

Polymere Carboxylate

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Andrea Schuy
aus Bergisch Gladbach

Köln 2007

Berichtersteller:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

20. April 2007

Die Experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Oktober 2003 bis Januar 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Professor Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Abstract

The goal of the thesis presented was the synthesis of new metal-organic-frameworks based on metal cations and polyfunctional carboxylates. It was possible to synthesise 14 new compounds of this kind. The focus was especially on the synthesis of open framework structures, due to their possible use in applications such as gas sorption and storage or in heterogenous catalysis for example. Seven open framework structures were obtained. Remarkable is the existence of reactive functional groups -triple bonds and bromine groups- in six of these structures. These reactive centres offer the ability to anchor groups convenient for different applications in a present open framework structure. For example the bromine group could be replaced by derivates of arsenious acid via organolithium reagents to yield cavities with catalytic sites for epoxidations.

Three open framework compounds contain the acetylene dicarboxylate anion with its reactive triple bond. $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ and $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ crystallise isotypically. Cations and anions form a framework enclosing water filled channels with pore sizes of 19 % of unit cell volume. The stepwise release of water molecules was observed via DTA/TG measurements. $\text{La}_2(\text{CO}_3)(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ crystallises with noticeable larger water filled cavities. The pore volume amounts 42 % of unit cell volume. The thermal behaviour was examined by using temperature dependent synchrotron powder diffraction and analysed by Rietveld refinements.

Additionally three open framework structures based on bromoterephthalic acid were obtained. Herein bromine atoms as reactive functional groups point into cavities. $\text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{BrH}_3-\text{COO})(\text{solv})_x$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, dimethylformamide), crystallising both in a monoclinic and an orthorhombic crystal structure, has large pores accessible from two directions. In the monoclinic structure solvent molecules do not fill the cavities completely. Due to this the structure is porous with small channels that amount 5 % of unit cell volume. The hypothetic pore volume without solvent molecules would be 46 %. The contents of the cavities in the orthorhombic structure crystallising non-centrosymmetrically in $\text{P}2_12_12_1$ could not be determined and refined due to strong disorder. $\text{Ba}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{BrH}_3-\text{COO})(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})$ crystallises non-centrosymmetrically in $\text{P}2_12_12_1$ with similar cavities. The $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}_6\text{BrH}_3-\text{COO})$ could be a convenient starting material in the syntheses of other interesting bromoterephthalates due to its high solubility in water compared to bromoterephthalic acid.

$\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{-(COO)}_3)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_5$ does not possess functional groups in its cavities, but has the largest cavities of all compounds presented with an amount of 69 % of unit cell volume. Three additional trimesate compounds have layered crystal structures. The crystal structure of $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{-(COO)}_3)(\text{HOOC-C}_6\text{H}_3\text{-(COO)}_2)((\text{HOOC})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-COO})(\text{solv})_x$ (solv = H_2O , pyridine, dimethylformamide) and of the isotopic zinc compound could not be solved and refined sufficiently due to crystallographic problems. $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{-(COO)}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6(\text{H}_2\text{O})_6$ forms (6,3) herring bone nets of trimesate anions connected via tetrahedrally and octahedrally coordinated zinc cations. So far experiments aimed on the connection of the presented trimesate layers to three-dimensional open frameworks via bifunctional ligands led to no avail.

Furthermore three open framework structures without cavities were obtained. $\text{Na}_2(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ contains surprisingly boric acid molecules instead of expected borate anions. The second terephthalate compound $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO})$ crystallises in a new structure type. Herein chains of hydroxide and lead ions are connected via terephthalate anions. Furthermore $\text{Ba}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-COO})(\text{NO}_3)$ could be synthesised hydrothermally. In its crystal structure isonicotinate anions connect layers built of barium and nitrate anions to a three dimensional framework.

Kurzzusammenfassung

Die Zielsetzung der Doktorarbeit lag in der Synthese von Koordinationspolymeren auf Basis von Metallkationen und polyfunktionalen Carboxylaten. Dabei gelang die Synthese und Charakterisierung von 14 neuen Verbindungen dieser Art. Im Zentrum der Arbeit stand vor allen Dingen die Synthese von offenen Gerüststrukturen, da diese ein hohes Anwendungspotential, beispielsweise in der Adsorption und Speicherung von Gasmolekülen und in der heterogenen Katalyse, besitzen. Bei sieben der dargestellten Verbindungen handelt es sich um offene Gerüststrukturen. Bemerkenswert ist das Vorhandensein reaktiver funktioneller Gruppen - Dreifachbindungen und Bromgruppen - in sechs dieser Verbindungen. Diese reaktiven Zentren bieten die Möglichkeit für verschiedene Anwendungen dienliche Gruppen in das bestehende Gerüst einzubauen. So könnte beispielsweise die Bromgruppe über eine Lithiierungsreaktion durch ein Arsensäurederivat ersetzt werden, um in den Hohlräumen katalytisch aktive Zentren für Epoxidierungsreaktionen zu erhalten.

Drei der dargestellten offenen Gerüststrukturen enthalten das Anion der Acetylendicarbonsäure, welches eine reaktive Dreifachbindung besitzt. Bei den dargestellten Acetylendicarboxylaten handelt es sich um Selten-Erd-Verbindungen. $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ und $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ kristallisieren isotyp als phasenreine Produkte. Die Kationen und Anionen bilden ein Netzwerk, das mit Wasser gefüllte Kanäle umschließt, die ein Volumen von etwa 19 % der Gesamtstruktur ausmachen. Die stufenweise Abgabe von Wassermolekülen mit steigender Temperatur konnte mit Hilfe von DTA/TG-Messungen beobachtet werden. $\text{La}_2(\text{CO}_3)(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kristallisiert mit deutlich größeren Kanälen, die 42 % des Volumens der Elementarzelle ausmachen. Das thermische Verhalten wurde mit temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung und anschließenden Rietveldverfeinerungen untersucht.

Des Weiteren wurden drei offene Gerüststrukturen mit Bromterephthalatanionen erhalten. Hier ragen die Bromatome der Anionen als reaktive, funktionelle Gruppen in die Hohlräume. Die Bleiverbindung $\text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{BrH}_3-\text{COO})(\text{Lsm})_x$ ($\text{Lsm} = \text{H}_2\text{O}$, Dimethylformamid), welche sowohl in einer orthorhombischen als auch in einer monoklinen Struktur kristallisiert, besitzt große, von zwei Seiten zugängliche Hohlräume. Die monokline Struktur ist porös, da die enthaltenen Lösemittelmoleküle die Hohlräume nicht vollständig ausfüllen und somit leere Kanäle mit einem Volumen von 5 % der Elementarzelle verbleiben. Ohne Lösemittelmoleküle vergrößern sich die Hohlräume auf ein hypothetisches Volumen von

46 %. Der Inhalt der Hohlräume in der orthorhombischen Struktur kann aufgrund starker Fehlordnung der Lösemittelmoleküle nicht verfeinert werden. Diese Struktur kristallisiert azentrisch in $P2_12_12_1$. $Ba(OOC-C_6BrH_3-COO)(OCHN(CH_3)_2)(H_2O)$ kristallisiert ebenfalls in $P2_12_12_1$ mit ähnlichen, von zwei Seiten zugänglichen Hohlräumen. $(NH_4)_2(OOC-C_6BrH_3-COO)$, könnte aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser im Vergleich mit Bromterephthalsäure ein geeignetes Edukt bei der Synthese weiterer interessanter Bromterephthalate sein.

$Pb_3(C_6H_3-(COO)_3)_2(OCHN(CH_3)_2)_5$ besitzt keine funktionellen Gruppen in den Hohlräumen. Dafür weist sie mit einem Hohlraumvolumen von 69 % des Elementarzellvolumens das im Rahmen der Doktorarbeit größte erreichte Porenvolumen einer Gerüststruktur auf. Bei drei weiteren Trimesatverbindungen handelt es sich um Schichtstrukturen. Die Kristallstrukturen von $Mg_3(C_6H_3-(COO)_3)(HOOC-C_6H_3-(COO)_2)((HOOC)_2-C_6H_3-COO)(Lsm)_x$ ($Lsm = H_2O$, Pyridin, Dimethylformamid) und der isotypen Zinkverbindung konnten aufgrund kristallographischer Probleme nicht zufriedenstellend gelöst und verfeinert werden. Die dritte Schichtstruktur, $Zn_3(C_6H_3-(COO)_3)_2(C_5H_5N)_6(H_2O)_6$ bildet (6,3)-Netze mit Fischgrätmuster aus Trimesatanionen, welche durch tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Zinkkationen verknüpft sind. Versuche, aus diesen Schichtstrukturen offene Gerüststrukturen herzustellen, indem die Schichten über bifunktionale Liganden verknüpft werden, blieben bislang erfolglos.

Zusätzlich wurden drei weitere Verbindungen ohne Hohlräume synthetisiert. $Na_2(OOC-C_6H_4-COO)H_3BO_3(H_2O)_7$ enthält ungewöhnlicherweise Borsäuremoleküle und nicht, wie erwartet, Boratanionen. Bei einem zweiten Terephthalat handelt es sich um $Pb_2(OH)_2(OOC-C_6H_4-COO)$, dessen Kristallstruktur einen neuen Strukturtyp repräsentiert. Hier werden Ketten aus Hydroxid- und Bleiionen über Terephthalatanionen dreidimensional verknüpft. Ferner konnte $Ba(NC_5H_4-COO)(NO_3)$ solvothermal dargestellt werden. Bei dieser Verbindung verknüpfen Isonicotinatanionen Schichten aus Nitrat- und Bleiionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines zu Koordinationspolymeren	1
1.2	Motivation	3
2	Zu den Untersuchungsmethoden	4
2.1	Röntgenographische Untersuchungen am Einkristall	4
2.2	Untersuchungen am Pulver	6
2.2.1	Röntgenographische Untersuchungen am Pulver	6
2.2.2	Pulveruntersuchung mit Synchrotronstrahlung	7
2.2.3	Rechnerprogramme	7
2.3	IR-Spektroskopie	7
2.4	REM und EDX	8
2.5	Differenzthermoanalyse	9
3	Allgemeines zu den Synthesen.....	10
3.1	Gelansätze	10
3.2	Solvothermalsynthesen.....	11
3.3	H-Rohr-Ansätze	12
4	Offene Gerüststrukturen	13
4.1	Trimesate	13
4.1.1	$M_3(\text{btc})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{Lsm})_x$ ($M = \text{Zn}/\text{Mg}$; $\text{Lsm} = \text{py}, \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$)	14
4.1.2	$\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$	21
4.1.3	$\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$	26
4.2	Acetylendicarboxylate.....	32
4.2.1	$\text{SE}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ ($\text{SE} = \text{Nd}, \text{Pr}$)	34
4.2.2	$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$	43
4.3	Bromterephthalate	50

4.3.1	Ba(Brbdc)(DMF)(H ₂ O)	52
4.3.2	Bleibromterephthalate	59
4.3.2.1	Monoklines Pb(Brbdc)(DMF)(H ₂ O)	60
4.3.2.2	Orthorhombisches Pb(Brbdc)(Lsm) _x (Lsm = H ₂ O, DMF).....	66
4.3.3	(NH ₄) ₂ (Brbdc)	71
5	Weitere Strukturen	75
5.1	Ba(Isonic)(NO ₃)	75
5.2	Na ₂ (bdc)(H ₃ BO ₃) ₂ (H ₂ O) ₇	79
5.3	Pb ₂ (OH) ₂ (bdc)	83
6	Zusammenfassung und Ausblick	88
7	Appendix	93
7.1	Kristallographische Daten	93
7.1.1	M ₃ (H ₂ btc)(Hbtc)(btc)(Lsm) _x (M = Zn, Mg; Lsm = H ₂ O, py, DMF)	93
7.1.2	Zn ₃ (btc) ₂ (py) ₆ (H ₂ O) ₆	100
7.1.3	Pb ₃ (BTC) ₂ (DMF) ₅	109
7.1.4	Nd ₂ (ADC) ₃ (H ₂ O) ₈	125
7.1.5	Pr ₂ (ADC) ₃ (H ₂ O) ₈	134
7.1.6	La ₂ (ADC) ₂ CO ₃ (H ₂ O) ₁₀	141
7.1.7	Ba(Brbdc)(DMF)(H ₂ O)	156
7.1.8	Bleibromoterephthalate	164
7.1.9	(NH ₄) ₂ (Brbdc)	178
7.1.10	Ba(Isonic)NO ₃	186
7.1.11	Na ₂ (bdc)H ₃ BO ₃ (H ₂ O) ₇	194
7.1.12	Pb ₂ (OH) ₂ (bdc)	202
7.2	Verwendete Chemikalien	208
8	Literatur	209
9	Danksagung.....	214

Abkürzungsverzeichnis

ADC = Acetylendicarboxylat ($C_4O_4^{2-}$)

bdc = Terephthalat ($H_4C_8O_4^{2-}$)

Bipy = 4,4'-Bipyridin ($H_8C_{10}N_2$)

Brbdc = 2-Bromoterephthalsäure ($H_3C_8BrO_4^{2-}$)

btb = 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyl-tribenzoat ($H_{15}C_{27}O_6^{3-}$)

btc = Trimesat ($H_3C_9O_6^{3-}$)

DMF = Dimethylformamid (H_7C_3NO)

Isonic = Isonicotinat ($H_4C_6NO_2^-$)

Lsm = Lösemittel

py = Pyridin (H_5C_5N)

1 Einleitung

1.1 Allgemeines zu Koordinationspolymeren

In den letzten Jahren wurden im Bereich der organisch-anorganischen Hybridmaterialien enorme Fortschritte erzielt. Die Synthese von Strukturen mit unendlichen Netzwerken ist ein Forschungsbereich mit rapidem Wachstum. Vor allem so genannte Koordinationspolymere werden intensiv untersucht [1-12]. Dies sind Verbindungen, die im Wesentlichen aus zwei Baugruppen bestehen: aus Metallkationen als Knotenpunkte und polyfunktionalen Liganden als Vernetzer. Zusätzlich können Gegenanionen, Gast- oder Templatmoleküle sowie blockierende Liganden, welche nicht benötigte Koordinationsstellen am Metallzentrum besetzen, in den Strukturen vorkommen.

Der Strukturaufbau wird im Wesentlichen von der Anzahl und der Geometrie der Koordinationsstellen der Baugruppen bestimmt. Übergangsmetalle werden häufig genutzt, da diese abhängig von ihrer Oxidationsstufe Koordinationszahlen im Allgemeinen zwischen 2 und 7 mit definierten Geometrien aufweisen, beispielsweise lineare, T- oder Y-förmige, quadratisch planare, tetraedrische, quadratisch-pyramidale, trigonal-bipyramidale oder oktaedrische [10] Koordinationsgeometrien.

Die großen Koordinationszahlen von 7 bis 10 der Ionen der Lanthanide und der schweren Hauptgruppenelemente, wie Blei und Barium, sind nützlich zur Bildung neuer und unüblicher Netzwerkarchitekturen. Diese Kationen können nach der Entfernung von Lösemittelmolekülen koordinativ ungesättigt vorliegen. Diese freien Koordinationsstellen können hinsichtlich Absorption und Katalyse dienlich sein [13-14].

Als Liganden kann eine große Auswahl organischer und anorganischer Moleküle mit unterschiedlichsten Strukturen zum Einsatz kommen. Die Liganden können negativ geladene, neutrale, in seltenen Fällen auch positiv geladene organische Moleküle sein. Werden Metallsalze und organische Liganden zum Aufbau der Gerüststrukturen verwendet, spricht man in der Literatur häufig statt von Koordinationspolymeren von Metal-Organic Frameworks (MOFs) [10].

Je nach Wahl der Baugruppen und der Synthesebedingungen können Strukturen aufgebaut werden, die Hohlräume beinhalten. Sind diese über Kanäle zugänglich, d.h. liegen sie nicht isoliert vor, bezeichnet man diese als offene Gerüststrukturen. Diese Hohlräume können mit Lösemittelmolekülen gefüllt sein, mit Gegenionen oder mit bei der Synthese eingesetzten Templatmolekülen. Lassen sich diese entfernen, ohne dass das Strukturgerüst kollabiert, erhält man poröse Materialien mit vielen Anwendungsmöglichkeiten. Sie können interessante Eigenschaften besitzen wie die Fähigkeit zur Absorption und Speicherung von Gastmolekülen. Sie können zusätzlich Lumineszenz zeigen, ein interessantes magnetisches Verhalten oder die Fähigkeit zur heterogenen Katalyse [15-21]. Die porösen Hybridmaterialien haben gegenüber den porösen Materialien auf Basis der Alumosilikate und Alumophosphate den Vorteil einer erhöhten Flexibilität des Gerüsts und einer größeren Strukturvielfalt. Je nach Wahl der Baugruppen und der Synthesebedingungen lassen sich Porengrößen, Beschaffenheit der inneren Oberflächen, Lumineszenz-Verhalten, Acidität, katalytische Aktivität etc. besser der Anwendung anpassen.

1.2 Motivation

Ziel der Doktorarbeit war die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Koordinationspolymeren auf Basis von Metallkationen und polyfunktionellen Carbonsäuren. Ein besonderes Interesse lag in der Darstellung offener Gerüststrukturen. Dabei kamen als Knotenpunkte die zweiwertigen Kationen des Magnesiums, des Bariums, des Bleis und des Zinks, dreiwertige Seltenerd-kationen und das einwertige Natriumkation zum Einsatz.

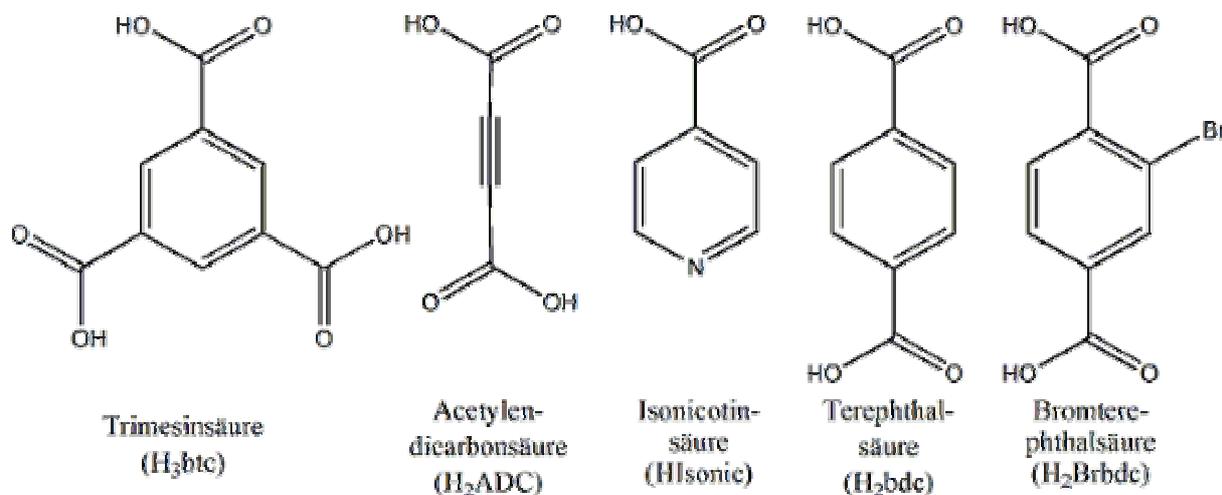


Abbildung 1: Darstellung der im Rahmen der Doktorarbeit als Vernetzer eingesetzten polyfunktionellen Carbonsäuren.

Als Vernetzer dienten die Anionen der Trimesinsäure, Isonicotinsäure, Terephthalsäure, Bromterephthalsäure und Acetylendicarbonsäure. Die beiden letztgenannten Anionen bringen in die offene Gerüststruktur zugängliche funktionelle Gruppen ein. Die reaktive Dreifachbindung der Acetylendicarbonsäure könnte genutzt werden, um organische Gruppen über eine Additionsreaktion chemisch in den Poren des Festkörpers zu verankern [22]. Die Bromgruppe der Bromterephthalate ermöglicht eine Vielzahl metallorganischer Reaktionen. Über Grignard-Reaktion oder Lithierungen könnten sowohl eine Vielzahl organischer Gruppen, als auch Metallatome direkt kovalent an das Gerüst gebunden werden [23]. Dies ist hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der heterogenen, asymmetrischen Katalyse von großem Interesse. Wäre es beispielsweise möglich, ein Arsonsäurederivat in den Poren zu verankern, können in den Hohlräumen Epoxidierungsreaktionen katalysiert werden, die je nach Symmetrie des Hohlraumes zu einem Enantiomerenüberschuss führen kann [24-25].

2 Zu den Untersuchungsmethoden

2.1 Röntgenographische Untersuchungen am Einkristall

Erhält man bei der Synthese Einkristalle von geeigneter Größe (ca. 0,1 mm · 0,1 mm · 0,1 mm), können diese mit der Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden.

Die Kristalle werden dazu mit Hilfe dünner Glasfäden und Schliff fett in dünnwandige (ca. 0,01 mm), an einem Ende offene Glaskapillaren (Markröhrchen) mit Innendurchmessern zwischen 0,1 und 0,5 mm überführt. Die Glaskapillaren werden anschließend abgeschmolzen.

Die so präparierten Glaskapillaren werden nun mit etwas Wachs auf der Spitze eines Goniometerkopfes justiert. Der Goniometerkopf mit dem aufgebrauchten Kristall wird auf der dafür vorgesehenen Halterung an dem Diffraktometer befestigt und so justiert, dass der Kristall bei Drehung immer im Strahlengang der Röntgenröhre verbleibt.

Untersucht wurden die Einkristalle mit den STOE-Diffraktometern IPDS I und IPDS II (Imaging Plate Diffraction System). Der Kristall wird in den Strahlengang einer Röntgenröhre (MoK α -Strahlung: $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator) gebracht. Senkrecht zur Strahlrichtung befindet sich eine runde Bildplatte (imaging plate), deren Entfernung zum Kristall variabel ist. Die Bildplatte besteht aus einer mit Eu²⁺ dotierten Schicht aus BaClF, welche die während der Belichtung auftreffenden Röntgenquanten ortsabhängig registriert. Anschließend wird jeder Punkt der Bildplatte mit einem Laser bestrahlt, der die Emission von Photonen an zuvor von Röntgenstrahlen angeregten Stellen induziert, welche mit einem Photomultiplier detektiert werden. Der Kristall wird in kleinen Gradschritten weitergedreht und bei jedem Schritt eine Aufnahme erstellt. Man benötigt so viele aneinander anschließende Aufnahmen, bis alle für die Bestimmung der Lauegruppe notwendigen unabhängigen Reflexe überstrichen sind. Zur Erfassung der Messdaten, Bestimmung der Metrik, Integration der Reflexe und Datenreduktion dienen STOE-Programmsysteme (*Expose, Display, Index, Cell, Profile, EMS, Integrate, Select, Decay, Absent, Merg, X-Area*) [26]. Die Datenreduktion beinhaltet eine Lorentz- und Polarisationskorrektur. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte nach Optimierung der Kristallflächen (*X-Shape* [27]; *X-Red* [28]). Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte unter Verwendung der Programme *SIR92* [29], *SHELXS97* [30]

und *SHELXL97* [31] unter *WinGX v1.64.05* [32]. Erhaltene Strukturmodelle wurden danach mit der Fouriemethode vervollständigt. Unter Verwendung der vollständigen Matrix wurde die Struktur anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F_o|^2$ verfeinert. Die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und wR_2 entsprechen dem Verhältnis der berechneten Strukturdaten zu den gemessenen und sind ebenso wie S_2 ein Maß für die Qualität der Strukturverfeinerung. Sie lassen sich wie folgt berechnen [33]:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

Gleichung 1: Berechnung der Gütefaktoren bei der Verfeinerung von Einkristallstrukturen. F_o = gemessener Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor; w = Wichtungsfaktor; S_2 = goodness of fit; n = Anzahl der Reflexe; p = Anzahl der Parameter.

Für das Wichtungsschema gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP}$$

$$P = \frac{F_o^2 - 2F_c^2}{3}$$

Gleichung 2: Die von SHELXL97 verwendete Gewichtungsfunktion. a, b = Wichtungsparameter; σ = Standardabweichung.

Die sekundäre Extinktion wird über folgende Gleichung berücksichtigt:

$$F_c(\text{korr}) = \frac{F_c}{\sqrt[4]{1 + \frac{\epsilon F_c^2 \lambda^3}{\sin(2\theta)}}}$$

Gleichung 3: Berücksichtigung der Extinktion. ϵ = Extinktionskoeffizient; λ = Wellenlänge; θ = Beugungswinkel.

Die Atomformfaktoren und die Dispersionskorrekturen entstammen den *International Tables* [34]. Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden mit *Diamond* [35] visualisiert.

Um die Raumerfüllung von Kristallstrukturen zu ermitteln, Porenvolumina in offenen Gerüststrukturen zu bestimmen und Elektronendichten von in Hohlräumen fehlgeordneten Lösemittelmolekülen in der Kristallstrukturuntersuchung zu vernachlässigen, wurden die Unterprogramme VOID, SOLV und SQUEEZE [36,37] des Programmpaketes Platon [38,39] verwendet. VOID berechnet den Packungsindex einer Struktur. Mit SOLV werden in dieser Struktur Rasterpunkte mit einer Schrittweite von 0,2 Å abgefahren, um eine Liste aller Rasterpunkte zu erstellen, die sich in einem Mindestabstand von 1,2 Å von der nächsten van-der-Waals-Oberfläche befinden. Benachbarte Rasterpunkte werden zusammengefasst, und das Gesamtvolumen sowie der Schwerpunkt der so ermittelten Hohlräume werden berechnet. SQUEEZE nutzt die so berechneten Rasterpunkte und ermittelt die Elektronendichte in diesen Hohlräumen. Danach wird ein HKL-Datensatz erstellt, in welchem die Reflexintensitäten um diese Elektronendichten korrigiert werden.

2.2 Untersuchungen am Pulver

2.2.1 Röntgenographische Untersuchungen am Pulver

Zur Anfertigung von Pulverdiffraktogrammen wurden zwei Methoden der Probenpräparation angewendet. Für eine Messung in der Glaskapillare wurden die in einem Achatmörser fein gepulverten Substanzen etwa 1,5 cm hoch in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,3 mm gefüllt und zugeschmolzen. Die Messzeit betrug in der Regel zwei Stunden. Für eine Messung mit einem Flachpräparateträger wurde die gemörserte Substanz entweder mit Schliff fett oder mit Mutterlauge zwischen zwei Metallringen, welche mit Haushaltsfolie bespannt wurden, fixiert. Die Messzeit betrug bei dieser Methode zwischen 20 und 30 min. Gemessen wurde mit einem Guinier-Pulverdiffraktometer G670 der Firma Huber mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Ge-Monochromator und Image-Plate.

2.2.2 Pulveruntersuchung mit Synchrotronstrahlung

Die Pulveruntersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden am Pulverdiffraktometer der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg) durchgeführt ($\lambda = 68,54$ pm; ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)) [42]. Die zu untersuchenden Pulver befanden sich in Markröhrchen aus Lindemanglas mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Die Messzeit betrug ca. 10 min pro Diffraktogramm.

2.2.3 Rechnerprogramme

Die Diffraktogramme wurden mit dem Programmsystem WinXPOW [36] datentechnisch bearbeitet. Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programm GSAS [41] durchgeführt.

2.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit üblichen KBr-Presslingen aufgenommen. Dazu wurde das Gerät IFS 66v/S der Firma Bruker verwendet.

2.4 REM und EDX

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) können mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls Oberflächen abgetastet werden. Damit können Abbildungen in bis zu 100 000fachen Vergrößerungen erzeugt werden, während bei einem Lichtmikroskop maximal 10 000fache Vergrößerungen erreicht werden können.

Bei einem Rasterelektronenmikroskop werden Elektronen erzeugt und zu einem Strahl gebündelt. Dieser Primärstrahl rastert die zu untersuchende Probe ab. Dabei tritt der Strahl mit der Probe in Wechselwirkung, indem die auf die Oberfläche treffenden Elektronen gebremst werden. Diese kinetische Energie wird in Bremsstrahlung umgewandelt. Zusätzlich werden Sekundärelektronen aus dem Probenmaterial gelöst. Des Weiteren erhält man charakteristische Röntgenstrahlen und Rückstreuелеktronen. Die Sekundärelektronen werden in einem Bildgebenden Verfahren zur Abbildung der Probenoberfläche verwendet [42].

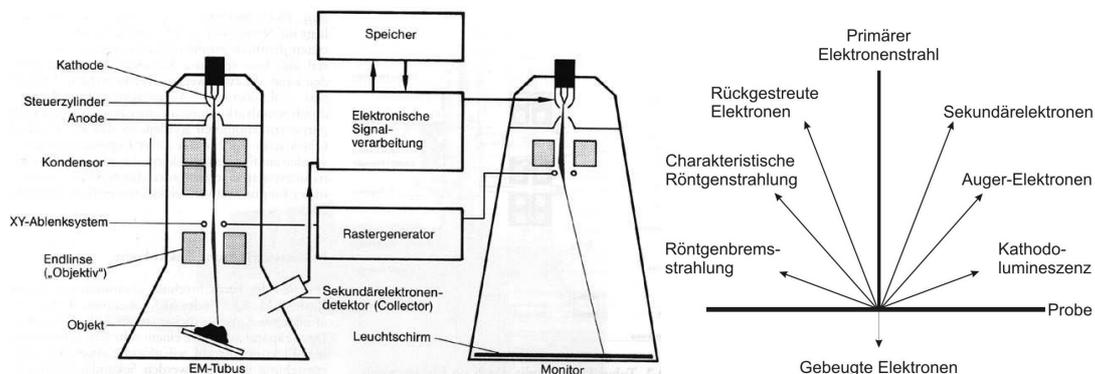


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes (links) [44] und Darstellung der durch den Primärstrahl erzeugten Strahlung (rechts) [45].

Die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung kann mit einem Röntgendetektor dazu genutzt werden, Informationen über die Elementzusammensetzung der Probe zu erhalten. Dieses Verfahren nennt man energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) [46].

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Rasterelektronenmikroskop XL 40 der Firma Philips, welches mit einem zusätzlichen Detektor für die EDX der Firma EDAX ausgestattet ist.

2.5 Differenzthermoanalyse

Mit der Differenzthermoanalyse (DTA) können Phasenübergänge sehr exakt bestimmt werden. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen einem Tiegel, der die zu untersuchende Substanz enthält, und einem Vergleichsgefäß gemessen. Dabei muss gewährleistet sein, dass beiden Gefäßen in gleicher Zeit die gleiche Wärme zugeführt wird. Solange keine Phasenumwandlung stattfindet, steigt beim Erwärmen in beiden Tiegeln die Temperatur linear an. Tritt in der Probe eine Phasenumwandlung ein, ändert sich die Wärmekapazität der Probe sprunghaft, da ein Teil der zugefügten Energie für die Phasenumwandlung benötigt oder bei exothermen Prozessen Energie freigesetzt wird. Die beiden Tiegel weisen nun nicht mehr den gleichen Temperaturanstieg auf. Ist der Phasenübergang abgeschlossen, erhöht sich die Temperatur in beiden Tiegeln wieder gleichermaßen. Zusätzlich zu der Temperaturdifferenz kann der Massenverlust der Probe aufgezeichnet werden (Thermogravimetrie = TG).

