcroft, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6282-6293.
- [35] M. Kurmoo, H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, S. Takagi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1627-1637.
- [36] E. G. Bakalbassis, M. Korabik, A. Michailides, J. Mrozinski, C. Raptopoulou, S. Skoulika, A. Terzis, D. Tsaousis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 850-857.
- [37] W.-Q. Kan, Y.-Y. Liu, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2010**, *225*, 489-490.
- [38] C. Zitzer, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2014**, *229*, 130-106.

- [39] W.-Q. Kan, Y.-Y. Liu, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2010**, *225*, 329-330.
- [40] D. J. Hoffart, S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8868-8875.
- [41] Q.-Y. Liu, W.-L. Xiong, W.-Y. Xu, Y.-L. Wang, X.-W. Peng, L.-H. Xiong, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *405*, 222-227.
- [42] P. Maniam, N. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *50*, 5085-5097.
- [43] T. J. Prior, D. Bradshaw, S. J. Teat, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2003**, 500-501.
- [44] P. Sartori, R. Jüschke, *J. prakt. Chem.* **1994**, *336*, 373-374.
- [45] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [46] F. H. Aragón, P. E. N. de Souza, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Physica B* **2012**, *407*, 2601-2605.
- [47] M. E. Fleet, *Am. Mineral.* **1977**, *62*, 341-345.
- [48] J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1993**, *48*, 11685-11691.
- [49] K. Brandenburg, *Match!*, **1.11h** **2013**.
- [50] M. Takahashi, S. Hara, H. Sato, *Solid State Phenomena* **2011**, *170*, 25-28.
- [51] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Aufl., CRC Press, Florida, **2003**.
- [52] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [53] C. A. Bremner, W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, m797-m799.
- [54] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011-2087.
- [55] R. G. Pritchard, M. Ali, A. Munim, A. Uddin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, *62*, m507-m509.
- [56] S. Merlino, E. Makovicky, *Eur. J. Mineral.* **2009**, *21*, 863-869.
- [57] B. K. Saha, S. Bhattacharya, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2369-2373.
- [58] L. A. Chetkina, A. N. Sobolev, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2751-2756.
- [59] E. Garanin, Y. Tolmachev, S. Bunge, A. Khitrin, A. Turanov, A. Malkovskiy, A. Sokolov, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 549-560.
- [60] C. Seidel, C. Lorbeer, J. Cybińska, A.-V. Mudring, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4679-4688.
- [61] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubéau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1551-1554.
- [62] G. Zhao, J. Gao, J. Zhao, X. Teng, J. Kang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1998**, *28*, 1405-1414.
- [63] F.-Y. Yi, Q.-P. Lin, T.-H. Zhou, J.-G. Mao, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1788-1797.
- [64] M. Lin, Z.-C. Zhang, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2009**, *224*, 417-418.
- [65] B. Kramer, Masterarbeit, Carl-von-Ossietzky Universität (Oldenburg), **2013**.
- [66] M. Ghazzali, M. Khair, K. Al-Farhan, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409, Part B*, 503-506.
- [67] P. C. Guo, Z. Chu, X. M. Ren, W. H. Ning, W. Jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6603-6610.

- [68] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2409-2415.
- [69] K. A. Hofmann, G. Bugge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 312-314.
- [70] H. A. Eick, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 43-44.
- [71] C. T. Prewitt, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1090-1093.
- [72] W. Zachariasen, *Acta Cryst.* **1949**, *2*, 388-390.
- [73] R. A. Zehnder, D. L. Clark, B. L. Scott, R. J. Donohoe, P. D. Palmer, W. H. Runde, D. E. Hobart, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4781-4790.
- [74] A. Bartos, K. P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1993**, *49*, 165-169.
- [75] P. Hänninen, H. Härma, *Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer, Berlin Heidelberg, **2011**.
- [76] T. Stumpf, M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, i10-i11.
- [77] a) M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1347-1354; b) M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1548-1555.
- [78] F. Hanic, M. Hartmanova, G. G. Knab, A. A. Urusovskaya, K. S. Bagdasarov, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1984**, *40*, 76-82.
- [79] G. Henshaw, I. P. Parkin, G. A. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 231-236.
- [80] W. Kleber, H. J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 19. Aufl., Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2010**.
- [81] Z. Charifi, H. Baaziz, Y. Saeed, A. H. Reshak, F. Soltani, *Phys. Status Solidi B* **2012**, *249*, 18-28.
- [82] H. A. Eick, N. C. Baenziger, L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5147-5149.
- [83] in *SDBS-No. 12716 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)*, *SDBSWeb: http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi*, **15.04.2015**.
- [84] in *SDBS-No. 324 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)*, *SDBSWeb: http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi*, **15.04.2015**.
- [85] M. Gudenschwager, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2013**, *228*, 165-166.

VII. Anhang

VII.1. Daten zur Kristallstruktur von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ und Ni(BDS)(NMP)₃Tabelle 47: Kristallographische Daten von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ und Ni(BDS)(NMP)₃

	Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃	Ni(BDS)(NMP) ₃
Summenformel	C ₂₁ H ₃₃ N ₃ NiO ₁₀ S ₂	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ NiO ₉ S ₂
Kristallgröße	0,22 x 0,21 x 0,06 mm ³	0,30 x 0,25 x 0,23 mm ³
Kristallbeschreibung	hellgelbe Plättchen	hellgelbe Plättchen
Molare Masse	610,33 g·mol ⁻¹	592,32 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	<i>a</i> = 890,92(9) pm <i>b</i> = 1086,8(1) pm <i>c</i> = 2662,9(3) pm <i>β</i> = 92,134(2)°	<i>a</i> = 909,10(3) pm <i>b</i> = 958,74(3) pm <i>c</i> = 1421,60(4) pm <i>α</i> = 95,066(1)° <i>β</i> = 98,576(1)° <i>γ</i> = 91,279(1)°
Z	4	2
Zellvolumen	2576,6(5)·10 ⁶ pm ³	1219,62(7)·10 ⁶ pm ³
Messtemperatur	120 K	120 K
μ	0,975 mm ⁻¹	1,024 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	50211	16938
Unabhängige Reflexe	36610	14838
Mit (<i>I</i>_o > 2σ(<i>I</i>))	3036	9588
<i>R</i>_{int}	-	0,0249
<i>R</i>_σ	0,0933	0,0185
<i>R</i>1; <i>wR</i>2 (<i>I</i>_o > 2σ(<i>I</i>))	0,0522; 0,0968	0,0244; 0,0661
<i>R</i>1; <i>wR</i>2 (alle Daten)	0,0868; 0,1085	0,0305; 0,0690
Godness of fit	1,017	1,037
max. und min. Restelektronendichte	1,111 und -0,513 e ⁻ /Å ⁻³	0,691 und -0,523 e ⁻ /Å ⁻³
Restelektronendichte		
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-Kα, λ = 0,7107 Å	Mo-Kα, λ = 0,7107 Å
CCDC Nr.	1015282	1015280

Tabelle 48: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ und Ni(BDS)(NMP)₃

Ni(BDS)(H ₂ O)(NMP) ₃			Ni(BDS)(NMP) ₃		
d[NiO₆]	Ni1-O1	207,7(3)	d[NiO₆]	Ni1-O1	201,92(4)
	Ni1-O11	208,7(3)		Ni1-O11	206,43(5)
	Ni1-O2	203,9(3)		Ni1-O2	204,78(4)
	Ni1-O21	211,3(3)		Ni1-O21	205,46(4)
	Ni1-O4	202,9(3)		Ni1-O22	206,75(5)
	Ni1-O5	201,2(3)		Ni1-O3	207,44(4)
d[SO₃]	S1-O1	147,4(2)	d[SO₃]	S1-O11	146,52(5)
	S1-O12	144,3(3)		S1-O12	145,05(5)
	S1-O13	145,8(3)		S1-O13	144,79(5)
	S2-O2	147,3(3)		S2-O21	145,61(5)
	S2-O22	144,4(3)		S2-O22	145,83(5)
	S2-O23	145,7(3)		S2-O23	144,93(5)
∠[NiO₆]	O1-Ni1-O11	90,2(1)	∠[NiO₆]	O11-Ni1-O3	90,31(2)

	O1-Ni1-O21	87,3(1)		O1-Ni1-O11	93,21(2)
	O2-Ni1-O1	94,8(1)		O1-Ni1-O21	87,05(2)
	O2-Ni1-O11	94,7(1)		O1-Ni1-O22	89,44(2)
	O2-Ni1-O21	88,5(1)		O1-Ni1-O3	89,39(2)
	O3-Ni1-O11	93,7(1)		O21-Ni1-O11	90,07(2)
	O3-Ni1-O2	85,5(1)		O21-Ni1-O22	92,58(2)
	O3-Ni1-O21	88,7(1)		O22-Ni1-O3	87,19(2)
	O4-Ni1-O1	83,8(1)		O2-Ni1-O11	91,88(2)
	O4-Ni1-O11	87,8(1)		O2-Ni1-O21	89,60(2)
	O4-Ni1-O21	89,0(1)		O2-Ni1-O22	85,64(2)
	O4-Ni1-O3	95,7(1)		O2-Ni1-O3	93,93(2)
$\angle[\text{SO}_3]$	O12-S1-O11	111,0(2)	$\angle[\text{SO}_3]$	O12-S1-O11	112,00(3)
	O12-S1-O13	114,3(2)		O13-S1-O11	111,65(3)
	O13-S1-O11	112,2(2)		O13-S1-O12	114,57(4)
	O22-S2-O21	112,0(2)		O21-S2-O22	112,76(3)
	O22-S2-O23	114,1(2)		O23-S2-O21	111,62(3)
	O23-S2-O21	112,5(2)		O23-S2-O22	113,00(3)

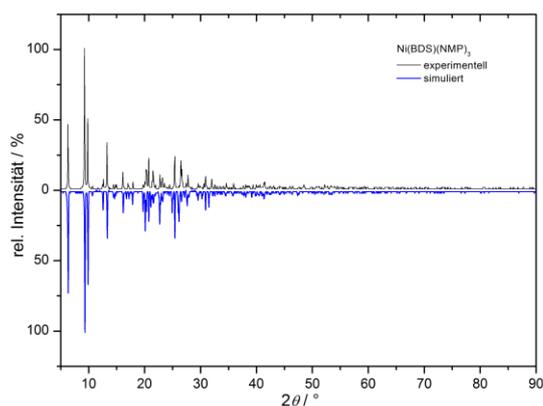


Abbildung 126: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{NMP})_3$

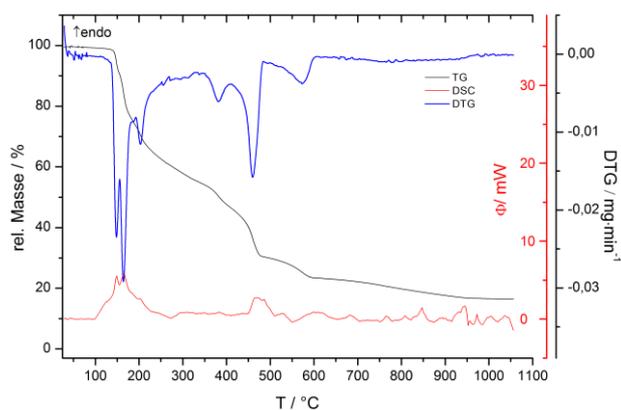


Abbildung 127: DSC/TG-Diagramm von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{H}_2\text{O})(\text{NMP})_3$

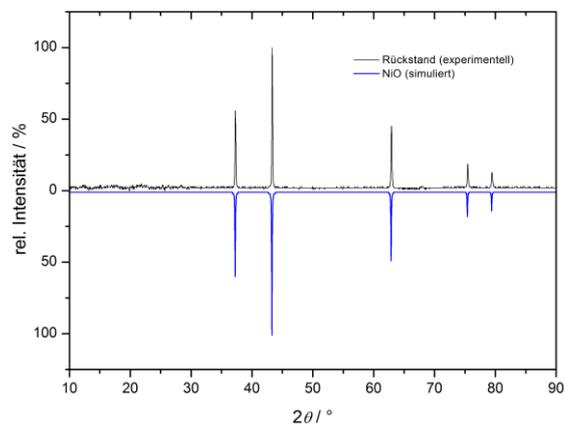


Abbildung 128: Pulverdiffraktogramm^[46] des Rückstandes der thermischen Zersetzung von Ni(BDS)(NMP)₃ (Messung unter Sauerstoffatmosphäre)

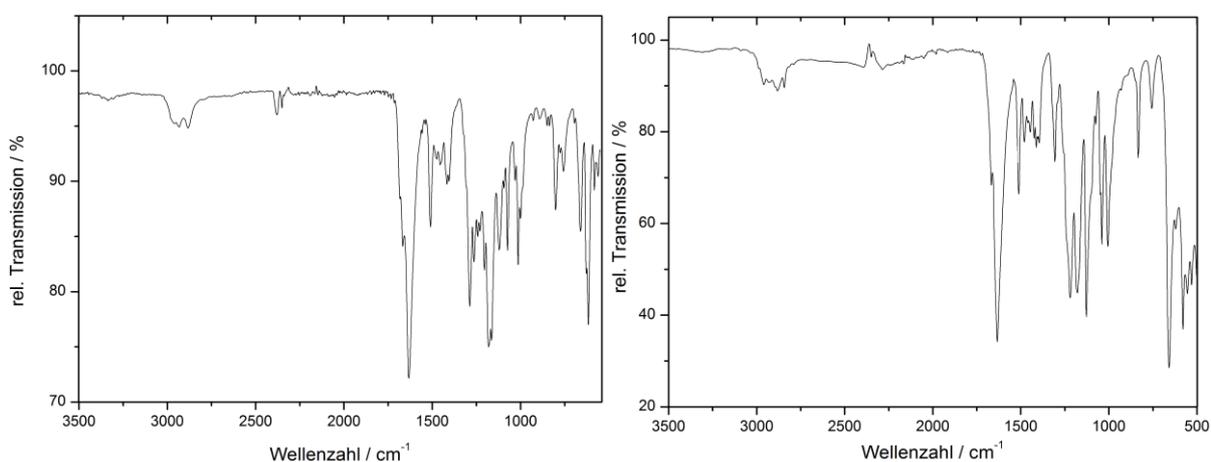


Abbildung 129: Infrarotspektrum von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃ (links) und Ni(BDS)(NMP)₃ (rechts)

IR (ATR) von Ni(BDS)(H₂O)(NMP)₃: 3333 (w), 2933 (w), 2881 (w), 2378 (m), 2351 (m), 1668 (w), 1634 (s), 1508 (m), 1475 (m), 1454 (m), 1416 (m), 1404 (m), 1286 (m), 1263 (m), 1242 (m), 1229 (m), 1203 (m), 1182 (s), 1163 (m), 1120 (m), 1094 (w), 1074 (m), 1031 (m), 1015 (m), 1000 (m), 928 (m), 891 (m), 850 (m), 835 (m), 802 (s), 777 (w), 758 (m), 694 (w), 660 (m), 615 (s), 582 (m), 561 (m) cm⁻¹.

IR (ATR) von Ni(BDS)(NMP)₃: 2959 (w), 2930 (w), 2882 (w), 2843 (w), 2349 (w), 1668 (w), 1634 (s), 1512 (s), 1479 (m), 1460 (m), 1447 (w), 1423 (m), 1412 (m), 1395 (m), 1306 (s), 1219 (s), 1178 (s), 1128 (s), 1074 (w), 1040 (s), 1007 (s), 930 (w), 835 (s), 756 (s), 658 (s), 621 (w), 579 (m), 555 (m), 530 (m) cm⁻¹.