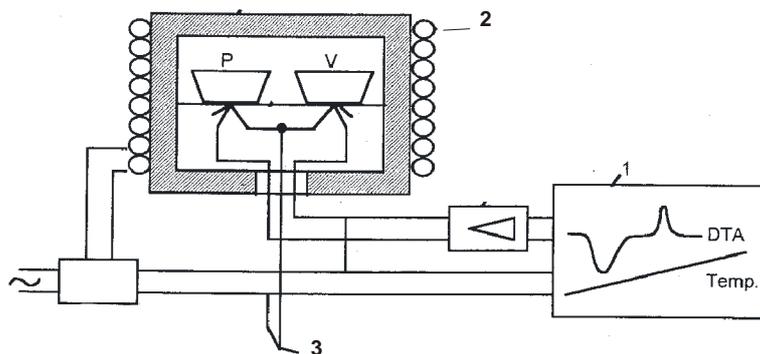


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines DTA - Gerätes. P = Probentiegel, V = Vergleichstiegel, 2 = Aufheizvorrichtung, 3 = Messvorrichtung, 1 = Datenaufzeichnung [47].

In Abbildung 3 wird der schematische Aufbau eines DTA-Gerätes gezeigt. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein Netzsch STA 409. Alle DTA-Messungen wurden in einem Handschuhkasten in einer Argonatmosphäre aufgenommen.

3 Allgemeines zu den Synthesen

Die in dieser Arbeit gezeigten Verbindungen wurden im Wesentlichen auf drei Wegen synthetisiert, entweder mittels eines Gelansatzes, mit einem H-Rohr oder im Solvothermalverfahren. Lediglich die Synthese des Ammoniumbromoterephthalates fand in einem Becherglas statt, welches mit einem Gaseinleitungsrohr für Ammoniak ausgestattet war. Details der Synthesen sowie die genauen Ansatzeinwaagen befinden sich im Anhang.

3.1 Gelansätze



Abbildung 4: Gelansatz. Die milchige Schicht unten enthält die in Gel gelöste Säure, in der klaren Flüssigkeit oben ist ein Metallsalz gelöst. Dazwischen wachsen die Kristalle.

Bei einem Gelansatz wird zunächst Säure (hier Acetylendicarbonsäure) in Wasser gelöst und unter Umständen mit Natriumcarbonat versetzt, jedoch so, dass die Lösung nach wie vor einen pH-Wert kleiner als 7 aufweist. Unter Rühren wird eine basische Natriumsilicatlösung hinzugegeben, so dass die entstehende Lösung bei einem pH-Wert von etwa 6 zu einem farblosen Gel mit einer glatten Grenzfläche zu erstarren beginnt. Mit dem Metallsalz wird eine 0,05 bis 0,1 molare Lösung in Wasser hergestellt, die über das Gel geschichtet wird. Die Metallkationen können nun langsam in das Gel diffundieren, bzw. die Säureanionen diffundieren aus dem Gel, so dass an der Grenzfläche Kristalle wachsen können [48].

3.2 Solvothermalsynthesen



Abbildung 5: Stahlummantelte Teflonautoklaven (links) und Polyethylenschraubdeckelgefäße (rechts), mit denen Solvothermalsynthesen durchgeführt wurden.

Die Hydrothermalsynthesen wurden in zwei unterschiedlichen Reaktionsgefäßen durchgeführt. Dabei handelt es sich zum einen um Teflonbehälter der Firma Parr mit einem Fassungsvermögen von etwa 23 ml, welche von einer druckfesten, verschraubbaren Stahlbombe ummantelt sind (Parr 4744) [49]. Zum anderen handelt es sich um Schraubdeckelgefäße (scintillation vials) [50] der Firma Beckmann Coulter aus Polyethylen mit hoher Dichte (PolyQTM). Diese Gefäße haben ein Fassungsvermögen von etwa 18 ml. Um zu verhindern, dass sich diese Gefäße mit steigendem Innendruck aufschrauben, wurden sie in einen Laborboy gespannt. Bei den Solvothermalansätzen werden die Metallsalze und die Dicarbonsäure mit ca. 10 ml Solvens in die Behälter gefüllt und in einen regelbaren Ofen auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Durch das bei hohen Temperaturen verdampfende Solvens entsteht im Inneren der Reaktionsgefäße ein starker Druck und die Viskosität des Solvens nimmt mit der Temperatur ab. (z.B. beträgt die Viskosität bei 500 °C und 100 bar nur noch 10% des Wertes bei Normalbedingungen). Dadurch wird die Beweglichkeit der Moleküle und Ionen erhöht. Ferner nimmt bei höheren Drücken und Temperaturen das Ionenprodukt stark zu, was Hydrolysereaktionen begünstigt. Durch das Solvothermalverfahren gehen auch schwerer lösliche Säuren wie Terephthalsäure oder Bromterephthalsäure in Lösung und können mit einer anderen Komponente reagieren.

Anschließend wird mit einer programmierten Abkühlrate langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, um ein besseres Kristallwachstum der Produkte zu ermöglichen.

3.3 H-Rohr-Ansätze



Abbildung 6: H-Rohransätze. Ein Schenkel der H-Rohre enthält das gelöste Metallsalz und die Säure, der zweite Schenkel enthält eine Base.

Da die Salze der Trimesinsäure so schwer löslich sind, dass aus Metallsalzlösungen mit diesen Säuren beim Versetzen mit einer Base sofort ein amorpher Niederschlag ausfällt, wurde versucht, die Deprotonierung stark verlangsamt durchzuführen. Dies wurde mit Hilfe eines H-Rohres realisiert. Die verwendeten H-Rohre bestehen aus zwei Schenkeln mit 2 cm Durchmesser, welche in 5 cm Höhe mit einem 4 cm langen Rohr gleichen Durchmessers verbunden sind. In einen Schenkel des H-Rohres wurden Trimesinsäure und ein Metallsalz in Ethylenglycol oder DMF gelöst. In den zweiten Schenkel wurde Pyridin als Base gefüllt. Das H-Rohr wurde mit Lösemittel bis zur Verbindungslinie aufgefüllt. Diese Methode wurde bereits erfolgreich zur Synthese von Nickeltrimesaten mit offenen Gerüststrukturen genutzt, bei denen Alkohole in den Hohlräumen eingelagert sind [51].

4 Offene Gerüststrukturen

4.1 Trimesate

Die Trimesinsäure ist eine planar aufgebaute, 3-protonige Säure. Sie kann in ihren Salzen sowohl einfach, zweifach oder auch vollständig deprotoniert vorliegen. Der Grad der Deprotonierung ist in der Regel vom pH-Wert während der Synthese abhängig, da es aber auch Beispiele von Verbindungen gibt, in denen mehrere Deprotonierungsstufen in derselben Struktur vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Kondensation mit dem Kation während der Synthese einen Einfluss auf den Grad der Deprotonierung hat [52].

Das Anion der Trimesinsäure ist ein für die Synthese von Koordinationspolymeren sehr häufig verwendeter, dreifach verknüpfender Ligand mit einem rigiden Kohlenstoffgerüst. Aufgrund des 120° -Winkels zwischen den Carboxylatgruppen werden als häufiges Strukturmotiv wabenartige oder Graphen-analoge (6,3)-Schichten ausgebildet [53-55]. Aber auch (3,3)-Schichten sind bekannt [52].

Neben den Schichtstrukturen, bei denen die Trimesatanionen parallel zueinander ausgerichtet sind, existiert eine Vielzahl von Verbindungen, bei denen ein dreidimensionaler Strukturaufbau dadurch ermöglicht wird, dass die Trimesatanionen gewinkelt zueinander stehen [17,51,56,57].

Trotz der geringen Flexibilität des Trimesatanions zeigen Verbindungen auf Basis der Trimesinsäure eine erstaunlich große Strukturvarianz. So können geringe Änderungen der Synthesebedingungen zu sehr unterschiedlichen Architekturen führen: molekulare, eindimensionale, schichtartige und dreidimensionale Strukturelemente. Diese Bandbreite macht eine Vorhersage der Struktur nahezu unmöglich.

Im Rahmen der Doktorarbeit konnten vier bislang unbekannte Trimesate synthetisiert werden. Zwei davon konnten teilweise und zwei vollständig strukturell charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um drei Schichtstrukturen und eine dreidimensionale offene Gerüststruktur.

4.1.1 $M_3(\text{btc})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{Lsm})_x$ ($M = \text{Zn}/\text{Mg}$; $\text{Lsm} = \text{py}, \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$)

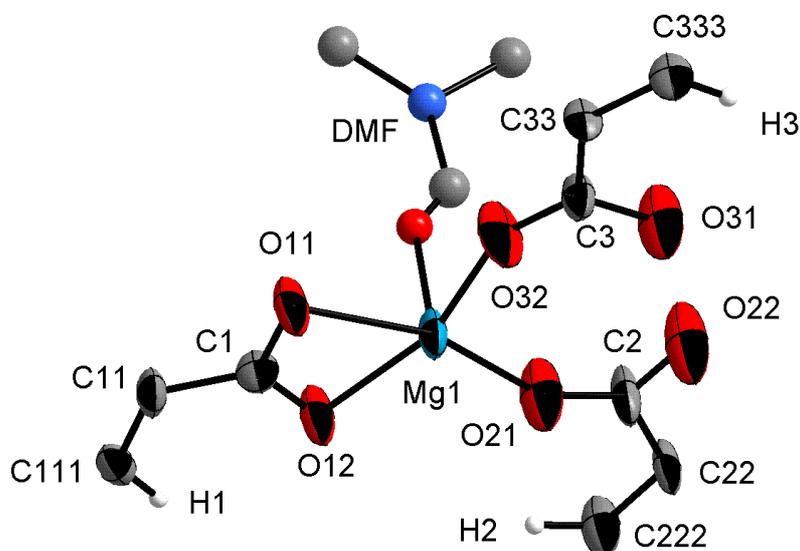


Abbildung 7: $Mg_3(\text{btc})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{DMF})_6$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit mit Atombeschriftung und den thermischen Ellipsoiden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Das DMF-Molekül ist ohne thermische Ellipsoide dargestellt, da diese aufgrund starker Fehlordnung sehr groß sind.

Bei Ansätzen im H-Rohr mit Trimesinsäure, Pyridin und Magnesiumnitrat bzw. Zinknitrat in DMF entstanden 0,5 mm bis 1 mm große Kristalle. Die Kristalle der Zink- und der Magnesiumverbindung haben nahezu dieselben hexagonalen Gitterkonstanten ($M = \text{Mg}$: $a = 1670,9(2)$ pm, $c = 1443,2(2)$ pm; $M = \text{Zn}$: $a = 1672,6(1)$ pm, $c = 1406,28(9)$ pm). Leider war es nicht möglich, die Strukturen dieser Verbindungen vollständig aufzuklären. Es lässt sich zwar im Falle der Magnesiumverbindung eine Schichtstruktur verfeinern, die sowohl strukturell als auch chemisch sinnvoll erscheint, doch die Auslenkungsparameter - vor allem die der koordinierenden Lösemittelmoleküle - sind ungewöhnlich groß und die Gütefaktoren sprechen ebenfalls für eine mindere Qualität der Strukturlösung und -verfeinerung. Im Falle der Zinkverbindung sind die Gütefaktoren sogar noch schlechter. Die folgenden Strukturbeschreibungen und Abbildungen beziehen sich daher auf die Magnesiumverbindung. Die bisherigen Strukturlösungen und Verfeinerungen deuten auf Trimesate der Zusammensetzung $M(\text{Hbtc})(\text{Lsm})$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$; $\text{Lsm} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}, \text{py}$) hin. Das Verhältnis Kationen zu Anionen von 1:1 deutet darauf hin, dass die Trimesinsäure nicht vollständig deprotoniert wurde. Die Auslöschungsbedingungen der Röntgenreflexe machen die hexagonale Raumgruppe $P6_3/m$ wahrscheinlich. Der vorläufige Strukturvorschlag zeigt eine Schichtstruktur mit einem von Trimesatsauerstoffatomen nahezu quadratisch planar umgebenen Kation. Zwei weitere Atome, bei denen es sich vermutlich um

Carbonylsauerstoffatome von DMF-Molekülen handelt, komplettieren die Koordinationssphäre zu einem verzerrten Oktaeder (Abbildung 8). Dies ist chemisch gesehen nicht unwahrscheinlich. Zink in der Oxidationsstufe +2 besitzt die Valenzelektronenkonfiguration d^{10} und sollte somit bevorzugt tetraedrisch koordiniert sein, aber in der Literatur finden sich vor allem mit großen Gegenionen oder bei großer Ligandenkonzentration Beispiele für Zinkatome mit oktaedrischer Umgebung [60]. Für Magnesiumatome ist eine oktaedrische Umgebung ebenfalls nicht ungewöhnlich. Die Geometrie der äquatorialen Ebene des Oktaeders ist stark verzerrt mit einem kleinen O-Mg-O-Winkel von $62,0^\circ$ (O11-Mg-O12) und einem großen von $97,2^\circ$ (O12-Mg-O21). Diese Verzerrung kommt dadurch zustande, dass der Abstand der Sauerstoffatome der chelatisierenden Carboxylatgruppe (O11-O12: 218,2(2) pm) für die oktaedrische Umgebung des Magnesiums zu kurz ist. Die beiden weiteren Sauerstoffatome der äquatorialen Ebene stammen von einzähnig koordinierenden Carboxylatgruppen.

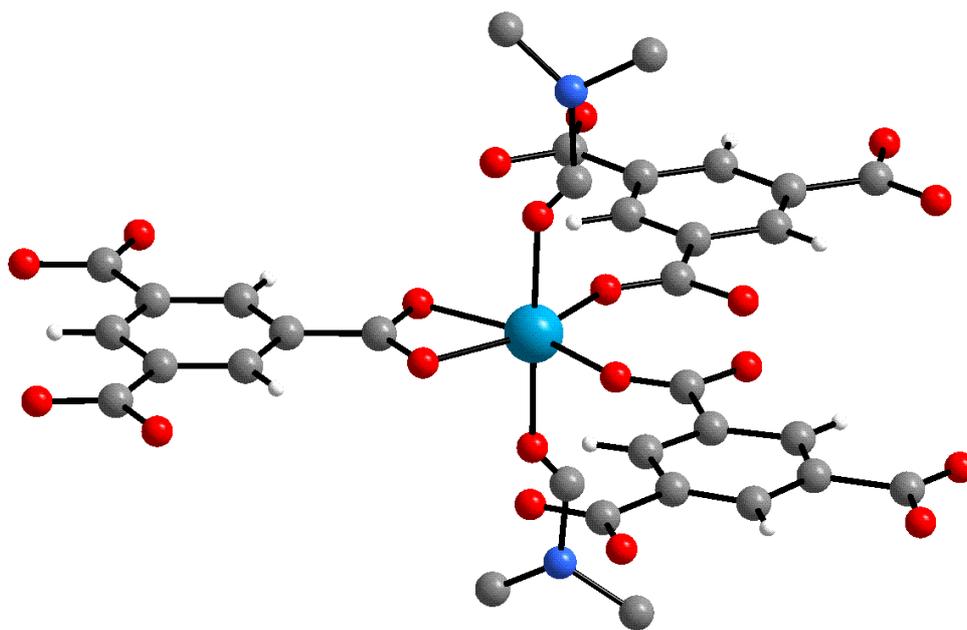


Abbildung 8: $Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$: Koordinationssphäre des Magnesiumkations.

In der Struktur liegen drei kristallographisch unterscheidbare Trimesatanionen vor. Alle Trimesatanionen koordinieren mit jeder ihrer drei Carboxylatgruppen an ein Kation, ein Anion jedoch ausschließlich zweizähnig, die beiden anderen ausschließlich einzähnig. Die Kationen und Anionen bilden zusammen ein (3,3)-Netzwerk. Dasselbe Netzwerk wurde bereits bei der Verbindung $Co_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(H_2O)_8$ [52] gefunden, welche in $P6_522$ kristallisiert. Auch hier wird das Kation oktaedrisch umgeben und bildet mit den es äquatorial

umgebenden Trimesatanionen eine Schicht parallel zu der von der kristallographischen a- und b- Achse aufgespannten Ebene. Somit ist es nicht verwunderlich, dass die Achsenparameter a und b der Kobaltverbindung mit 1672,65(2) pm mit denen der Magnesium- und der Zinkverbindung vergleichbar sind.

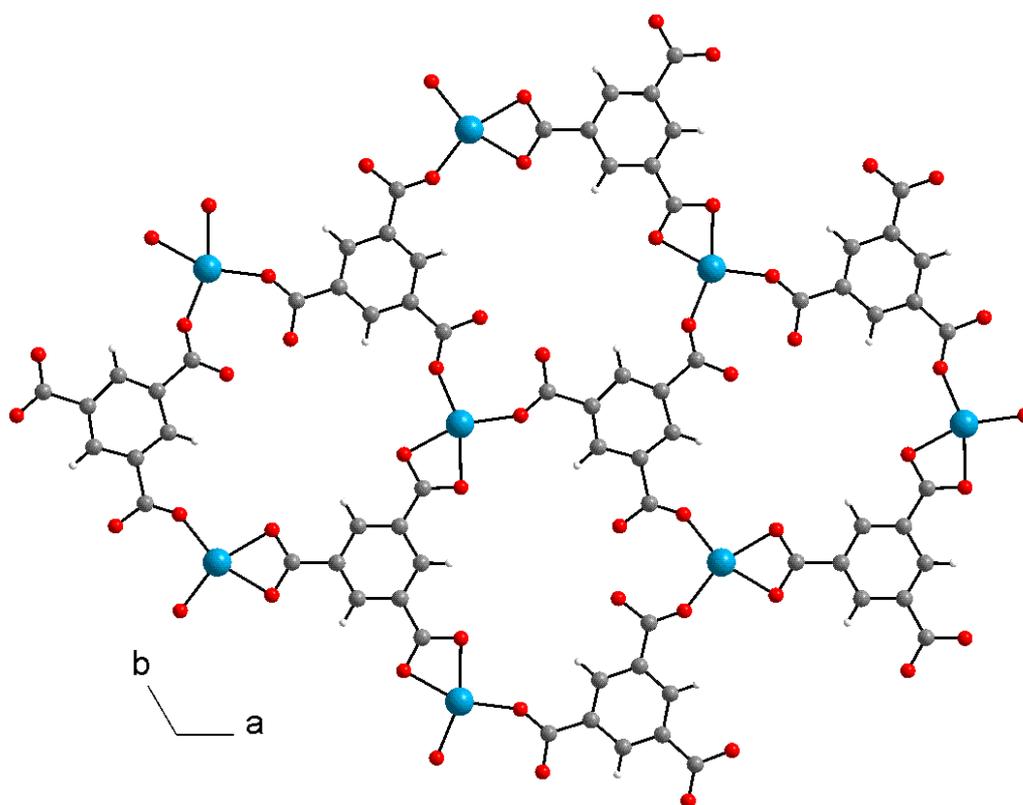


Abbildung 9: $Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$: Blick entlang [001] auf die aus Kationen und Trimesatanionen gebildete Schicht.

Da bei der Kobaltverbindung drei Deprotonierungsgrade der Trimesinsäure in der Struktur vorliegen, wurden bei der Magnesiumverbindung ebenfalls nach Hinweisen für unterschiedliche Protonierungsstufen der Trimesatanionen gesucht. Dabei fällt auf, dass die C-O-Abstände in den Carboxylatgruppen sehr unterschiedlich sind. So sind die Abstände C2-O21: 119 pm und C2-O22: 124 pm sehr kurz, was für eine vollständig Deprotonierung spricht. Das nicht koordinierende Sauerstoffatom O31 dagegen hat zu seinem benachbarten Kohlenstoffatom C3 eine relativ lange Bindung (O31-C3: 130,6 pm), was auf einen hohen Einzelbindungscharakter hindeutet und somit auf das Vorhandensein eines Protons am Sauerstoffatom O31. Der Abstand C3-O32 ist mit 124 pm nicht so kurz wie für eine

Doppelbindung zu erwarten ist. Rechnungen auf Basis der Bindungswalenzmethode wurden für alle koordinierenden Carboxylatsauerstoffatome durchgeführt. Dabei wurde folgende Gleichung verwendet [58,59]:

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right)$$

Gleichung 4: Bindungswalenzmethode. v_{ij} = Bindungswalenz der Bindung zwischen Atom i und j , R_{ij} = Bindungswalenzparameter, d = Bindungslänge, $b = 0,37 \text{ \AA}$.

Die erhaltenen Bindungswalenzen liegen bei 1,77 und 1,76 für die Sauerstoffatome der Chelatgruppe sowie bei 1,92 und 1,93 für die koordinierenden Sauerstoffatome der monodentaten Carboxylatgruppe. Diese Werte sind nahezu identisch mit den für die Kobaltverbindung ermittelten, weshalb davon ausgegangen wird, dass auch die Bindungsverhältnisse in beiden Strukturen identisch sind. Deshalb wird von drei unterschiedlichen Anionen ausgegangen: btc^{3-} , Hbtc^{2-} und H_2btc^- . Eine exakte Aussage kann jedoch aufgrund der schlechten Qualität der Strukturlösung und -verfeinerung nicht gemacht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Strukturen unterscheiden sich von der Kobaltverbindung in der Stapelung der Schichten. Die Schichten in der Kobaltverbindung werden in sehr kurzen Abständen von 341 pm in der Folge ABCDEF entlang der 6_5 -Schraubenachse gestapelt. Zwischen den Schichten befinden sich die axial an das Kation koordinierenden Wassermoleküle. Bei der Magnesiumverbindung liegen die koordinierenden DMF-Moleküle zwischen den Schichten. Dadurch ist der Abstand zwischen den Schichten mit 722 pm deutlich größer als bei der Kobaltverbindung. Bei der Zink- und der Magnesiumverbindung wiederholt sich durch die 6_3 -Schraubenachse die Schichtenfolge bereits nach zwei Schichten. Die Zinkverbindung unterscheidet sich vermutlich hinsichtlich der Zwischenschichten, da die Abstände der Schichten hier mit 702 pm etwas kürzer sind. Bei der Zinkverbindung kann zwischen den Schichten lediglich das koordinierende Sauerstoffatom verfeinert werden. Um welche Lösemittelmoleküle es sich zwischen den Schichten handelt, kann deshalb nicht gesagt werden.

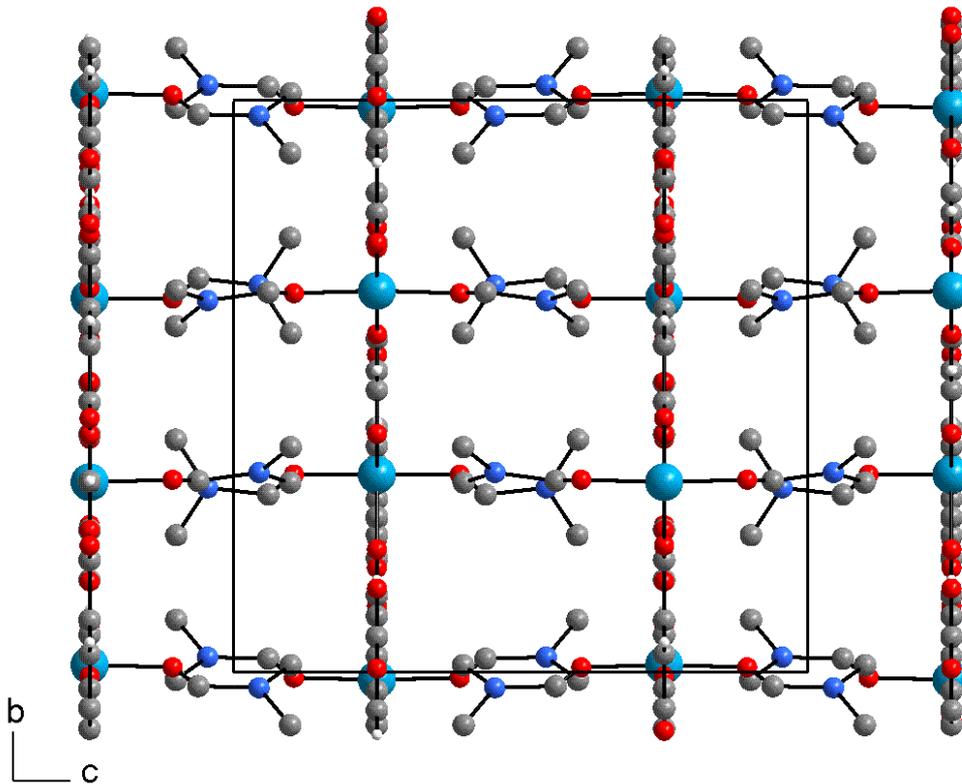


Abbildung 10: $Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$; Blick zwischen die Schichten in einer Projektion entlang $[100]$.

Die Probleme, die während der Strukturlösung auftraten, können ihre Ursache in dem schichtartigen Strukturaufbau haben. So können beispielsweise Stapelfehler zu schlechten Gütefaktoren führen. Die Schichten sind miteinander nicht fest verknüpft, so dass sie drehbar zueinander sind. Auch eine Verzwilligung, welche die Spiegelebene senkrecht zur Schraubenachse nur vortäuscht, kann eine Ursache der Probleme sein. Aber nicht nur die Stapelung verursacht Schwierigkeiten, auch die Lösemittelmoleküle haben einen Anteil an der Problematik. Die DMF-Moleküle sind entweder statistisch oder dynamisch sehr stark fehlgeordnet, was sich in großen thermischen Ellipsoiden bemerkbar macht. Eventuell befinden sich noch weitere Lösemittelmoleküle in der Struktur, die noch stärker fehlgeordnet sind. Zudem entweichen die Lösemittelmoleküle aus dem Kristall, sobald man sie der Mutterlauge entnimmt, also auch schon während der Messung, was zu einem Zusammenbruch der Schichten führt und sich makroskopisch in einer Trübung der Kristalle bemerkbar macht. Dieses Verhalten wurde unter dem Rastertunnelmikroskop genauer beobachtet. Die Kristalle bekommen Risse genau entlang der Richtung, in der die Schichten verlaufen.

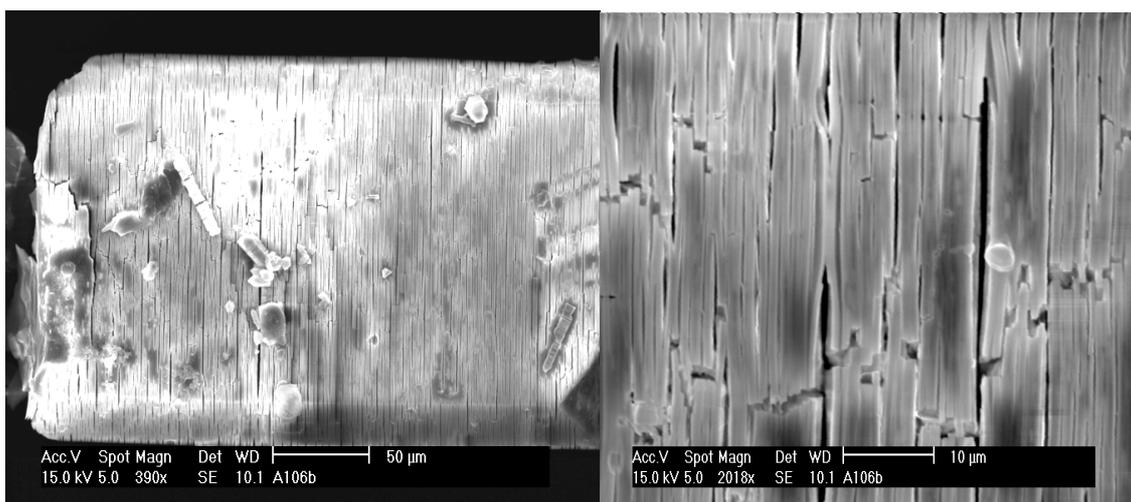


Abbildung 11: $Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$: Abbildungen eines Kristalles, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop.

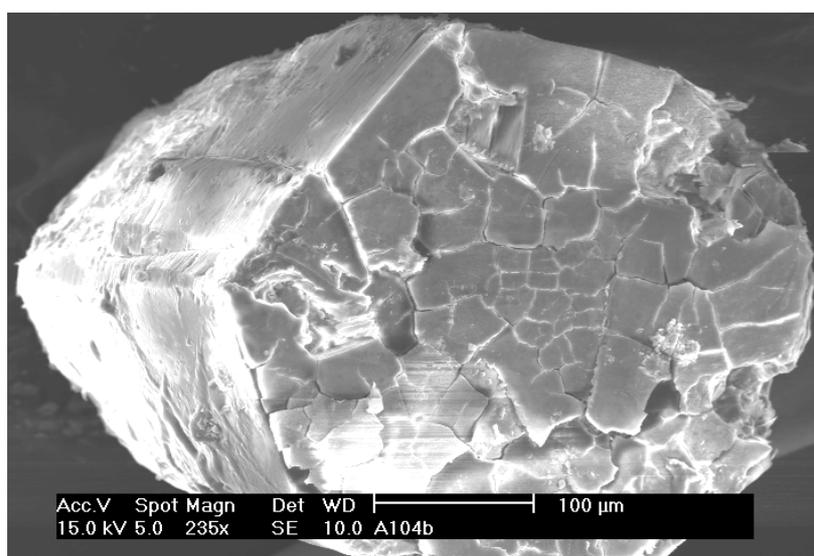


Abbildung 12: $Zn_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(Lsm)_x$ ($Lsm = DMF, py, H_2O$): Abbildungen eines Kristalles, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop.

Ein Verringern der Wahrscheinlichkeit für Stapelfehler und ein Verhindern des Kollabierens des Kristalls beim Entweichen der Gastmoleküle ließe sich dadurch erreichen, dass man die Schichten miteinander über einen bifunktionalen Liganden starr verknüpft. Dies ist der Forschergruppe von Rosseinsky bei einer Schichtstruktur geglückt, die aus Nickel- und Trimesationen aufgebaut ist. Hier konnte ebenfalls die Kristallstruktur einer Schichtverbindung nicht zufriedenstellend gelöst werden. Erst durch die Verknüpfung der Schichten über Bipyridinmoleküle wurde eine dreidimensional vernetzte offene Gerüststruktur erhalten, deren Kristallstruktur gelöst und verfeinert werden konnte [55].

Deshalb wurden Versuche durchgeführt, die Schichten der Zink- und der Magnesiumverbindung mit 4,4'-Bipyridin, Pyrazin, Hydrochinon oder Benzochinon zu verknüpfen. Diese Versuche blieben jedoch erfolglos. Nur in wenigen Ansätzen wurden geeignete Messkristalle erhalten. Dabei handelte es sich jedoch meist um die unverknüpfte Schichtverbindung. In einigen Fällen wurden Bipyridinderivate erhalten.