VII.2. Daten zur Kristallstruktur von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

Tabelle 49: Kristallographische Daten von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

	$\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$	$[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{NiO}_{11}\text{S}_3$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{NiO}_{15}\text{S}_4$
Kristallgröße	0,29 x 0,19 x 0,15 mm ³	0,196 x 0,121 x 0,118 mm ³
Kristallbeschreibung	gelbe Prismen	hellgelbe Prismen
Molare Masse	724,47 g·mol ⁻¹	921,71 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 845,2(1)$ pm $b = 985,3(1)$ pm $c = 1833,0(2)$ pm $\alpha = 98,322(2)^\circ$ $\beta = 96,465(2)^\circ$ $\gamma = 95,783(2)^\circ$	$a = 1179,07(8)$ pm $b = 1322,46(9)$ pm $c = 1391,1(1)$ pm $\alpha = 71,325(1)^\circ$ $\beta = 70,104(1)^\circ$ $\gamma = 80,031(2)^\circ$
Z	2	2
Zellvolumen	$1490,0(3) \cdot 10^6$ pm ³	$1927,2(2) \cdot 10^6$ pm ³
Messtemperatur	120 K	100 K
μ	0,928 mm ⁻¹	0,797 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	72879	91566
Unabhängige Reflexe	14429	11759
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	10788	9760
R_{int}	0,0321	0,0340
R_σ	0,0267	0,0187
$R1; wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0510; 0,1220	0,0274; 0,0697
$R1; wR2$ (alle Daten)	0,0737; 0,1364	0,0337; 0,0729
Godness of fit	1,026	1,027
max. und min. Restelektronendichte	1,387 und -1,750 e ⁻ /Å ⁻³	0,509 und -0,507 e ⁻ /Å ⁻³
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
CCDC Nr.	1025513	1047077

Tabelle 50: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$ und $[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$

	$\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$		$[\text{HDABCO}]\{\text{Ni}(\text{BDS})(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\}[\text{BDS}]$		
d[NiNO₅]	Ni1A-N1	212,6(2)	d[NiNO₅]	Ni1-N1	217,7(1)
	Ni1A-O1	202,6(2)		Ni1-O1	207,5(1)
	Ni1A-O11	210,1(2)		Ni1-O11	204,27(9)
	Ni1A-O12	230,3(2)		Ni1-O2	204,10(9)
	Ni1A-O21A	195,6(3)		Ni1-O21	209,56(9)
	Ni1A-O2A	189,8(1)		Ni1-O3	205,57(9)
	Ni1B-N1	205,6(5)			
	Ni1B-O1	188,6(3)			
	Ni1B-O11	258,2(9)			
	Ni1B-O12	263,9(8)			

	Ni1B-O21B	180(2)			
	Ni1B-O2B	233(1)			
d[SO₃]	S1-O11	146,7(1)	d[SO₃]	S1-O11	146,86(9)
	S1-O12	146,1(2)		S1-O12	144,7(1)
	S1-O13	143,0(2)		S1-O13	144,7(1)
	S2A-O21A	145,6(4)		S2-O21	147,29(9)
	S2A-O22A	142,6(3)		S2-O22	145,9(1)
	S2A-O23A	144,1(3)		S2-O23	144,4(1)
	S2B-O21B	151,2(6)		S3-O31	145,3(1)
	S2B-O22B	143,4(8)		S3-O32	145,0 (1)
	S2B-O23B	141,6(9)		S3-O33	147,3(1)
	S3-O31	144,4(2)		S4-O42	145,0 (1)
	S3-O32	144,0(1)		S4-O43	145,4(1)
	S3-O33	144,9(2)		S4-O44	147,2(1)
∠[NiNO₅]	O11-Ni1A-N1	90,78(5)	∠[NiNO₅]	O11-Ni1-N1	91,12(4)
	O11-Ni1A-O12	64,50(7)		O11-Ni1-O1	96,10(4)
	O1-Ni1A-N1	87,73(6)		O11-Ni1-O3	86,34(4)
	O1-Ni1A-O11	92,81(6)		O1-Ni1-O21	86,94(4)
	O1-Ni1A-O12	88,57(6)		O21-Ni1-N1	85,88(4)
	O21A-Ni1A-N1	106,6(1)		O2-Ni1-N1	89,15(4)
	O21A-Ni1A-O1	93,5(1)		O2-Ni1-O1	87,70(4)
	O21A-Ni1A-O12	98,5(1)		O2-Ni1-O11	91,81(4)
	O2A-Ni1A-N1	93,9(4)		O2-Ni1-O21	89,05(4)
	O2A-Ni1A-O12	92,4(4)		O3-Ni1-N1	90,45(4)
	O2A-Ni1A-O21A	80,4(4)		O3-Ni1-O1	92,93(4)
	O11-Ni1B-O12	53,6(2)		O3-Ni1-O21	92,78(4)
	O11-Ni1B-N1	80,0(3)			
	O1-Ni1B-N1	93,7(2)			
	O1-Ni1B-O11	82,4(3)			
	O1-Ni1B-O12	82,2(3)			
	O21B1-Ni1B-O12	120,5(4)			
	O21B-Ni1B-O1	102,8(5)			
	O2B-Ni1B-N1	90,2(4)			
	O2B-Ni1B-O11	71,2(3)			
	O2B-Ni1B-O12	75,3(3)			
	O2B-Ni1B-O21B	102,5(4)			
∠[SO₃]	O12-S1-O11	107,2(1)	∠[SO₃]	O12-S1-O11	110,76(6)
	O13-S1-O11	114,8(1)		O13-S1-O11	113,07(6)
	O13-S1-O12	115,2(1)		O13-S1-O12	114,72(6)
	O22A-S2A-O21A	111,9(2)		O22-S2-O21	111,97(6)
	O22A-S2A-O23A	116,4(2)		O23-S2-O21	111,34(5)
	O23A-S2A-O21A	110,3(2)		O23-S2-O22	114,63(6)
	O22B-S2B-O21B	110,2(5)			
	O22B-S2B-O23B	117,3(6)			
	O23B-S2B-O21B	110,3(5)			
	O31-S3-O33	109,2(2)		O31-S3-O33	111,79(6)
	O32-S3-O31	114,0(1)		O32-S3-O31	114,91(6)
	O32-S3-O33	114,3(1)		O32-S3-O33	112,54(6)
				O42-S4-O43	115,09(6)

	O42-S4-O44	112,62(6)
	O43-S4-O44	111,28(6)

Tabelle 51: Besetzungsfaktoren der [SO₃]-Gruppe und des NMP-Moleküls in {Ni₂(BDS)₂(HDABCO)₂(NMP)₄}[BDS]

Atom	Besetzungsfaktor der Lage A	Besetzungsfaktor der Lage B
S2A, S2B	0,7	0,3
O2A, O2B	0,5	0,5

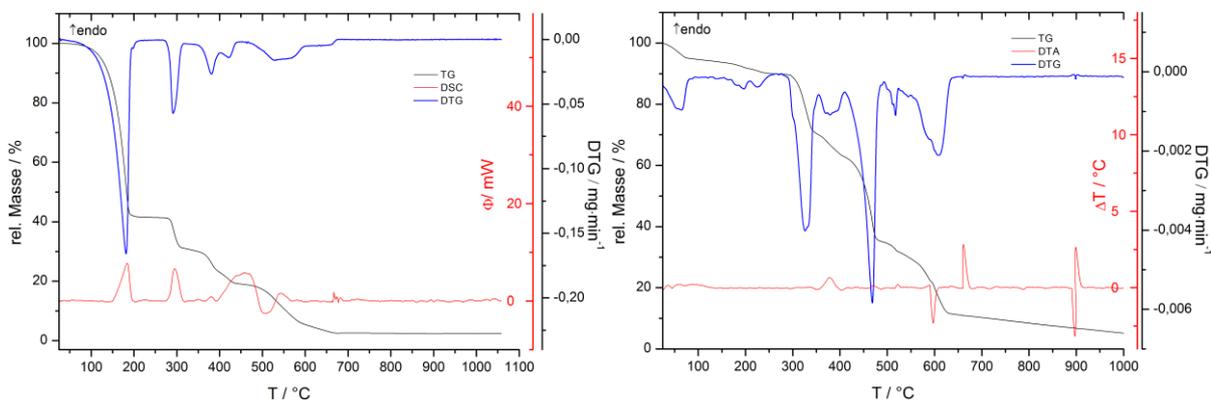


Abbildung 130: DSC/TG-Diagramm von {Ni₂(BDS)₂(HDABCO)₂(NMP)₄}[BDS] (links) und DTA/TG-Diagramm von [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H₂O)(DMF)₂}[BDS] (rechts)

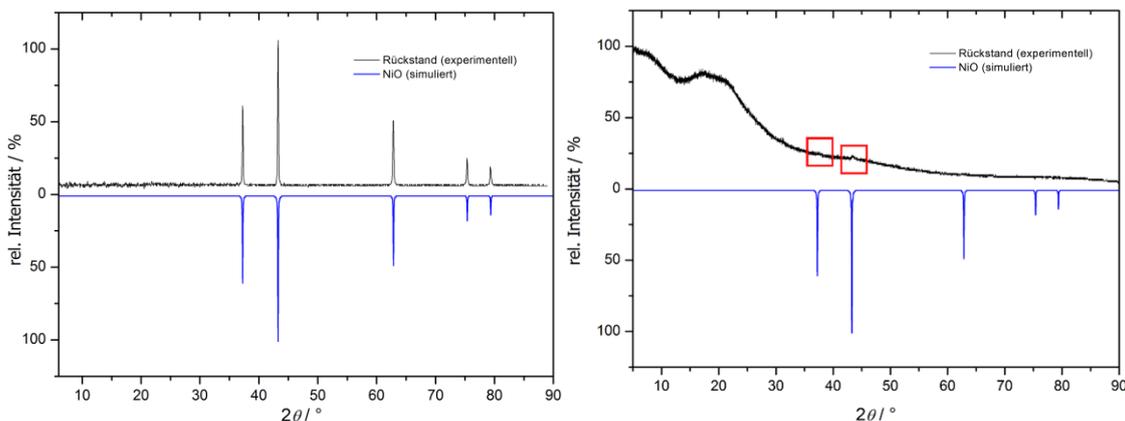
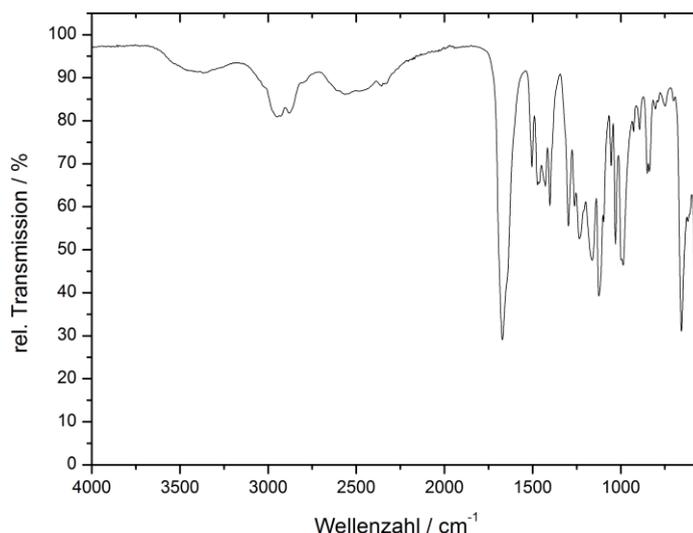


Abbildung 131: Pulverdiffraktogramme^[46] der Rückstände der thermischen Zersetzung von {Ni₂(BDS)₂(HDABCO)₂(NMP)₄}[BDS] (links) und [HDABCO]{Ni(BDS)(HDABCO)(H₂O)(DMF)₂}[BDS] (rechts)

Abbildung 132: Infrarotspektrum von $\{\text{Ni}_2(\text{BDS})_2(\text{HDABCO})_2(\text{NMP})_4\}[\text{BDS}]$

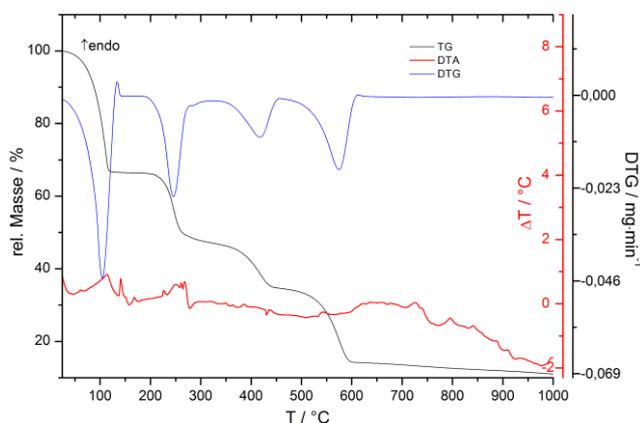
IR (ATR): 3368 (w), 2948 (m), 2880 (m), 2565 (w), 2356 (w), 2330 (w), 1671 (s), 1504 (m), 1472 (m), 1428 (m), 1402 (m), 1297 (s), 1262 (m), 1235 (m), 1162 (m), 1124 (s), 1054 (m), 1030 (m), 986 (m), 927 (m), 894 (m), 850 (m), 838 (m), 803 (m), 749 (m), 656 (s), 578 (s) cm^{-1} .

VII.3. Daten zu den Kristallstruktur von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$ Tabelle 52: Kristallographische Daten von $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$

	$\text{Ni}(\text{BDS})(\text{Pyr})(\text{DMF})_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})][\text{BDS}]$
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NiO}_8\text{S}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_6\text{NiO}_7\text{S}_2$
Kristallgröße	0,39 x 0,25 x 0,06 mm^3	0,316 x 0,233 x 0,196 mm^3
Kristallbeschreibung	hellgrüne Plättchen	blaue Prismen
Molare Masse	521,21 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	451,17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$I2/a$
Gitterparameter	$a = 689,69(9)$ pm $b = 1548,8(1)$ pm $c = 993,15(8)$ pm $\beta = 104,730(2)^\circ$	$a = 1407,69(6)$ pm $b = 1120,13(3)$ pm $c = 1182,34(3)$ pm $\beta = 94,440(1)^\circ$
Z	2	4
Zellvolumen	$1026,0(2)\cdot 10^6$ pm^3	$1858,7(1)\cdot 10^6$ pm^3
Messtemperatur	120 K	100 K
μ	1,203 mm^{-1}	1,312 mm^{-1}
Gemessene Reflexe	47414	53200
Unabhängige Reflexe	9068	9799
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	4964	4078
R_{int}	0,0305	0,0207
R_σ	0,0163	0,0084
$R1$; $wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0246; 0,0610	0,0188; 0,0519
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	0,0306; 0,0636	0,0196; 0,0523
Godness of fit	1,047	1,061
max. und min. Restelektronendichte	0,568 und -0,433 $\text{e}^-/\text{\AA}^{-3}$	0,526 und -0,321 $\text{e}^-/\text{\AA}^{-3}$
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ \AA	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ \AA
CCDC Nr.	1046893	1047068

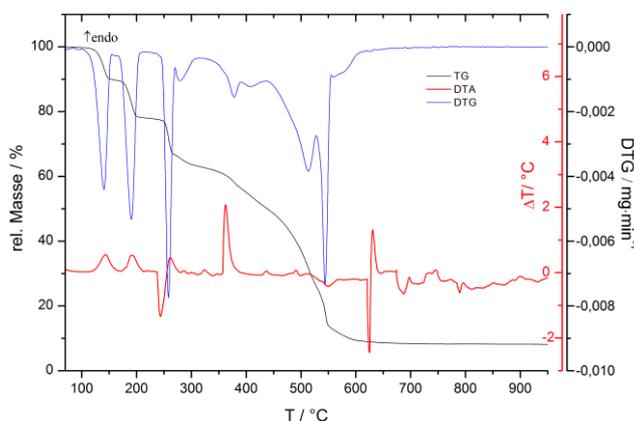
Tabelle 53: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂ und [Ni(NH₃)₅(DMF)][BDS]

Ni(BDS)(Pyr)(DMF) ₂			[Ni(NH ₃) ₅ (DMF)][BDS]		
d[NiN₂O₄]	Ni1-N1 (2x)	206,15(7)	d[NiN₅O]	Ni1-O1	211,6(1)
	Ni1-O1 (2x)	205,30(6)		Ni1-N1	213,7(1)
	Ni1-O11 (2x)	209,09(6)		Ni1-N2 (2x)	211,88(8)
	Ni1-N1 (2x)	206,15(7)		Ni1-N3 (2x)	209,51(8)
d[SO₃]	S1-O11	147,99(6)	d[SO₃]	S1-O11	145,37(7)
	S1-O12	145,44(8)		S1-O12	147,11(8)
	S1-O13	144,56(8)		S1-O13	145,51(7)
∠[NiN₂O₄]	O1-Ni1-O11 (2x)	85,54(3)	∠[NiN₅O]	N2-Ni1-N1 (2x)	90,94(2)
	O1-Ni1-O11 (2x)	94,46(3)		N3-Ni1-N1 (2x)	92,61(2)
	O1-Ni1-N1 (2x)	86,01(3)		N3-Ni1-N2 (2x)	90,40(3)
	O1-Ni1-N1 (2x)	93,99(3)		N3-Ni1-N2 (2x)	89,51(3)
	N1-Ni1-O11 (2x)	93,54(3)		N3-Ni1-O1 (2x)	90,62(5)
	N1-Ni1-O11 (2x)	86,46(3)		N3-Ni1-O1 [#] (2x)	84,20(5)
∠[SO₃]	O12-S1-O11	112,16(4)		O1-Ni1-N2 (2x)	96,22(4)
	O13-S1-O11	111,33(4)		O1 [#] -Ni1-N2 (2x)	81,89(4)
	O13-S1-O12	115,08(5)		O11-S1-O12	112,18(4)
				O11-S1-O13	114,26(5)
			O13-S1-O12	112,29(4)	

Abbildung 133: DTA/TG-Diagramm von Ni(BDS)(Pyr)(DMF)₂VII.4. Daten zur Kristallstruktur von Ni(BDSCl₄)(DMA)₄Tabelle 54: Kristallographische Daten von Ni(BDSCl₄)(DMA)₄

Summenformel	C ₂₂ H ₃₆ Cl ₄ N ₄ NiO ₁₀ S ₂	Messtemperatur	120 K
Kristallgröße	0,286 x 0,259 x	μ	1,133 mm ⁻¹
	0,170 mm ³	Gemessene Reflexe	30468
Kristallbe- schreibung	hellgelbe Blöcke	Unabhängige Reflexe	9905
		Mit (<i>I</i>₀ > 2σ(<i>I</i>))	8237

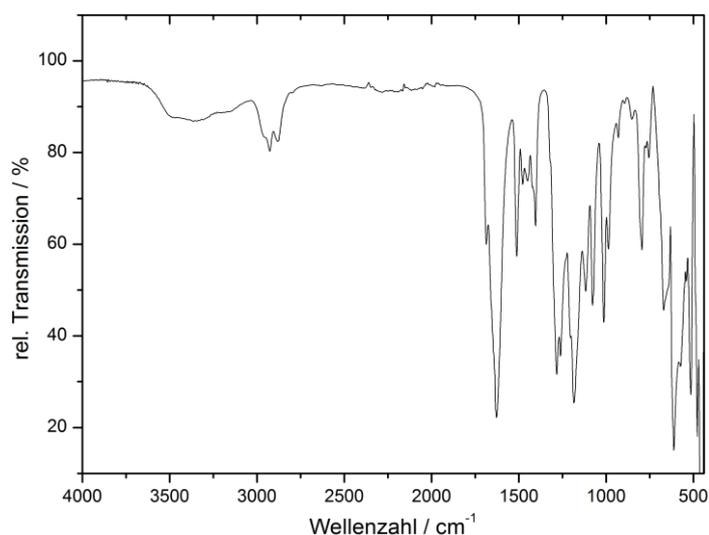
Molare Masse	781,18 g·mol ⁻¹	R_{int}	0,0248
Kristallsystem	triklin	R_σ	0,0288
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R1; wR2 (I_o > 2σ(I))	0,0297; 0,0746
Gitterparameter	$a = 918,74(6)$ pm	R1; wR2 (alle Daten)	0,0400; 0,0792
	$b = 974,53(6)$ pm	Godness of fit	1,034
	$c = 990,79(6)$ pm	max. und min.	1,207 und -0,885 e ⁻ /Å ³
	$\alpha = 88,637(3)^\circ$	Restelektronendichte	
	$\beta = 85,842(3)^\circ$	Diffraktometer	Bruker APEX II
	$\gamma = 64,169(3)^\circ$	Strahlung	Mo-Kα, λ = 0,7107 Å
Z	1	CCDC Nr.	1025517
Zellvolumen	796,33(9)·10 ⁶ pm ³		

Abbildung 134: DTA/TG-Diagramm von Ni(BDSCl₄)(DMA)₄VII.5. Daten zur Kristallstruktur von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈Tabelle 55: Kristallographische Daten von Ni₃(MTS)₂(NMP)₈

Summenformel	C ₄₂ H ₇₄ N ₈ Ni ₃ O ₂₆ S ₆	Messtemperatur	120 K
Kristallgröße	0,236 x 0,211 x 0,178 mm ³	μ	1,257 mm ⁻¹
Kristallbeschreibung	hellgelbe Blöcke	Gemessene Reflexe	87354
Molare Masse	1475,58 g·mol ⁻¹	Unabhängige Reflexe	14942
Kristallsystem	triklin	Mit (I_o > 2σ(I))	9743
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0,0296
Gitterparameter	$a = 946,25(3)$ pm	R_σ	0,0221
	$b = 1073,24(3)$ pm	R1; wR2 (I_o > 2σ(I))	0,0250; 0,0619
	$c = 1518,27(4)$ pm	R1; wR2 (alle Daten)	0,0329; 0,0650
	$\alpha = 72,193(2)^\circ$	Godness of fit	1,017
	$\beta = 87,398(2)^\circ$	max. und min.	0,571 und -0,388 e ⁻ /Å ³
	$\gamma = 89,389(2)^\circ$	Restelektronendichte	
Z	1	Diffraktometer	Bruker APEX II
Zellvolumen	1466,49(7)·10 ⁶ pm ³	Strahlung	Mo-Kα, λ = 0,7107 Å
		CCDC Nr.	1046560

Tabelle 56: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

d[Ni1O₆]	Ni1-O11	206,59(7)	∠[Ni1O₆]	O11-N1-O21	89,39(3)
	Ni1-O21	209,06(6)		O11-Ni1-O32	88,52(3)
	Ni1-O32	212,47(6)		O1-Ni1-O11	91,30(3)
	Ni1-O1	202,81(7)		O1-Ni1-O21	93,61(3)
	Ni1-O2	200,16(7)		O1-Ni1-O3	84,68(3)
	Ni1-O3	202,83(7)		O21-Ni1-O32	89,19(2)
d[Ni2O₆]	Ni2-O22 (2x)	206,36(6)	∠[Ni2O₆]	O2-Ni1-O1	92,94(3)
	Ni2-O31 (2x)	204,39(6)		O2-Ni1-O21	91,82(3)
	Ni2-O4 (2x)	203,48(6)		O2-Ni1-O3	85,31(3)
d[SO₃]	S1-O11	147,50(7)		O2-Ni1-O32	87,17(3)
	S1-O12	144,22(7)		O3-Ni1-O11	93,62(3)
	S1-O13	143,80(7)		O3-Ni1-O32	92,53(3)
	S2-O21	146,60(6)		O31-Ni2-O22	87,67(2)
	S2-O22	146,58(6)		O31-Ni2-O22	92,33(2)
	S2-O23	143,71(6)		O4-Ni2-O22	90,84(3)
	S3-O31	146,56(6)		O4-Ni2-O22	89,16(3)
S3-O32	146,51(7)	O4-Ni2-O31	87,89(3)		
S3-O33	143,67(6)	O4-Ni2-O31	92,11(3)		
C_{SO3-H}	C1-H1	94(1)	∠[SO₃]	O12-S1-O11	113,22(4)
				O13-S1-O11	113,12(4)
				O13-S1-O12	114,38(4)
				O22-S2-O21	110,80(4)
				O23-S2-O21	113,95(4)
				O23-S2-O22	113,46(4)
				O32-S3-O31	112,87(4)
				O33-S3-O31	111,47(4)
				O33-S3-O32	114,55(4)

Abbildung 135: Infrarotspektrum von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

IR (ATR): 3348 (w), 2928 (m), 2884 (m), 1686 (m), 1628 (s), 1512 (m), 1477 (m), 1449 (m), 1404 (m), 1283 (m), 1261 (m), 1184 (s), 1117 (m), 1078 (m), 1013 (s), 986 (m), 929 (m), 895 (w), 854 (m), 795 (s), 756 (m), 671 (s), 613 (s), 572 (w), 540 (w), 515 (m), 478 (s) cm^{-1} .

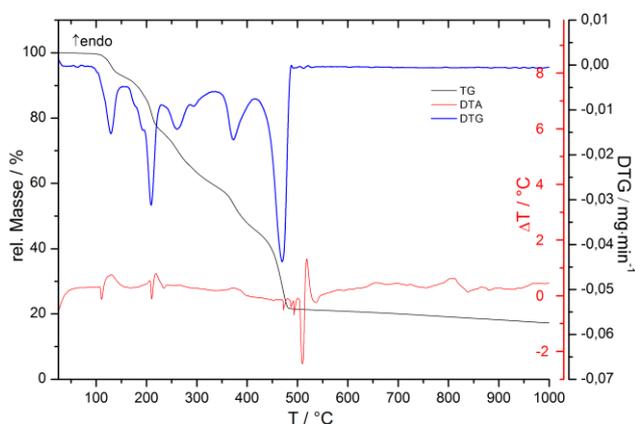


Abbildung 136: DTA/TG-Diagramm von $\text{Ni}_3(\text{MTS})_2(\text{NMP})_8$

VII.6. Daten zur Kristallstruktur von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

Tabelle 57: Kristallographische Daten von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ und $\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$

	$\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$	$\text{Ni}_3(\text{MesTS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$
Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{Ni}_3\text{O}_{26}\text{S}_6$	$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{Ni}_3\text{O}_{23}\text{S}_6$
Kristallgröße	0,250 x 0,212 x 0,084 mm^3	0,204 x 0,139 x 0,052 mm^3
Kristallbeschreibung	grüne Prismen	grüne Prismen
Molare Masse	1703,79 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1645,74 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 775,62(4)$ pm $b = 1570,49(7)$ pm $c = 2926,0(1)$ pm $\beta = 94,563(2)^\circ$	$a = 830,77(2)$ pm $b = 4504,5(1)$ pm $c = 948,41(2)$ pm $\beta = 101,692(1)^\circ$
Z	2	2
Zellvolumen	$3552,8(3)\cdot 10^6$ pm^3	$3475,5(1)\cdot 10^6$ pm^3
Messtemperatur	120 K	120 K
μ	1,051 mm^{-1}	1,068 mm^{-1}
Gemessene Reflexe	82881	123337
Unabhängige Reflexe	7269	10199
Reflexe		
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	9761	9364
R_{int}	0,0349	0,0494
R_σ	0,0160	0,0268
$R1; wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0340; 0,0803	0,0429; 0,0866
$R1; wR2$ (alle)	0,0397; 0,0833	0,0571; 0,0914
Daten		
Godness of fit	1,059	1,127
max. und min. Restelektronendichte	1,382 und $-0,522$ $\text{e}^-/\text{\AA}^{-3}$	0,510 und $-0,543$ $\text{e}^-/\text{\AA}^{-3}$
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ \AA	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ \AA
CCDC Nr.	1015279	1015278

Tabelle 58: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Ni₃(BTS)₂(Bipy)₂(DMF)₈ und Ni₃(MesTS)₂(Bipy)_{2,5}(DMF)₅

Ni ₃ (BTS) ₂ (Bipy) ₂ (DMF) ₈			Ni ₃ (MesTS) ₂ (Bipy) _{2,5} (DMF) ₅		
d[Ni1O₄N₂]	Ni1-N1 (2x)	208,8(2)	d[Ni1O₄N₂]	Ni1-N1 (2x)	207,7(2)
	Ni1-O1 (2x)	203,5(2)		Ni1-O1 (2x)	208,0(2)
	Ni1-O11 (2x)	215,5(2)		Ni1-O11 (2x)	204,0(2)
d[Ni2O₅N]	Ni2-N2	207,5(2)	d[Ni2O₄N₂]	Ni2-N2	203,8(3)
	Ni2-O2	204,2(2)		Ni2-N3	208,2(5)
	Ni2-O21	208,6(2)		Ni2-O2	204,4(2)
	Ni2-O31	209,8(2)		Ni2-O21	218,5(2)
	Ni2-O3B	205,7(2)		Ni2-O22	213,7(2)
	Ni2-O4B	202,3(2)		Ni2-O3	206,2(8)
				Ni2-O31	202,6(2)
d[SO₃]	S1-O11	147,1(2)	d[SO₃]	Ni2-O4	204,9(1)
	S1-O12	145,0(2)		S1-O11	146,0(2)
	S1-O13	144,6(2)		S1-O12	144,4(2)
	S2-O21	146,9(2)		S1-O13	144,4(2)
	S2-O22	144,9(2)		S2-O21	147,4(2)
	S2-O23	143,9(2)		S2-O22	147,6(2)
	S3-O33	143,3(2)		S2-O23	143,4(2)
	S3-O32	144,7(2)		S3-O31	147,3(2)
	S3-O31	145,8(2)		S3-O32	143,4(2)
∠[Ni1O₄N₂]	N1-Ni1-O11 (2x)	91,12(7)	∠[Ni1O₄N₂]	S3-O33	144,0(2)
	N1-Ni1-O11 (2x)	88,88(7)		N1-Ni1-O1 (2x)	89,17(6)
	O1-Ni1-N1 (2x)	85,12(7)		N1-Ni1-O1 (2x)	90,83(6)
	O1-Ni1-N1 (2x)	94,88(7)		O11-Ni1-N1 (2x)	90,57(7)
	O1-Ni1-O11 (2x)	86,81(6)		O11-Ni1-N1 (2x)	89,43(7)
	O1-Ni1-O11 (2x)	93,19(6)		O11-Ni1-O1 (2x)	91,21(6)
∠[Ni2O₅N]	N2-Ni2-O21	92,18(7)	∠[Ni2O₄N₂]	O11-Ni1-O1 (2x)	88,79(6)
	N2-Ni2-O21	92,18(7)		N2-Ni2-N3	96,8(2)
	N2-Ni2-O31	86,38(7)		N2-Ni2-O2	83,5(1)
	O2-Ni2-N2	86,66(7)		N2-Ni2-O21	95,2(1)
	O2-Ni2-O21	92,96(6)		N3-Ni2-O21	87,7(1)
	O2-Ni2-O31	93,36(7)		N3-Ni2-O22	92,8(1)
	O3B-Ni2-N2	93,66(7)		O22-Ni2-O21	65,79(6)
	O3B-Ni2-O21	86,35(7)		O2-Ni2-O21	88,81(7)
	O3B-Ni2-O31	87,33(7)		O2-Ni2-O22	85,85(7)
	O4B-Ni2-O2	88,50(7)		O2-Ni2-O3	90,4(2)
	O4B-Ni2-O21	90,42(7)		O31-Ni2-N3	91,1(1)
	O4B-Ni2-O31	91,57(7)		O31-Ni2-O2	92,15(7)
	O4B-Ni2-O3B	91,21(7)		O31-Ni2-O22	90,91(6)
				O31-Ni2-O3	101,5(2)
		O31-Ni2-O4	94,0(3)		
		O3-Ni2-O21	101,9(2)		
		O3-Ni2-O4	84,0(4)		
		O4-Ni2-O21	87,4(3)		
		O4-Ni2-O22	98,5(3)		
∠[SO₃]	O12-S1-O11	112,9(1)	∠[SO₃]	O12-S1-O11	113,5(1)

O13-S1-O11	113,2(1)	O13-S1-O11	111,9(1)
O13-S1-O12	114,3(1)	O13-S1-O12	113,3(1)
O22-S2-O21	114,0(1)	O21-S2-O22	105,50(9)
O23-S2-O21	112,2(1)	O23-S2-O21	115,1(1)
O23-S2-O22	114,4(1)	O23-S2-O22	113,9(1)
O31-S3-O32	115,0(1)	O8-S3-O31	112,3(1)
O31-S3-O33	112,4(1)	O8-S3-O9	113,6(1)
O8-S3-O9	112,5(1)	O9-S3-O31	111,7(1)