4.1.2 $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$

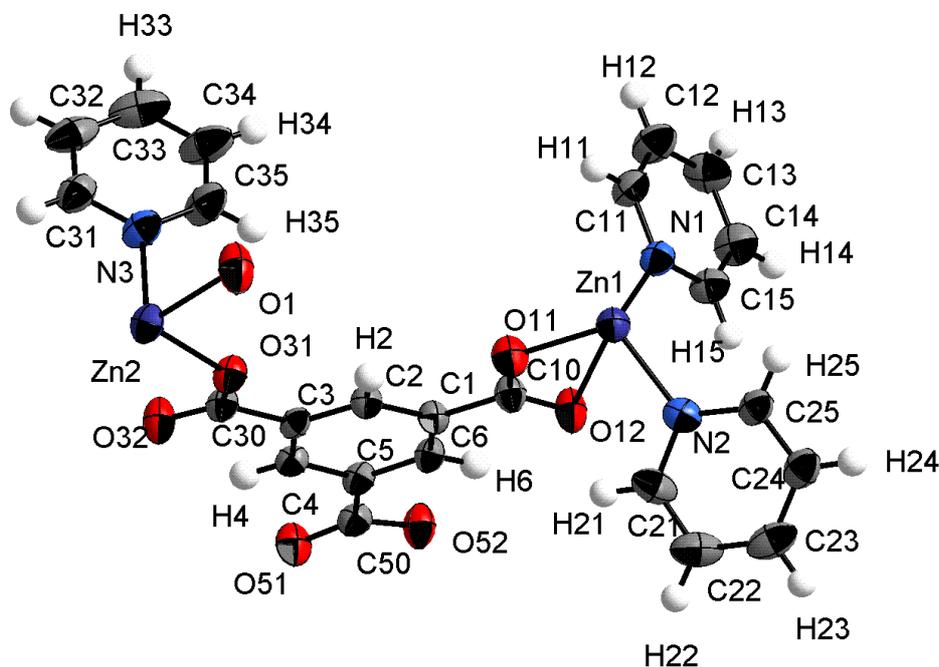


Abbildung 13: $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit mit thermischen Ellipsoiden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Erhöht man die Konzentration des Pyridins und somit die Basizität im H-Rohr, kristallisiert ein Zinktrimesat, welches eine andere Struktur und Zusammensetzung aufweist als das hexagonale, unter 4.1.1 beschriebene. In dieser Verbindung liegt die Trimesinsäure vollständig deprotoniert vor. $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$.

In dieser Verbindung liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Zinkkationen vor: Zn1 welches verzerrt tetraedrisch umgeben ist, und Zn2, welches verzerrt oktaedrisch umgeben ist (Abbildung 14).

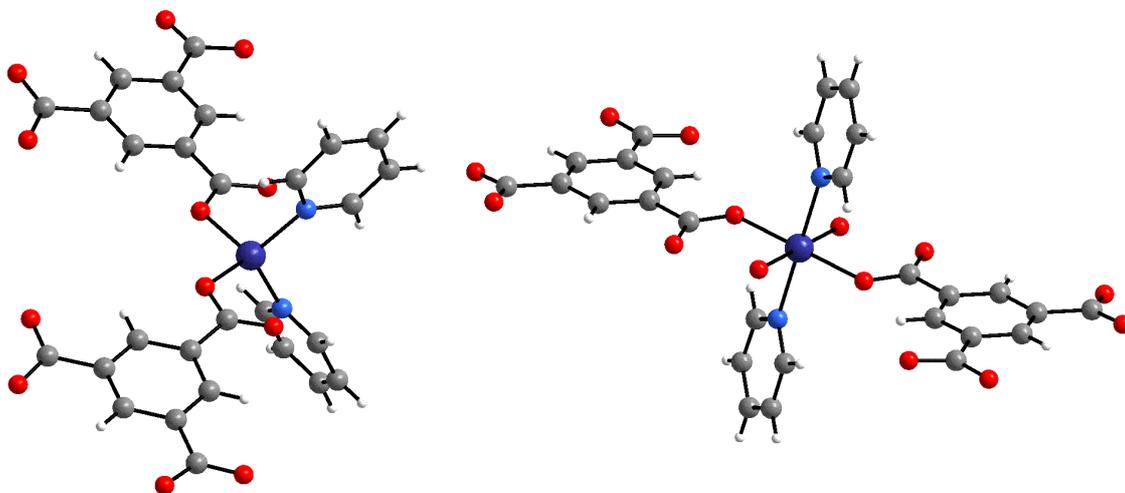


Abbildung 14: $Zn_3(btc)_2(py)_6(H_2O)_6$: Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unterscheidbaren Zinkkationen (links das tetraedrisch koordinierte Atom Zn1, rechts das oktaedrisch koordinierte Zn2).

Da Zn2 im Gegensatz zu Zn1 auf einer speziellen Lage liegt, findet man in der Struktur doppelt so viele Zinktetraeder wie -oktaeder. Zn1 ist von zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Stickstoffatome gehören zu zwei Pyridinmolekülen, während die Sauerstoffatome von zwei unterschiedlichen Trimesatanionen herrühren. Die Zn-O-Abstände sind mit 195,2 pm (Zn1-O52) und 196,9 pm (Zn1-O11) erwartungsgemäß kürzer als die beiden Zn-N-Abstände mit 202,2 pm (Zn1-N2) und 203,5 pm (Zn1-N1). Durch diese Unterschiede in den Bindungslängen kommt die leichte Verzerrung des Tetraeders zustande, die sich auch in den vom idealen Tetraederwinkel ($109,5^\circ$) abweichenden Winkeln zwischen den koordinierenden Atomen (im Bereich zwischen $107,4^\circ$ und $114,7^\circ$) zeigt. Das zweite Zinkatom Zn2 ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Die vier umgebenden Sauerstoffatome liegen dabei in einer Ebene. Die beiden Carboxylatsauerstoffatome befinden sich in einem Abstand von 208,0 pm (Zn2-O31), die beiden Sauerstoffatome der koordinierenden Lösemittelmoleküle in einem Abstand von 211,7 pm (Zn2-O1). In der Kristallstrukturanalyse konnte nicht hinreichend geklärt werden, ob es sich bei dem Atom O1 um ein Sauerstoffatom eines Wassermoleküls handelt oder aber um ein Sauerstoffatom eines ansonsten sehr stark fehlgeordneten DMF-Moleküls. Die Koordinationssphäre des Zinkatoms Zn2 wird durch zwei Stickstoffatome von zwei Pyridinmolekülen komplettiert, die sich axial 216,9 pm (Zn2-N3) über und unter der durch die Sauerstoffatome aufgespannten Ebene befinden.

Das Trimesatanion verknüpft in der Struktur jeweils zwei Zinktetraeder mit einem Zinkoktaeder, indem es mit jeder seiner drei Carboxylatgruppen monodentat koordiniert. Dadurch entstehen Schichten senkrecht zu [100]. Diese Schichten bestehen aus einem (6,3)-Netzwerk, das jedoch nicht wabenartig sondern Fischgrät-artig (Abbildung 15) aufgebaut ist. Eine Masche dieses Netzes besteht aus sechs Trimesatanionen, die von sechs Zinkkationen verknüpft werden. Bei zwei der sechs Kationen handelt es sich um das Zn²⁺-Kation, bei den übrigen vier um Zn¹⁺. Jedes Kation ist dabei ein Element von zwei Maschen, während das Trimesatanion drei Maschen miteinander verknüpft. Die an Zn²⁺ koordinierenden Sauerstoffatome liegen in der Schicht des Netzwerkes und ragen in die Maschen hinein, während die koordinierenden Pyridinmoleküle - sowohl die der Zn¹⁺- als auch der Zn²⁺-Kationen ober- und unterhalb der Schicht (Abbildung 15 unten) liegen.

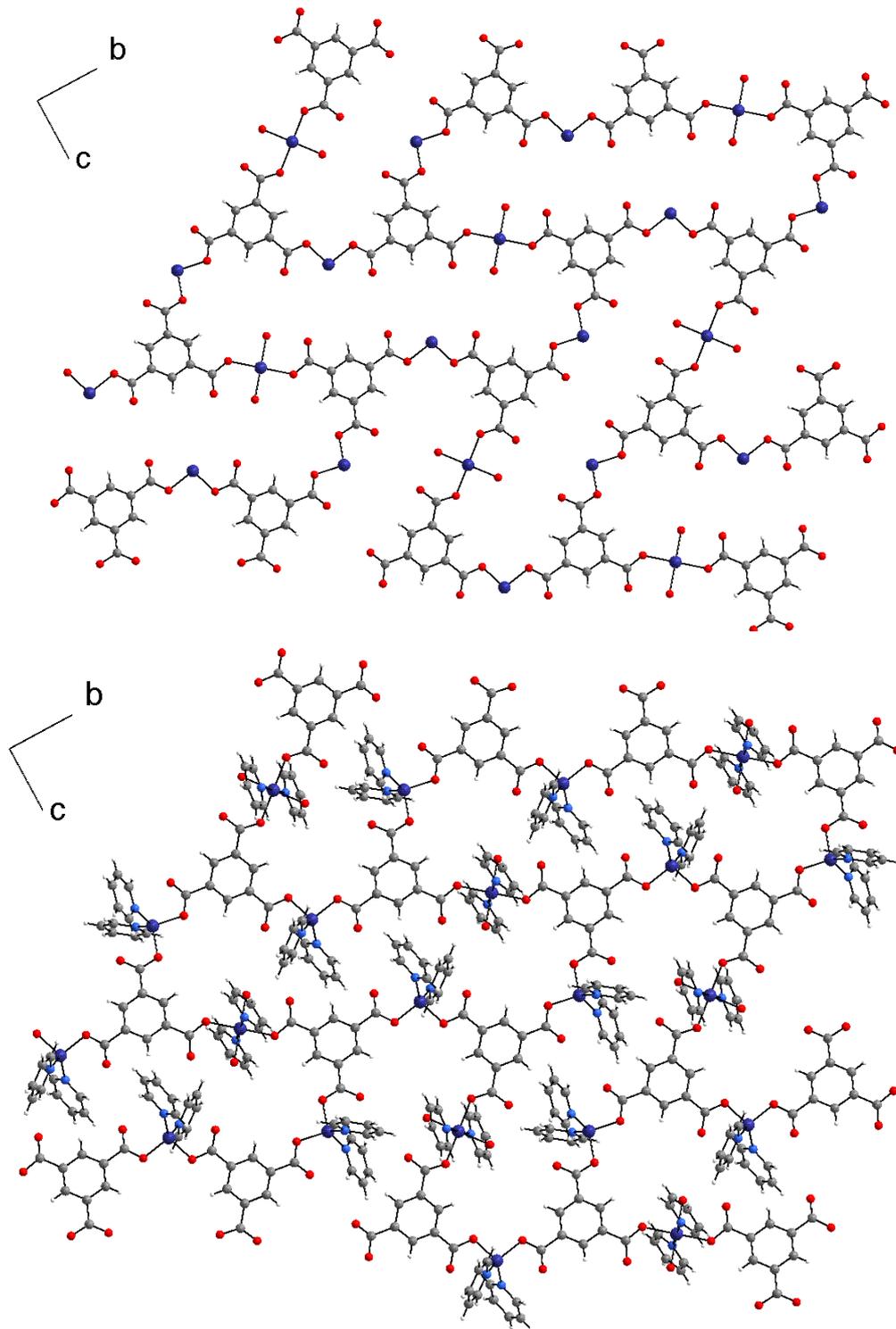


Abbildung 15: $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$: Darstellung einer Schicht der Struktur in einer Projektion entlang [100]. In der oberen Abbildung sind die Pyridinmoleküle zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Die Pyridinmoleküle halten die Schichten vermutlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammen. $\pi\pi$ -Wechselwirkungen sind unwahrscheinlich, da die Pyridinmoleküle dazu parallel zueinander vorliegen müssten. Sie sind jedoch zueinander gewinkelt, wie in Abbildung 16 zu erkennen ist.

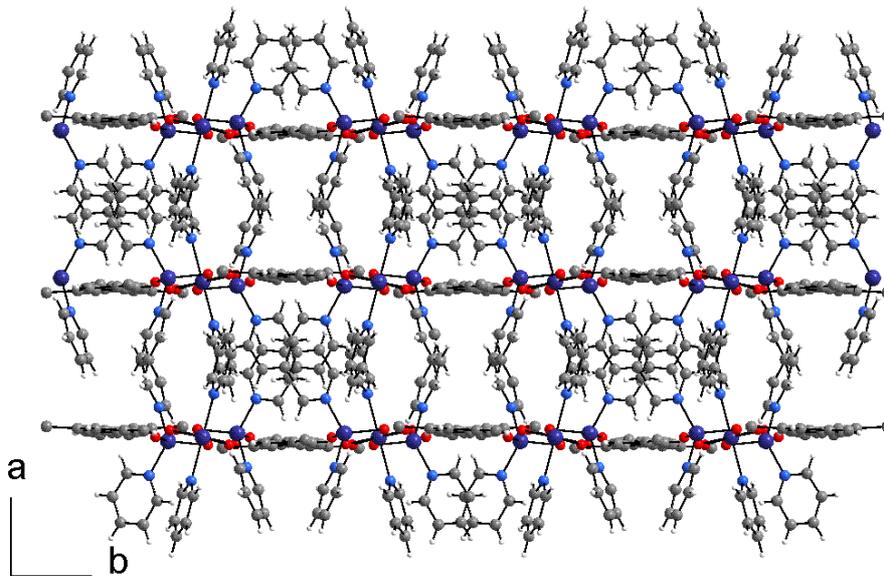


Abbildung 16: $Zn_3(btc)_2(py)_6(H_2O)_6$: Blick entlang $[001]$ auf die Pyridinmoleküle, welche zwischen den Zink-Trimesat-Schichten liegen.

4.1.3 $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$

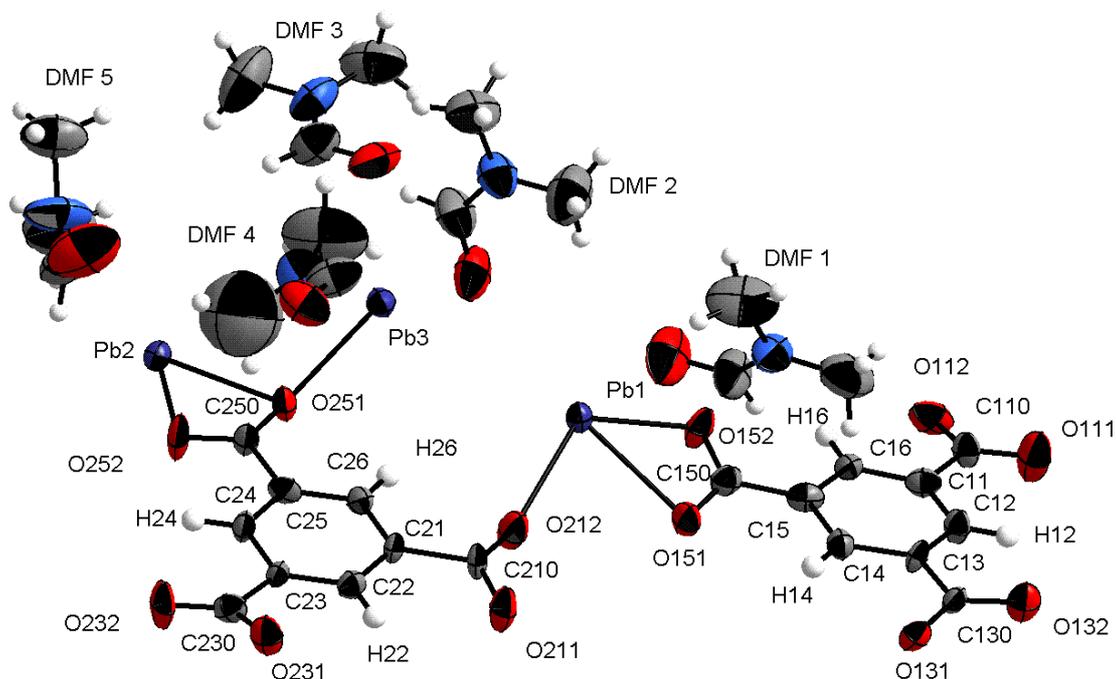


Abbildung 17: $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit mit thermischen Ellipsoiden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden lediglich die Atome der Gerüststruktur ausführlich beschriftet, die DMF-Moleküle nur als Ganzes.

Bei der Bleitrimetatverbindung $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$ handelt es sich um eine offene Gerüststruktur, deren Gerüst aus Bleikationen und Trimesatanionen besteht. In dieses Gerüst sind DMF-Moleküle eingelagert, die mit ihren Carbonylsauerstoffatomen an die Bleiatome koordinieren. Die DMF-Moleküle sind in der Struktur entweder sehr beweglich oder statistisch fehlgeordnet, worauf die großen thermischen Ellipsoide der Atome der DMF-Moleküle hinweisen (Abbildung 17). Wegen dieser Fehlordnung konnten die Wasserstoffatome der DMF-Moleküle nicht frei verfeinert werden. Die Wasserstoffatome der Trimesatanionen wurden dagegen reitend verfeinert. Die Gerüststruktur alleine folgt der Symmetrie der Raumgruppe $C2/c$. Die eingelagerten DMF-Moleküle heben jedoch die zweizählige Symmetrie und somit auch die Zentrosymmetrie auf, so dass der Kristall in Cc kristallisiert.

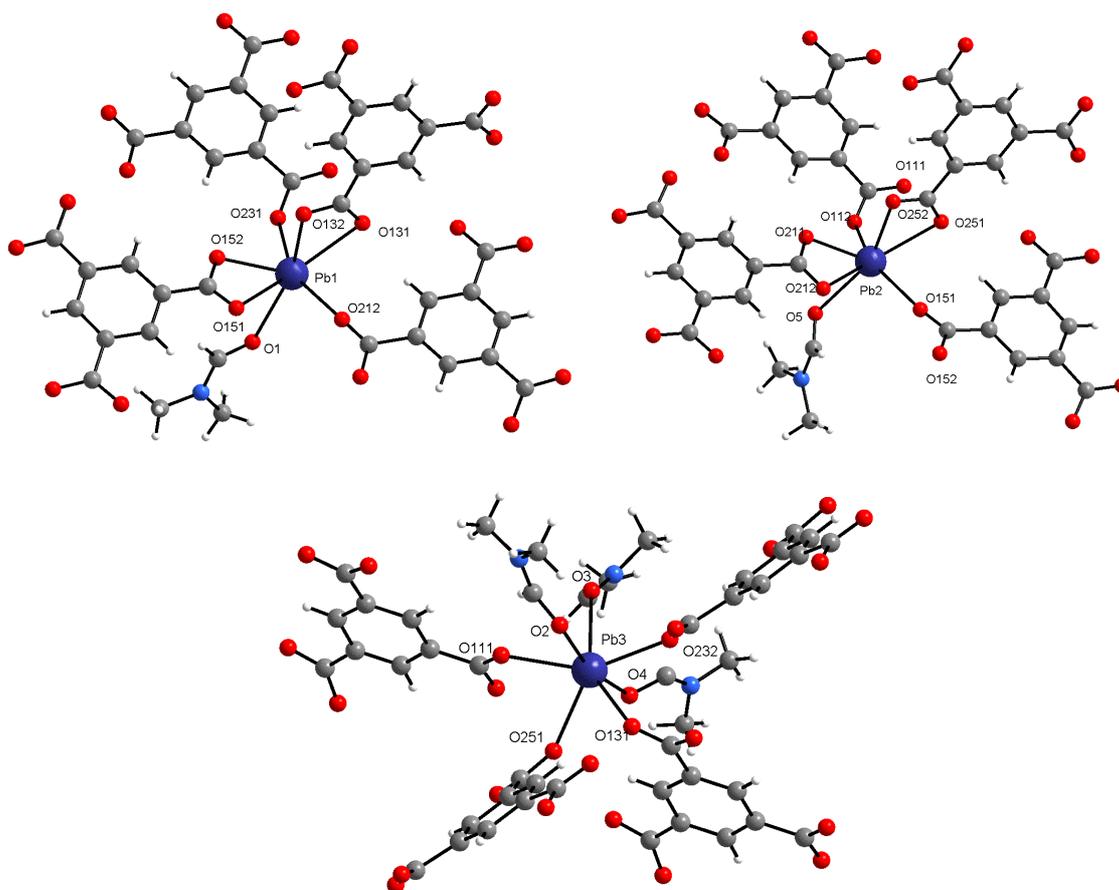


Abbildung 18: $Pb_2(btc)_2(DMF)_5$; Koordinationssphären der Bleiatome.

In der Kristallstruktur liegen drei kristallographisch unterscheidbare Bleilagen für die Atome Pb1, Pb2 und Pb3 vor, die alle die Koordinationszahl sieben besitzen (Abbildung 18). Die Blei-Sauerstoff-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 237,6 pm und 289,0 pm. Die darauf folgenden nächstgelegenen Sauerstoffatome haben einen Abstand von 327,0 pm. Pb1 wird von zwei Trimesatanionen monodental im Abstand von 239,9 pm zu O231 bzw. 275,6 pm zu O212 umgeben. Zwei weitere Trimesatanionen koordinieren das Bleiatom als Chelate mit Abständen von 272,6 pm (Pb1-O131) und 244,5 pm (Pb1-O132) bzw. von 271,7 pm (Pb1-O151) und 242,0 pm (Pb1-O152). Die Koordinationssphäre wird komplettiert durch ein DMF-Molekül (DMF 1), welches mit seinem Sauerstoffatom im Abstand von 287,7 pm koordiniert. Auch Pb2 wird von zwei Trimesatanionen monodental umgeben (Pb2-O112: 237,9 pm und Pb2-O151: 281,4 pm), von zwei Trimesatanionen bidental (Pb2-O251: 268,7 pm und Pb2-O252: 242,2 pm bzw. Pb2-O211: 239,6 pm und Pb2-O212: 273,1 pm) und zusätzlich von einem DMF-Molekül (DMF 5) im Abstand von 282,0 pm. Die Koordinationssphäre des Atoms Pb3 unterscheidet sich davon deutlich. Zwar befinden sich in

der Koordinationssphäre ebenfalls vier Trimesatanionen, aber hier koordinieren alle Anionen monodental in Abständen zwischen 248,5 pm und 267,6 pm. Drei Carbonylgruppen von drei DMF-Molekülen umgeben das Bleiatom in Abständen von 258,9 pm bis 268,4 pm.

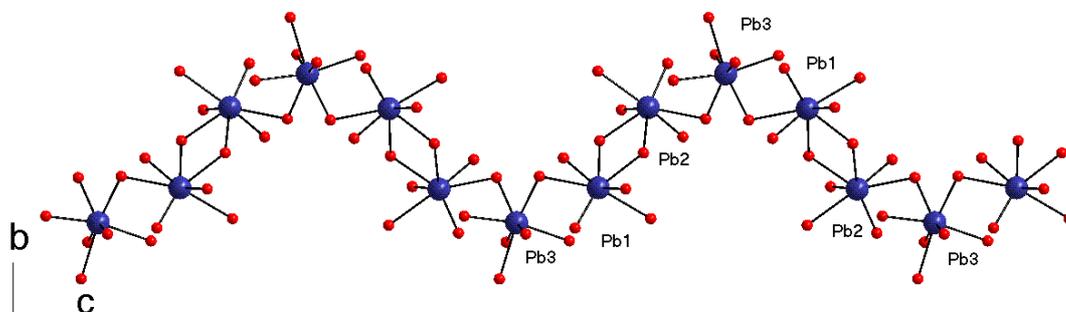


Abbildung 19: $Pb_3(btc)_2(DMF)_5$: Aus Bleikationen und Sauerstoffatomen gebildete Helix.

Die Bleiatome sind untereinander über die Carboxylatsauerstoffatome zu schraubenförmigen, entlang [001] verlaufenden Ketten verknüpft, wobei eine Schraubenwindung aus 6 Bleiatomen gebildet wird in der Reihenfolge Pb3 Pb1 Pb2 Pb3 Pb1 Pb2 (Abbildung 19). Eine Carboxylatgruppe eines Trimesatanions (TMS 2) chelatisiert dabei Pb2 und verbrückt dieses mit dem benachbarten Pb1-Atom. Das dem Pb1 in der Kette folgende Pb3 wird durch die zweite Carboxylatgruppe desselben Anions tridental mit seinem benachbarten Pb2-Atom verbrückt (Abbildung 20, rechts). Also verknüpft ein Säureanion mit zwei Carboxylatgruppen vier benachbarte Kationen (Pb2-Pb3-Pb1-Pb2) einer Helix.

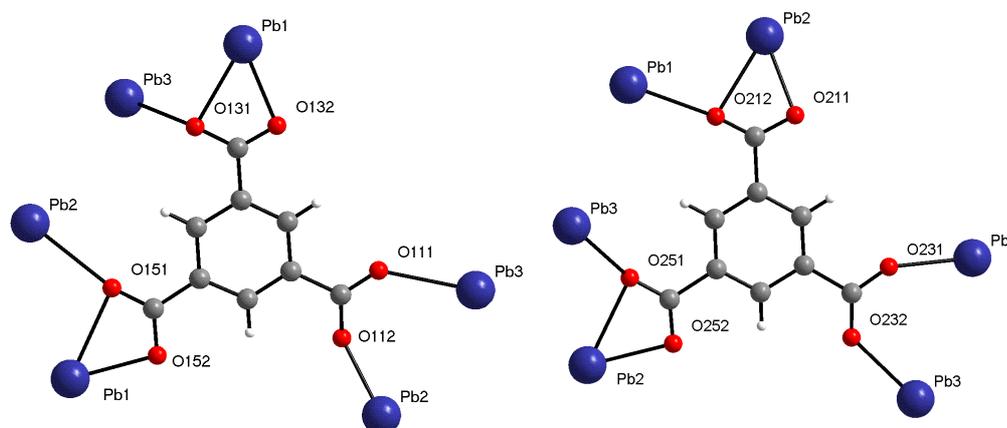


Abbildung 20: $Pb_3(btc)_2(DMF)_5$: Koordinationssphäre der Anionen (links TMS 1, rechts TMS 2).

Die verbleibende dritte Carboxylatgruppe koordiniert an zwei benachbarte Bleikationen (Pb3 und Pb1) einer anderen Kette und verknüpft diese bidental verbrückend. Das zweite Anion (TMS 1) zeigt ein ähnliches Verknüpfungsmuster, jedoch werden hier Pb1-Pb3-Pb2-Pb1 derselben Kette verknüpft (Abbildung 20, links). Die dritte Carboxylatgruppe dieses Anions koordiniert dabei bidental verbrückend Pb2 und Pb3 einer weiteren Kette. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit bereits beschriebenen Trimesaten des Zinks und des Magnesiums liegen die Anionen bei der Verbindung $Pb_3(btc)_2(DMF)_5$ nicht parallel, sondern gewinkelt zueinander vor, wodurch eine dreidimensionale Vernetzung der Bleihelices untereinander ermöglicht wird (Abbildung 21).

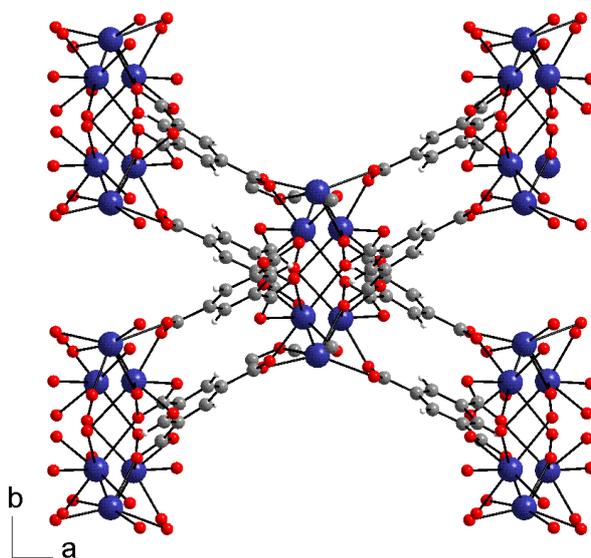


Abbildung 21: $Pb_3(btc)_2(DMF)_5$: Darstellung der Verknüpfung einer Bleikationenhelix mit vier benachbarten Helices in einer Projektion entlang $[001]$.

Die so gebildete offene Gerüststruktur besitzt große Kanäle, die mit einem Volumen von etwa 2252 \AA^3 55 % der Struktur ausmachen. Wären die Kanäle leer, betrüge die Raumerfüllung lediglich 39,7 %. In diese Hohlräume ragen jedoch die DMF-Moleküle hinein, so dass die Raumerfüllung 72,5 % beträgt.

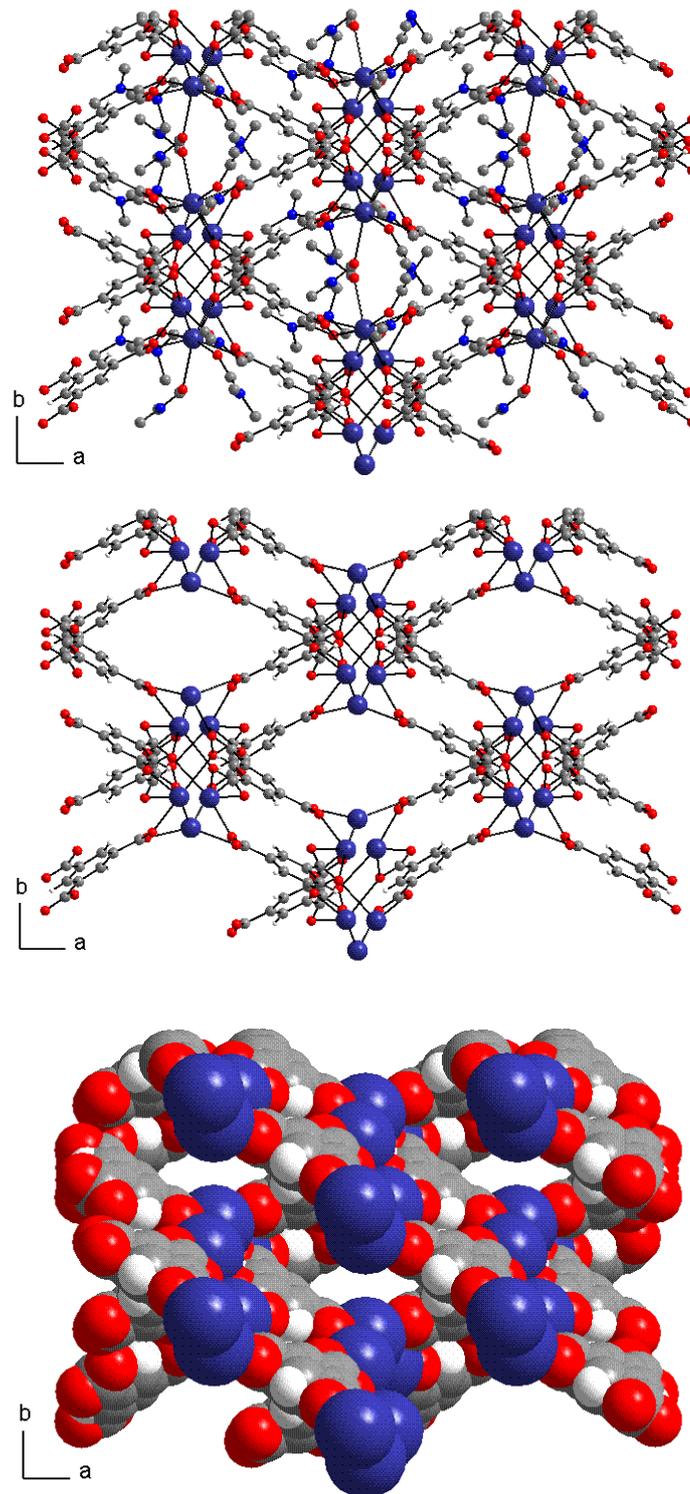


Abbildung 22: $Pb_3(btc)_2(DMF)_5$: Blick entlang $[001]$ auf die Kanäle der Struktur. Die Darstellung oben zeigt die Positionen der DMF-Moleküle in den Hohlräumen, in der Mitte sind die Kanäle ohne DMF-Moleküle dargestellt, unten zeigt die gleiche Darstellung, bei der die van-der-Waals-Radien der Gerüstatome berücksichtigt werden zur Verdeutlichung der Größe der DMF-freien Kanäle.