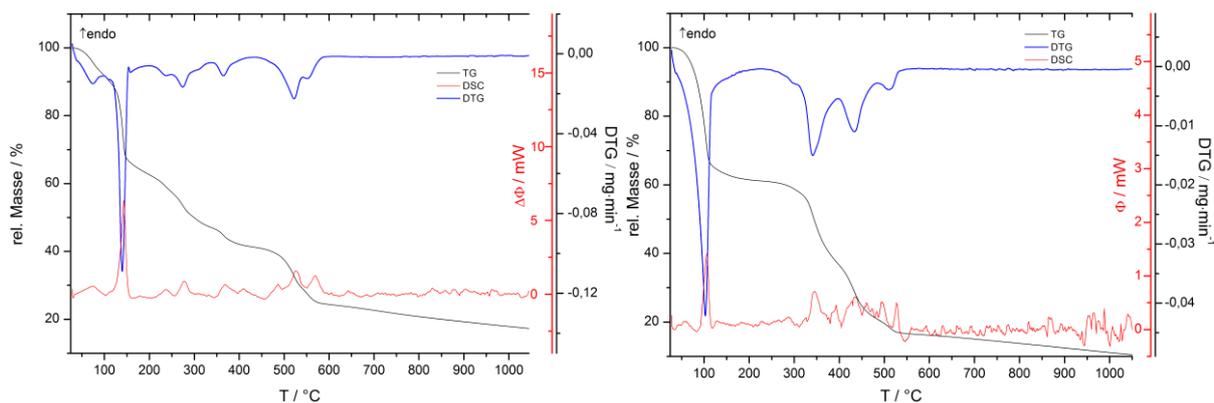


Abbildung 137: DSC/TG-Diagramme von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$ (links) und $\text{Ni}_3(\text{MestS})_2(\text{Bipy})_{2,5}(\text{DMF})_5$ (rechts)

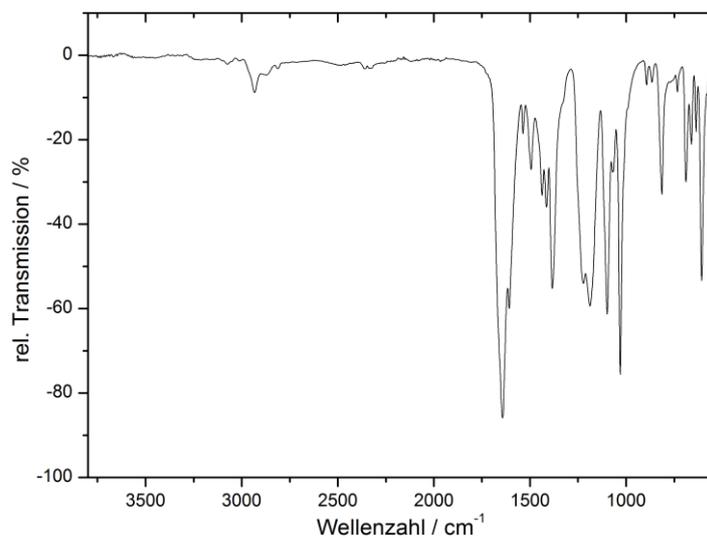


Abbildung 138: Infrarotspektrum von $\text{Ni}_3(\text{BTS})_2(\text{Bipy})_2(\text{DMF})_8$

IR (ATR): 2934 (m), 2810 (w), 2365 (w), 2330 (w), 1643 (s), 1607 (w), 1537 (m), 1495 (m), 1437 (m), 1416 (m), 1385 (m), 1223 (m), 1188 (m), 1097 (s), 1068 (w), 1029 (s), 892 (m), 866 (m), 814 (m), 733 (m), 689 (m), 662 (m), 636 (m), 606 (m) cm^{-1} .

VII.7. Daten zur Kristallstruktur von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tabelle 59: Kristallographische Daten von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$	$[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{20}\text{S}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Ni}_3\text{O}_{36}\text{S}_6$
Kristallgröße	0,28 x 0,16 x 0,09 mm ³	0,17 x 0,12 x 0,08 mm ³
Kristallbeschreibung	farblose Planken	hellgrüne Prismen
Molare Masse	1096,50 g·mol ⁻¹	1132,93 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 946,14(3)$ pm $b = 1340,68(4)$ pm $c = 1875,68(6)$ pm $\alpha = 85,271(2)^\circ$ $\beta = 88,125(2)^\circ$ $\gamma = 89,863(2)^\circ$	$a = 1018,74(9)$ pm $b = 1055,71(9)$ pm $c = 1058,69(9)$ pm $\alpha = 72,534(2)^\circ$ $\beta = 66,601(2)^\circ$ $\gamma = 64,335(2)^\circ$
Z	2	1
Zellvolumen	2369,9(1)·10 ⁶ pm ³	930,5(1)·10 ⁶ pm ³
Messtemperatur	120 K	100 K
μ	1,051 mm ⁻¹	1,961 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	31462	27837
Unabhängige Reflexe	25007	27837
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	4158	22069
R_{int}	-	-
R_σ	0,0670	0,0521
$R1; wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0446; 0,0908	0,0412; 0,0880
$R1; wR2$ (alle Daten)	0,0677; 0,0998	0,0604; 0,0954
Godness of fit	1,015	1,023
max. und min. Restelektronendichte	0,515 und -0,524 e ⁻ /Å ⁻³	0,879 und -0,716 e ⁻ /Å ⁻³
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
CCDC Nr.	1046876	1047103

Tabelle 60: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ und $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$		$[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
d[Ni1O₆]	Ni1-O11	206,4(1)	d[Ni1NO₅]	Ni1-O2	213,41(9)
	Ni1-O21	206,5(1)		Ni1-O3	199,65(9)
	Ni1-O1	205,1(1)		Ni1-O4	204,89(9)
	Ni1-O2	207,4(1)		Ni1-O5	203,42(9)
	Ni1-O3	203,4(1)		Ni1-O6	207,66(9)
	Ni1-O4	203,1(1)		Ni1-N17	209,1(1)
d[Ni2O₆]	Ni2-O31	206,4(1)	d[Ni2O₆]	Ni2-O8 (2x)	206,17(9)
	Ni2-O41	206,6(1)		Ni2-O7 (2x)	203,34(9)
	Ni2-O5	201,9(1)		Ni2-O9 (2x)	205,24(9)
	Ni2-O6	204,9(1)			
	Ni2-O7	204,0(1)			
	Ni2-O8	206,2(1)			
d[SO₃]	S1-O11	147,6(1)	d[SO₃]	S1-O11	145,95(9)
	S1-O12	144,6(1)		S1-O12	145,11(9)
	S1-O13	144,9(2)		S1-O13	145,18(9)
	S2-O21	146,5(1)		S2-O21	144,75(9)

	S2-O22	144,1(2)		S2-O22	146,32(9)
	S2-O23	144,9(2)		S2-O23	145,63(9)
	S3-O31	147,9(1)		S3-O31	146,25(9)
	S3-O32	144,5(1)		S3-O32	145,84(9)
	S3-O33	144,2(1)		S3-O33	144,69(9)
	S4-O41	146,9(1)			
	S4-O42	144,8(2)			
	S4-O43	144,3(2)			
$\angle[\text{Ni1O}_6]$	O11-Ni1-O21	88,10(5)	$\angle[\text{Ni1NO}_5]$	O3-Ni1-O2	95,67(4)
	O11-Ni1-O2	88,67(5)		O3-Ni1-O4	87,59(4)
	O21-Ni1-O2	95,07(5)		O3-Ni1-O6	87,35(4)
	O1-Ni1-O11	90,25(5)		O3-Ni1-N17	89,63(4)
	O1-Ni1-O21	87,35(5)		O4-Ni1-O2	90,54(4)
	O3-Ni1-O11	90,00(5)		O4-Ni1-N17	93,18(4)
	O3-Ni1-O1	88,82(5)		O5-Ni1-O2	87,60(4)
	O3-Ni1-O2	88,72(5)		O5-Ni1-O4	87,61(4)
	O4-Ni1-O21	91,45(5)		O5-Ni1-O6	97,77(4)
	O4-Ni1-O1	90,07(5)		O5-Ni1-N17	87,42(4)
	O4-Ni1-O2	91,02(5)		O6-Ni1-O2	83,81(4)
	O4-Ni1-O3	90,48(5)		O6-Ni1-N17	92,96(4)
$\angle[\text{Ni2O}_6]$	O31-Ni2-O41	89,95(5)	$\angle[\text{Ni2O}_6]$	O7-Ni2-O8 (2x)	91,07(4)
	O5-Ni2-O31	93,48(5)		O7-Ni2-O8 (2x)	88,93(4)
	O5-Ni2-O41	88,85(5)		O7-Ni2-O9(2x)	92,06(4)
	O5-Ni2-O6	89,53(5)		O7-Ni2-O9 (2x)	87,94(4)
	O5-Ni2-O8	90,28(5)		O9-Ni2-O8 (2x)	91,94(4)
	O6-Ni2-O31	89,08(5)		O9-Ni2-O8 (2x)	88,06(4)
	O6-Ni2-O8	92,53(5)			
	O7-Ni2-O31	89,90(5)			
	O7-Ni2-O41	90,15(5)			
	O7-Ni2-O6	91,54(5)			
	O7-Ni2-O8	86,32(5)			
	O20-Ni2-O41	88,55(5)			
$\angle[\text{SO}_3]$	O12-S1-O11	110,36(9)	$\angle[\text{SO}_3]$	O12-S1-O11	113,44(5)
	O12-S1-O13	114,57(9)		O12-S1-O13	113,51(5)
	O13-S1-O11	113,23(8)		O13-S1-O11	112,66(5)
	O22-S2-O21	112,50(8)		O21-S2-O22	112,61(5)
	O22-S2-O23	114,2(1)		O21-S2-O23	113,74(5)
	O23-S2-O21	111,50(8)		O23-S2-O22	110,76(5)
	O32-S3-O31	110,68(8)		O32-S3-O31	110,85(5)
	O33-S3-O31	113,65(8)		O33-S3-O31	113,00(5)
	O33-S3-O32	114,43(8)		O33-S3-O32	113,41(5)
	O42-S4-O41	111,76(8)			
	O43-S4-O41	112,00(9)			
	O43-S4-O42	114,2(1)			

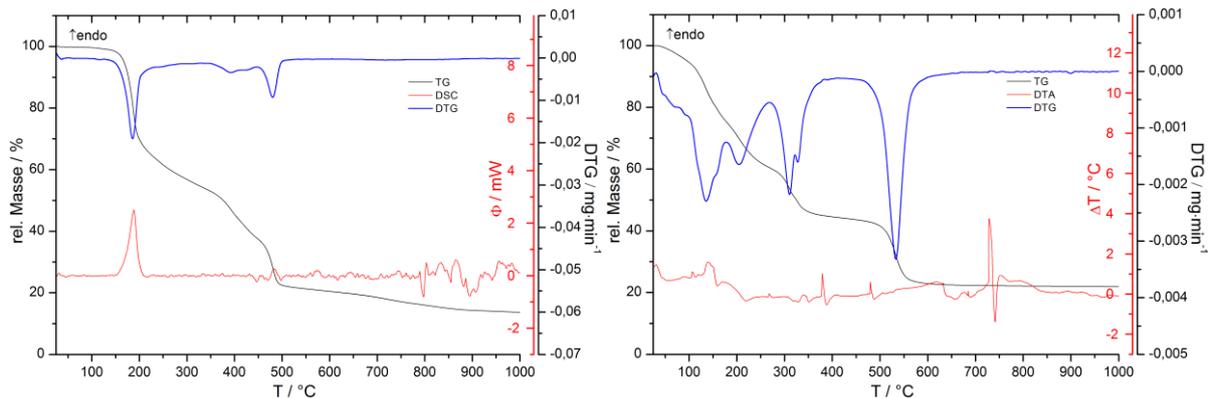


Abbildung 139: DSC/TG-Diagramm von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$ (links) und DTA/TG-Diagramm von $[\text{Ni}_3(\text{BHS})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rechts)

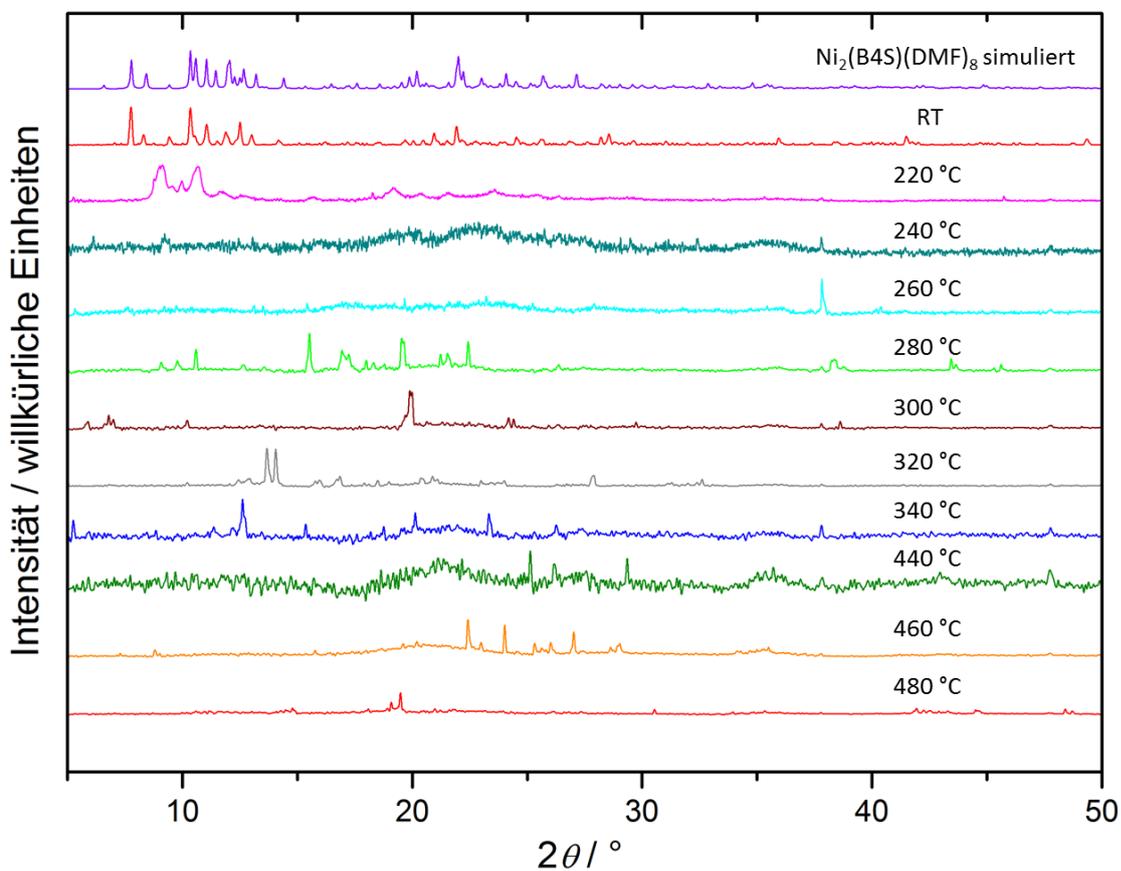


Abbildung 140: HTC-Messung von $\text{Ni}_2(\text{B4S})(\text{DMF})_8$

VII.8. Daten zur Kristallstruktur von $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

Tabelle 61: Kristallographische Daten von $\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$, $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

	$\text{Sm}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	$\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$
Messung	Gitterkonstanten	Gesamtstruktur	Gesamtstruktur
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{87}\text{Sm}_2\text{N}_{11}\text{O}_{26}\text{S}_6$	$\text{C}_{50}\text{H}_{87}\text{Eu}_2\text{N}_{11}\text{O}_{26}\text{S}_6$	$\text{C}_{50}\text{H}_{87}\text{Gd}_2\text{N}_{11}\text{O}_{26}\text{S}_6$
Kristallgröße		$0,22 \times 0,16 \times 0,13 \text{ mm}^3$	$0,44 \times 0,19 \times 0,04 \text{ mm}^3$