Einkristalle von $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$ sind nicht sehr stabil. Wenn sie aus dem Lösemittel DMF herausgenommen werden, zeigen sie nach wenigen Stunden eine Trübung. Deshalb wurden zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen der Verbindung eine Suspension des Pulvers in DMF in einem Flachpräparateträger fixiert. Die Diffraktogramme zeigen das kristalline, phasenreine Produkt. Wurde von derselben Probe etwa zwei Stunden später nach Verdampfen des DMFs erneut ein Diffraktogramm gemessen, war die Kristallinität deutlich verringert. Dies lässt den Schluss zu, dass die Lösemittelmoleküle die Gerüststruktur stabilisieren. Wenn die Lösemittel aus der Struktur hinaus diffundieren, bricht anscheinend das Gerüst zusammen. Ob der entstehende amorphe Feststoff porös ist, konnte nicht geklärt werden.

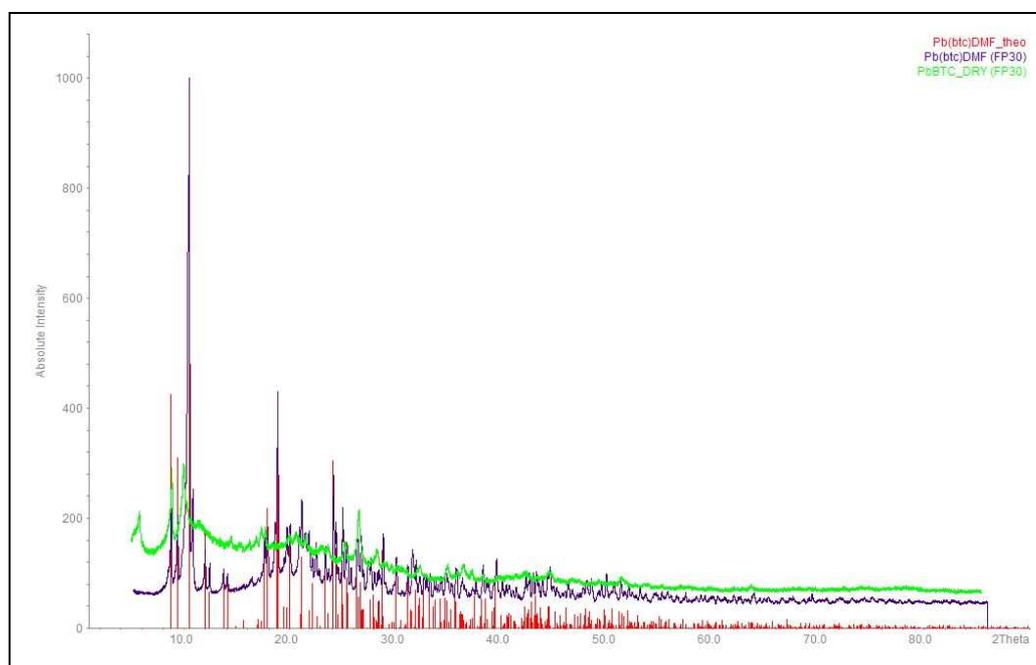


Abbildung 23: $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$: Diffraktogramm aufgenommen der Suspension des Pulvers in DMF (blau) und das aus den Einkristalldaten theoretisch berechnete Diffraktogramm (rot). Diffundiert das Lösemittel aus dem Probenräger, verliert die Probe ihre Kristallinität (grün).

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, die DMF-Moleküle durch andere Lösemittelmoleküle auszutauschen. Dazu wurden Ethanol und Methanol gewählt, da diese Lösemittel aufgrund ihres Sauerstoffatoms auch an die Bleikationen koordinieren könnten. Einige Kristalle wurden dazu in Ethanol bzw. Methanol eingelegt. Nach zwei Wochen wurden die Proben unter dem Mikroskop betrachtet. Die Kristalle waren nicht mehr intakt. Es verblieb nur ein Pulver.

4.2 Acetylendicarboxylate

In der Arbeitsgruppe Ruschewitz werden schon seit einiger Zeit Versuche zur Darstellung von Koordinationspolymeren auf Basis der Acetylendicarbonsäure durchgeführt. Dabei wurde eine Vielzahl von Acetylendicarboxylaten synthetisiert und charakterisiert [61-72]. Die Acetylendicarbonsäure ist eine zweiprotonige Säure, die in ihren Salzen sowohl als Dicarboxylat oder auch als Hydrogencarboxylat vorkommen kann.

Die Acetylendicarboxylatanionen besitzen ein rigides Kohlenstoffgerüst, welches an beiden Enden eine Carboxylatgruppe aufweist. Diese beiden gegenüberliegenden funktionale Gruppen eignen sich zum Aufbau polymerer Strukturen. In einigen wenigen Strukturen liegen die Carboxylatgruppen rechtwinklig zueinander vor, so dass man für das Anion die Symmetrie $\bar{4}2m$ erhält, in anderen Strukturen ist das Anion planar mit der Symmetrie $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$. Üblicherweise liegen die Winkel jedoch in einem Bereich zwischen 0° und 90° .

In den meisten Strukturen richten sich die linearen Acetylendicarboxylatanionen nahezu parallel zueinander aus, vermutlich weil dadurch eine möglichst dichte Packung der Baugruppen in der Struktur gewährleistet wird. Ausnahmen bilden die Acetylendicarboxylatnitrate - Verbindungen, die neben dem Acetylendicarboxylatanion ein Nitrat als weiteres Anion eingebaut haben [69]. Weitere Acetylendicarboxylate, bei denen sich die Anionen nicht parallel ausrichten, sind die Selten-Erd-Salze $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ ($SE = Gd, Ce$ oder La) [72,73]. Bei diesen Strukturen entstehen durch die Verkippung der Säuren zueinander Hohlräume, die mit Wassermolekülen gefüllt sind. Die Selten-Erd-Salze sind neben einer Zinkverbindung von Yaghi [75] die ersten offenen Gerüststrukturen der Acetylendicarbonsäure.

Die Darstellung poröser Koordinationspolymere auf der Basis von Polycarbonsäuren und Selten-Erd-Salzen verdient eine besondere Aufmerksamkeit, da hier interessante Hybridmaterialien entstehen können, welche die intrinsischen Eigenschaften poröser Materialien mit den physikalischen Eigenschaften der Selten-Erd-Kationen hinsichtlich Katalyse, Lumineszenz und magnetischer Eigenschaften vereinen können. Bisher ist eine Vielzahl mit Gastmolekülen gefüllter offener Gerüststrukturen der Selten-Erd-Kationen bekannt, die jedoch bei Abgabe der Gastmoleküle kollabieren. Für Gerüststrukturen der

Selten-Erdkationen mit permanenter Porosität gibt es nur wenige Beispiele: $\text{Tb}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{DMF})$ (MOF-76) [76] und $\text{Tb}(\text{btb})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2$ (MIL-103) [78].

Da das Ziel der Arbeit in der gezielten Synthese von offenen Gerüststrukturen bestand, wurden im Rahmen der Arbeit Versuche zur Darstellung bislang unbekannter Selten-Erd-Acetylendicarboxylate durchgeführt. Dabei wurden zwei Verbindungen erhalten, die isotyp zu den bislang bekannten Selten-Erd-Acetylendicarboxylaten kristallisieren und eine orthorhombische Lanthanverbindung, bei der zusätzlich ein Carbonatanion in die Struktur eingebaut wurde.

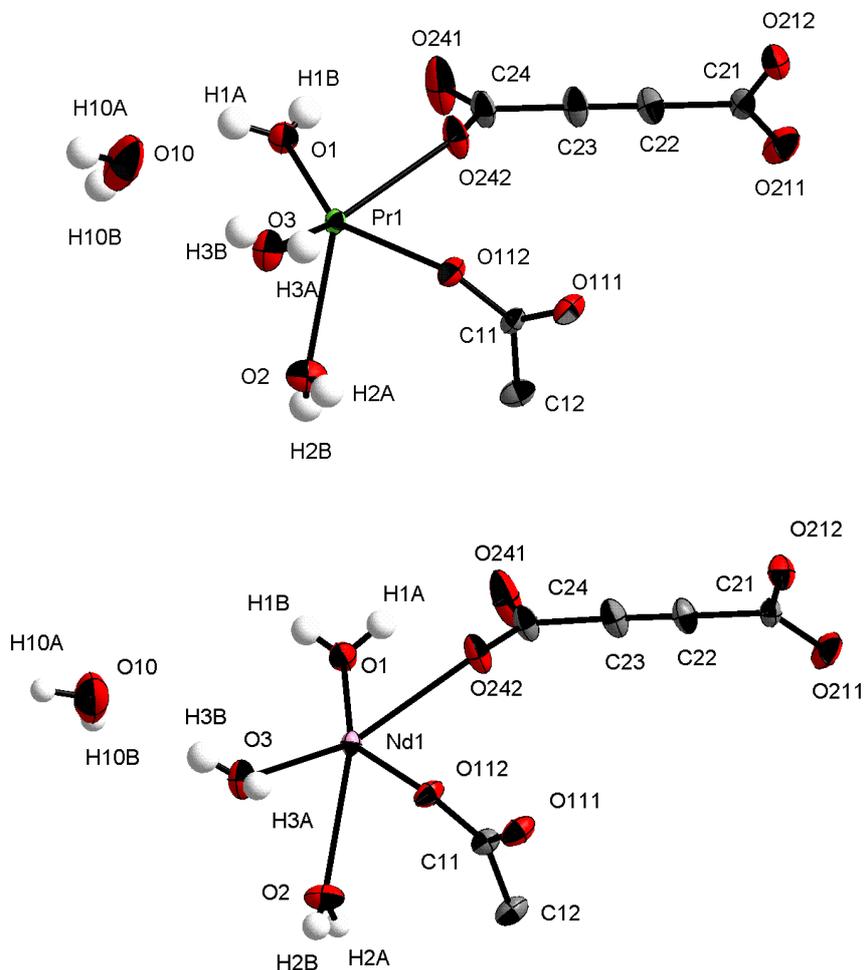
4.2.1 $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (SE = Nd, Pr)

Abbildung 24: $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (SE = Nd, Pr): Ortep-Plots der asymmetrischen Einheiten des $Nd_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (unten) und des isotypen $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (oben). Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Die beiden Verbindungen kristallisieren phasenrein aus Gelansätzen. Sie sind isotyp zu den bereits aus der Literatur bekannten Verbindungen $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (SE = Gd [73], La, Ce [74]). Abbildung 24 zeigt die Ortep-Plots der beiden Verbindungen. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten nach der Differenzfourieranalyse bestimmt und frei verfeinert werden. Im Falle aller Wasserstoffatome der Praseodymverbindung und im Falle der Wasserstoffatome des nicht koordinierenden Wassers in der Neodymverbindung waren die frei verfeinerten thermischen Ellipsoide so stark vergrößert, dass sie im Folgenden festgesetzt wurden.

Da die Strukturen isotyp sind, wird in den folgenden Abbildungen exemplarisch die Praseodymverbindung gezeigt. Jedes Metallkation ist von neun Sauerstoffatomen umgeben, welche von drei Wassermolekülen und von fünf unterschiedlichen Acetylendicarbonsäureanionen stammen.

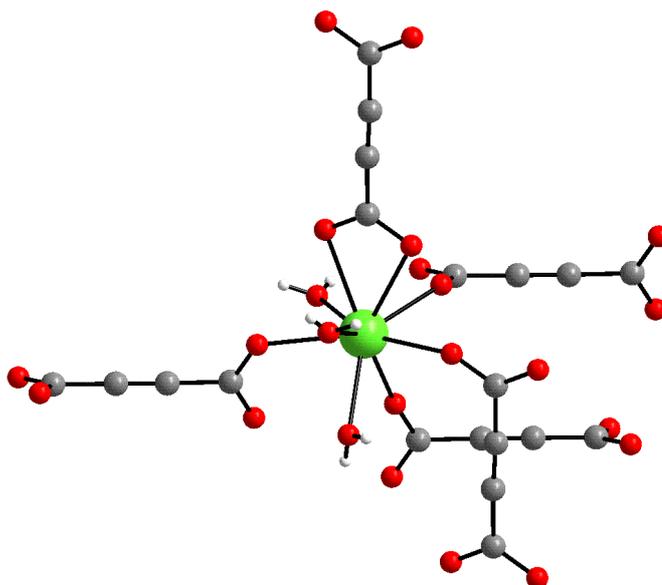


Abbildung 25: $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ ($SE = Nd, Pr$): Koordinationssphäre des Selten-Erd-Kations.

Vier der Acetylendicarboxylatanionen koordinieren einzähnig, ein Anion als Chelat (Abbildung 25). Die Kation-Sauerstoff-Abstände liegen in der Praseodymverbindung zwischen 241,3 pm und 268,0 pm. In der Neodymverbindung sind diese Abstände aufgrund der Lanthanidenkontraktion mit Beträgen von 239,1 pm bis 266,3 pm erwartungsgemäß kürzer. Jedes Kation ist mit jeweils zwei weiteren Kationen verknüpft, einmal ausschließlich überbrückend und einmal ausschließlich bidental-überbrückend. Dadurch ergibt sich eine Kette aus alternierenden Verknüpfungsmotiven (Abbildung 26).

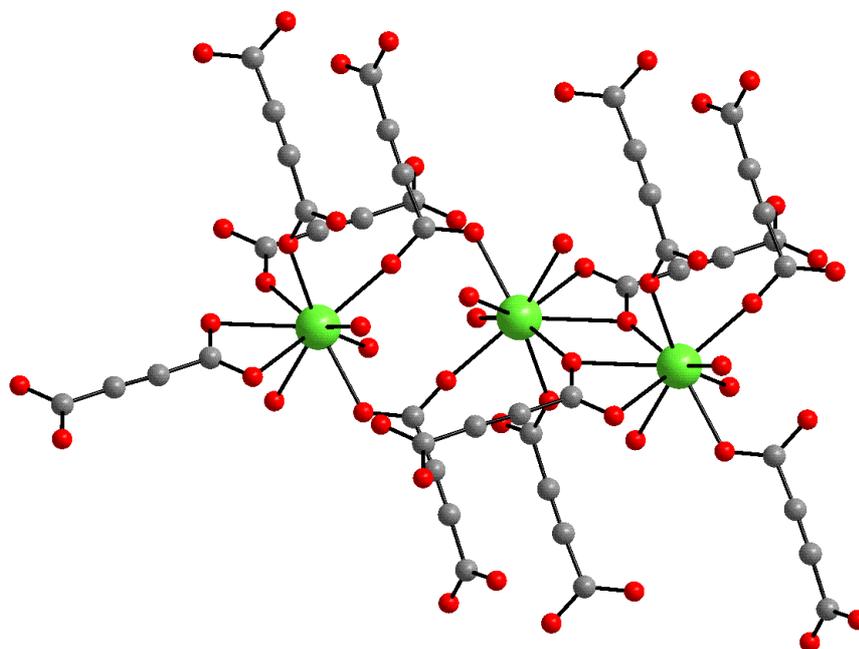


Abbildung 26: $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ ($SE = Nd, Pr$): Darstellung der beiden unterschiedlichen Kationen-Verknüpfungsmotive. Das in der Darstellung mittlere Kation wird mit dem linken Kation überbrückend, mit dem rechten bidental-verbrückend verbunden.

Solche Stränge aus alternierenden "Dimeren" wurden bereits bei einigen Selten-Erd-Adipinaten beobachtet [80]. Bei den meisten bislang bekannten Seltenerdcarboxylaten werden jedoch die Kationen ausschließlich bidental-überbrückend verknüpft (beispielsweise die Adipinate und Pimelinate aus der Arbeitsgruppe Meyer [81]). Für die Praseodymverbindung ergeben sich mit diesen Verbrückungen Metall-Metall-Abstände von 445,1 pm und 499,8 pm, für die Neodymverbindung Abstände von 442,5 pm und 501,3 pm.

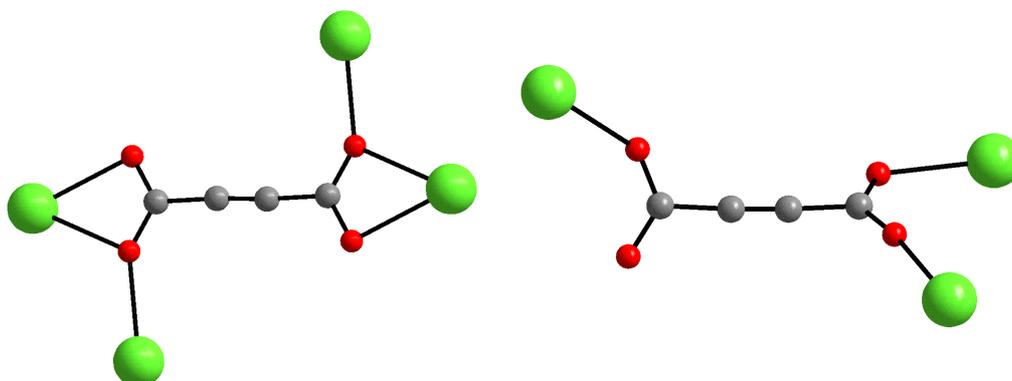


Abbildung 27: $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ ($SE = Nd, Pr$): Koordination der Acetylendicarboxylatanionen. Links das planare Anion (ADC 1), rechts das Anion (ADC 2), bei welchem die Carboxylatgruppen gewinkelt zueinander stehen.

In der Struktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Acetylendicarboxylatanionen (ADC 1 und ADC 2) vor (Abbildung 27). Der Ligand ADC 1, welcher die Kationen ausschließlich chelatisierend überbrückend verknüpft, liegt planar in der von a und c aufgespannten Ebene vor. Bei ADC 2 stehen die Carboxylatgruppen gewinkelt zueinander (mit einem Winkel von $57,4^\circ$ in der Praseodym- und $57,5^\circ$ in der Neodymverbindung). ADC 2 koordiniert mit einer Carboxylatgruppe verbrückend an zwei Metallatome, die zweite Carboxylatgruppe koordiniert über das Sauerstoffatom O242 monodental ein Metallatom. Das Kohlenstoffgerüst des Liganden ADC 2 verläuft nahezu parallel zu der Raumdiagonale der Elementarzelle. Die beiden Liganden liegen nicht wie in den meisten bekannten Acetylendicarboxylaten parallel zueinander vor, sondern gewinkelt. Die zueinander gewinkelten Anionen führen in der Struktur zu der Ausbildung von Kanälen, die entlang der a-Achse verlaufen (Abbildung 28).

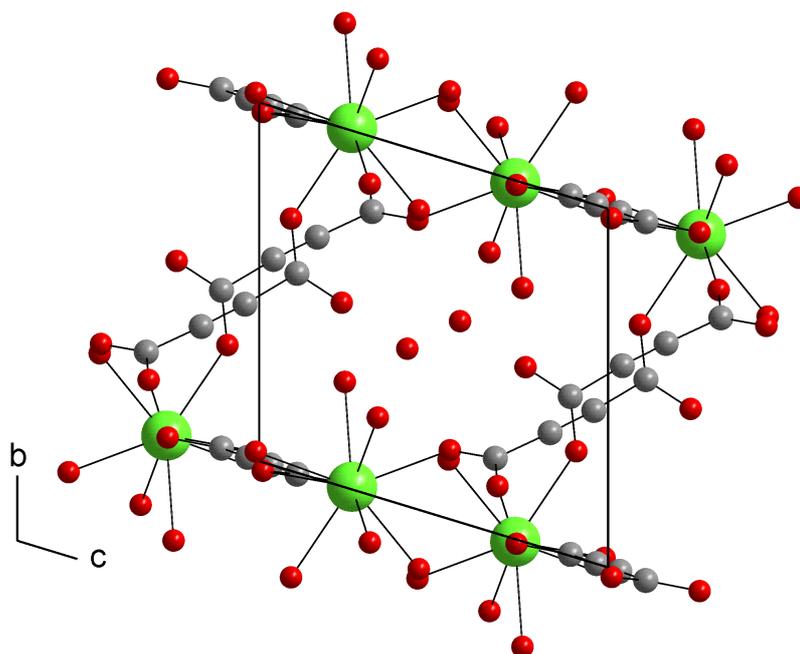


Abbildung 28: $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ ($SE = Nd, Pr$): Blick in einen Kanal in einer Projektion entlang $[100]$.

Die Kanäle sind mit drei Wassermolekülen pro Metallatom gefüllt, von denen sich zwei in der Koordinationssphäre des Metallkations befinden, während ein weiteres Molekül als Kristallwasser vorliegt. In der Struktur liegt ferner ein weiteres, an das Kation koordiniertes Wassermolekül vor, welches nicht in den Kanal ragt, sondern sich zwischen den Metallzentren befindet. Die unterschiedlichen Wassermoleküle zeigen bei Entwässerungsversuchen auch ein unterschiedliches Verhalten. Dieses Entwässerungsverhalten wurde auch bei der in der Literatur bekannten isotypen Cer-Verbindung mittels einer Differenzthermoanalyse (DTA) beobachtet. Wenn das Kristallwassermolekül ohne Veränderung des Strukturgerüsts entfernt werden könnte, verbliebe ein poröser Festkörper mit Kanälen die im Falle der Praseodym-Verbindung ein Volumen von ca. 42 \AA^3 pro Elementarzelle besitzen und im Falle der Neodym-Verbindung von 44 \AA^3 . Die Raumerfüllung betrüge 69,8 % für das Praseodym- und 69,7 % für das Neodymacetylendicarboxylat. Nach Entfernen des koordinativ gebundenen Wassers erhielte man sogar Kanäle mit einer Porengröße von ca. 104 \AA^3 für Praseodym- und Neodymacetylendicarboxylat und die Strukturen hätten eine Raumerfüllung von 60,8 % ($SE = Pr$) bzw. 60,6 % ($SE = Nd$).

Um Entwässerungsversuche durchführen zu können, wurden mit den Proben zunächst Differenzthermoanalysen durchgeführt. Danach wurden die Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen für zwei Stunden im Vakuum erhitzt, um anschließend Pulverdiffraktogramme

aufzunehmen. Die schlechte Qualität der Diffraktogramme bedingt durch starke Absorption der Schweratome lässt leider keine Rietveld-Verfeinerungen zu und gibt somit nur wenige Hinweise auf Veränderungen der Struktur mit steigender Temperatur. Hierzu müssten temperaturabhängige Messungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden.

Man kann anhand der Pulverdiffraktogramme deutlich erkennen, dass die Verbindung bis ca. 363 K kristallin bleibt, die Kristallinität bei 383 K jedoch schon deutlich verringert ist.

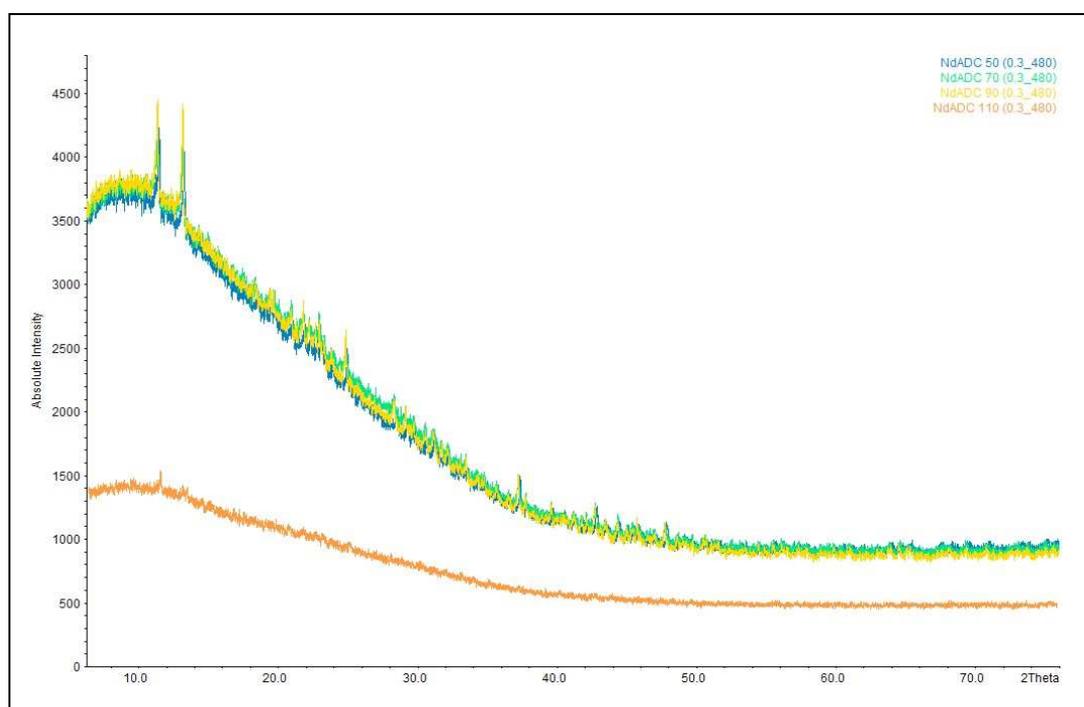


Abbildung 29: $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$: Pulverdiffraktogramme der auf 323 K (blau), 343 K (grün), 363 K (gelb) und 383 K (orange) erhitzten Probe. Die Messungen wurden in Glaskapillaren mit 0,3 mm Durchmesser und 8 h Messzeit durchgeführt.

Mehr Aufschlüsse liefern die gekoppelten DTA-/TG-Messungen der beiden Verbindungen $\text{SE}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ (SE = Nd, Pr). Beide thermogravimetrischen Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, die DTA-Kurven unterscheiden sich jedoch. Die DTA-Kurve von $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ zeigt vier thermische Prozesse an, während bei $\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ drei Prozesse zu sehen sind (Abbildung 30). Die Neodymverbindung zeigt ab 380 K einen Massenverlust. Bei dem ersten Minimum in der DTA-Kurve bei 416,1 K hat die Verbindung einen Massenverlust von 4,10 % erfahren, was in etwa zwei Wassermolekülen pro Formeleinheit entspricht (ber.: 4,69 %). Die DTA-Kurve weist in dem Bereich zwischen

416,1 K und 447,5 K eine Schulter auf, die auf ein weiteres thermisches Ereignis hinweist. Der bis 447,5 K stattfindende Massenverlust von 9,31 % deutet auf die Abgabe zweier weiterer Wassermoleküle (ber.: 9,37 %) hin. In einem dritten Prozess, der bei 471,9 K abgeschlossen ist, werden abermals zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit abgegeben (gem.: 13,80 %, ber.: 14,06 %). Das Maximum in der DTA-Kurve liegt bei 491,5 K. Welcher Prozess hier stattfindet, kann anhand des dort gefundenen Massenverlustes von 15,29 % chemisch nicht eindeutig gedeutet werden. Ein solches Signal ist weder bei der Praseodym- noch bei der in der Literatur beschriebenen Cerverbindung zu sehen.

Die DTA-Kurve des Praseodymacetylendicarboxylates hat bei 403,5 K ein Minimum, welches einem Massenverlust von 4,01 % entspricht (berechneter Massenverlust für zwei Wassermoleküle: 4,72 %). Bei einer Schulter in der DTA-Kurve bei 442,5 K hat die Verbindung 8,33 % ihrer Masse verloren (ber. Massenanteil von vier Wassermolekülen: 9,46 %). Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Massenprozenten können nicht aus Verunreinigungen resultieren, da sowohl das Röntgenpulverdiffraktogramm als auch die CHN-Analyse für ein reines Produkt sprechen. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Wasserabgabe nicht beim Minimum bzw. beim Wendepunkt der DTA-Kurve abgeschlossen ist. Beim Maximum der DTA-Kurve bei 464,4 K hat die Praseodymverbindung 14,16 % ihrer Masse verloren. Dies stimmt sehr gut mit dem für sechs Wassermoleküle berechneten Massenanteil (ber.: 14,18 %) überein. Danach beginnt die Zersetzung der Verbindung.

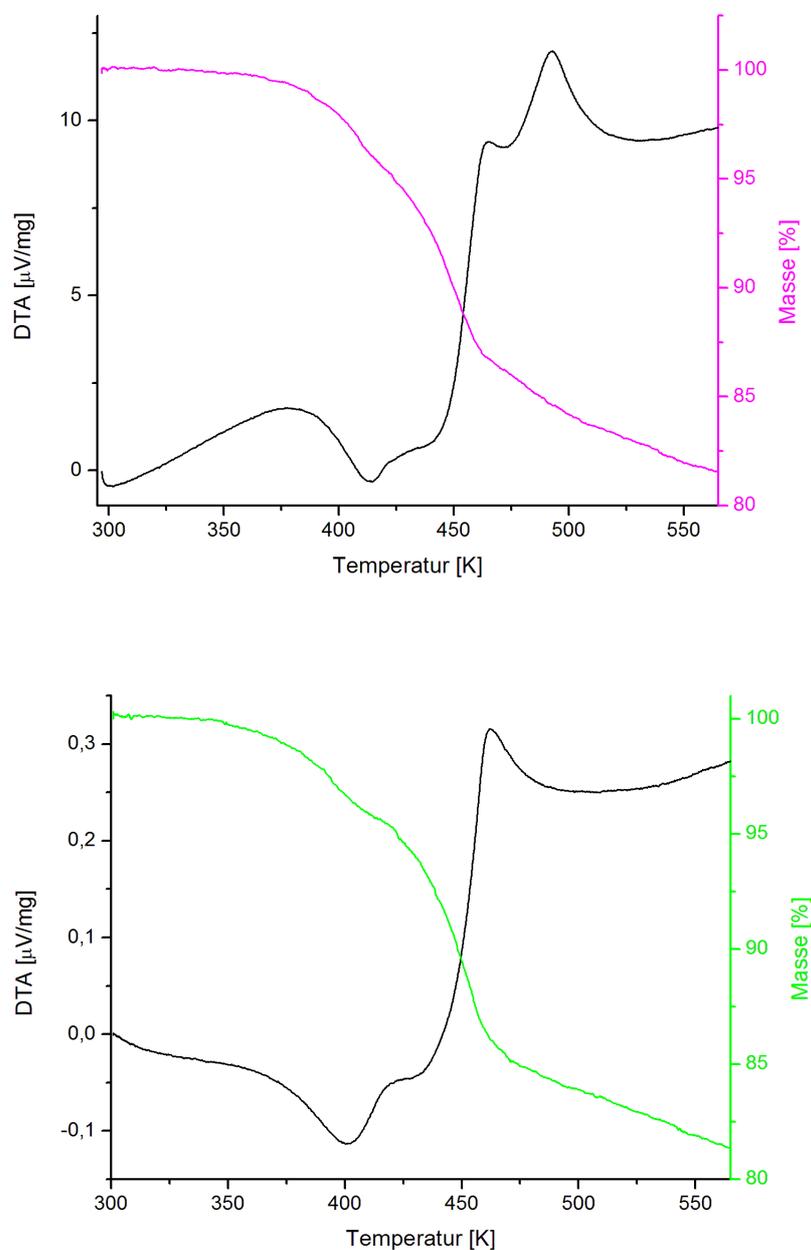


Abbildung 30: $SE_2(ADC)_3(H_2O)_8$ ($SE = Nd, Pr$): DTA- (schwarze Linie) und TG-Kurven (farbige Linie) von $Nd_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (oben) und $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$ (unten).

Die DTA-Kurven bestätigen das vermutete Entwässerungsverhalten der Verbindungen und stimmen mit dem in der Literatur beobachteten Verhalten überein. Die ersten beiden Wassermoleküle werden schon bei relativ geringen Temperaturen ohne große Energieaufnahme des Systems abgegeben. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Kristallwasser. Bei der isotypen Cer Verbindung konnte mit einer Untersuchung am Einkristall

nachgewiesen werden, dass es sich bei den zuerst abgegebenen Wassermolekülen tatsächlich um Kristallwasser handelt. Bei den beiden folgenden Massenverlusten werden die koordinativ gebunden Wassermoleküle, welche sich in den Kanälen befinden, entfernt. Eine Abgabe des in die Gerüststruktur eingebauten Wassermoleküls konnte nicht beobachtet werden.

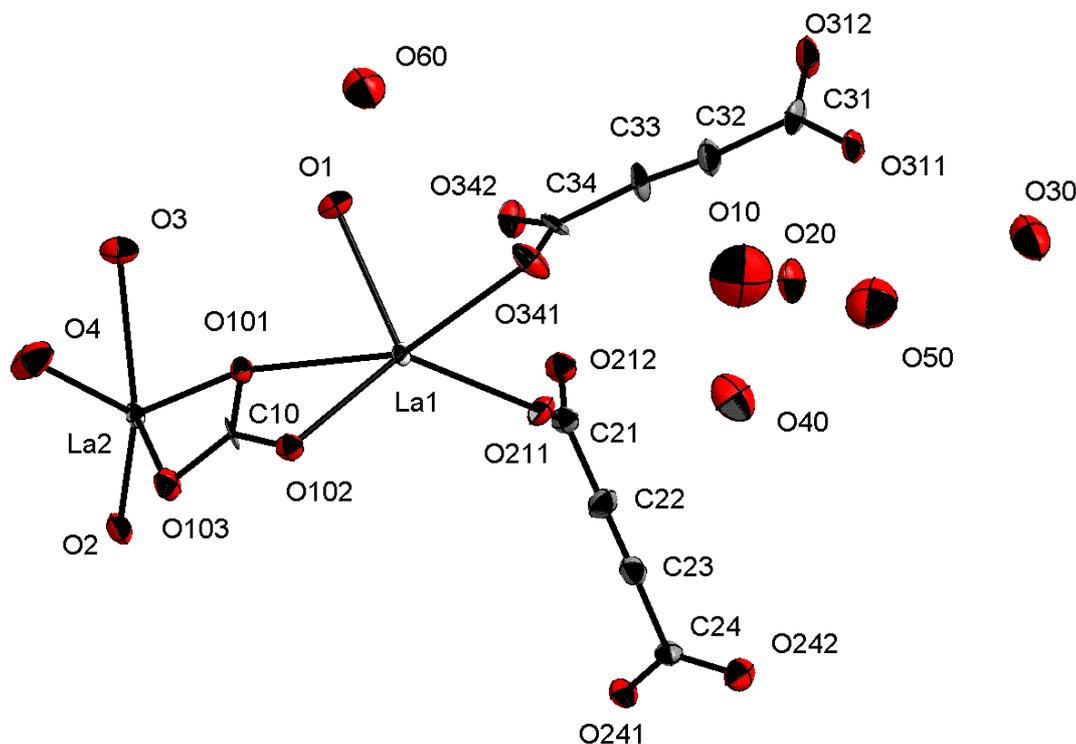
4.2.2 $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 

Abbildung 31: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit. Dargestellt sind alle Atome mit ihren Beschriftungen und ihren thermischen Ellipsoiden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Bei Versuchen zur Darstellung von Lanthanacetylendicarboxylaten aus Gelansätzen entstand eine phasenreine Verbindung, die nicht isotyp zu den bislang bekannten Lanthanacetylendicarboxylaten kristallisierte. In die erhaltene Verbindung wurden zusätzlich Carbonatanionen eingebaut, die bei der ersten Synthese wahrscheinlich vom CO_2 der Luft stammen und bei den folgenden Synthesen von dem Gel hinzugefügtem Na_2CO_3 herrühren. In der Literatur gibt es ein Beispiel für ein Acetylendicarboxylat - $\text{Eu}_2(\text{ADC})(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ - bei welchem ebenfalls Carbonatanionen in die Struktur eingebaut wurden [79]. Diese stammen hier von einer teilweisen Zersetzung der Acetylendicarboxylatanionen unter den verwendeten hydrothermalen Bedingungen. Eine Zersetzungsreaktion ist jedoch unter den milden Synthesebedingungen bei einem Gelansatz nicht wahrscheinlich. In der Verbindung $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Lanthankationen vor. La1 ist neunfach von Sauerstoffatomen umgeben, La2 zehnfach (Abbildung 32). Die Bindungslängen und -winkel der beiden kristallographisch unterscheidbaren

Acetylendicarboxylatanionen liegen im Bereich der Erwartungen, jedoch ist eines dieser beiden Anionen nicht wie erwartet linear und sondern zeigt einen C31-C32-C33-Winkel von 167° .

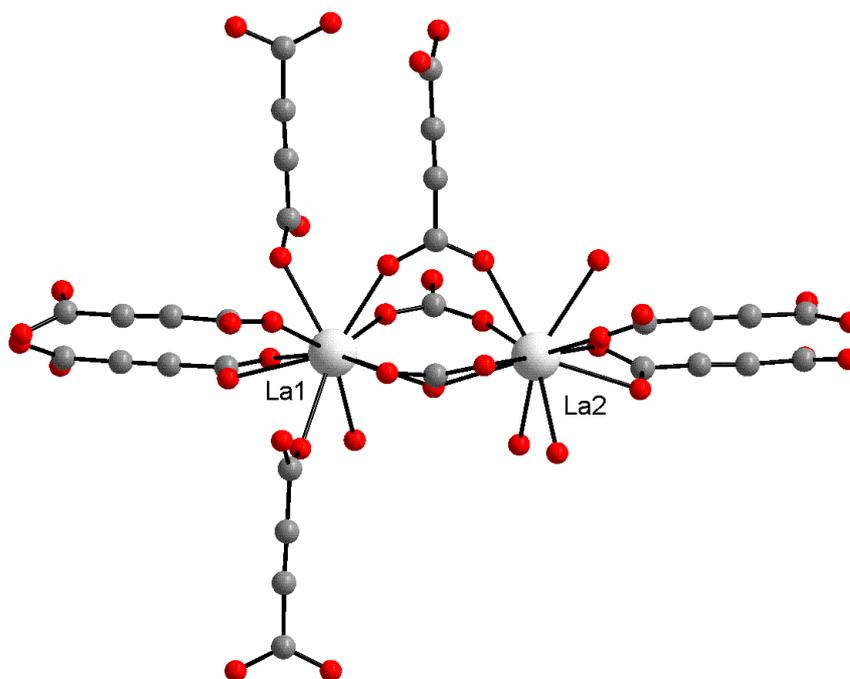


Abbildung 32: $La_2(ADC)_2CO_3(H_2O)_{10}$: Koordinationssphäre der Kationen La1 (links) und La2 (rechts).

La1 (Abbildung 32) wird von vier Acetylendicarboxylatanionen monodental in La-O-Abständen von 253,4 pm bis 260,9 pm umgeben. Ein fünftes Acetylendicarboxylation koordiniert als Chelat im Abstand von 257,1 pm und 303,3 pm (La1-O341 und La1-O342). Ein Carbonation koordiniert ebenfalls chelatisierend (La1-O101: 272,7 pm und La1-O102: 249,3 pm), ein zweites monodental im Abstand von 250,4 pm. Komplettiert wird die Koordinationssphäre des Atoms La1 durch ein Sauerstoffatom O1 eines Wassermoleküls im Abstand von 256,7 pm. Die Protonen dieses und auch die aller weiteren Wassermoleküle in der Struktur konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Da ihre Position auch anhand der Molekülgeometrie nicht eindeutig zu ermitteln ist, wurde auf eine Generierung der Wasserstoffatome verzichtet. Dass es sich bei den gefundenen Sauerstoffatomen um Wassermoleküle und nicht um Hydroxidionen handeln muss, geht aus der Gesamtladung des Kristalls und den neutralen Reaktionsbedingungen hervor.

Das Atom La2 ist von drei Acetylendicarboxylatanionen umgeben, von einem bidental im Abstand von 262,0 pm (La2-O312) und 284,7 pm (La2-O311) und von zwei monodentalen in Abständen von 255,6 pm (La2-O242) und 262,0 pm (La2-O312). Zwei weitere Sauerstoffatome im Abstand von 251,3 pm (La2-O101) und 266,2 pm (La2-O103) gehören zu einer chelatisierenden Carbonatgruppe. Der Abstand zu einer weiteren, jedoch monodental koordinierenden Carbonatgruppe ist mit 250,3 pm etwas kürzer. Drei Wassermoleküle in Entfernungen zwischen 255,3 pm und 265,5 pm zum La2-Atom vervollständigen die Koordinationssphäre zur Koordinationszahl 10.

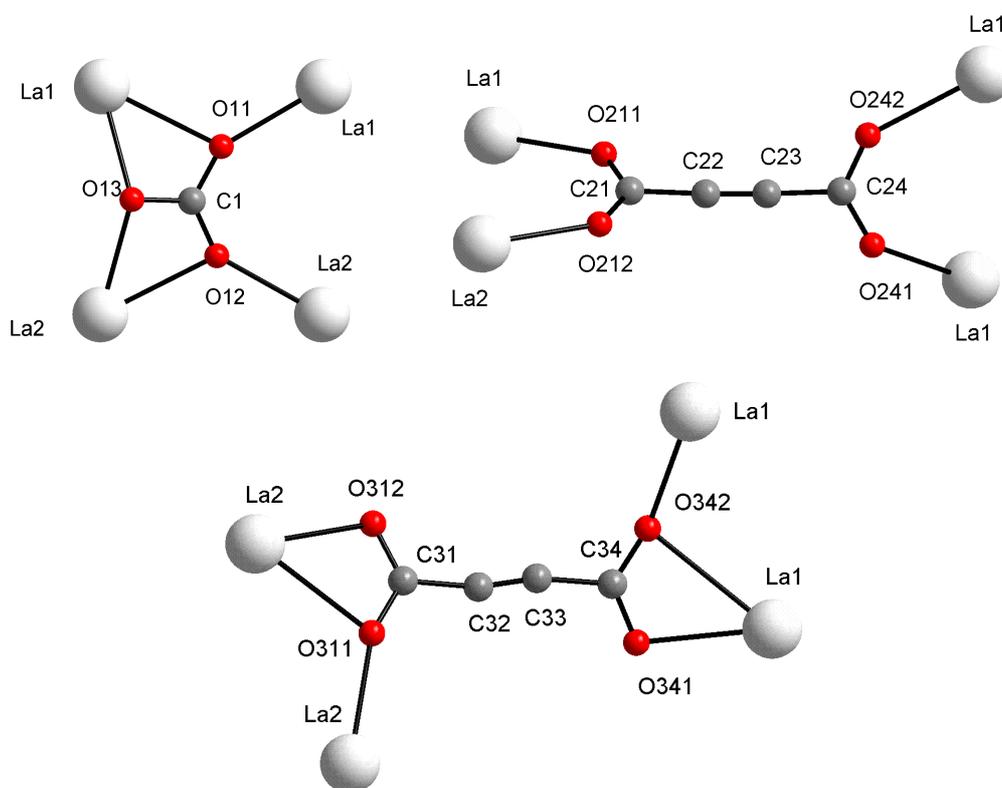


Abbildung 33: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Verknüpfung der Kationen durch die Anionen. Oben links ist das Carbonatanion dargestellt, oben rechts das Acetylendicarboxylatanion ADC 1 und unten das Anion ADC 2.

Die Lanthanatome sind miteinander zu Strängen entlang [010] verbrückt. Ein Strang aus La1-Atomen entsteht durch jeweils drei Verknüpfungsarten zweier benachbarter Atome. Dabei überbrückt eine Carboxylatgruppe des Acetylendicarboxylatans ADC 1, indem jedes der Sauerstoffatome an jeweils ein La1-Atom koordiniert (Abbildung 33). Zwei bidental-verbrückende Verknüpfungen werden zum einen durch das Carbonat und zum anderen durch eine Carboxylatgruppe des Acetylendicarboxylatans ADC 2 erzeugt. Auch die Lanthanatome La2 werden zu einem Strang verknüpft. Auch hier verknüpfen sowohl ein

Carbonation als auch eine Carboxylatgruppe des Anions ADC 2 zwei Kationen miteinander bidental-verbrückend (Abbildung 33).

Beide Kationenstränge sind miteinander zu einem Doppelstrang verbunden. Dies wird zum einen über die Carbonatanionen verwirklicht (Abbildung 34), zum anderen über das Anion ADC 1, welches mit den beiden Sauerstoffatomen einer Carboxylatgruppe jeweils an ein Lanthanatom koordiniert (Abbildung 33, oben rechts und Abbildung 32).

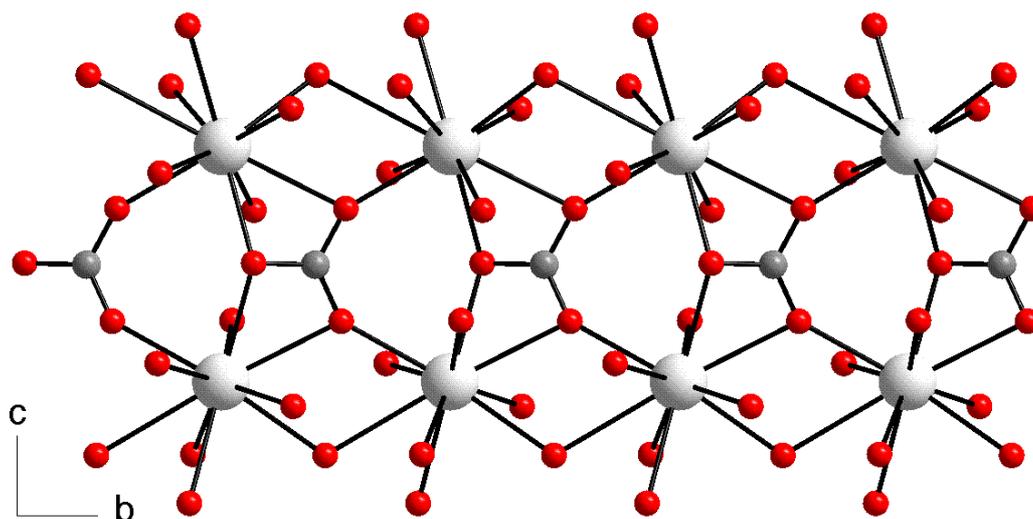


Abbildung 34: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Verknüpfung der Lanthanionen durch Carbonatanionen zu einer Doppelkette, die entlang $[010]$ verläuft.

Die Dreidimensionalität der Struktur wird dadurch realisiert, dass die Kohlenstoffgerüste der Acetylendicarboxylatanionen von den Lanthandoppelketten in vier Richtungen zeigen, und zwar in Richtung $[-100]$, $[100]$, $[00-1]$ und $[001]$. Sie stehen also nahezu orthogonal zueinander und verknüpfen einen Doppelstrang mit vier benachbarten Lanthandoppelsträngen. Dadurch entstehen nahezu rechteckige Kanäle, die parallel zu den Lanthansträngen entlang $[010]$ verlaufen. Die vier Wassermoleküle pro Formeleinheit, die an die Lanthankationen koordinieren, zeigen alle in diese Kanäle. Sie sind zusätzlich mit sechs weiteren Wassermolekülen pro Formeleinheit gefüllt, so dass die Struktur eine Raumerfüllung von 71,7 % aufweist (Abbildung 35, oben).

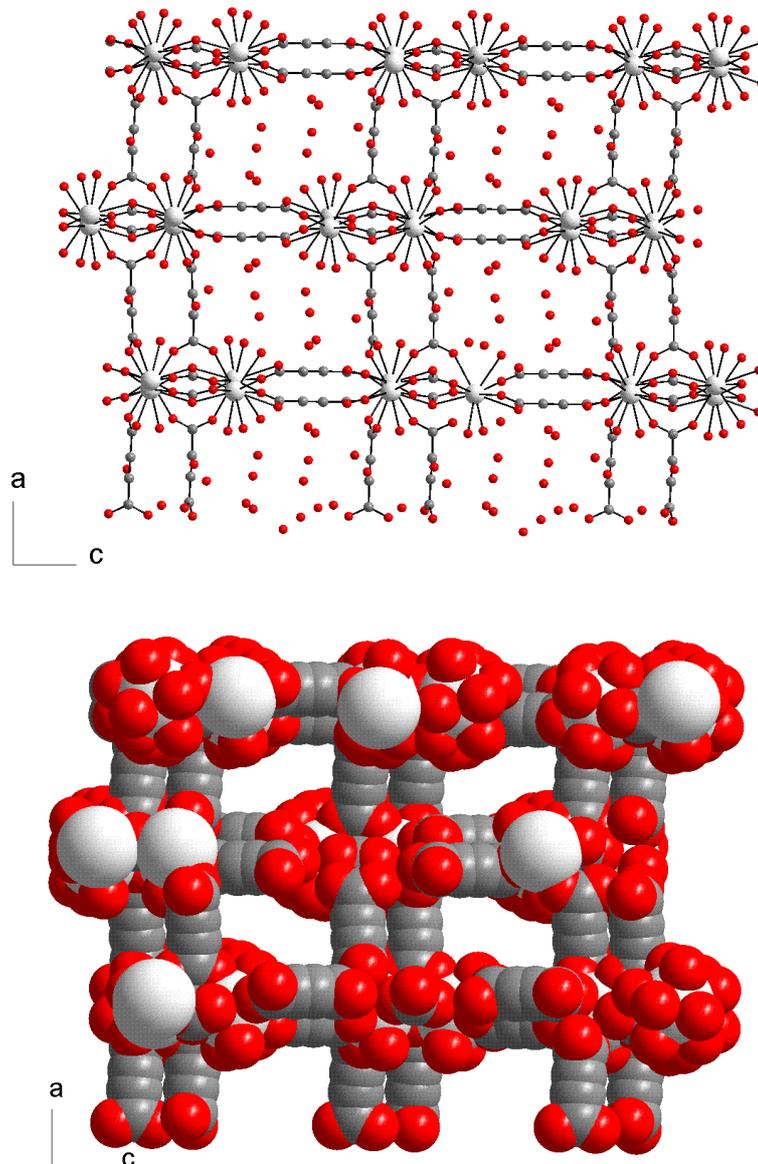


Abbildung 35: $La_2(ADC)_2CO_3(H_2O)_{10}$: Projektion entlang $[010]$ zur Verdeutlichung des dreidimensionalen Aufbaus der Struktur. In der unteren Darstellung wurden die nicht koordinierenden Wassermoleküle nicht eingezeichnet, dafür die van-der-Waals-Radien der Atome berücksichtigt.

Diese sechs Wassermoleküle, die nicht an die Kationen koordinieren, werden vermutlich über Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur gehalten. Ließen sich diese Wassermoleküle entfernen, ohne das sich das Strukturgerüst verändert, würde man einen porösen Festkörper erhalten mit einer Raumerfüllung von nur noch 56 %. Das Gesamtvolumen der Kanäle pro Elementarzelle von 1452 \AA^3 würde einen Anteil am Gesamtvolumen von 32 % ausmachen.

Wenn zusätzlich noch die vier koordinierenden Wassermoleküle entfernt werden könnten, erhielte man Hohlräume mit einem Volumen von 1858 \AA^3 (42 %).

Zur Entwässerung der Verbindung wurden verschiedene Strategien verfolgt. Zunächst wurden Entwässerungsversuche am Einkristall durchgeführt. Der Kristall wurde dazu in eine Glaskapillare gefüllt, die von einem wärmeleitenden Harz ummantelt wurde. Über die so präparierte Probe wurde ein Ofen gestülpt, der diese konstant auf einer Temperatur heizte. So wurden bei verschiedenen Temperaturen röntgenographische Messungen durchgeführt. Bereits bei der Messung bei 353 K wurde der Kristall trüb und es traten im Beugungsbild Debye-Ringe auf. Die Struktur des Kristalls bei 333°K zeigt keine großen Veränderungen gegenüber der Kristallstruktur bei Raumtemperatur und auch noch keine Anzeichen für einen Verlust von Wassermolekülen. Daraufhin wurden Entwässerungsversuche am Pulver durchgeführt. Dazu wurde eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm mit der gemörserten Substanz befüllt und bei verschiedenen Temperaturen, bei 303 K beginnend, Diffraktogramme mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Hier erhielt man noch bei 393 K ein Diffraktogramm eines kristallinen Pulvers. Bei der nächsten Messung bei 423 K war die Probe jedoch bereits amorph. Mit den so erhaltenen Pulverdiffraktogrammen und den bereits aus der Einkristallstrukturuntersuchung bekannten kristallographischen Daten wurden Rietveldverfeinerungen durchgeführt. Die Qualität der Diffraktogramme und die hohe Anzahl der Parameter ließen jedoch eine Freigabe aller Atomlageparameter, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren nicht zu. Deshalb konnte keine Aussage über eine Abgabe von Wassermolekülen aufgrund dieser Untersuchungen gemacht werden. Somit sind mit den temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen nur Aussagen über die thermische Ausdehnung anhand der verfeinerten Gitterparameter möglich.

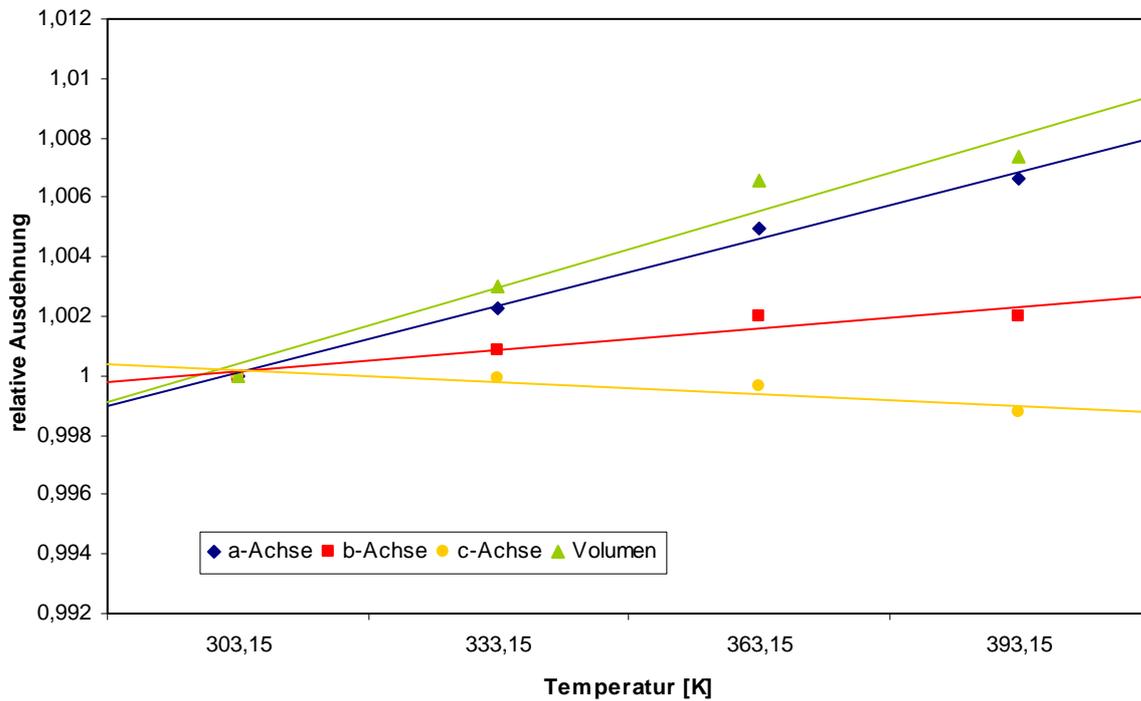


Abbildung 36: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Thermische Ausdehnung der Gitterparameter. Die Werte wurden aus Rietveldverfeinerungen erhalten (Messungen am Hasylab, Beamline B2, $\lambda = 68,5 \text{ \AA}$).

$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ zeigt kein ungewöhnliches thermisches Verhalten. Es besitzt eine positive thermische Ausdehnung, die nicht in alle Raumrichtungen isotrop erfolgt. Die kristallographische a-Achse dehnt sich relativ betrachtet am stärksten aus, die b-Achse weniger stark, während sich die c-Achse sogar verkürzt.

4.3 Bromterephthalate

Um offene Gerüststrukturen zu erhalten, wurden im Rahmen der Doktorarbeit Versuche zur Darstellung von Salzen der Bromterephthalsäure durchgeführt. Die Untersuchung von Bromterephthalatverbindungen ist insofern interessant, als dass man die Bromterephthalsäure als eine verlängerte Variante der Acetylendicarbonsäure auffassen kann. Die Terephthalsäure ist als Variante der Acetylendicarbonsäure dagegen weniger geeignet. Zwar besitzt auch sie ein lineares Kohlenstoffgerüst wie die Acetylendicarbonsäure, welches mit 5,8 Å um etwa 1,8 Å länger ist, ihre Carboxylatgruppen liegen jedoch in einer Ebene, so dass die Punktsymmetrie $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ vorliegt. Bei der Acetylendicarbonsäure und ihren Anionen sind jedoch die Carboxylatgruppen in den meisten bekannten Strukturen gewinkelt zueinander, im Extremfall stehen die Carboxylatgruppen senkrecht zueinander und es liegt die Punktsymmetrie $\bar{4}2m$ vor.

Substituiert man an der Terephthalsäure ein Wasserstoffatom durch ein deutlich voluminöseres Atom wie beispielsweise ein Bromatom, wird die nächstliegende Carboxylatgruppe aus der Ebene herausgedrängt, so dass sie nun gewinkelt zur Ebene des Benzolringes und somit auch zu der zweiten Carboxylatgruppe vorliegt. Deshalb kann die Bromterephthalsäure als eine geeignete Variation des Strukturmotives der Acetylendicarbonsäure aufgefasst werden.

Wenn nun eine offene Gerüststruktur aus Acetylendicarboxylatanionen aufgebaut vorliegt, könnte man eine Vergrößerung der Hohlräume dadurch erreichen, dass die Acetylendicarbonsäure durch Bromterephthalsäure in der Struktur ersetzt wird. Von der Acetylendicarbonsäure sind allerdings bislang nur wenige offene Gerüststrukturen bekannt, da die linearen Anionen sich häufig parallel anordnen und so eine möglichst dichte Packung von Anionen in der Struktur realisiert wird. Die Bromterephthalsäure wird vermutlich eher Salze mit offenen Gerüststrukturen aufbauen als die Acetylendicarbonsäure, da das voluminöse Bromatom eine sehr dichte parallele Packung der Anionen erschwert.

Erste Versuche zur Darstellung von Bromterephthalatverbindungen verliefen erfolglos, und auch in der Literatur finden sich nur wenige Beispiele [82-88], vermutlich weil die

Bromterephthalsäure nur in organischen Lösemitteln, in denen sich viele Metallsalze nicht lösen, oder in stark alkalischen wässrigen Lösungen, aus denen die schwerer löslichen Metallhydroxide ausfallen, löslich ist. Deshalb wurden die Ansätze hydrothermal durchgeführt, entweder im Autoklaven oder in einem Polyethylen-Schraubdeckelgefäß mit einem DMF-Wasser-Gemisch als Lösemittel und Natriumhydroxid als Base. Hier wurden in den meisten Fällen amorphe Feststoffe erhalten. Lediglich bei zwei Ansätzen, bei einem Ansatz wurde Bleinitrat, beim zweiten Bariumnitrat eingesetzt, konnten Einkristalle für die Strukturuntersuchung isoliert werden.

Des Weiteren konnte durch Einleiten von Ammoniakgas in eine wässrige Suspension von Bromterephthalsäure ein Ammoniumbromterephthalat hergestellt werden, welches eine sehr gute Wasserlöslichkeit besitzt. Dieses könnte als Edukt für weitere Bromterephthalatsynthesen vorgelegt werden. Dadurch werden auch Bromterephthalsäureverbindungen von Metallkationen zugänglich, die sehr schwerlösliche Hydroxide bilden. Hierzu wurden jedoch bislang noch keine erfolgreichen Versuche durchgeführt.

4.3.1 Ba(Brbdc)(DMF)(H₂O)

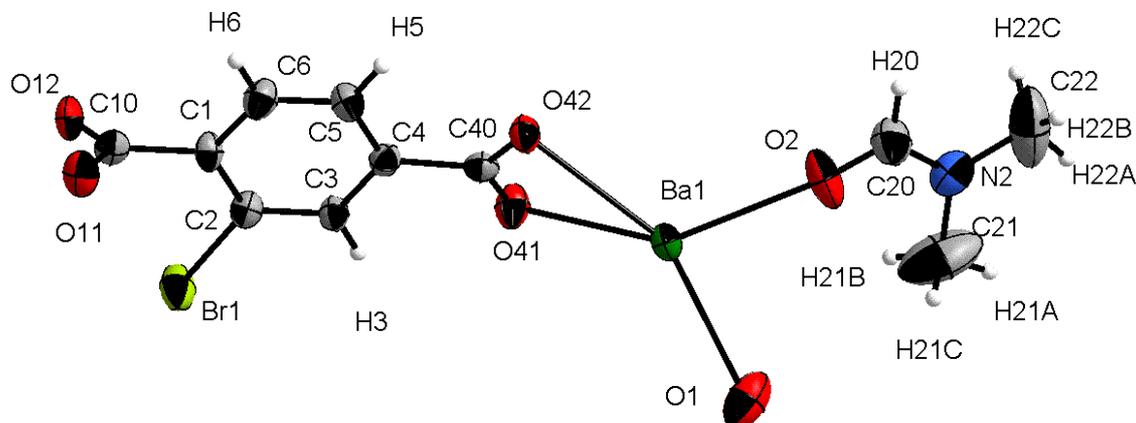


Abbildung 37: Ba(Brbdc)(DMF)(H₂O): Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit mit Atombeschriftungen. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Bariumbromterephthalat Ba(Brbdc)(DMF)(H₂O) wurde unter solvothermalen Bedingungen in einem stahlummantelten Teflonautoklaven durch Umsetzung von Natriumhydroxid und Bariumnitrat mit Bromterephthalsäure in einem DMF-Wasser-Gemisch phasenrein erhalten. Die Verbindung kristallisiert in einer offenen Gerüststruktur in der azentrischen Raumgruppe P2₁2₁2₁. Das Bariumkation wird in dieser Struktur von neun Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 38), von denen zwei von den koordinierenden Lösemittelmolekülen - ein Wasser- und ein DMF-Molekül - stammen. Die Wasserstoffatome konnten nach der Differenzfourieranalyse nicht gefunden werden, ihre Position wurde anhand der Molekülgeometrie berechnet, was bei dem Wassermolekül nicht möglich war. Die Wasserstoffatome des Benzolringes konnten reitend verfeinert werden. Die Wasserstoffatome des DMF-Moleküls wurden nicht frei verfeinert.