Kristallbeschreibung		farblose Plättchen	farblose Plättchen
Molare Masse	1751,41 g·mol ⁻¹	1754,59 g·mol ⁻¹	1765,17 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 965,6(6)$ pm $b = 1092,2(6)$ pm $c = 1698,3(9)$ pm $\alpha = 81,89(2)^\circ$ $\beta = 76,10(2)^\circ$ $\gamma = 89,29(2)^\circ$	$a = 960,42(2)$ pm $b = 1101,14(3)$ pm $c = 1699,49(4)$ pm $\alpha = 82,027(1)^\circ$ $\beta = 75,804(1)^\circ$ $\gamma = 89,379(1)^\circ$	$a = 963,58(2)$ pm $b = 1098,23(3)$ pm $c = 1699,0(1)$ pm $\alpha = 81,926(1)^\circ$ $\beta = 75,796(1)^\circ$ $\gamma = 89,41(5)^\circ$
Z	1	1	1
Zellvolumen	$1721(3) \cdot 10^6$ pm ³	$1725,08(7) \cdot 10^6$ pm ³	$1725,2(1) \cdot 10^6$ pm ³
Messtemperatur	120 K	153 K	153 K
μ		2,068 mm ⁻¹	2,173 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe		59303	45696
Unabhängige Reflexe		15123	10953
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)		11246	9947
R_{int}		0,0799	0,0544
R_σ		0,0663	0,0507
$R1$; $wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)		0,0563; 0,1389	0,0452; 0,0956
$R1$; $wR2$ (alle Daten)		0,0819; 0,1553	0,0733; 0,1091
Godness of fit		1,013	1,038
max. und min. Restelektronendichte		5,341 und -1,440 e ⁻ /Å ⁻³	3,619 und -1,558 e ⁻ /Å ⁻³
Restelektronendichte			
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
CCDC Nr.		1046970	1046699

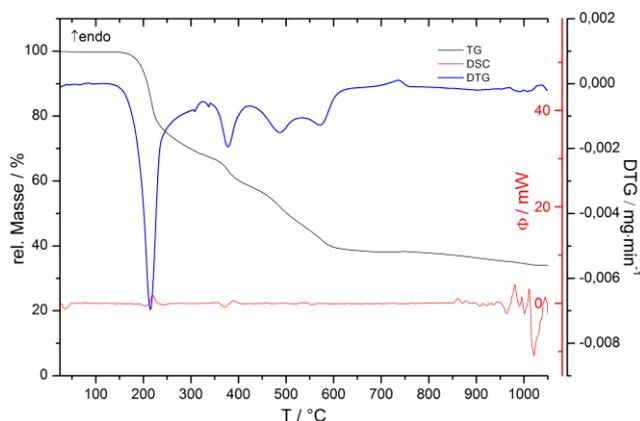
Tabelle 62: Ausgewählte Abstände in pm und Bindungswinkel in ° in Eu₂(BDSNH₂)₃(DMA)₈ und Gd₂(BDSNH₂)₃(DMA)₈

Eu ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈			Gd ₂ (BDSNH ₂) ₃ (DMA) ₈		
d[EuO₇]	Eu1-O1	234,2(3)	d[GdO₇]	Gd1-O1	233,5(3)
	Eu1-O11	234,2(4)		Gd1-O11	233,0(3)
	Eu1-O2	232,4(3)		Gd1-O2	231,0(3)
	Eu1-O21	232,2(4)		Gd1-O21	231,5(4)
	Eu1-O3	229,1(4)		Gd1-O31	235,0(3)
	Eu1-O31	236,6(4)		Gd1-O3A	232(2)
	Eu1-O4A/B	232,2(4)		Gd1-O3B	229,4(9)
			Gd1-O4A/B	230,3(5)	
d[C-NH₂]	N1-C3	142(1)	d[C-NH₂]	N1-C3	141(1)
	N1-H1A	93,66		N1-H1A	68(1)
	N1-H1B	93,73		N1-H1B	73,0(9)
	N2-C6	130(1)		N2-C6	130,2(1)
	N2-H2A	88,0		N2-H2A	87(1)
	N2-H2B	88,0		N2-H2B	89(1)
	N3-C8	123(1)		N3-C9	121,1(9)
	N3-H3A	88,0		N3-H3A	88(9)
	N3-H3B	88,0		N3-H3B	87,9(9)
d[SO₃]	S1-O11	145,3(4)	d[SO₃]	S1-O11	145,5(3)
	S1-O12	143,3(4)		S1-O12	143,0(4)
	S1-O13	144,0(5)		S1-O13	144,6(4)
	S2-O21	144,8(4)		S2-O21	145,3(4)

$\angle[\text{EuO}_7]$	S2-O22	143,0(5)	$\angle[\text{GdO}_7]$	S2-O22	142,5(4)			
	S2-O23	145,2(6)		S2-O23	145,1(5)			
	S3-O31	146,1(3)		S3-O31	146,1(3)			
	S3-O32	143,1(5)		S3-O32	143,4(5)			
	S3-O33	143,5(5)		S3-O33	143,5(5)			
	O11-Eu1-O1	75,5(1)		O11-Gd1-O1	75,2(1)			
	O11-Eu1-O31	125,8(1)		O11-Gd1-O31	126,2(1)			
	O21-Eu1-O1	79,2(1)		O21-Gd1-O1	79,1(1)			
	O21-Eu1-O11	133,6(2)		O21-Gd1-O11	133,4(1)			
	O21-Eu1-O2	80,9(2)		O21-Gd1-O31	82,1(1)			
	O21-Eu1-O31	82,2(1)		O21-Gd1-O3A	91,5(3)			
	O2-Eu1-O1	111,7(1)		O2-Gd1-O1	111,7(1)			
	O2-Eu1-O11	73,5(1)		O2-Gd1-O11	73,6(1)			
	O2-Eu1-O31	75,7(1)		O2-Gd1-O21	80,8(1)			
	O3-Eu1-O1	78,8(2)		O2-Gd1-O31	75,7(1)			
	O3-Eu1-O11	129,1(2)		O3A-Gd1-O1	78,4(5)			
	O3-Eu1-O21	81,7(2)		O3A-Gd1-O11	119,8(4)			
	O3-Eu1-O31	87,8(2)		O3A-Gd1-O31	91,3(5)			
	O3-Eu1-O4A	76,1(2)		O3B-Gd1-O1	78,9(2)			
	O4A-Eu1-O1	114,2(2)		O3B-Gd1-O11	133,7(3)			
	O4A-Eu1-O11	75,6(2)		O3B-Gd1-O21	76,3(4)			
	O4A-Eu1-O2	114,4(2)		O3B-Gd1-O31	86,1(3)			
	O4A-Eu1-O31	78,3(2)		O3B-Gd1-O4A/B	81,1(4)			
	$\angle[\text{SO}_3]$				O4A/B-Gd1-O1	114,3(1)		
					O4A/B-Gd1-O11	75,7(1)		
					O4A/B-Gd1-O2	114,3(2)		
					O4A/B-Gd1-O31	78,3(1)		
					$\angle[\text{SO}_3]$	O12-S1-O11	111,5(2)	$\angle[\text{SO}_3]$
O12-S1-O13			115,3(3)		O12-S1-O13	115,0(3)		
O13-S1-O11			110,9(3)		O13-S1-O11	111,1(2)		
O21-S2-O23			112,0(3)		O22-S2-O21	111,4(3)		
O22-S2-O21			110,9(3)		O22-S2-O23	113,4(3)		
O22-S2-O23			113,8(4)		O23-S2-O21	111,6(3)		
O32-S3-O31			112,3(3)		O32-S3-O31	112,0(3)		
O32-S3-O33			114,6(4)		O32-S3-O33	114,3(3)		
O33-S3-O31	111,3(3)	O33-S3-O31	111,4(2)					

Tabelle 63: Besetzungsfaktoren der DMA-Moleküle in $\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$ und $\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$

Verbindung	NMP-Molekül	Besetzungsfaktor der Lage A	Besetzungsfaktor der Lage B
$\text{Eu}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	O4A/B	0,437	0,563
$\text{Gd}_2(\text{BDSNH}_2)_3(\text{DMA})_8$	O4A/B	0,285	0,715
	O3A, O3B	0,378	0,622

Abbildung 141: DSC/TG-Diagramm von $Gd_2(BDSNH_2)_3(DMA)_8$ VII.9. Daten zu den Kristallstrukturen $SE_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ ($SE^{3+} = Pr, Eu, Dy$)Tabelle 64: Kristallographische Daten von $Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$, $Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$ und $Dy_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$

	$Pr_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$	$Eu_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$	$Dy_2(BDSCl_4)_3(NMP)_{10}$
Messung	Gesamtstruktur	Gesamtstruktur	Gitterkonstanten
Summenformel	$C_{68}H_{84}Cl_{12}Pr_2N_{10}O_{28}S_6$	$C_{68}H_{84}Cl_{12}Eu_2N_{10}O_{28}S_6$	$C_{68}H_{84}Cl_{12}Dy_2N_{10}O_{28}S_6$
Kristallgröße	0,24 x 0,20 x 0,12 mm ³	0,17 x 0,16 x 0,12 mm ³	
Kristallbeschreibung	hellbraune Blöcke	farblose Blöcke	farblose Blöcke
Molare Masse	2395,07 g·mol ⁻¹	2411,13 g·mol ⁻¹	2432,30 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 1190,20(3)$ pm $b = 1225,68(3)$ pm $c = 1605,89(4)$ pm $\alpha = 86,343(1)^\circ$ $\beta = 80,691(1)^\circ$ $\gamma = 75,514(1)^\circ$	$a = 1188,33(5)$ pm $b = 1222,98(5)$ pm $c = 1600,50(6)$ pm $\alpha = 86,190(2)^\circ$ $\beta = 80,725(2)^\circ$ $\gamma = 75,366(2)^\circ$	$a = 1191,1(5)$ pm $b = 1224,8(5)$ pm $c = 1599,8(7)$ pm $\alpha = 86,114(8)^\circ$ $\beta = 80,61(2)^\circ$ $\gamma = 75,352(7)^\circ$
Z	1	1	1
Zellvolumen	$2237,7(1) \cdot 10^6$ pm ³	$2220,3(2) \cdot 10^6$ pm ³	$2227(3) \cdot 10^6$ pm ³
Messtemperatur	120 K	120 K	120 K
μ	1,657 mm ⁻¹	1,985 mm ⁻¹	
Gemessene Reflexe	171578	170498	
Unabhängige Reflexe	28186	28019	
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	25572	25413	
R_{int}	0,0271	0,0304	
R_σ	0,0207	0,0227	
$R1; wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0214; 0,0496	0,0210; 0,0473	
$R1; wR2$ (alle Daten)	0,0260; 0,0512	0,0259; 0,0490	
Godness of fit	1,024	1,022	
max. und min.	1,362 und -0,776 e/Å ³	1,549 und -0,908 e/Å ³	
Restelektronendichte			
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
CCDC Nr.	1042135	1015325	

Tabelle 65: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in Pr₂(BDSCl₄)₃(NMP)₁₀ und Eu₂(BDSCl₄)₃(NMP)₁₀

Pr ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀			Eu ₂ (BDSCl ₄) ₃ (NMP) ₁₀		
d[PrO₈]	Pr1-O1	243,65(7)	d[EuO₈]	Eu1-O1	234,60(7)
	Pr1-O11	260,70(7)		Eu1-O11	255,84(7)
	Pr1-O12	263,22(7)		Eu1-O12	258,50(7)
	Pr1-O2	234,94(7)		Eu1-O2	230,88(7)
	Pr1-O3	239,32(6)		Eu1-O3	238,51(7)
	Pr1-O31	244,77(7)		Eu1-O31	239,65(7)
	Pr1-O4	236,29(7)		Eu1-O4	229,58(7)
	Pr1-O5A	246,0(3)		Eu1-O5A	241,2(4)
	Pr1-O5B	240,9(7)		Eu1-O5B	235,7(9)
d[SO₃]	S1-O11	146,06(8)	d[SO₃]	S1-O11	146,20(8)
	S1-O12	146,09(8)		S1-O12	146,09(8)
	S1-O13	143,74(8)		S1-O13	143,70(8)
	S2-O23	144,1(1)		S2-O21	144,56(9)
	S2-O21	144,4(1)		S2-O22	143,9(1)
	S2-O22	143,8(1)		S2-O23	144,2(1)
	S3-O31	146,06(7)		S3-O31	146,15(7)
	S3-O32	142,89(8)		S3-O32	142,88(8)
	S3-O33	144,28(8)		S3-O33	144,43(8)
∠[PrO₈]	O11-Pr1-O12	53,55(2)	∠[EuO₈]	O11-Eu1-O12	54,57(2)
	O31-Pr1-O5A	72,00(8)		O1-Eu1-O3	73,88(2)
	O1-Pr1-O11	73,65(2)		O1-Eu1-O31	71,47(2)
	O1-Pr1-O12	74,24(2)		O2-Eu1-O1	82,28(3)
	O2-Pr1-O12	71,29(2)		O2-Eu1-O11	70,49(2)
	O2-Pr1-O31	89,01(3)		O2-Eu1-O3	90,09(3)
	O2-Pr1-O1	89,00(3)		O2-Eu1-O31	83,02(3)
	O2-Pr1-O3	80,93(3)		O2-Eu1-O5A	98,20(5)
	O2-Pr1-O5A	93,37(5)		O2-Eu1-O5B	89,8(1)
	O3-Pr1-O31	71,34(2)		O31-Eu1-O5A	71,7(1)
	O3-Pr1-O1	73,60(2)		O3-Eu1-O11	73,84(3)
	O4-Pr1-O11	70,53(2)		O3-Eu1-O12	73,83(3)
	O4-Pr1-O31	82,80(3)		O4-Eu1-O1	81,06(3)
	O4-Pr1-O1	89,37(3)		O4-Eu1-O12	71,30(3)
	O4-Pr1-O3	82,68(3)		O4-Eu1-O3	89,63(3)
	O4-Pr1-O5A	97,84(4)		O4-Eu1-O31	87,42(3)
	O4-Pr1-O5B	89,0(1)		O4-Eu1-O5A	92,35(5)
	O5A-Pr1-O11	74,99(7)		O5A-Eu1-O11	75,20(9)
	O5A-Pr1-O12	71,90(7)		O5A-Eu1-O12	71,94(9)
	O5B-Pr1-O11	71,0(2)		O5B-Eu1-O11	70,49(2)
	O5B-Pr1-O12	76,2(2)		O5B-Eu1-O12	75,5(2)
O5B-Pr1-O31	71,5(2)	O5B-Eu1-O31	72,0(2)		
∠[SO₃]	O11-S1-O12	107,79(4)	∠[SO₃]	O12-S1-O11	107,54(4)
	O13-S1-O11	114,65(6)		O13-S1-O11	114,78(6)
	O13-S1-O12	116,17(6)		O13-S1-O12	116,26(6)
	O23-S2-O21	114,49(7)		O22-S2-O21	113,71(7)
	O22-S2-O23	114,11(7)		O22-S2-O23	114,04(7)

O22-S2-O21	113,52(7)	O23-S2-O21	114,46(7)
O32-S3-O33	113,78(6)	O32-S3-O31	113,71(6)
O32-S3-O31	113,56(6)	O32-S3-O33	113,82(6)
O33-S3-O31	113,14(5)	O33-S3-O31	113,02(5)

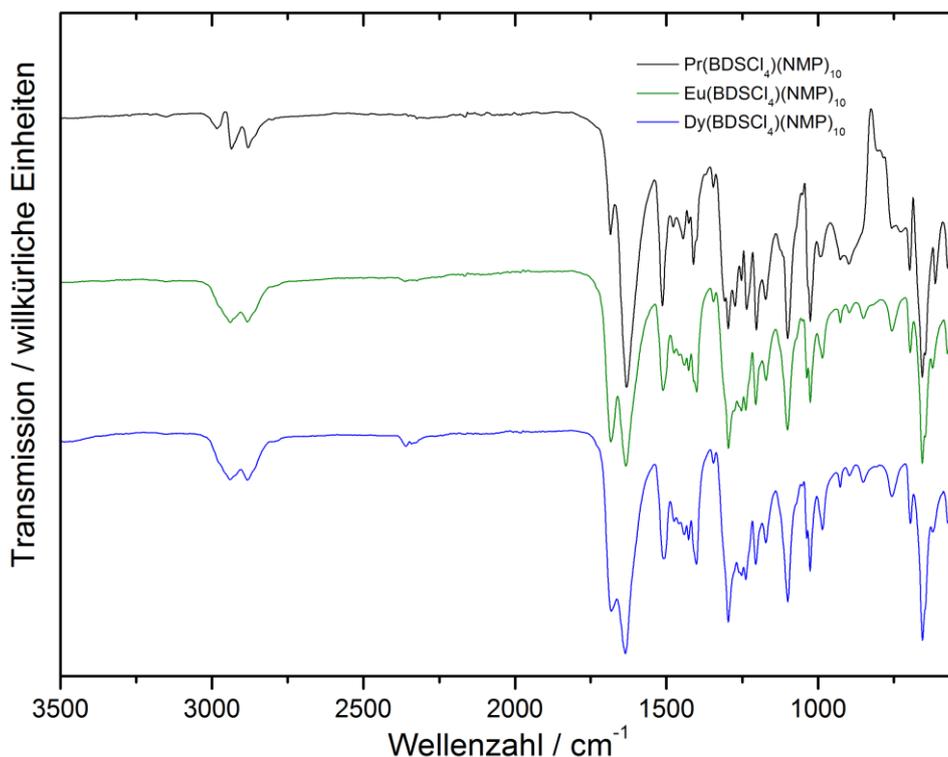


Abbildung 142: Infrarotspektren von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr, Eu, Dy}$)

IR (ATR) von $\text{Pr}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$: 2983 (w), 2935 (m), 2881 (m), 1681 (m), 1632 (s), 1514 (m), 1477 (w), 1447 (m), 1425 (w), 1410 (m), 1344 (w), 1307 (w), 1298 (m), 1275 (m), 1252 (m), 1236 (m), 1204 (m), 1173 (m), 1099 (m), 1024 (m), 995 (m), 926 (w), 897 (w), 698 (m), 657 (s), 613 (m), 573 (w) cm^{-1} .

IR (ATR) von $\text{Eu}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$: 2941 (m), 2881 (m), 1684 (m), 1633 (s), 1475 (w), 1458 (w), 1443 (w), 1427 (w), 1400 (m), 1344 (w), 1296 (m), 1253 (w), 1238 (w), 1205 (m), 1170 (m), 1099 (m), 1037 (m), 1026 (m), 985 (m), 925 (m), 894 (w), 847 (m), 754 (m), 696 (m), 656 (s), 621 (m), 572 (w) cm^{-1} .

IR (ATR) von $\text{Dy}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$: 2941 (m), 2885 (m), 2360 (w), 1682 (m), 1635 (s), 1510 (m), 1473 (w), 1458 (w), 1443 (w), 1427 (w), 1402 (m), 1344 (w), 1296 (m), 1251 (w), 1238 (w), 1205 (m), 1172 (m), 1099 (m), 1026 (m), 986 (m), 928 (m), 895 (w), 850 (m), 754 (m), 694 (m), 655 (s), 621 (w), 570 (w) cm^{-1} .

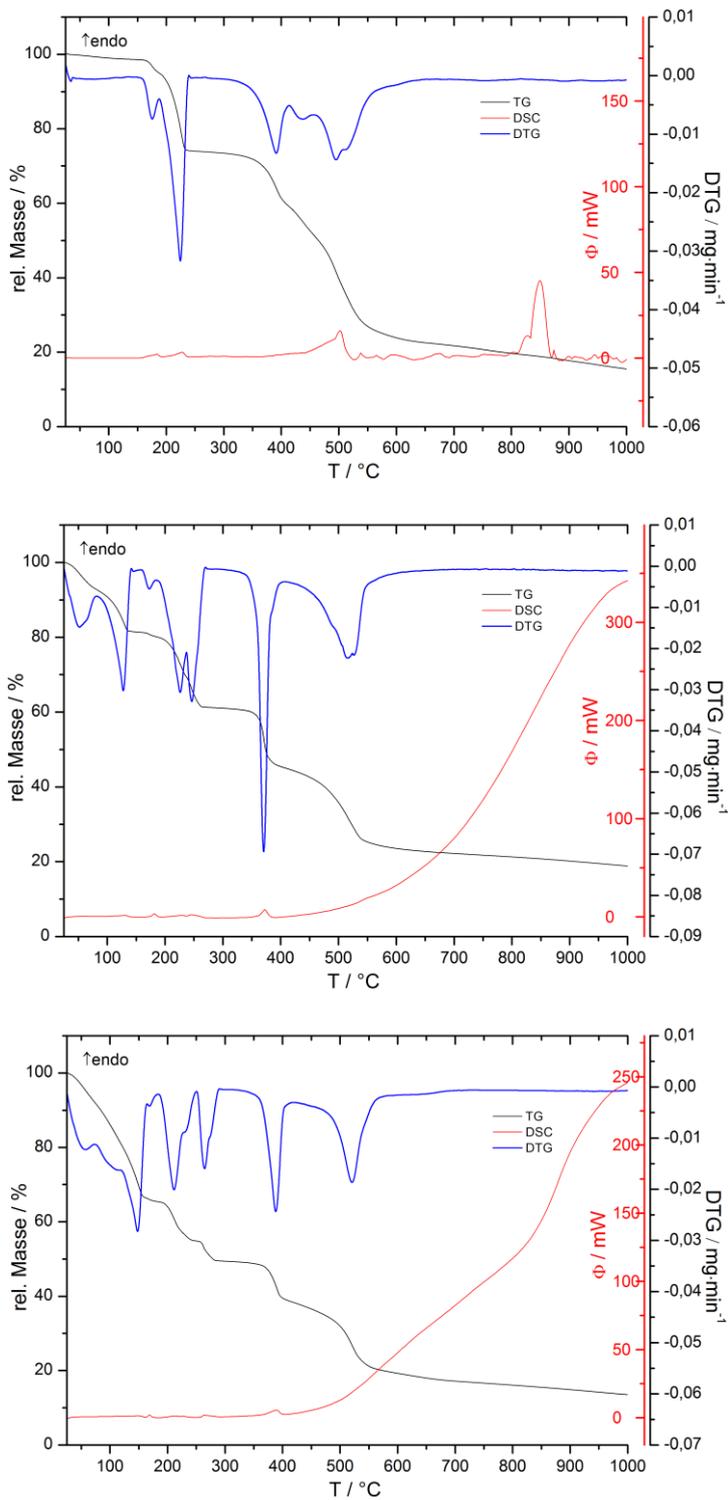


Abbildung 143: DSC/TG-Diagramme von $\text{SE}_2(\text{BDSCl}_4)_3(\text{NMP})_{10}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}$ (oben), Eu (Mitte), Dy (unten))

VII.10. Daten zur Kristallstruktur von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ Tabelle 66: Kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{EuN}_3\text{O}_{11}\text{S}_2$	μ	$3,789 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße	$0,23 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}^3$	Gemessene Reflexe	50539
Kristallbeschreibung	farblose Plättchen	Unabhängige Reflexe	4977
Molare Masse	$706,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	4626
Kristallsystem	monoklin	R_{int}	0,0327
Raumgruppe	$P2_1/m$	R_{σ}	0,0163
Gitterparameter	$a = 887,14(7) \text{ pm}$	$R1; wR2 (I_o > 2\sigma(I))$	0,0170; 0,0409
	$b = 1222,31(9) \text{ pm}$	$R1; wR2 (\text{alle Daten})$	0,0202; 0,0420
	$c = 969,73(7) \text{ pm}$	Godness of fit	1,085
	$\beta = 98,250(1)^\circ$	max. und min.	1,442 und $-0,481 \text{ e}^-/\text{\AA}^{-3}$
Z	2	Restelektronendichte	
Zellvolumen	$1040,7(1)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	Diffraktometer	Bruker APEX II
Messtemperatur	120 K	Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
		CCDC Nr.	1052201

Tabelle 67: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in $^\circ$ in $\text{Eu}(\text{BDSCl}_4)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$

[Eu1O₈]	Eu1-O11 (2x)	237,49(9)	[SO₃]	S1-O11	145,70(9)	
	Eu1-O12 (2x)	243,04(9)		S1-O12	145,27(9)	
	Eu1-O1	246,9(1)		S1-O13	144,0(1)	
	Cl-C	Eu1-O2	251,6(2)	[NO₃]	O1-N1	127,9(2)
		Eu1-O3	229,4(1)		O2-N1	128,1(3)
		Eu1-O4	229,3(1)		O3-N1	121,8(2)
Cl1-C2		171,7(1)				
	Cl2-C3	172,1(1)				
\angle[ONO]	O1-N1-O2	115,6(2)	\angle[Eu1O₈]	O11-Eu1-O1 (2x)	76,05(2)	
	O3-N1-O1	122,4(2)		O11-Eu1-O12 (2x)	71,42(3)	
	O3-N1-O2	122,0(2)		O11-Eu1-O2 (2x)	72,76(2)	
		O12-Eu1-O12		72,22(4)		
		O1-Eu1-O2		51,49(5)		
		O3-Eu1-O11 (2x)		89,29(3)		
		O3-Eu1-O12 (2x)		83,72(4)		
		O3-Eu1-O2		73,96(5)		
		O4-Eu1-O1		73,39(6)		
		O4-Eu1-O11 (2x)		96,33(3)		
		O4-Eu1-O12 (2x)		81,08(4)		
		O4-Eu1-O2	124,88(6)			

VII.11. Daten zur Kristallstruktur von $\{Y_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$, $\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$, $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ und $Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$ Tabelle 68: Kristallographische Daten von $\{Y_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$, $\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$, $Er_2(BDS)_3(NMP)_8$ und $Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$

	$\{Y_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$	$\{Pr_2(BDS)_3(NMP)_8\} \cdot 2NMP$	$Er_2(BDS)_3(NMP)_8$	$Yb_2(BDS)_3(NMP)_6$
Messung	Gitterkonstanten	Gesamtstruktur	Gesamtstruktur	Gesamtstruktur
Summenformel	$C_{68}H_{102}N_{10}O_{28}Y_2S_6$	$C_{68}H_{102}N_{10}O_{28}Pr_2S_6$	$C_{58}H_{84}Er_2N_8O_{26}S_6$	$C_{48}H_{66}N_6O_{24}S_6Yb_2$
Kristallgröße		0,325 x 0,217 x 0,122 mm ³	0,244 x 0,125 x 0,085 mm ³	0,197 x 0,171 x 0,155 mm ³
Kristallbeschreibung	farblose Nadeln	farblose Plättchen	rosa Plättchen	farblose Plättchen
Molare Masse	1877,81 g·mol ⁻¹	1981,77 g·mol ⁻¹	1836,21 g·mol ⁻¹	1649,50 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 2051(2)$ pm $b = 1028(1)$ pm $c = 2185(2)$ pm $\beta = 116,83(2)^\circ$	$a = 2051,39(7)$ pm $b = 1035,6(3)$ pm $c = 2179,77(8)$ pm $\beta = 116,809(2)^\circ$	$a = 982,99(7)$ pm $b = 1040,79(7)$ pm $c = 1740,2(1)$ pm $\alpha = 83,246(3)^\circ$ $\beta = 77,654(3)^\circ$ $\gamma = 87,496(3)^\circ$	$a = 915,58(5)$ pm $b = 968,44(6)$ pm $c = 1703,7(1)$ pm $\alpha = 86,836(3)^\circ$ $\beta = 82,834(3)^\circ$ $\gamma = 86,675(3)^\circ$
Z	2	2	1	1
Zellvolumen	$4110 \cdot 10^6$ pm ³	$4130,9(2) \cdot 10^6$ pm ³	$1726,9(2) \cdot 10^6$ pm ³	$1494,5(2) \cdot 10^6$ pm ³
Messtemperatur	100 K	120 K	100 K	100 K
μ		1,401 mm ⁻¹	2,682 mm ⁻¹	3,405 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe		130722	130810	100737
Unabhängige Reflexe		13705	16684	15230
Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)		9985	9214	9674
R_{int}		0,0471	0,0466	0,0278
R_σ		0,0286	0,0325	0,0185
$R1$; $wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)		0,0351; 0,0813	0,0260; 0,0548	0,0264; 0,0581
$R1$; $wR2$ (alle Daten)		0,0510; 0,0882	0,0352; 0,0575	0,0302; 0,0594
Godness of fit		1,043	1,031	1,155
max. und min. Restelektronendichte		3,087 und -1,473 e ⁻ /Å ⁻³	2,349 und -0,965 e ⁻ /Å ⁻³	2,310 und -2,413 e ⁻ /Å ⁻³
Diffraktometer	Bruker APEX II	Bruker APEX II	Bruker APEX II	Bruker APEX II
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
CCDC Nr.		1046538	1046543	1046549

Tabelle 69: Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in ° in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$

	$\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$		$\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$		$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	
d[PrO₇]/	Pr1-O11	237,5(2)	Er-O11	225,3(2)	Yb-O1	219,6(1)
d[ErO₇]/	Pr1-O31	240,7(2)	Er-O21	228,6(2)	Yb-O11	218,7(2)
d[YbO_{6/7}]	Pr1-O21	240,8(2)	Er-O31	230,8(2)	Yb-O2	219,9(1)
	Pr1-O1	236,4(2)	Er-O1	229,9(2)	Yb-O21A	205,8(4)
	Pr1-O2	240,8(2)	Er-O2	230,0(1)	Yb-O21B	251,4(2)
	Pr1-O3A	237(2)	Er-O3	223,4(1)	Yb-O22B	245,0(2)
	Pr1-O3B	240(2)	Er-O4A/B	227,1(1)	Yb-O31	221,5(1)
	Pr1-O4A/B	239,2(2)			Yb-O3A/B	221,5(2)
d[SO₃]	S1-O11	146,1(2)	S1-O11	148,1(1)	S1-O11	147,7(2)
	S1-O12	145,0(2)	S1-O12	144,3(1)	S1-O12	144,0(2)
	S1-O13	145,3(2)	S1-O13	144,2(1)	S1-O13	143,8(2)
	S3-O31	147,0(2)	S2-O21	146,5(1)	S2A-O21A	151,4(5)
	S3-O32	144,5(2)	S2-O22	144,3(2)	S2A-O22A	142,5(5)
	S3-O33	144,4(2)	S2-O23	143,8(2)	S2A-O23A	143,9(2)
	S2-O21	145,3(2)	S3-O31	146,9(1)	S2B-O21B	145,8(2)
	S2-O22	144,1(2)	S3-O32	145,4(2)	S2B-O22B	148,8(3)
	S2-O23	143,2(2)	S3-O33	143,6(2)	S2B-O23B	150,5(3)
					S3-O31	149,3(1)
					S3-O32	144,3(2)
					S3-O33	143,8(2)
∠[PrO₇]/	O11-Pr1-O2	81,70(8)	O11-Er1-O2	80,93(4)	O11-Yb1-O1	88,42(6)
∠[ErO₇]/	O11-Pr1-O3B	74,0(3)	O11-Er1-O13A	85,55(5)	O11-Yb1-O31	93,27(6)
∠[YbO₆]	O11-Pr1-O4A/B	94,43(8)	O11-Er1-O31	85,84(5)	O11-Yb1-O3A	82,43(8)
	O11-Pr1-O31	84,06(7)	O21-Er1-O1	75,32(5)	O1-Yb1-O2	91,02(5)
	O11-Pr1-O21	112,6(1)	O21-Er1-O2	74,76(5)	O1-Yb1-O3A	89,89(6)
	O21-Pr1-O2	74,03(9)	O1-Er1-O2	106,47(5)	O21A-Yb1-O1	87,9(1)
	O1-Pr1-O2	105,49(8)	O1-Er1-O31	78,88(5)	O21A-Yb1-O11	97,1(2)
	O1-Pr1-O3A	98,0(2)	O3-Er1-O11	79,01(5)	O21A-Yb1-O2	98,7(1)
	O1-Pr1-O3B	105,4(4)	O3-Er1-O1	112,95(5)	O21A-Yb1-O31	90,5(1)
	O1-Pr1-O4A/B	80,72(7)	O3-Er1-O2	120,86(5)	O2-Yb1-O31	87,74(5)
	O1-Pr1-O31	85,60(7)	O3-Er1-O21	74,77(5)	O2-Yb1-O3A	81,76(6)
	O1-Pr1-O21	77,2(1)	O3-Er1-O31	76,84(5)	O3A-Yb1-O31	91,74(6)
	O3A-Pr1-O11	82,0(2)	O4A-Er1-O1	75,67(5)		
	O3A-Pr1-O31	78,4(3)	O4A-Er1-O2	77,33(5)		
	O3A-Pr1-O21	72,4(3)	O4A-Er1-O31	80,42(5)		
	O3B-Pr1-O31	75,7(5)				
	O3B-Pr1-O21	78,1(4)				
	O4A/B-Pr1-O2	72,43(8)				
	O4A/B-Pr1-O31	74,15(7)				
	O4A/B-Pr1-O2	72,43(8)				
	O4A/B-Pr1-O31	74,15(7)				
∠[SO₃]	O12-S1-O11	111,1(1)	O12-S1-O11	111,62(9)	O12-S1-O11	110,9(1)
	O13-S1-O11	112,2(1)	O13-S1-O11	110,96(8)	O13-S1-O11	112,3(1)
	O13-S1-O12	115,1(1)	O13-S1-O12	115,82(9)	O13-S1-O12	115,5(1)
	O32-S3-O31	111,6(1)	O22-S2-O21	110,4(1)	O21A-S2A-O22A	110,7(3)