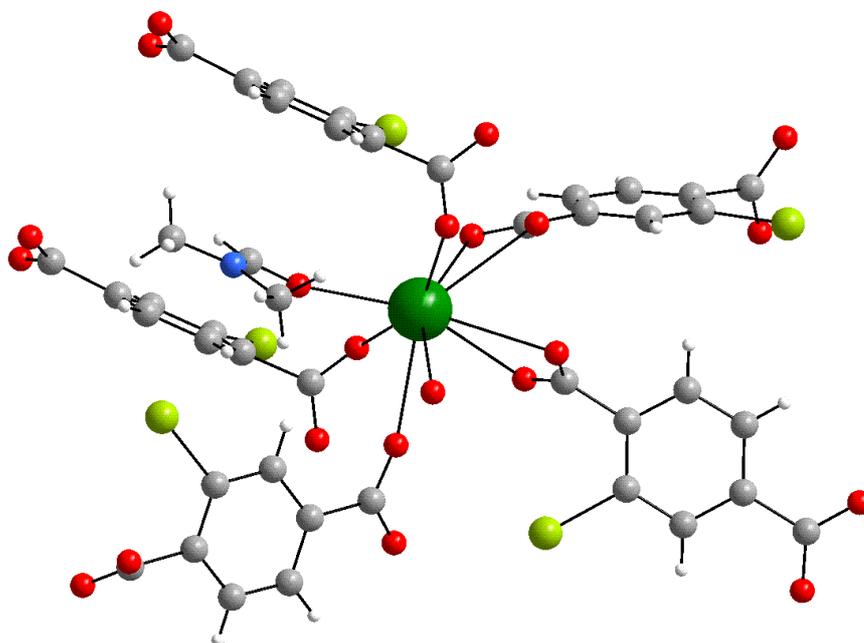


Abbildung 38: $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$: Darstellung der Koordinationssphäre des Bariumkations.

Die übrigen sieben Sauerstoffatome gehören zu fünf unterschiedlichen Bromterephthalat-anionen, die dreimal als einzähniger und zweimal als chelatisierender Ligand fungieren. Die Abstände zu den monodentat koordinierenden Sauerstoffatomen O12, O11 und O41 betragen 276,1 pm, 277,5 pm und 284,2 pm. Die Abstände zu den chelatisierenden Bromterephthalatanionen betragen zu einem Anion 282,2 pm (Ba-O41) und 297,6 pm (Ba-O42) und zu dem anderen Anion 283,5 pm (Ba-O11) und 304,1 pm (Ba-O12). Der letzte Abstand ist der längste Ba-O-Abstand in der Koordinationssphäre, die nächst liegenden Sauerstoffatome sind mehr als 430 pm entfernt. Das Anion verknüpft fünf Bariumkationen miteinander, wobei die dem Bromatom benachbarte Carboxylatgruppe, welche in dieser Struktur um ca. $71,3^\circ$ aus der Ebene des Benzolringes herausgedreht ist, drei Bariumatome miteinander verbindet (Abbildung 39). Der Winkel der beiden Carboxylatgruppen zueinander beträgt $53,1^\circ$ und ist vergleichbar mit den Winkeln, die in einigen Acetylendicarboxylaten gefunden wurden (z.B. $59,7^\circ$ im $Nd_2(ADC)_3(H_2O)_{10}$ [7.1.4] und $59,6^\circ$ in $Ba_7(NO_3)_2(ADC)_6(H_2O)_{14}$ [69]).

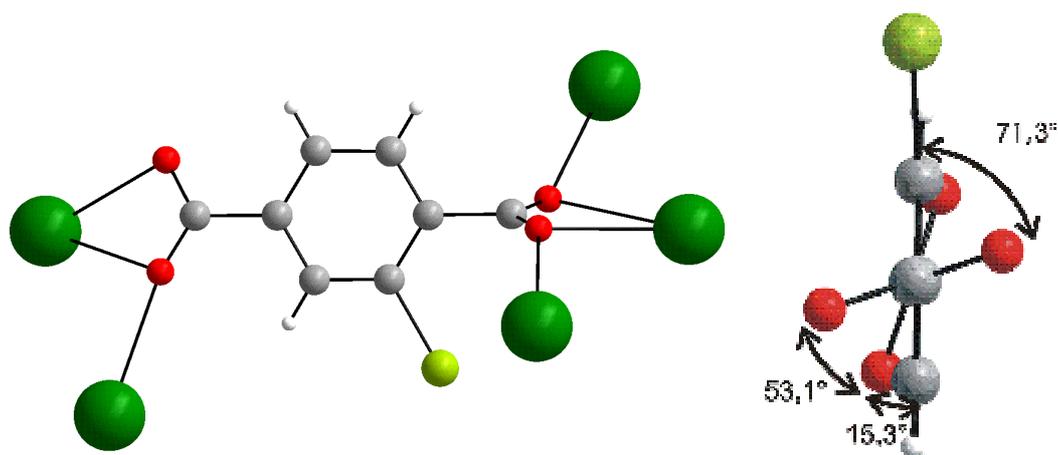


Abbildung 39: $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$: Anionkoordination und Auslenkung der Carboxylatgruppen des Bromterephthalatanions.

Im $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$ koordinieren beide Sauerstoffatome O12 und O11 des Anions ein Bariumatom chelatisierend und jeweils ein Bariumatom einzähnig. Die zweite Carboxylatgruppe, welche um $15,3^\circ$ aus der Ebene des Benzolringes gedreht ist, verbrückt tridental. Jedes Bariumkation wird über diese Verknüpfung mit jeweils zwei Bariumkationen verbrückt. Dabei teilen sich zwei benachbarte Bariumatome drei Carboxylatsauerstoffatome aus drei Anionen, die zu beiden Koordinationssphären gehören. Dadurch entstehen Zick-Zack-Ketten aus Bariumatomen, die entlang [100] verlaufen (Abbildung 40).

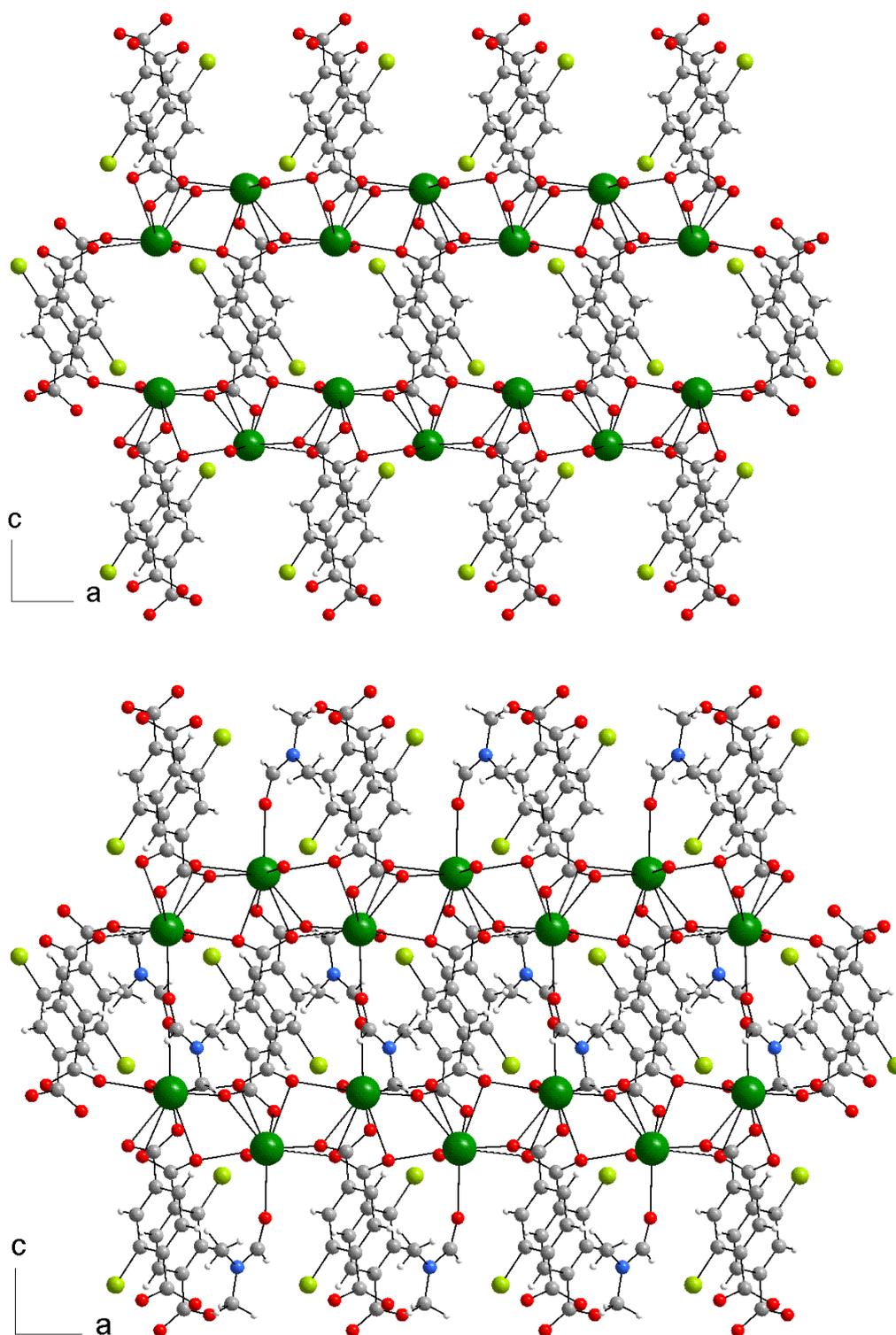


Abbildung 40: $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$: In der Verbindung verlaufen Doppelketten aus Bariumatomen entlang [100]. Bei der Verknüpfung dieser Ketten entstehen Hohlräume (oben), die mit DMF- und Wassermolekülen gefüllt sind (unten).

Die Ketten sind untereinander über die Kohlenstoffgerüste der Bromterephthalatanionen verbunden, so dass jede Kette mit vier benachbarten Ketten verknüpft wird. Dabei entstehen große Hohlräume, die parallel zu [010] und zu [100] zugänglich sind. Die Bromatome der Bromterephthalatanionen ragen in diese Hohlräume. Gefüllt sind die Kanäle mit Wasser- und DMF-Molekülen, die über ihre Sauerstoffatome an das Kation koordinieren. Entfernt man die DMF-Moleküle, beträgt die theoretisch berechnete Raumerfüllung der Struktur nur noch 52 %; entfernt man auch die Wassermoleküle beträgt sie sogar nur 48 %. Die Größe und die Form der Kanäle werden vor allem in der Projektion der Struktur entlang [100] deutlich (Abbildung 41). Die Kanäle sind nahezu rautenförmig und haben ein Volumen von ca. 603 \AA^3 . Dies sind 41 % des Volumens der Elementarzelle.

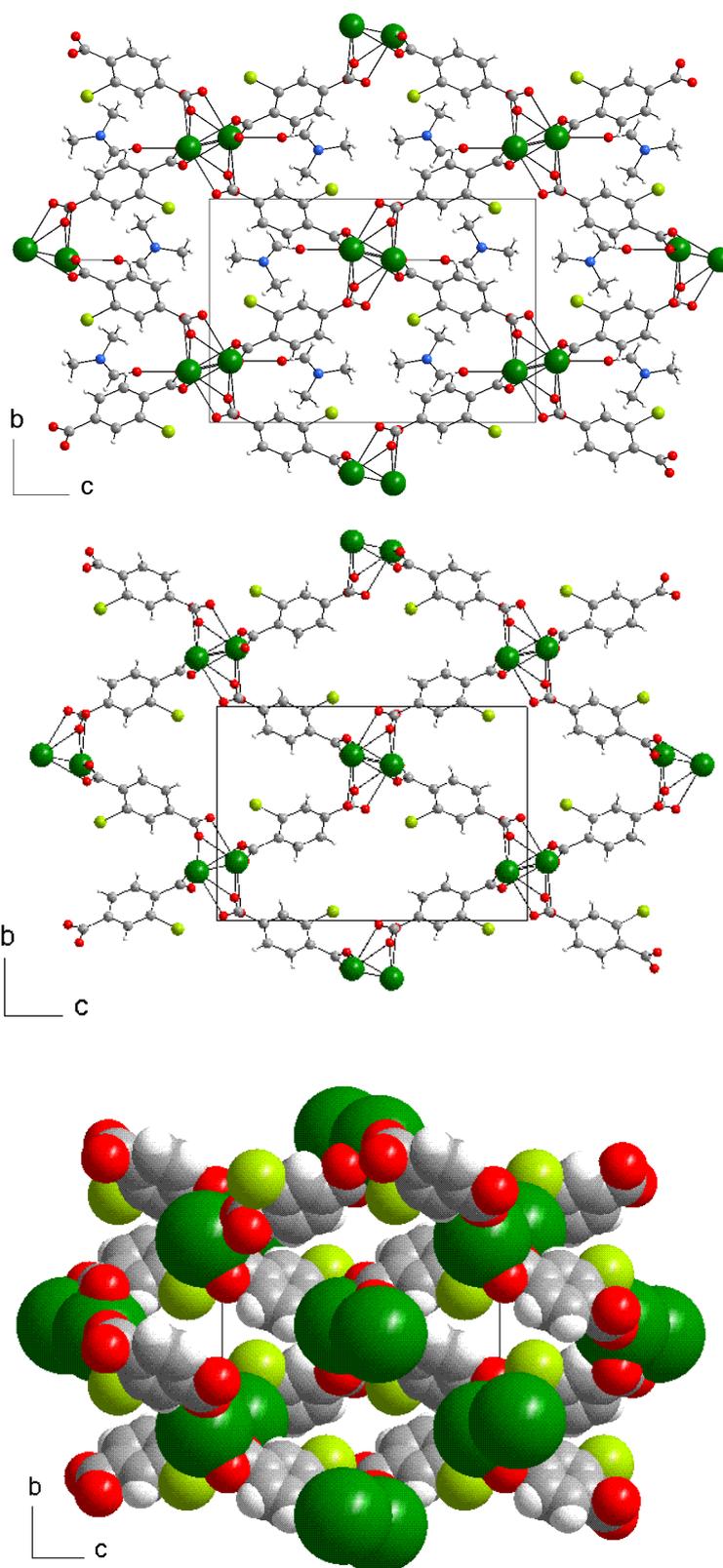


Abbildung 41: $Ba(Brbc)(DMF)(H_2O)$: Projektion entlang $[100]$ (oben). Deutlich sichtbar werden bei dieser Blickrichtung die Hohlräume der Struktur ohne Lösemittelmoleküle (Mitte). Die untere Abbildung berücksichtigt die van-der-Waals-Radien der Gerüstatome.

Um untersuchen zu können, bei welchen Temperaturen die Verbindung Lösemittelmoleküle freisetzt, wurden DTA- und TG-Messungen durchgeführt. Die untersuchte Probe zeigt einen bei etwa 375 K beginnenden Massenverlust. Ab dort beginnt auch die DTA-Kurve abzufallen bis zu einem Minimum bei 400 K. Dort wird ein Massenverlust von 1,22 % gemessen (ber. Massenanteil eines Wassermoleküls: 3,82 %). Der detektierte Massenverlust kann somit nicht eindeutig interpretiert werden. Die DTA ist leider nur bis zu einer Temperatur von 460 K gemessen worden. Die Abgabe von Lösemittel wird wahrscheinlich erst bei höheren Temperaturen stattfinden.

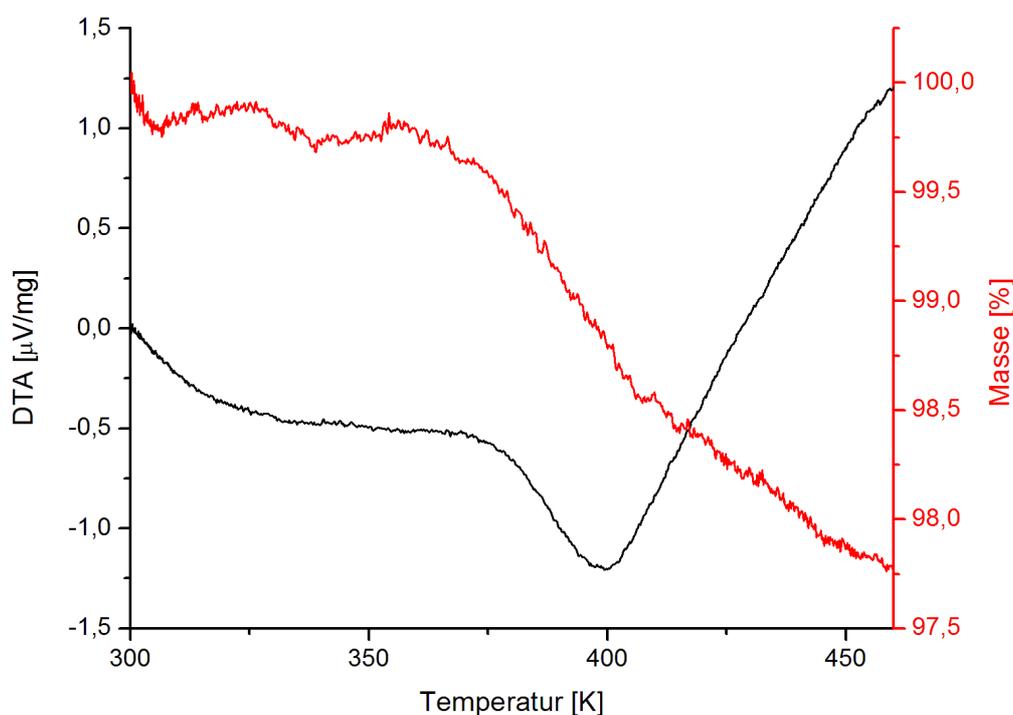


Abbildung 42: $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$: DTA-Kurve (schwarze Linie) und TG-Kurve (rote Linie) in einer Messung unter Argonatmosphäre.

4.3.2 Bleibromterephthalate

Unter solvothermalen Bedingungen konnten in einem DMF-Wasser-Gemisch aus Bleinitrat, Natriumhydroxid und Bromterephthalsäure farblose Kristalle erhalten werden. Die Synthese wurde in einem 20 ml Polyethylenschraubdeckelgefäß bei 120°C über 48 Stunden in einem Trockenschrank durchgeführt. Bei der entstandenen Verbindung handelt es sich um ein bislang unbekanntes Bleibromterephthalat, welches in zwei unterschiedlichen Modifikationen kristallisiert. Zum einen kristallisiert Bleibromterephthalat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 7,280 \text{ \AA}$, $b = 14,009 \text{ \AA}$, $c = 15,347 \text{ \AA}$ und $\beta = 95,94^\circ$, zum anderen kristallisiert es orthorhombisch in $P2_12_12_1$ mit den Zellkonstanten $a = 7,1590 \text{ \AA}$, $b = 12,397 \text{ \AA}$ und $c = 17,568 \text{ \AA}$. Auffällig ist, dass die Zellvolumina der beiden Strukturen mit 1556 \AA^3 bzw. 1559 \AA^3 nahezu identisch sind. Deshalb stellt sich die Frage, ob die beiden Modifikationen durch Phasenumwandlung reversibel ineinander überführt werden können.

4.3.2.1 Monoklines $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$

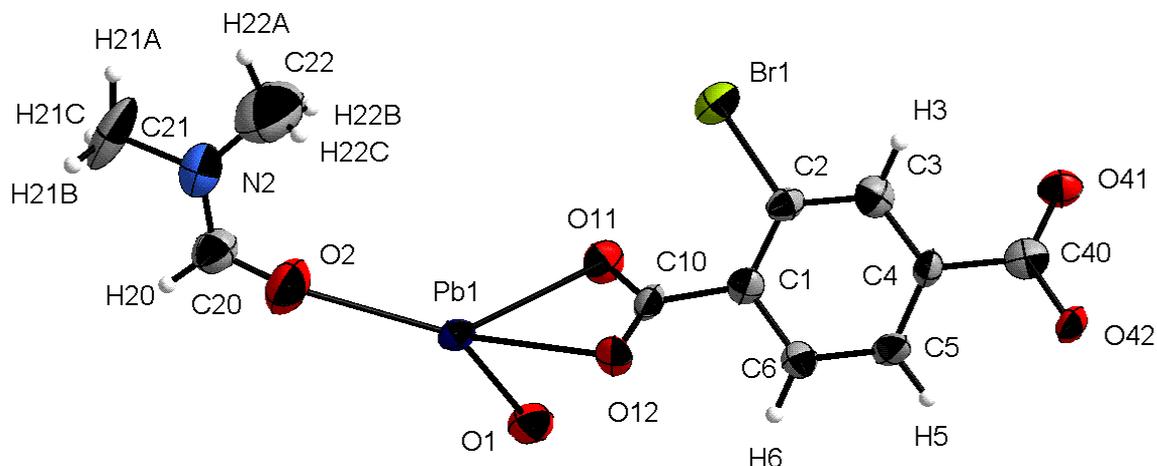


Abbildung 43: Monoklines $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$: Ortep-Plot der asymmetrische Einheit mit Atombeschriftungen. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

In dem monoklinen Bleibromterephthalat wird das Bleikation achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert (Abbildung 44). Dabei stammen vier der Sauerstoffatome von zwei chelatisierend koordinierenden Bromterephthalatanionen, welche sich in Abständen von 241,8 pm (Pb-O42) und 264,7 pm (Pb-O41) bzw. 257,3 pm (Pb-O12) und 262,0 pm (Pb-O11) befinden.

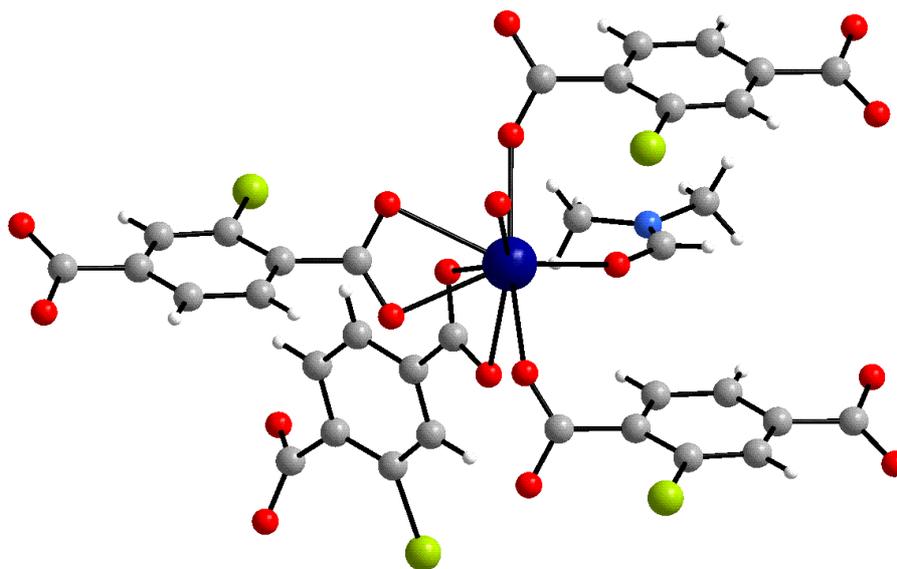


Abbildung 44: Monoklines $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$: Koordinationssphäre des zweiwertigen Bleikations.

Zwei weitere einzähnig koordinierende Bromterephthalatanionen befinden sich im Abstand von 272,5 pm (Pb-O12) und 256,1 pm (Pb-O11). Die längsten Abstände bestehen zu den Lösemittelmolekülen, welche die Koordinationssphäre vervollständigen. Die Carbonylgruppe des DMF-Moleküls befindet sich in einem Abstand von 274,9 pm (Pb-O2) und das Wassermolekül in einem Abstand von 286,7 pm (Pb-O1). Weitere Sauerstoffatome, welche mehr als 429,0 pm entfernt liegen, können nicht mehr zu der Koordinationssphäre des Bleikations dazugezählt werden.

Auch in dieser Struktur wird die dem Bromatom benachbarte Carboxylatgruppe stärker aus der Ebene des Moleküls herausgedreht; mit einem Winkel von ca. $50,1^\circ$. Die weiter entfernte Carboxylatgruppe ist ebenfalls aus der Ebene herausgedreht, jedoch nur um $19,0^\circ$. Beide Carboxylatgruppen stehen zueinander in einem Winkel von $30,4^\circ$.

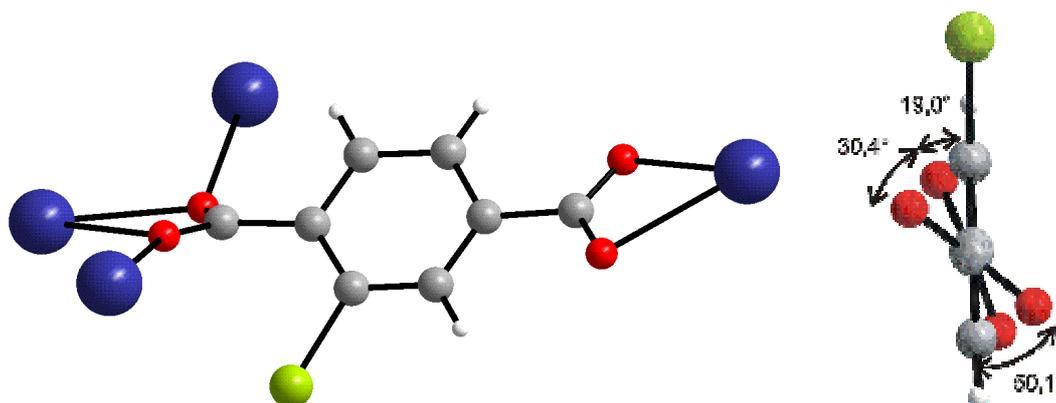


Abbildung 45: Monoklines $Pb(Brbdc)(DMF)(H_2O)$: Darstellung des Bromterephthalatanions mit Darstellung der Koordinationssphäre (links) und des Winkels der Carboxylatgruppen zu der Ebene des Benzolringes (rechts).

Beide Carboxylatgruppen koordinieren sehr unterschiedlich. Die Carboxylatgruppe, die dem Bromatom benachbart ist, verknüpft drei Bleiatome miteinander, indem beide Carboxylatsauerstoffatome ein Bleiatom als Chelat koordinieren und jeweils eines einzähnig, wie in der Verbindung $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$. Die zweite Carboxylatgruppe koordiniert jedoch nur ein Bleiatom als Chelat. Wie im $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$ werden durch diese Verbrückungen der Anionen Kationendoppelstränge gebildet. Der Unterschied ist jedoch, dass sich, da eine der Carboxylatgruppen keine Kationen direkt verknüpft, benachbarte Kationen nur zwei Sauerstoffatome teilen, anstatt wie im $Ba(Brbdc)(DMF)(H_2O)$ drei. Die

kürzesten Pb-Pb-Abstände betragen bei dieser Verknüpfung 430,0 pm und 439,9 pm (Abbildung 46).

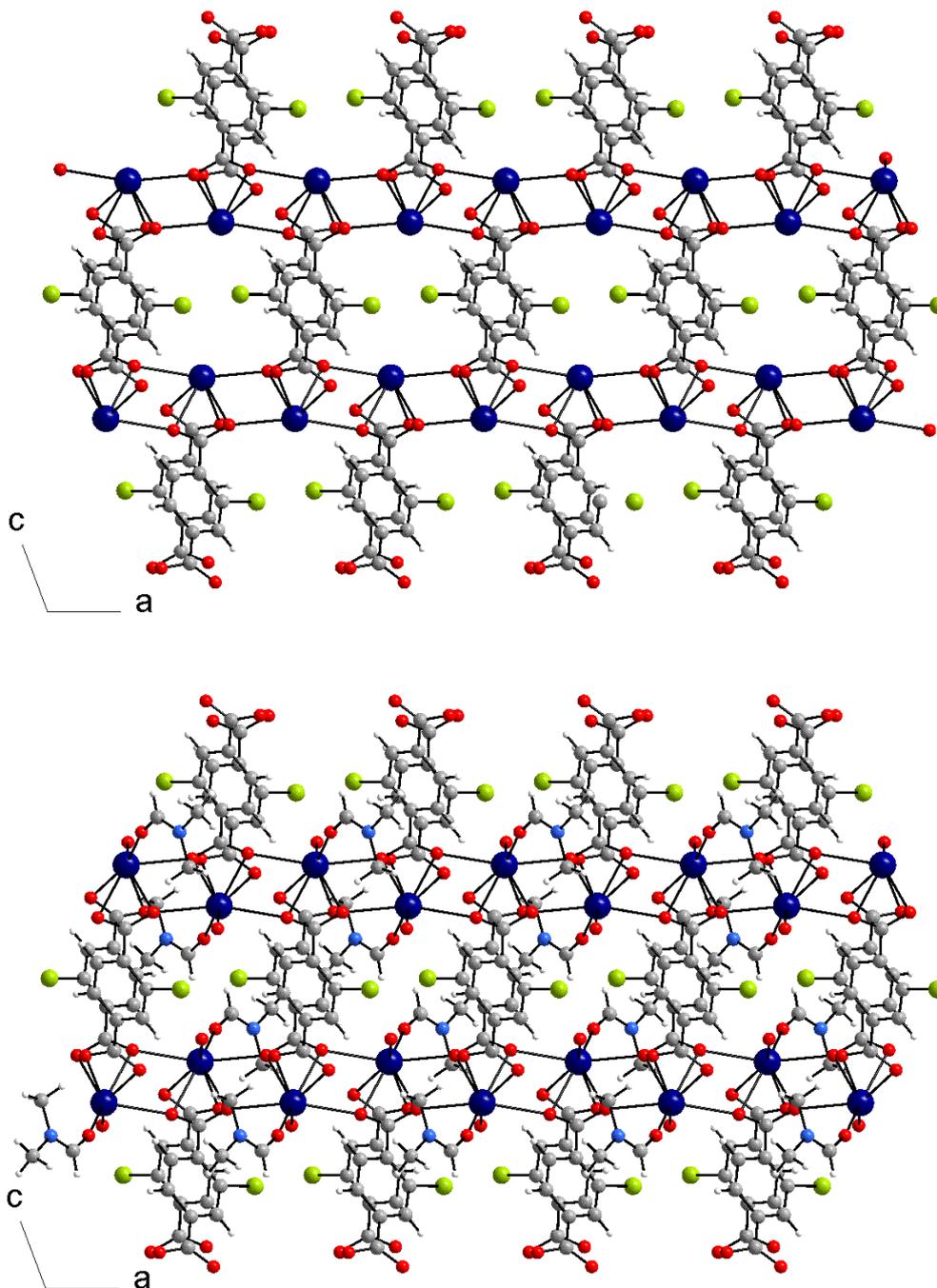


Abbildung 46: Monoklines $Pb(Brbdc)(DMF)(H_2O)$: Blick auf die durch Bromterephthalatanionen verknüpften Bleidoppelstränge in einer Projektion entlang $[010]$. In der oberen Darstellung ist nur die offene Gerüststruktur dargestellt in der unteren Darstellung zusätzlich die Lösemittelmoleküle.

Die Bleidoppelstränge verlaufen auch hier entlang [100] und werden durch die Kohlenstoffgerüste der Bromterephthalatanionen dreidimensional miteinander vernetzt, indem jeder Doppelstrang mit vier weiteren Doppelsträngen verknüpft wird. Auch in dieser Struktur entstehen große Hohlräume, welche sowohl durch Kanäle entlang [010] als auch entlang [100] zugänglich sind (Abbildung 47).