O33-S3-O31	112,5(1)	O23-S2-O21	113,2(1)	O21A-S2A-O23A	126,6(3)
O33-S3-O32	115,0(1)	O23-S2-O22	115,0(1)	O23A-S2A-O22A	97,6(3)
O22-S2-O21	112,1(2)	O32-S3-O31	111,61(9)	O22B-S2B-O21B	119,0(2)
O23-S2-O21	111,7(2)	O33-S3-O31	113,07(9)	O23B-S2B-O21B	113,9(2)
O23-S2-O22	114,6(2)	O33-S3-O32	114,6(1)	O23B-S2B-O22B	105,1(1)
				O32-S3-O31	110,7(1)
				O33-S3-O31	112,0(1)
				O33-S3-O32	116,1(1)

Tabelle 70: Besetzungsfaktoren der NMP-Moleküle in $\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$, $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$

Verbindung	NMP-Molekül	Besetzungsfaktor der Lage A	Besetzungsfaktor der Lage B
$\{\text{Pr}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8\} \cdot 2\text{NMP}$	O4A/B	0,565(6)	0,435(6)
	O3A, O3B	0,570(8)	0,430(8)
$\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$	O4A/B	0,801(4)	0,199(4)
$\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$	O3A/B	0,752(4)	0,248(4)

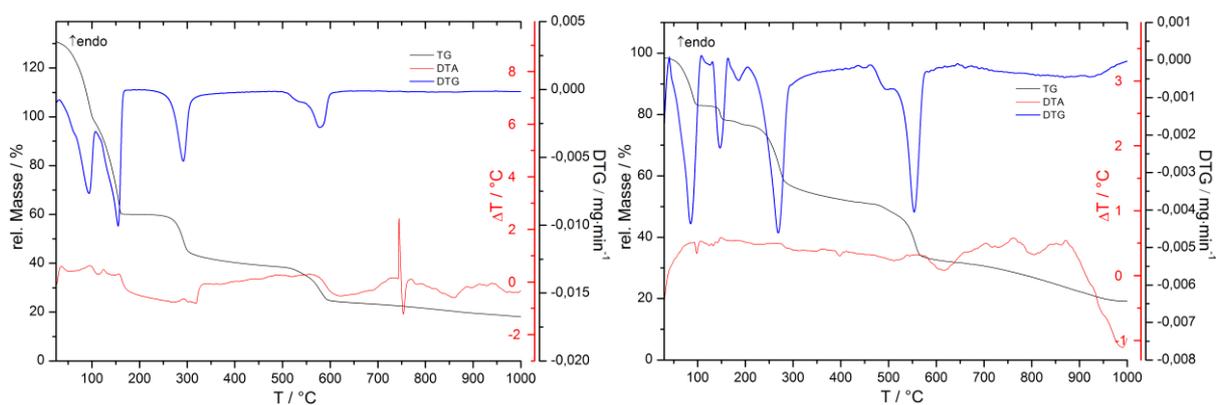


Abbildung 144: DTA/TG-Diagramme von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ (links) und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$ (rechts)

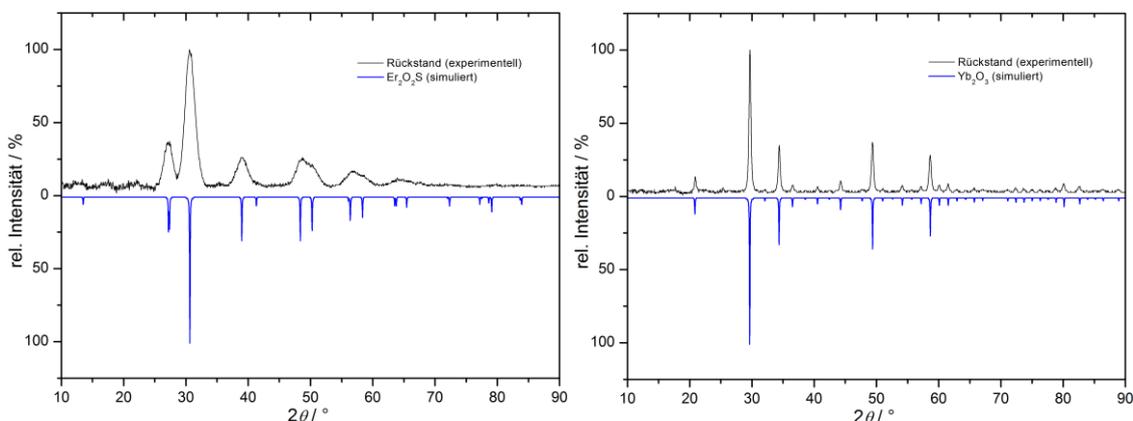


Abbildung 145: Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsrückstände der thermischen Analysen von $\text{Er}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_8$ und $\text{Yb}_2(\text{BDS})_3(\text{NMP})_6$

VII.12. Daten zur Kristallstruktur von $\{Yb_4(B_4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$ Tabelle 71: Kristallographische Daten von $\{Yb_4(B_4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$

Summenformel	$C_{88}H_{132}N_{14}O_{50}S_{12}Yb_4$	μ	3,501 mm ⁻¹
Kristallgröße	0,179 x 0,163 x 0,114 mm ³	Gemessene Reflexe	155932
Kristallbe- schreibung	farblose Nadeln	Unabhängige Reflexe Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	13351 12051
Molare Masse	3262,95 g·mol ⁻¹	R_{int}	0,0370
Kristallsystem	monoklin	R_σ	0,0158
Raumgruppe	$P2_1/c$	$R1$; $wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0259; 0,0621
Gitterparameter	$a = 2184,5(1)$ pm $b = 1432,82(9)$ pm $c = 2114,6(1)$ pm $\beta = 118,537(1)^\circ$	$R1$; $wR2$ (alle Daten)	0,0307; 0,0649
Z	2	Godness of fit	1,028
Zellvolumen	5814,6(7)·10 ⁶ pm ³	max. und min. Restelektronendichte	2,279 und -1,267 e ⁻ /Å ³
Messtemperatur	100 K	Diffraktometer	Bruker APEX II
		Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
		CCDC Nr.	1047042

Tabelle 72: Ausgewählte Abstände in pm und Bindungswinkel in ° in $\{Yb_4(B_4S)_3(NMP)_{12}\} \cdot 2NMP$

d[Yb1O₇]	Yb1-O1	222,0(2)	d[Yb2O₇]	Yb2-O12	229,9(2)
	Yb1-O11	234,9(2)		Yb2-O22	233,4(2)
	Yb1-O2	226,7(2)		Yb2-O31	229,4(2)
	Yb1-O21	227,8(2)		Yb2-O4	217,1(3)
	Yb1-O3	221,6(2)		Yb2-O41	221,6(2)
	Yb1-O51	226,4(2)		Yb2-O5	223,2(3)
	Yb1-O61	221,0(2)		Yb2-O6A	219,6(5)
				Yb2-O6B	223(1)
d[SO₃]	S1-O11	145,4(2)	d[SO₃]	S4-O41	145,4(2)
	S1-O12	146,0(2)		S4-O42	143,0(3)
	S1-O13	143,1(2)		S4-O43	143,7(3)
	S2-O21	145,4(2)		S5-O51	148,1(2)
	S2-O22	145,5(3)		S5-O52	144,6(2)
	S2-O23	143,5(3)		S5-O53	143,7(3)
	S3-O31	147,8(3)		S6-O61	147,9(2)
	S3-O32	143,9(3)		S6-O62	144,1(3)
	S3-O33	143,5(3)		S6-O63	143,6(3)
∠[Yb1O₇]	O1-Yb1-O11	74,43(9)	∠[Yb2O₇]	O12-Yb2-O22	72,22(9)
	O1-Yb1-O21	88,11(9)		O31-Yb2-O22	70,84(9)
	O1-Yb1-O51	79,24(9)		O41-Yb2-O31	73,97(9)
	O21-Yb1-O11	75,24(9)		O41-Yb2-O5	76,03(9)
	O2-Yb1-O11	71,54(8)		O41-Yb2-O6B	98,8(3)
	O2-Yb1-O21	116,10(9)		O4-Yb2-O12	93,5(1)
	O3-Yb1-O2	74,29(9)		O4-Yb2-O22	81,2(1)
	O3-Yb1-O21	82,21(9)		O4-Yb2-O31	105,3(1)
	O3-Yb1-O51	77,49(9)		O4-Yb2-O41	85,4(1)
	O51-Yb1-O21	87,65(9)		O4-Yb2-O5	85,0(1)
	O61-Yb1-O1	83,73(9)		O5-Yb2-O12	73,46(9)
	O61-Yb1-O11	113,43(9)		O6A-Yb2-O12	83,7(2)
	O61-Yb1-O2	77,95(9)		O6A-Yb2-O22	108,2(2)

	O61-Yb1-O3	100,5(1)		O6A-Yb2-O31	84,2(2)
	O61-Yb1-O51	79,39(8)		O6A-Yb2-O41	91,5(2)
				O6A-Yb2-O5	83,7(2)
				O6B-Yb2-O12	81,2(3)
				O6B-Yb2-O22	97,8(3)
				O6B-Yb2-O31	79,2(3)
				O6B-Yb2-O5	92,7(3)
$\angle[\text{SO}_3]$	O11-S1-O12	110,29(16)	$\angle[\text{SO}_3]$	O42-S4-O41	112,62(19)
	O13-S1-O11	113,00(16)		O42-S4-O43	114,7(2)
	O13-S1-O12	113,95(16)		O43-S4-O41	111,66(18)
	O21-S2-O22	111,79(16)		O52-S5-O51	110,25(14)
	O23-S2-O21	112,92(16)		O53-S5-O51	113,25(14)
	O23-S2-O22	112,47(16)		O53-S5-O52	115,23(15)
	O32-S3-O31	110,87(16)		O62-S6-O61	110,78(15)
	O33-S3-O31	113,23(16)		O63-S6-O61	112,06(15)
	O33-S3-O32	115,58(18)		O63-S6-O62	115,55(16)

VII.13. Daten zur Kristallstruktur von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$ Tabelle 73: Kristallographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{63}\text{Cl}_8\text{N}_9\text{O}_{21}\text{S}_4\text{Sr}_2$	Messtemperatur	120 K
Kristallgröße	0,246 x 0,201 x 0,193 mm ³	μ	2,234 mm ⁻¹
Kristallbe- schreibung	farblose Plättchen	Gemessene Reflexe	124025
Molare Masse	1581,1 g·mol ⁻¹	Unabhängige Reflexe	23014
Kristallsystem	triklin	Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	18129
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0,0391
Gitterparameter	$a = 950,32(4)$ pm	R_{σ}	0,0257
	$b = 1604,16(7)$ pm	R1; wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0294; 0,0688
	$c = 2101,3(1)$ pm	R1; wR2 (alle Daten)	0,0371; 0,0720
	$\alpha = 90,763(2)^\circ$	Godness of fit	1,018
	$\beta = 93,911(2)^\circ$	max. und min.	1,208 und -0,511 e ⁻ /Å ³
	$\gamma = 98,491(2)^\circ$	Restelektronendichte	
Z	2	Diffraktometer	Bruker APEX II
Zellvolumen	3160,0(2)·10 ⁶ pm ³	Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107$ Å
		CCDC Nr.	1046328

Tabelle 74: Ausgewählte Abstände in pm in $\text{Sr}_2(\text{BDSCl}_4)_2(\text{DMF})_9$

d[Sr1O₈]	Sr1-O1	257,8(2)	d[Sr2O₉]	Sr2-O21	255,9(2)
	Sr1-O11	273,0(2)		Sr2-O41A	246,5(3)
	Sr1-O12	265,7(2)		Sr2-O41B	261,5(2)
	Sr1-O2	248,6(2)		Sr2-O5	252,0(2)
	Sr1-O3	251,8(2)		Sr2-O6	252,1(2)
	Sr1-O31	271,1(2)		Sr2-O7	252,7(2)
	Sr1-O32	261,2(2)		Sr2-O8	257,2(2)
	Sr1-O4	251,7(2)		Sr2-O9A/B	255,5(2)
d[SO₃]	S1-O11	145,2(2)	d[SO₃]	S3-O31	145,2(2)
	S1-O12	145,9(2)		S3-O32	145,1(2)

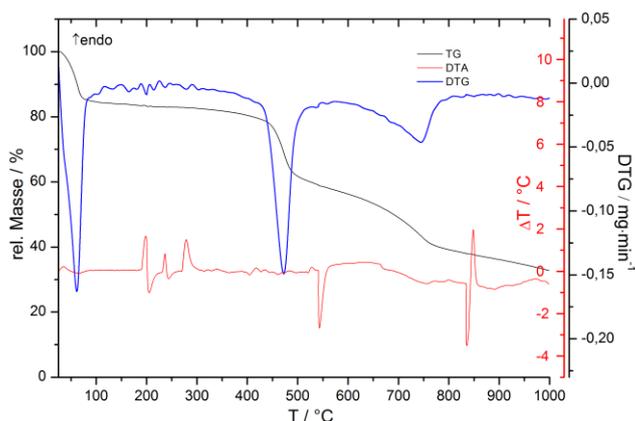
	S1-O13	144,2(2)		S3-O33	143,9(2)
	S2-O21	145,2(1)		S4A-O41A	147,1(4)
	S2-O22	144,3(1)		S4A-O42A	143,9(9)
	S2-O23	144,0(1)		S4A-O43A	137,9(6)
				S4B-O41B	133,9(4)
				S4B-O42B	153(1)
				S4B-O43B	138,6(8)
d(Cl-C)	Cl1-C2	172,8(2)	d(Cl-C)	Cl5A-C8	177,0(3)
	Cl2-C3	172,8(2)		Cl5B-C8	170,8(3)
	Cl3-C5	172,4(2)		Cl6A-C12	176,0(4)
	Cl4-C6	172,6(2)		Cl6B-C12	170,5(4)
				Cl7A-C11	178,6(4)
				Cl7B-C11	168,4(4)
				Cl8A-C9	166,0(4)
				Cl8B-C9	182,1(4)
∠[Sr1O₈]	O12-Sr1-O11	52,25(4)	∠[Sr2O₉]	O22-Sr2-O41A	80,22(8)
	O12-Sr1-O31	83,47(4)		O22-Sr2-O8	87,65(5)
	O1-Sr1-O12	122,14(5)		O41B-Sr2-O22	79,11(8)
	O1-Sr1-O11	70,23(5)		O41B-Sr2-O5	85,9(1)
	O1-Sr1-O32	78,09(5)		O41B-Sr2-O8	91,49(9)
	O2-Sr1-O1	86,67(5)		O5-Sr2-O22	80,81(5)
	O2-Sr1-O3	95,21(5)		O5-Sr2-O41A	97,0(1)
	O2-Sr1-O32	81,51(5)		O5-Sr2-O6	74,59(6)
	O2-Sr1-O31	77,15(5)		O5-Sr2-O7	101,78(6)
	O2-Sr1-O4	82,08(6)		O5-Sr2-O9	118,25(6)
	O32-Sr1-O12	103,45(5)		O6-Sr2-O7	76,16(6)
	O32-Sr1-O11	88,11(4)		O6-Sr2-O8	114,95(6)
	O32-Sr1-O31	52,74(5)		O6-Sr2-O9	71,82(6)
	O31-Sr1-O13	113,07(5)		O7-Sr2-O21	75,25(5)
	O3-Sr1-O1	77,99(5)		O7-Sr2-O8	75,46(5)
	O3-Sr1-O12	90,90(5)		O7-Sr2-O9	117,87(5)
	O3-Sr1-O11	85,64(5)		O8-Sr2-O41A	80,47(9)
	O4-Sr1-O12	71,65(5)		O9-Sr2-O41A	75,77(9)
	O4-Sr1-O11	121,14(5)		O9-Sr2-O8	72,25(5)
	O4-Sr1-O3	78,20(5)			
	O4-Sr1-O32	124,37(5)			
	O4-Sr1-O31	71,85(5)			
∠[SO₃]	O13-S1-O12	115,29(9)	∠[SO₃]	O42A-S4A-O41A	105,4(5)
	O13-S1-O11	114,75(9)		O43A-S4A-O41A	124,4(3)
	O11-S1-O12	109,27(9)		O43A-S4A-O42A	109,9(5)
	O21-S2-O22	113,79(9)		O41B-S4B-O42B	113,6(4)
	O23-S2-O21	112,77(9)		O41B-S4B-O43B	119,0(4)
	O23-S2-O22	114,11(9)		O43B-S4B-O42B	106,8(5)
	O33-S3-O32	114,2(1)			
	O33-S3-O31	115,9(1)			
	O32-S3-O31	109,14(9)			