Die Bromatome der Anionen ragen in die Hohlräume hinein. Zudem befinden sich auch die Lösemittelmoleküle, DMF- und Wassermoleküle, in den Hohlräumen. Diese füllen die Hohlräume jedoch nicht komplett aus, so dass Kanäle leer bleiben mit einer Größe von jeweils ca. 80 \AA^3 pro Elementarzelle. Das macht pro Hohlraum etwa 5 % des Zellvolumens aus. Die berechnete Raumerfüllung der Struktur beträgt ca. 64 %.

Man könnte vermuten, dass diese Poren mit weiteren Lösemittelmolekülen gefüllt sind. Die Größe der Pore böte Platz für kleinere Lösemittelmoleküle, diese müssten jedoch stark fehlgeordnet sein, da bei der Kristallstrukturanalyse keine weiteren Atome gefunden werden können. Die geringe Restelektronendichte spricht dafür, dass die Poren tatsächlich leer sind und somit eine poröse Struktur vorliegt. Die Squeeze-Funktion des Programms Platon findet in diesen Hohlräumen auch lediglich eine Restelektronendichte, die zwei Elektronen pro Elementarzelle entspricht.

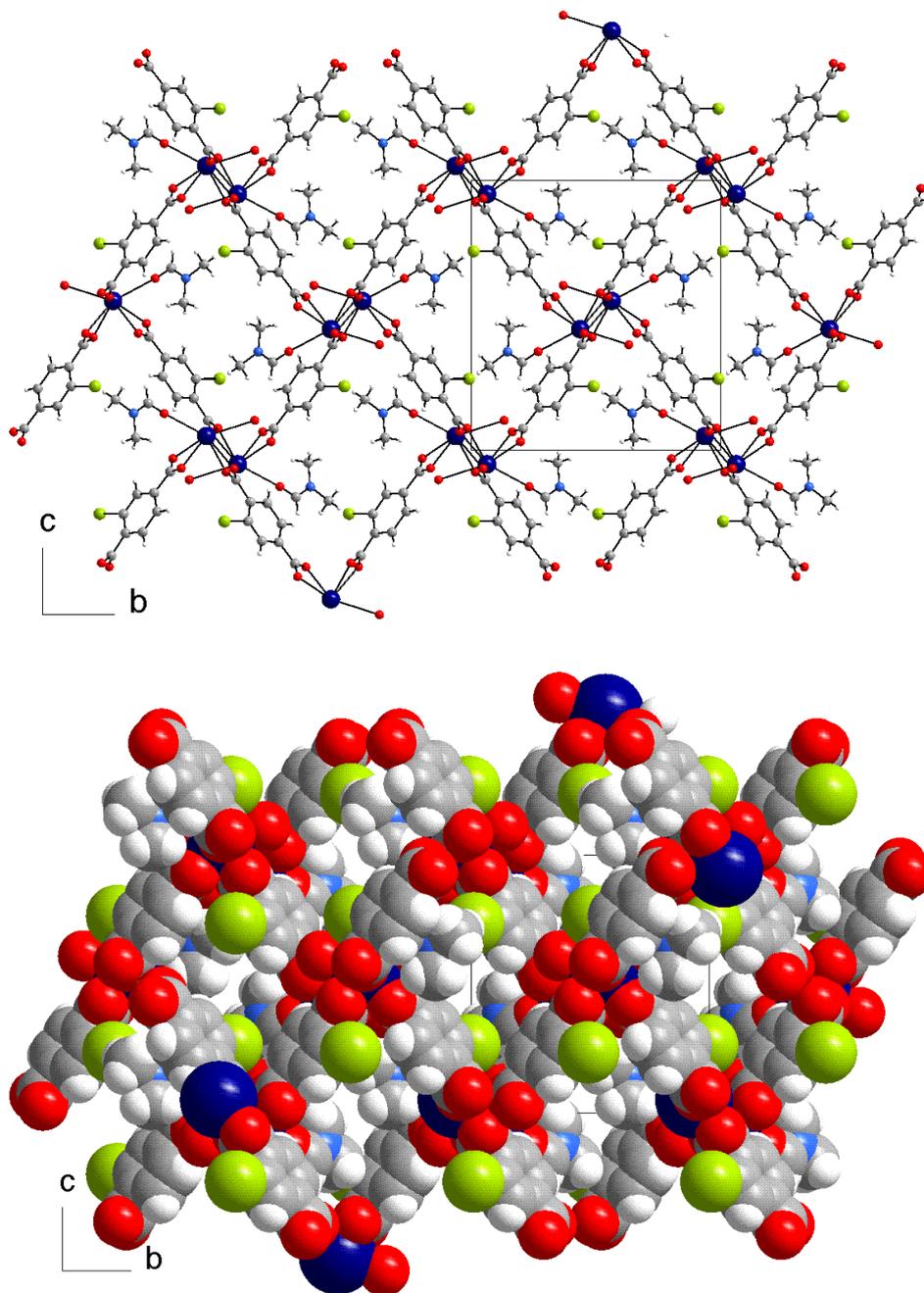


Abbildung 47: Monoklines $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$: Projektion der Struktur entlang $[100]$. In der unteren Abbildung werden die Atome unter Berücksichtigung ihrer van-der-Waals-Radien dargestellt.

Gelänge es, die Lösemittelmoleküle zu entfernen, läge die theoretisch berechnete Raumerfüllung bei nur noch 45 %, und man erhielte sehr große Hohlräume mit einem Volumen von 719 \AA^3 pro Elementarzelle, was ca. 46 % des Volumens der Elementarzelle beinhaltet (siehe Abbildung 48).

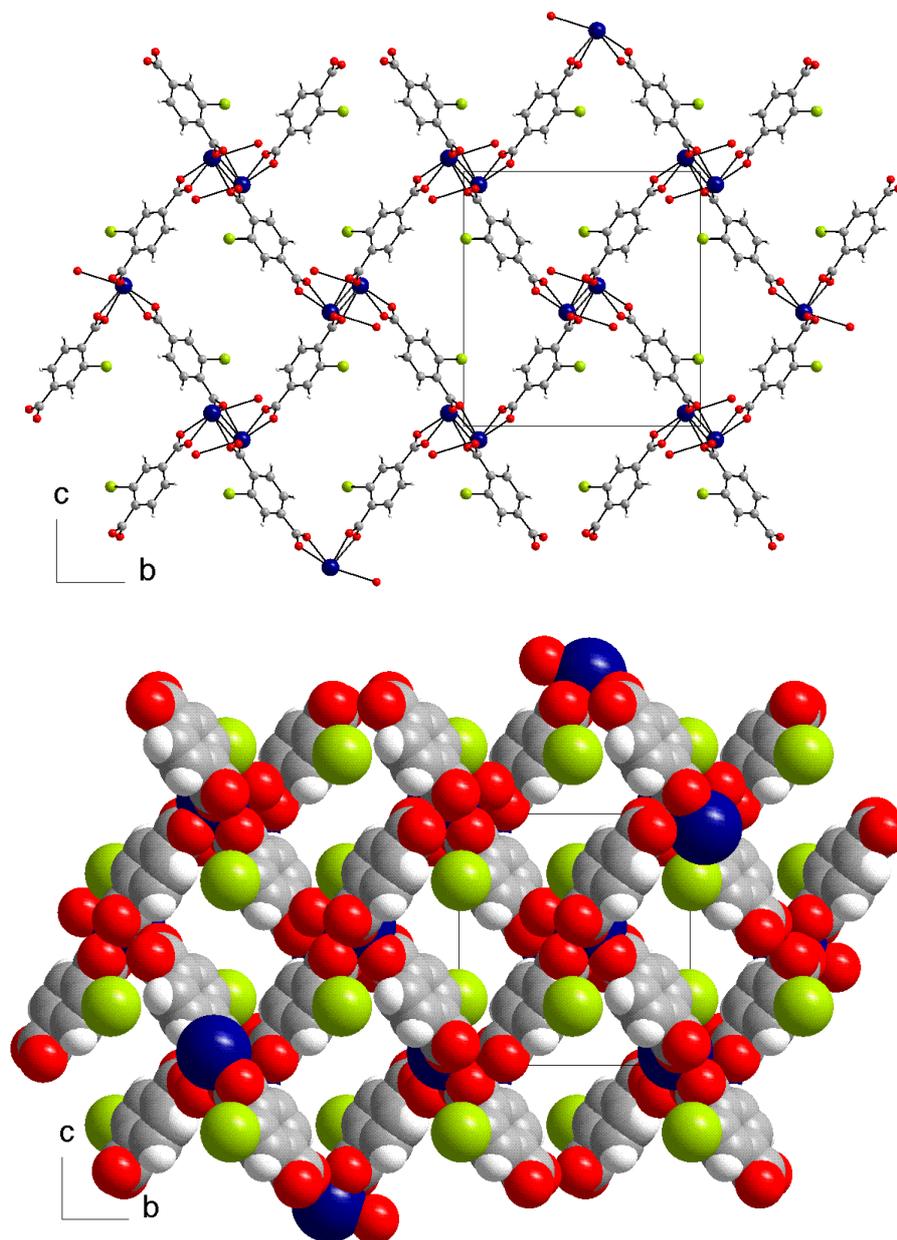


Abbildung 48: Monoklines $\text{Pb}(\text{brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$: Projektion der theoretischen, Lösemittel-freien Struktur entlang $[100]$. In der unteren Abbildung werden die Atome unter Berücksichtigung ihrer van-der-Waals-Radien dargestellt.

4.3.2.2 Orthorhombisches $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{Lsm})_x$ ($\text{Lsm} = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$)

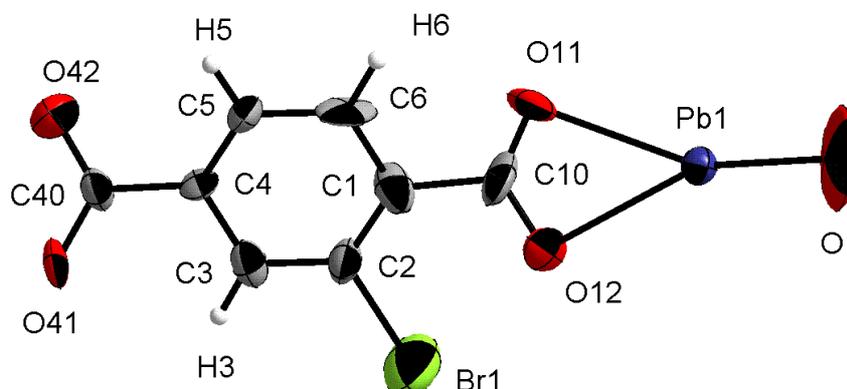


Abbildung 49: Orthorhombisches $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{Lsm})_x$ ($\text{Lsm} = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$): Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit. Dargestellt sind die Atome mit ihren dazugehörigen Beschriftungen. Die gezeigten Schwingungsellipsoide stellen eine Wahrscheinlichkeit von 50 % dar.

Die orthorhombische Verbindung $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{Lsm})_x$ ($\text{Lsm} = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$) kristallisiert in $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$. Leider war der Messkristall nur von geringer Qualität, was sich in den schlechten Gütefaktoren der Kristallstrukturverfeinerung äußert. Die Verzerrung des Benzolringes könnte ebenfalls eine Ursache in der schlechten Kristallqualität haben. Eine Diskussion der Abstände und Winkel kann daher nur unter Vorbehalt quantitativ erfolgen.

Die Struktur ist, wie das monokline $\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$, eine offene Gerüststruktur. Jedoch können in den Hohlräumen keine Lösemittelmoleküle verfeinert werden. Da die Restelektronendichte relativ hoch ist, muss davon ausgegangen werden, dass das sich in den Hohlräumen befindende Lösemittel sehr stark fehlgeordnet ist.

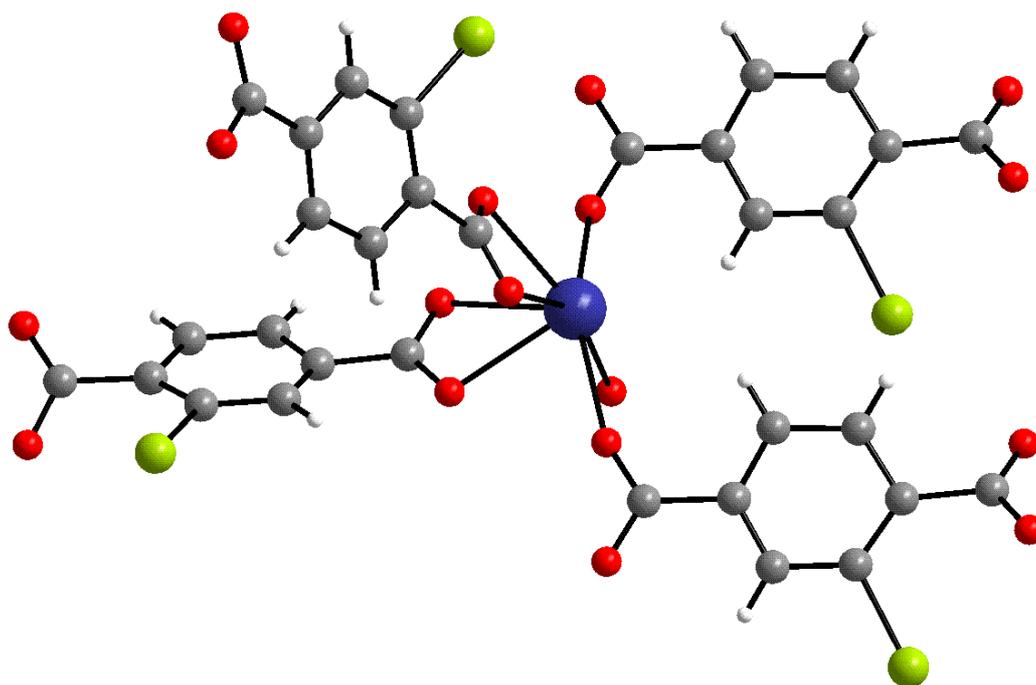


Abbildung 50: Orthorhombisches $Pb(Brbdc)(Lsm)_x$ ($Lsm = H_2O, DMF$): Koordinationssphäre des Bleikations.

Das Bleiatom ist in dieser Struktur siebenfach koordiniert (Abbildung 50). Sechs Sauerstoffliganden stammen dabei von vier Bromterephthalatanionen. Die Sauerstoffatome der einzähnig koordinierenden Anionen befinden sich im Abstand von 263,9 pm (Pb-O41) und 258,6 pm (Pb-O42). Die als Chelat koordinierenden Carboxylatgruppen befinden sich in einem Abstand von 250,8 pm und 273,6 pm (Pb-O41 und Pb-O42) bzw. 253,1 pm und 261,8 pm (Pb-O12 und Pb-O11). Zu einem weiteren Sauerstoffatom, das sehr wahrscheinlich zu einem Wassermolekül gehört, besteht ein Abstand von 273,5 pm. Wie man in Abbildung 50 gut erkennen kann, ist die Koordinationssphäre des Bleikations sehr unsymmetrisch, und es existiert eine freie Seite, an welche weitere Lösemittelmoleküle koordinieren könnten. Die Form der Koordinationssphäre könnte aber auch in einem sterisch aktiven, freien Elektronenpaar am zweiwertigen Bleikation seine Ursache haben.

Das Verknüpfungsmuster des Bromterephthalatanions in der orthorhombischen Struktur ist ähnlich dem Muster in der monoklinen Struktur. Auch hier sind die Carboxylatgruppen aus der Ebene des Benzolringes gedreht (Abbildung 51). Die dem Bromatom benachbarte Carboxylatgruppe weist einen Torsionswinkel von ca. $37,0^\circ$ zum Benzolring auf, die gegenüberliegende einen Winkel von ca. $14,6^\circ$. Im Gegensatz zu der monoklinen Struktur verknüpft hier jedoch nicht die der Bromlage benachbarte, stärker ausgelenkte

Carboxylatgruppe drei Kationen miteinander, sondern die weiter entfernte Carboxylatgruppe. Die Sauerstoffatome dieser Carboxylatgruppe koordinieren beide ein Bleiion als Chelat und jeweils ein Bleiatom einzählig.

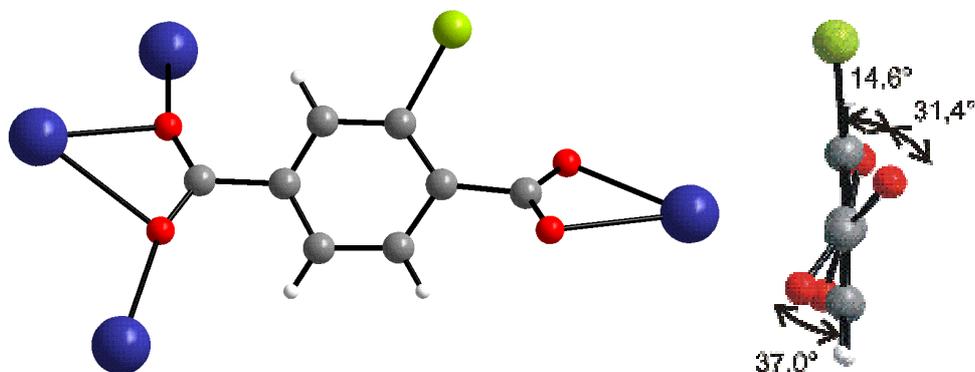


Abbildung 51: Orthorhombisches $Pb(Brbdc)(Lsm)_x$ ($Lsm = H_2O, DMF$): Koordinationssphäre des Bromterephthalatians (links) und die Winkel der Carboxylatgruppen zu der Ebene des Benzolringes (rechts).

Die gegenüberliegende Carboxylatgruppe, also die dem Bromatom benachbarte, koordiniert ein Bleikation als Chelat. Dadurch entstehen auch in dieser Struktur Kationendoppelketten, bei denen sich jeweils zwei benachbarte Bleiatome zwei Sauerstoffatome in den Koordinationssphären teilen (Abbildung 52).

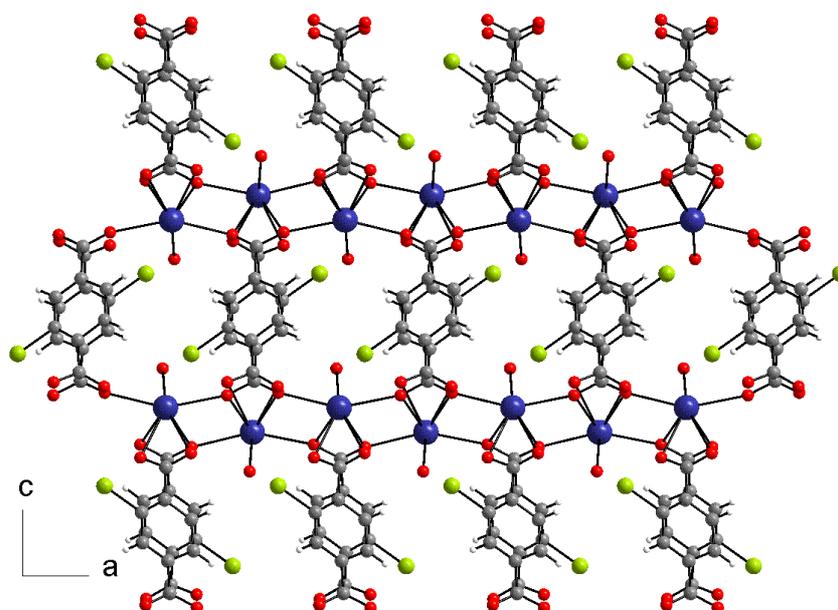


Abbildung 52: Orthorhombisches $Pb(Brbdc)(Lsm)_x$ ($Lsm = H_2O, DMF$): Projektion der Kationendoppelstränge entlang [010] und deren Verknüpfung untereinander über Bromterephthalatien.

Der so resultierende Pb-Pb-Abstand ist jedoch kürzer als in der monoklinen Struktur; er beträgt 427,7 pm. Auch hier werden die Doppelstränge über die Kohlenstoffgerüste der Anionen zu einer offenen Gerüststruktur verknüpft.

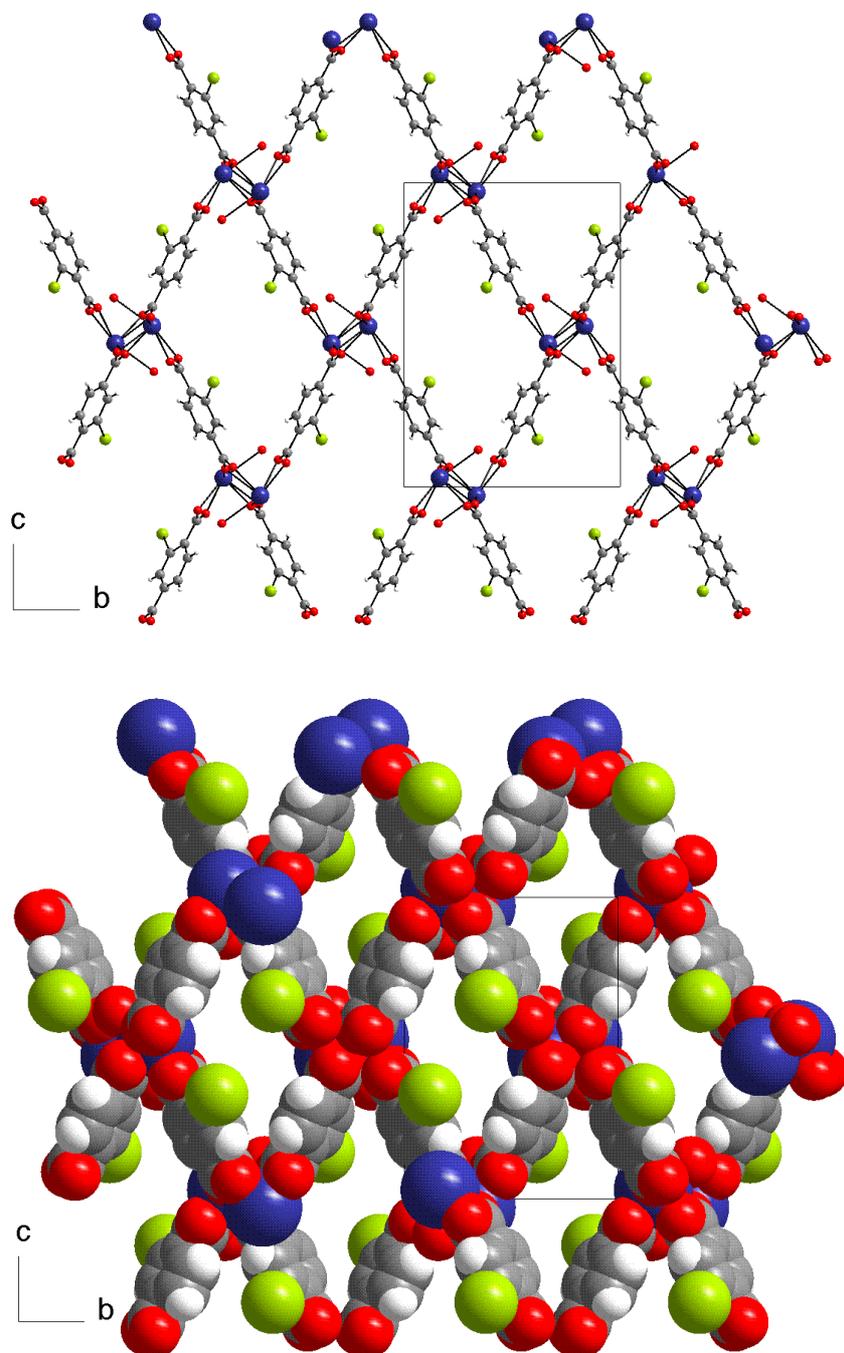


Abbildung 53: Orthorhombisches $Pb(Brbdc)(Lsm)_x$ ($Lsm = H_2O, DMF$): Blick auf die Verknüpfung der Bleidoppelstränge in einer Projektion entlang $[100]$. Dabei werden die Hohlräume in der Struktur deutlich. Bei der unteren Darstellung sind die van-der-Waals-Radien berücksichtigt.

Die Raumerfüllung in dieser Struktur beträgt nur 48,8%. Pro Elementarzelle finden sich in dieser Struktur 2 große symmetrieäquivalente Hohlräume, deren Volumina jeweils 303 \AA^3 betragen (siehe Abbildung 53). Die berechnete Elektronendichte in diesen Hohlräumen entspricht ca. 100 Elektronen (zum Vergleich: ein DMF-Molekül besitzt 73 Elektronen, ein Wassermolekül 18 Elektronen), es muss also davon ausgegangen werden, dass diese Verbindung nicht porös ist, sondern die enthaltenen Lösemittel lediglich sehr stark fehlgeordnet sind.

4.3.3 $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$

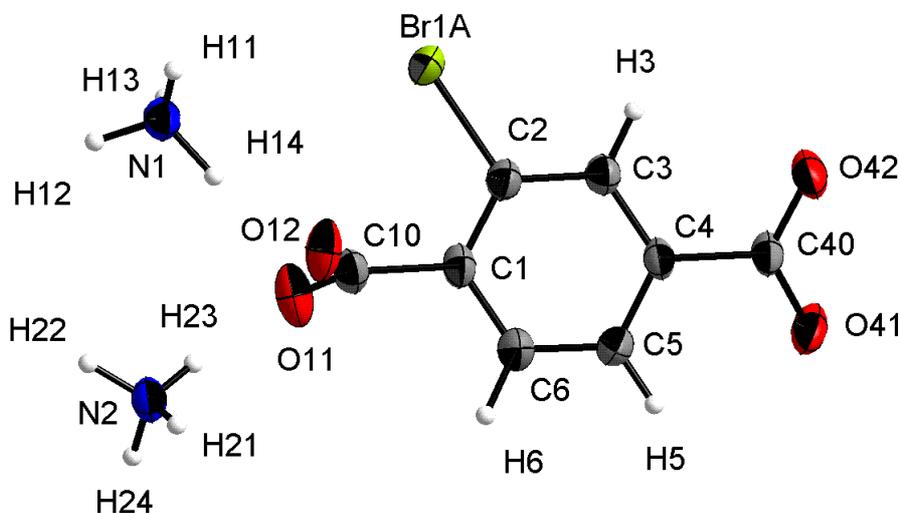


Abbildung 54: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit. Dargestellt sind die Atome mit ihren Beschriftungen und ihren thermischen Ellipsoiden mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Das Bromatom ist fehlgeordnet und befindet sich mit der größeren Wahrscheinlichkeit an C2 gebunden. Es kann aber auch mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit an C6 gebunden vorliegen.

Diammoniumbromterephthalat $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$ kristallisiert phasenrein in der Raumgruppe $P2_1/c$. Bei der Einkristallstrukturanalyse konnte die Lage des Bromatoms nicht exakt zugeordnet werden. Es liegt eine Fehlordnung vor. Gibt man die Besetzungsfaktoren der beiden Bromatome frei, erhält man für das an C2 gebundene Bromatom Br1A eine Besetzungswahrscheinlichkeit von etwa 88%, für Br1B von 8%. Da sich die Besetzungsfaktoren nicht zu 100% summieren, wurden die sie nicht frei, sondern als "restraints", d.h. abhängig voneinander, summiert auf 100 % verfeinert. Ebenso wurde mit den Wasserstoffatomen verfahren, die entweder an C2 oder C6 gebunden sind, wenn sich das Bromatom am jeweils anderen Kohlenstoffatom befindet. H6 wurde nicht frei verfeinert, H2 konnte reitend verfeinert werden.

Bei der folgenden Strukturbeschreibung und in den Abbildungen wird nur die mit größerer Wahrscheinlichkeit besetzte Bromlage am Kohlenstoffatom C2 dargestellt und das an C6 gebundene Wasserstoffatom. Die Bindungswinkel und Abstände der Verbindung liegen im Bereich der Erwartungen. Die zu dem Bromatom benachbarte Carboxylatgruppe ist aus sterischen Gründen aus der Ebene des Benzolringes stark herausgedreht und steht zu der

gegenüberliegenden, schwächer aus der Ebene herausgedrehten Carboxylatgruppe in einem Winkel von $57,8^\circ$ (siehe Abbildung 55).

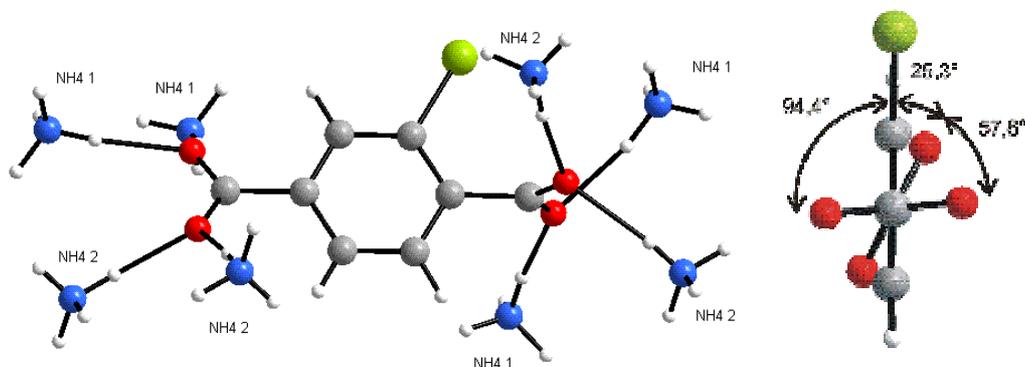


Abbildung 55: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Koordinationssphäre des Anions (links) und Winkel der Carboxylatgruppen zueinander (rechts).

In der Struktur liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Ammoniumionen (NH_4 1 und NH_4 2) vor (siehe Abbildung 56 und Abbildung 57), deren Wasserstoffatome nach einer Differenzfourieranalyse auch lokalisiert und frei verfeinert werden konnten.

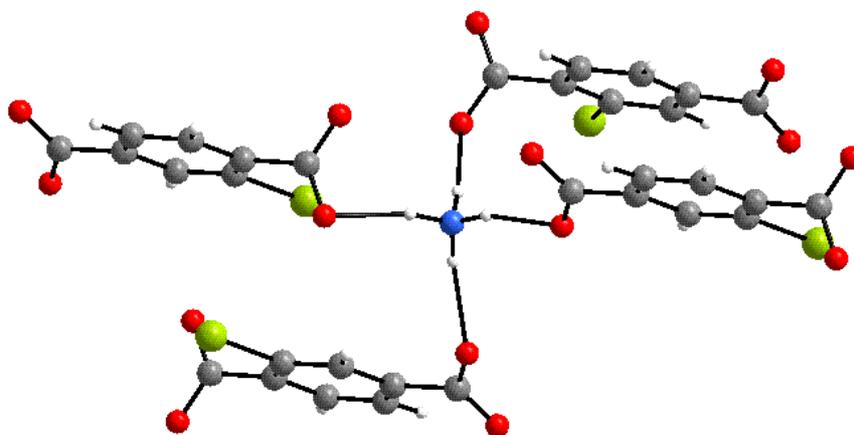


Abbildung 56: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Koordinationssphäre des Ammoniumions NH_4 1.