VII.14. Daten zur Kristallstruktur von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ Tabelle 75: Kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{EuN}_3\text{O}_8\text{S}_2$	μ	$3,751 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße	$0,152 \times 0,102 \times 0,064 \text{ mm}^3$	Gemessene Reflexe	66688
Kristallbe- schreibung	orangefarbene Prismen	Unabhängige Reflexe	8886
Molare Masse	$549,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	5624
Kristallsystem	Monoklin	R_{int}	0,0563
Raumgruppe	$C2/c$	R_{σ}	0,0374
Gitterparameter	$a = 2227,9(2) \text{ pm}$ $b = 822,15(9) \text{ pm}$ $c = 2111,5(2) \text{ pm}$ $\beta = 110,985(2)^\circ$	$R1; wR2 (I_o > 2\sigma(I))$	0,0283; 0,0509
Z	8	$R1; wR2 (\text{alle Daten})$	0,0616; 0,0590
Zellvolumen	$3610,9(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	Godness of fit	1,015
Messtemperatur	100 K	max. und min.	1,017 und $-0,902 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$
		Restelektronendichte	
		Diffraktometer	Bruker APEX II
		Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
		CCDC Nr.	1045819

Tabelle 76: Ausgewählte Abstände in pm und Bindungswinkel in ° in $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$

d[Eu1O₈]	Eu1-O12 (2x)	257,5(2)	d[Eu2O₈]	Eu2-O11 (2x)	255,9(2)
	Eu1-O21 (2x)	258,4(2)		Eu2-O23 (2x)	258,0(2)
	Eu1-O1 (2x)	258,6(2)		Eu2-O1 (2x)	261,5(2)
	Eu1-O2A/B (2x)	261,0(2)		Eu2-O2A/B (2x)	261,1(2)
d[SO₃]	S1-O11	145,6(2)	d[SO₃]	S2-O21	146,1(2)
	S1-O12	145,6(2)		S2-O22	144,4(2)
	S1-O13	145,3(2)		S2-O23	145,9(2)
d(Eu-Eu)	Eu1-Eu2	409,64(5)	d(Eu-Eu)	Eu1-Eu2	412,51(5)
d(C-NH₂)	N1A-C2	135(1)	d(C-NH₂)	N1C-C6	136(3)
	N1B-C3	142,6(7)		N1D-C5	141,0(6)
∠[Eu1O₈]	O12-Eu1-O21 (2x)	116,24(6)	∠[Eu2O₈]	O11-Eu2-O23 (2x)	75,01(6)
	O12-Eu1-O21 (2x)	77,28(6)		O11-Eu2-O23 (2x)	118,10(7)
	O12-Eu1-O1 (2x)	73,92(5)		O11-Eu2-O1 (2x)	74,29(5)
	O12-Eu1-O2A/B (2x)	73,72(5)		O11-Eu2-O2A/B (2x)	72,15(5)
	O12-Eu1-O2A/B (2x)	76,87(5)		O11-Eu2-O2A/B (2x)	77,80(5)
	O21-Eu1-O1 (2x)	75,06(5)		O23-Eu2-O1 (2x)	73,41(6)
	O21-Eu1-O1 (2x)	73,46(5)		O23-Eu2-O1 (2x)	76,91(6)
	O21-Eu1-O2A/B (2x)	74,88(5)		O23-Eu2-O2A/B (2x)	74,82(5)
	O1-Eu1-O1	75,53(7)		O1-Eu2-O1	74,56(7)
	O1-Eu1-O2A/B (2x)	117,06(5)		O2A/B-Eu2-O1 (2x)	117,45(5)
	O2A/B-Eu1-O2A/B	76,63(7)		O2A/B-Eu2-O2A/B (2x)	76,59(7)
∠[SO₃]	O12-S1-O11	112,5(1)	∠[SO₃]	O22-S2-O21	114,1(1)
	O13-S1-O11	113,7(1)		O22-S2-O23	113,1(1)
	O13-S1-O12	113,3(1)		O23-S2-O21	111,6(1)

Abbildung 146: DTA/TG-Diagramm von $\text{Eu}(\text{BDSNH}_2)(\text{DMF})_2$ VII.15. Daten zur Kristallstruktur von $[\text{HDABCO}]_4[\text{BPTS}]$ und $[\text{Eu}_2\text{Cl}_{10}(\text{Bipy})][\text{HBipy}]_4$ Tabelle 77: Kristallographische Daten von $[\text{HDABCO}]_4[\text{BPTS}]$

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4$	Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Kristallgröße	$0,230 \times 0,105 \times 0,046 \text{ mm}^3$	μ	$0,290 \text{ mm}^{-1}$
Kristallbeschreibung	farblose Plättchen	Gemessene Reflexe	5617
Molare Masse	$923,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Unabhängige Reflexe	5411
Kristallsystem	Monoklin	Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	3857
Raumgruppe	P_2/n	R_{int}	-
Gitterparameter	$a = 1445,2(1) \text{ pm}$	R_{σ}	0,0668
	$b = 1001,55(8) \text{ pm}$	R1; wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0774; 0,1810
	$c = 1503,0(1) \text{ pm}$	R1; wR2 (alle Daten)	0,1206; 0,1972
	$\beta = 97,251(3)^\circ$	Godness of fit	1,155
Z	2	max. und min.	0,500 und $-0,470 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^{-3}$
Zellvolumen	$2158,0(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	Restelektronendichte	
Messtemperatur	120 K	Diffraktometer	Bruker APEX II
		CCDC Nr.	1052193

Tabelle 78: Kristallographische Daten von $[\text{Eu}_2\text{Cl}_{10}(\text{Bipy})][\text{HBipy}]_4$

Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Cl}_{10}\text{Eu}_2\text{N}_{10}$	Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Kristallgröße	$0,270 \times 0,137 \times 0,064 \text{ mm}^3$	μ	$2,823 \text{ mm}^{-1}$
Kristallbeschreibung	farblose Plättchen	Gemessene Reflexe	202487
Molare Masse	$1443,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Unabhängige Reflexe	23884
Kristallsystem	Triklin	Mit ($I_o > 2\sigma(I)$)	20241
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0,0359
Gitterparameter	$a = 1191,33(3) \text{ pm}$	R_{σ}	0,0212
	$b = 1442,83(4) \text{ pm}$	R1; wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0205; 0,0446
	$c = 1637,19(5) \text{ pm}$	R1; wR2 (alle Daten)	0,0297; 0,0477
	$\alpha = 86,142(1)^\circ$	Godness of fit	1,036
	$\beta = 76,271(1)^\circ$	max. und min.	1,238 und $-0,372 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^{-3}$
	$\gamma = 84,792(1)^\circ$	Restelektronendichte	
Z	2	Diffraktometer	Bruker APEX II
Zellvolumen	$2719,4(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	Messtemperatur	120 K
		CCDC Nr.	1047147

VIII. Abkürzungsverzeichnis

chemische Verbindungen

Bipy	-	4,4'-Bipyridin
DMA	-	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DABCO	-	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMF	-	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
H ₂ BDC	-	1,4-Benzoldicarbonsäure
H ₂ BDCNH ₂	-	Anilin-2,5-dicarbonsäure
H ₂ BDS	-	1,4-Benzoldisulfonsäure
H ₂ BDSCl ₄	-	2,3,5,6-Tetrachlorbenzol-1,4-disulfonsäure
H ₂ BDSNH ₂	-	Anilin-2,5-disulfonsäure
H ₃ BTS	-	1,3,5-Benzoltrisulfonsäure
H ₃ MeTS	-	Mesitylen-2,4,6-trisulfonsäure
H ₃ MTS	-	Methantrisulfonsäure
H ₄ B ₄ S	-	1,2,4,5-Benzoltetrasulfonsäure
H ₆ BHS	-	1,2,3,4,5,6-Benzolhexasulfonsäure
NMP	-	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
Ox	-	Oxalat
Phen	-	1,10-Phenantrolin
Pyr	-	Pyrazin

sonstige Akronyme

1D	-	eindimensional
2D	-	zweidimensional
3D	-	dreidimensional
A	-	Akzeptor-Atom
Anr.	-	Anregung
asym	-	asymmetrisch
ATR	-	Attenuated Total Reflection
CCD	-	Charged-Coupled Device
CCDC	-	Cambridge Crystallographic Data Centre
D	-	Donator-Atom
DSC	-	Differential Scanning Calorimetry
Em.	-	Emission
endo	-	endotherm

VIII. Abkürzungsverzeichnis

EDX	-	Energiedispersive Analyse
FC	-	field-cooled
h.s.	-	highspin
HTC	-	High Temperature Control
IR	-	Infrarot
KoZ	-	Koordinationszahl
LMTC	-	Ligand-Metal Charge-Transfer
m	-	medium
MOF	-	Metal Organic Framework
REM	-	Rasterelektronenmikroskopie
s	-	strong
sym	-	symmetrisch
SDTA	-	Single Differential Thermal Analysis
SE	-	Selten-Erd
TG	-	Thermogravimetrie
w	-	weak
ZFC	-	zero-field-cooled

IX. Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei allen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und mir bei diversen Problemen mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Zunächst danke ich Herrn *Prof. Dr. M. S. Wickleder* für die Bereitstellung des interessanten Themas, für die gute Betreuung während meiner Promotionszeit und die Freiheiten, die mir im Labor zur Verfügung standen.

Weiterhin danke ich Herrn *Prof. Dr. R. Beckhaus* für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn *Prof. Dr. J. Christoffers* möchte ich für die Übernahme des Drittprüfers herzlich danken.

Ich danke Herrn *Prof. Dr. J. Christoffers* und Herrn *Dr. F. Behler* für die interessanten Gespräche und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Kooperationsprojekts.

Allen Mitgliedern, sowie ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises von *Prof. Dr. Wickleder* danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre, die amüsanten Gesprächsrunden und die doch sehr lehrreiche Zeit durch unterschiedlichste Ideen und Anregungen. Der gesamten anorganischen Chemie möchte ich ebenfalls für den freundlichen Umgang miteinander und die Hilfsbereitschaft danken.

Ebenso danke ich Herrn *Prof. Dr. R. Pöttgen*, *Dr. C. Schwickert* und *O. Niehaus* der Westfälischen-Wilhelms Universität Münster für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Herrn *Dr. M. Adlung* der Universität Siegen möchte ich herzlich für die Lumineszenzmessungen danken, sowie *Frau E. Kieselhorst* der Universität Oldenburg für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die EDX-Messungen.

Ganz besonderer Dank gilt auch für Herrn *Dr. M. Schmidtman* und Herrn *W. Saak* für die Geduld und Expertise bei der Auswahl der Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse und für Rat und Tat bei Problemen mit der Kristallstrukturlösung.

Für die zahlreichen thermogravimetrischen Analysen danke ich *Dr. C. Zitzer*, *Dr. J. Bruns* und *V. Zimmermann*.

Bei *Dr. C. Logemann* und *Dr. S. Gagelmann* möchte ich mich für das unermüdliche Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Ich möchte mich bei meinen Eltern *Michaela* und *Hans* und meiner Schwester *Imke* bedanken, die mir das Studium ermöglicht haben und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Meinen Freunden und insbesondere meinem Freund *Steffen* möchte ich für die Unterstützung in allen Bereichen und den immerwährenden Frohsinn danken, der mir meine Promotionszeit erleichtert hat.

X. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig verfasst, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Daten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder im Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht wurden. Aus dieser Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in der Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg, den 11.06.2015

(Marit Gudenschwager)

Aus der vorliegenden Dissertation sind folgende Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und Auszeichnungen hervorgegangen:

Veröffentlichungen:

M. Gudenschwager, M. S. Wickleder, Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. **2013**, 228, 165-166.

M. Gudenschwager, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem., **2012**, 638, 1582.

Tagungsbeiträge:

Posterbeiträge:

„Anilin-2,5-disulfonic acid as a linker“, 17.-19.09.2012, 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, Deutschland und 24. - 29.09.2012, 15. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Walsrode, Deutschland.

„New coordination polymers with aniline-2,5-disulfonic acid and 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzenedisulfonic acid“, 19. - 22.03.2013, 21. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Freiberg, Deutschland.

„Polysulfonic acids as linkers in coordination polymers and metal organic frameworks“, 07. - 10.07.2013, ECSSC14 - 14th European Conference on Solid State Chemistry, Bordeaux, Frankreich.

„Novel coordination polymers of rare earth elements with polysulfonate linkers“, 05. - 07.12.2013, XXV. der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2013, Stuttgart, Deutschland.

„Polysulfonates as multifunctional linkers in novel rare earth coordination polymers, an overview“ 22.- 26.06.2014, 27th Rare earth research conference 2014, Squaw Valley, USA und 31.08 - 06.09.2014; XVIth International Krutyn Summer School, Krutyn, Polen.

Vorträge:

„Aufbau von Koordinationspolymeren mit Anilin-2,5-disulfonsäure als Linker“, 19. - 21.09.2012, Festkörperchemisches Seminar Rothenberge, Münster, Deutschland.

„Neuartige Koordinationspolymere mit Polysulfonat-Linkern“, 19. - 20.09.2013, 16. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Bremen, Deutschland.

Auszeichnungen:

Posterpreis: „Polysulfonates as multifunctional linkers in novel rare earth coordination polymers, an overview“, 31.08 - 06.09.2014, XVIth International Krutyn Summer School, Krutyn, Polen.

XI. Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Marit Anna Lena Gudenschwager
Geburtsdatum	01.11.1986
Geburtstort	Hamburg (Barmbek)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulischer Werdegang

1993-1997	Grundschule: Dreienkampschule Schwanewede
1997-1999	Orientierungsstufe: Waldschule Schwanewede
1999-2003	Sek. I: KGS Waldschule Schwanewede
2003-2006	Sek. II: KGS Waldschule Schwanewede; Abschluss: Abitur

Studium

2006-2009	Abschluss des Studienganges Chemie mit dem Bachelor of Science an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
2009-2011	Abschluss des Studienganges Chemie mit dem Master of Science an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Dezember 2011 bis Juli 2015	Promotionsstudium im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wickleder an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Beruflicher Werdegang

Dezember 2011 bis Juli 2012	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
August 2012 bis September 2015	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Ehrenamtliche Tätigkeiten

April 2013 bis Februar 2014	Dezentrale Gleichstellungsbeauftragte für das Institut für Reine und Angewandte Chemie
-----------------------------	--

Auslandaufenthalte

März 2011	dreiwöchiger Sprachschulaufenthalt an der Capital School of English in Bournemouth, England
-----------	---