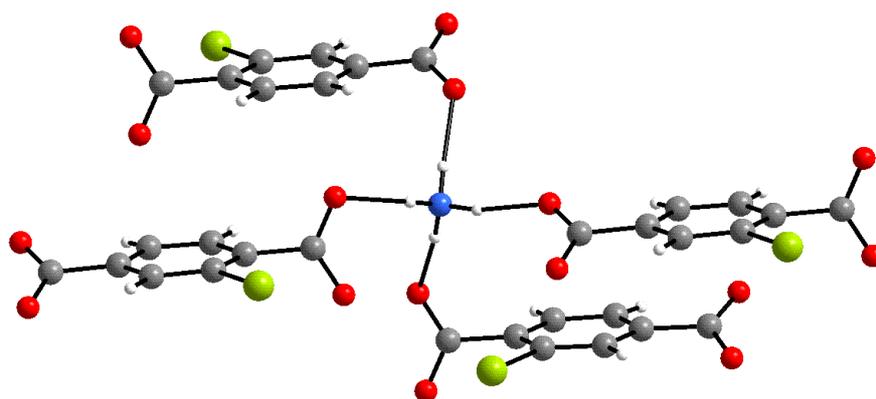


Abbildung 57: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Koordinationssphäre des Ammoniumions NH_4^+ .

Beide Ammoniumionen sind leicht verzerrt tetraedrisch von Carboxylatsauerstoffatomen umgeben. Die Koordinationssphären sind dabei sehr ähnlich. Die Sauerstoffatome liegen dabei mit Abweichungen auf den Verlängerungen der Stickstoff-Wasserstoffbindungen der Ammoniumionen. Die Abstände der Protonen zu den Stickstoffatomen liegen zwischen 88 pm und 106 pm. Die Abstände zu den Carboxylatsauerstoffatomen liegen in einem Bereich zwischen 190 pm und 203 pm. Die N-H-O-Winkel betragen dabei 161° - 172° für das Ammoniumion NH_4^+ 1 und 168° - 173° für das Ammoniumion NH_4^+ 2. Sowohl diese Winkel und als auch die Abstände lassen auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

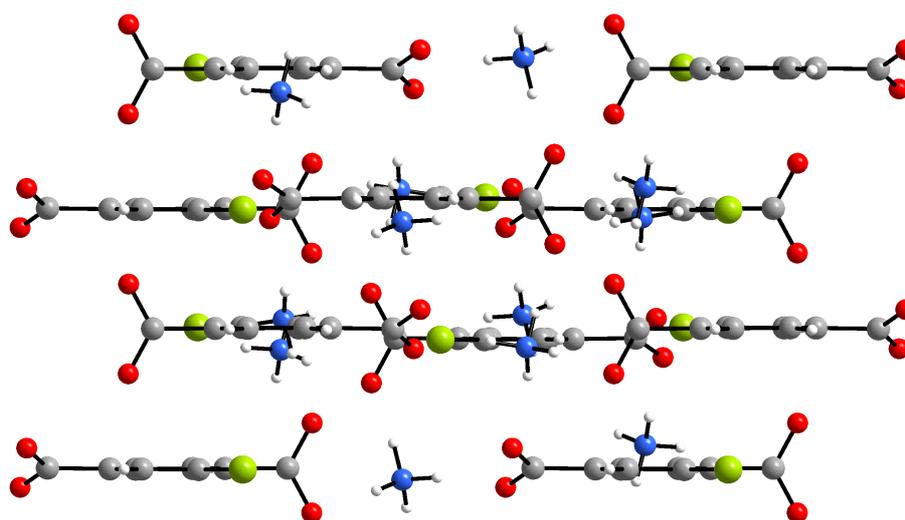


Abbildung 58: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Projektion der Struktur mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Ebene $(\bar{3}02)$.

Die Struktur enthält parallel entlang [010] ausgerichtete Bromterephthalatanionen (Abbildung 58). Die aromatischen Ringe des Anions liegen dabei alle in Schichten parallel zur Ebene ($\bar{3}02$).

Verknüpft sind die Schichten durch Ammoniumkationen, wobei jedes Ammoniumkation zwei benachbarte Anionen einer Schicht mit jeweils einem Anion aus der darüber und der darunter liegenden Schicht verbindet. Das Bromterephthalatanion verknüpft mit jedem Carboxylatsauerstoffatom jeweils zwei symmetrieäquivalente Ammoniumkationen. Dadurch verbindet das Anion insgesamt acht Ammoniumionen miteinander. Da jedes Carboxylatsauerstoffatom nur symmetrieäquivalente Ammoniumionen miteinander verbindet (siehe Abbildung 55), entstehen in der Struktur Tetraederschichten, welche entweder das Ammoniumion NH_4 1 oder das Ammoniumion NH_4 2 enthalten. Diese Schichten liegen parallel zur Ebene (100). Innerhalb der Schichten sind immer sechs Tetraeder zu Ringen verknüpft und zwar hat jeder Tetraeder eine Kanten- und zwei Eckenverknüpfungen (Abbildung 59).

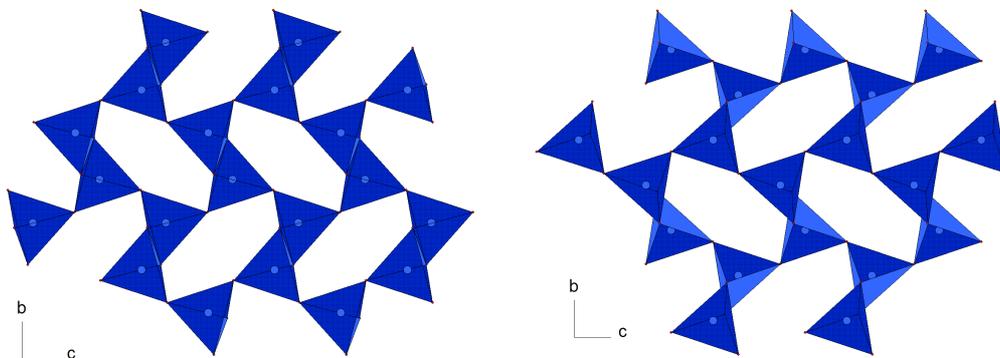


Abbildung 59: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Tetraederverknüpfung der Ammonium-Sauerstofftetraeder; links eine Schicht aus Tetraedern mit dem Stickstoffatom N1 im Zentrum, rechts eine Schicht aus Tetraedern mit N2 im Zentrum.

5 Weitere Strukturen

5.1 Ba(Isonic)(NO₃)

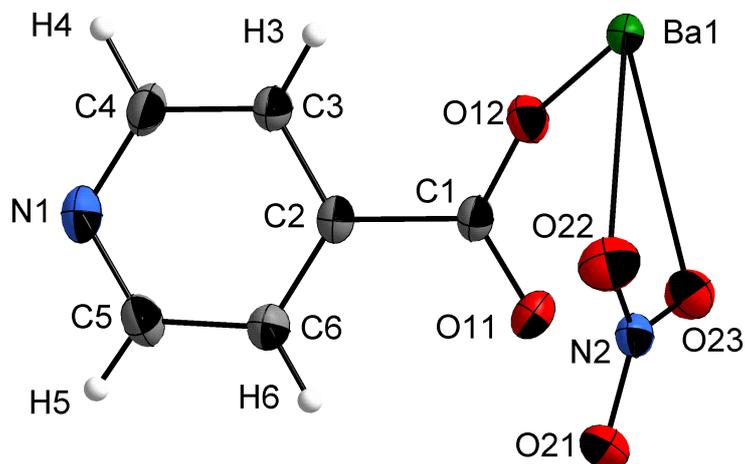


Abbildung 60: Ba(Isonic)(NO₃): Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit mit Atombeschriftungen. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Farblose trikline Kristalle von Ba(Isonic)(NO₃) werden in einer hydrothermalen Reaktion aus Bariumnitrat, Isonicotinsäureamid und Kaliumhydroxid unter Bildung von Ammoniak phasenrein erhalten. Aufgrund der starken Absorption des Schweratoms Barium konnten die Wasserstoffatome nach einer Differenzfourieranalyse trotz Absorptionskorrektur nicht gefunden werden und wurden deshalb generiert und reitend verfeinert.

Die Kristallstruktur ist aus Bariumatomen aufgebaut, welche neunfach von Sauerstoffatomen von drei Nitrat- und drei Isonicotinatanionen, und einfach von einem Stickstoffatom koordiniert sind, welches von einem vierten Isonicotinatanion stammt (Abbildung 61).

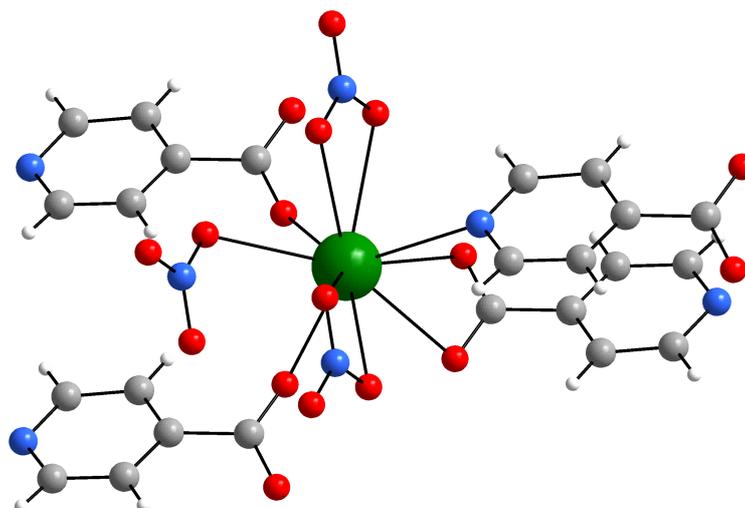


Abbildung 61. $Ba(Isonic)(NO_3)$: Koordinationssphäre des Bariumatoms.

Die Abstände des Bariumatoms zu seinen Sauerstoffliganden liegen in einem Bereich zwischen 268,2 pm und 298,4 pm. Die Abstände zu den monodentat koordinierenden Isonicotinsäureanionen sind dabei mit 268,2 pm (Ba-O11) und 272,4 pm (Ba-O12) deutlich kürzer als die Abstände zu der chelatisierenden Carboxylatgruppe (Ba-O11: 296,4 pm und Ba-O12: 283,8 pm). Bei den Nitrat anionen beobachtet man denselben Effekt; das monodentat koordinierende Nitrat anion befindet sich mit seinem Sauerstoffatom O21 in einem Abstand von 288,1 pm zum zentralen Bariumatom, während die beiden chelatisierenden Nitrat anionen mit Abständen von 298,4 pm (Ba-O21) und 297,8 pm (Ba-O23) bzw. 295,5 pm (Ba-O22) und 293,8 pm (Ba-O23) weiter entfernt liegen.

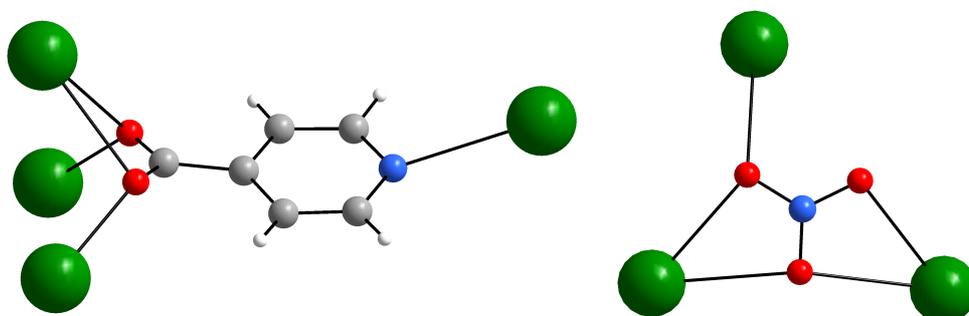


Abbildung 62: $Ba(Isonic)(NO_3)$: Koordinationssphäre des Isonicotinat anions (links) und des Nitrat anions (rechts).

Jedes Nitratanion koordiniert ein Bariumkation als einzähniger Ligand und zwei weitere Kationen jeweils als Chelat (Abbildung 62). Dadurch bilden sich Bariumdoppelstränge, die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen. Die einzelnen Doppelstränge sind untereinander über die Carboxylatgruppen der Isonicotinationen zu Schichten parallel der (001)-Ebene verknüpft (Abbildung 63).

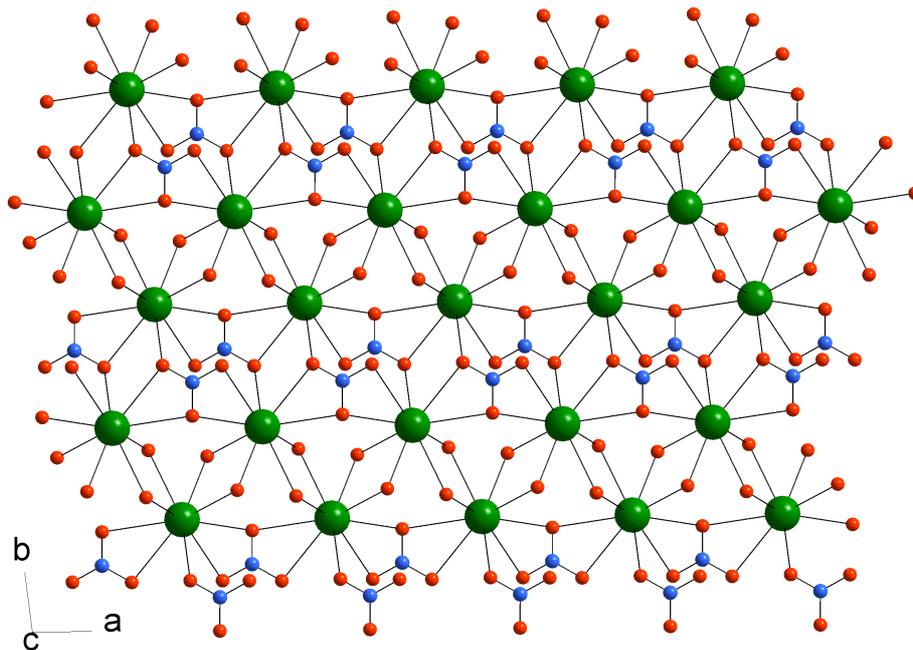


Abbildung 63: $Ba(Isonic)(NO_3)$: Blick auf eine Schicht aus Nitrat- und Bariumionen in einer Projektion leicht verdreht entlang [001].

Dabei koordiniert jedes Sauerstoffatom des Isonicotinanions als einzähniger Ligand jeweils ein Bariumatom; ein drittes Bariumatom wird von beiden als Chelat umgeben (Abbildung 62). Die aromatischen Ringe der Isonicotinanionen stehen dabei nahezu senkrecht auf diesen Schichten. Das Stickstoffatom der Isonicotinanionen koordiniert ein Bariumatom einer benachbarten Schicht, dadurch wird ein dreidimensionales Netzwerk erzeugt (Abbildung 64).

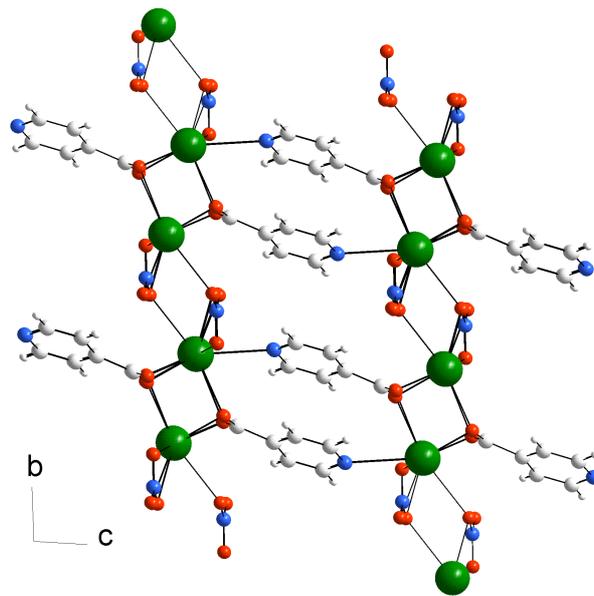


Abbildung 64: $Ba(Isonic)(NO_3)$: Verknüpfung der Schichten aus Barium- und Nitraten über die Isonicotinationen verdeutlicht in einer Projektion entlang $[100]$.

5.2 $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$

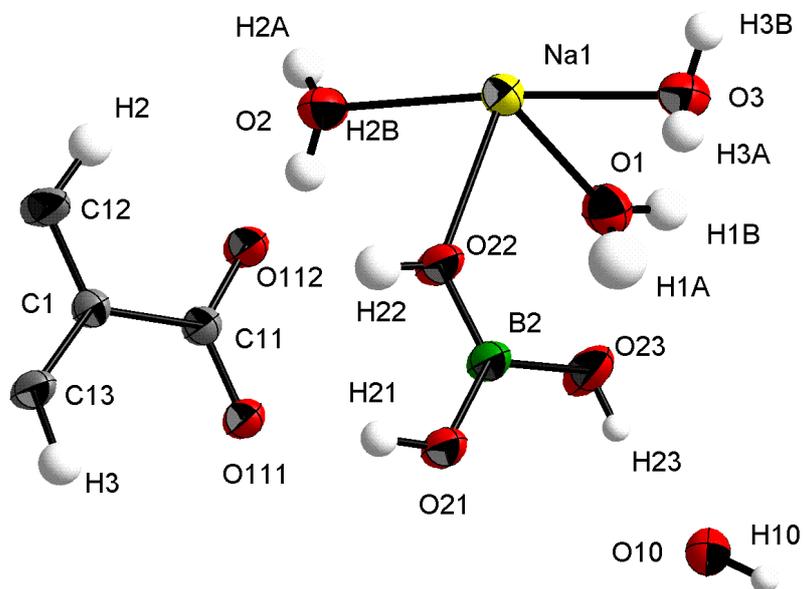


Abbildung 65: $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit mit Darstellung der Atombeschriftungen und den thermischen Ellipsoiden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Die Verbindung kristallisiert phasenrein in mechanisch äußerst stabilen, farblosen Kristallen in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$. Das Natriumkation ist hier stark verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 66). Vier der Sauerstoffatome gehören zu Wassermolekülen. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten alle nach der Differenzfourieranalyse bestimmt und frei verfeinert werden. Jedoch zwei thermische Ellipsoide, und zwar das des Atoms H23 im Borsäuremolekül und das des H10 im Kristallwassermolekül, waren wahrscheinlich aufgrund einer Fehlordnung so stark vergrößert, dass die Auslenkungsparameter festgesetzt wurden und nur die Koordinaten frei verfeinert wurden.

Die Na-OH₂-Abstände befinden sich in einem Bereich zwischen 240,7 pm und 249,8 pm. Die beiden anderen Sauerstoffatome, welche sich mit einem O22-Na-O112-Winkel von 158,5° gegenüberliegen, stammen von einem Terephthalatanion und von einem Borsäuremolekül.

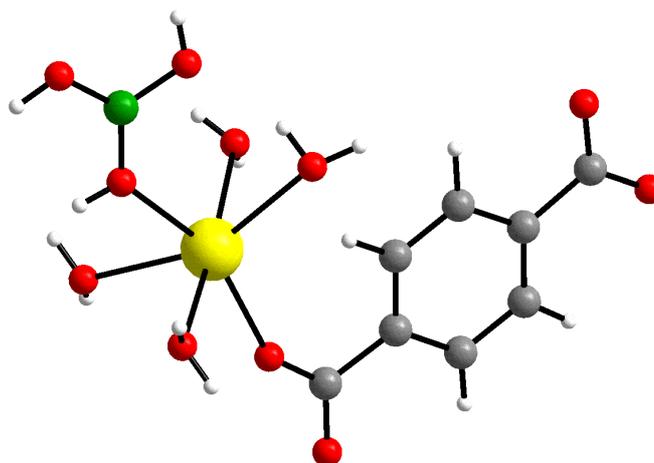


Abbildung 66: $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$: Koordinationssphäre des Natriumkations.

Die Natriumkationen bilden Ketten aus, indem jeweils zwei Wassermoleküle zur Koordinationssphäre beider Kationen gehören. Durch diese Kantenverknüpfung entstehen Dimere. Diese Dimere sind über mit Wasserstoffbrückenbindungen untereinander zu Ketten verbunden (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

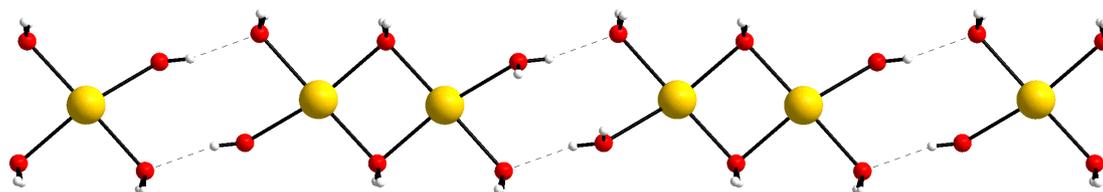


Abbildung 67: $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$: Verknüpfung der Natriumkationen untereinander über Wassermoleküle zu Ketten.

Es lässt sich mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse nicht eindeutig klären, ob die Borsäure in der Kristallstruktur tatsächlich als Säuremolekül vorliegt. Es finden sich zwar Elektronendichten in Abständen zu den Sauerstoffatomen der Borsäure, die in der Größenordnung von Wasserstoff-Sauerstoff-Atombindungen liegen. Ordnet man diesen Wasserstoffatome zu, erhält man bei freier Verfeinerung aller Atomparameter jedoch relativ große thermische Auslenkungsparameter, vor allem für das Wasserstoffatom H23. In der direkten Nähe der Sauerstoffatome des Terephthalsäuremoleküls ist dagegen keine Elektronendichte zu finden, die man Wasserstoffatomen zuordnen könnte. Diese Beobachtung und auch die Tatsache, dass Borsäure einen größeren pKs-Wert als Terephthalsäure besitzt, legen den Schluss nahe, dass in dieser Verbindung Terephthalsäure zweifach deprotoniert

wurde und Borsäure tatsächlich protoniert vorliegt. Dies steht auch im Einklang mit dem Ladungsausgleich bei der gefundenen Zusammensetzung der Verbindung. Die Protonen liegen nahezu auf einer Linie zwischen den Sauerstoffatomen der Borsäure und den Sauerstoffatomen der Terephthalsäure mit einem O21-H21-O111-Winkel von 173° bzw. einem O22-H21-O112-Winkel von 170° . Zwischen den beiden über Protonen verknüpften Sauerstoffatomen bestehen Abstände von 267,6 pm (O21-O111) und 262,5 pm (O22-O112). Diese Winkel und Abstände lassen auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

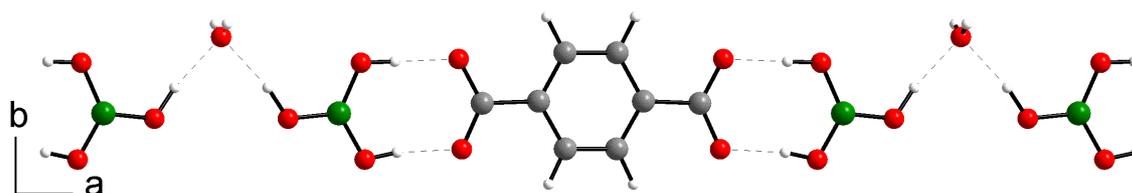


Abbildung 68: $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$: Verknüpfung der Borsäuremoleküle und der Terephthalatanionen untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten.

Dies bedeutet, dass die Protonen nicht vollständig den Borsäuremolekülen zugezählt werden können, sondern auch anteilig den Terephthalsäuremolekülen. Beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen bilden zu jeweils einer OH-Gruppe des Borsäuremoleküls Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die dritte OH-Gruppe des Borsäuremoleküls ist über eine Wasserstoffbrücke mit einem Wassermolekül verknüpft, welches in einem Abstand von 280,6 pm (O23-O1) liegt. Das Sauerstoffatom dieses Wassermoleküls bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Borsäuremolekülen aus und verknüpft diese untereinander. So entstehen Ketten aus Terephthalatanionen und Borsäuremolekülen, die entlang [100] verlaufen (Abbildung 68).

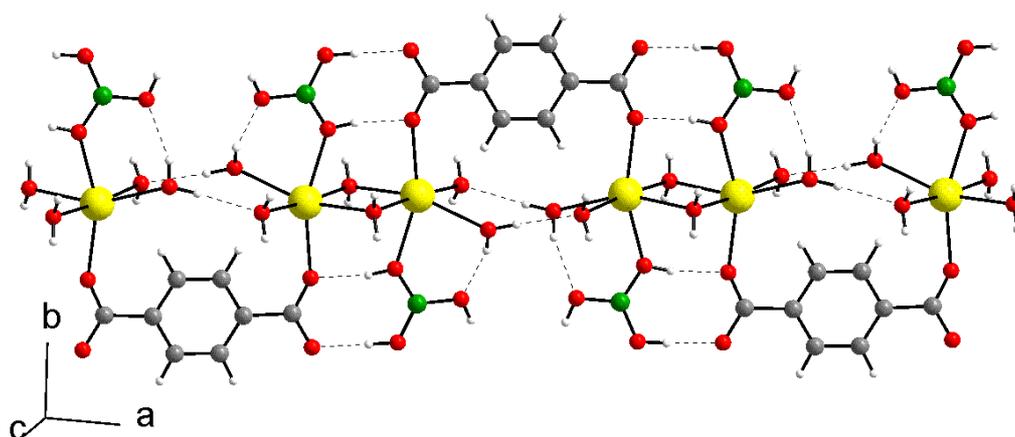


Abbildung 69: $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$: Verknüpfung zweier Borsäure-Terephthalatketten über Natriumatome zu Bändern.

Eine Natriumkette verbrückt zwei Borsäure-Terephthalatketten miteinander, indem jedes Natriumatom an ein Sauerstoffatom eines Borsäuremoleküls aus einer Kette und an ein Sauerstoffatom eines Terephthalatanions einer gegenüberliegenden Kette koordiniert. So entstehen breite Bänder die dreidimensional untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind (Abbildung 70).

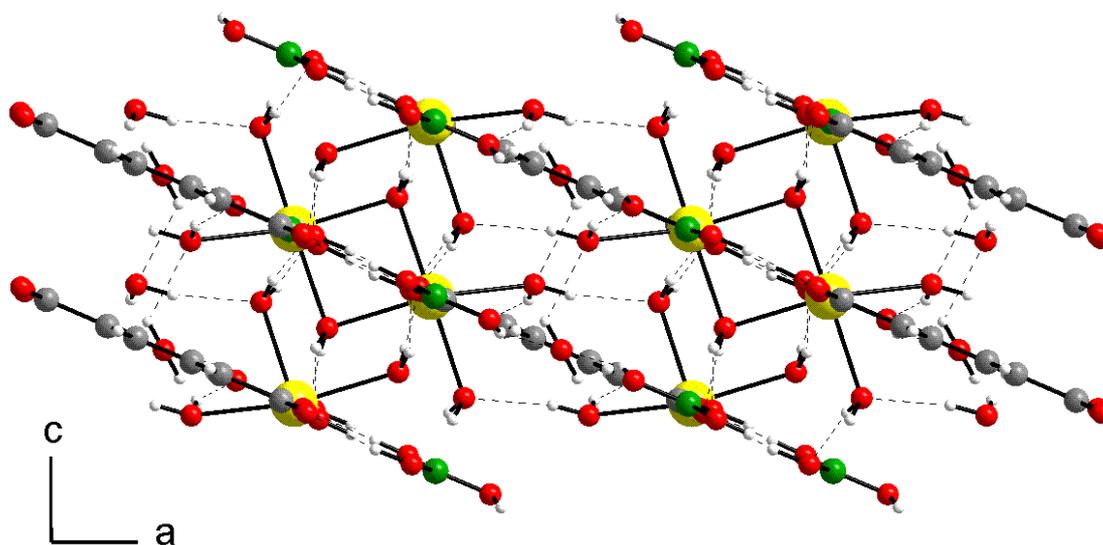


Abbildung 70: $\text{Na}_2(\text{bdc})(\text{H}_3\text{BO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$: Verknüpfung der Bänder untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt in einer Projektion entlang $[010]$.

5.3 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

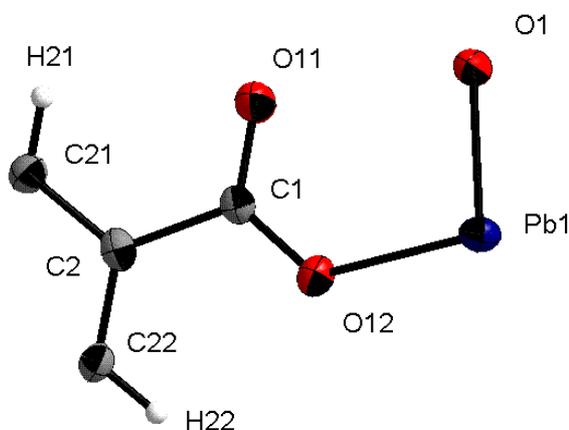


Abbildung 71: $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit. Dargestellt sind die Atome mit ihren Beschriftungen und ihren thermischen Ellipsoiden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

$\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ wird mittels einer Hydrothermalsynthese aus Bleicarbonat und Terephthalsäure hergestellt. Das Produkt kristallisiert in farblosen Nadeln in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Das Produkt ist röntgenographisch rein, aber Abweichungen der Ergebnisse der Elementaranalyse von den theoretischen Werten deuten auf leichte Verunreinigungen hin.

Die Koordinationszahl des Bleikations beträgt sieben, wenn man Blei-Sauerstoffabstände bis ca. 310 pm berücksichtigt. Der so gebildete Polyeder kann als verzerrtes, einfach überkapptes, trigonales Prisma aufgefasst werden.

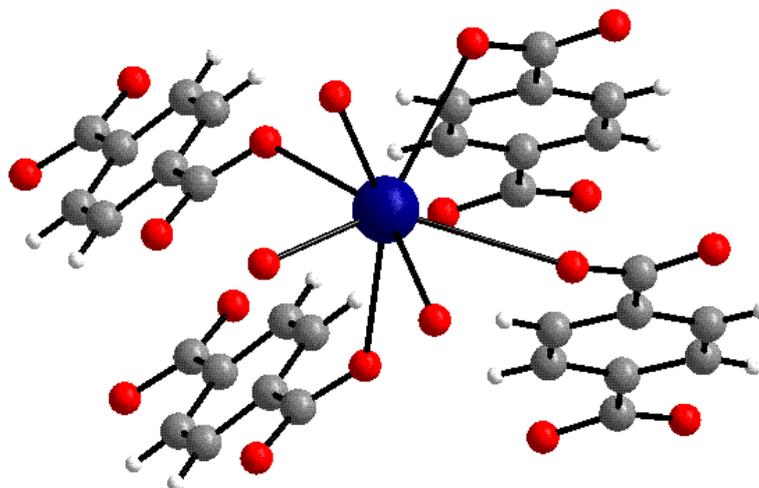


Abbildung 72: $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$: Koordinationssphäre des Bleikations

Die darauf folgenden kürzesten Abstände betragen 373 pm (Pb-O11) bzw. 395 pm (Pb-O11). Die drei kürzesten Blei-Sauerstoffabstände (Pb-O1: 232,5 – 248,3 pm) bestehen zu den Sauerstoffatomen der Hydroxidationen. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen O11 und O12 von vier unterschiedlichen Terephthalationen sind hingegen deutlich länger (zwischen 256,7 pm und 307,2 pm). Die Bindungswinkel und –abstände innerhalb des Terephthalatanions entsprechen im Rahmen der Standardabweichungen den Erwartungswerten. Es fällt auf, dass die C-O- Abstände der Carboxylatgruppe signifikant unterschiedlich sind: 125,2 pm (C1-O11) und 128,3 pm (C1-O12). Dies korreliert sehr gut mit den unterschiedlichen Beträgen der Pb-O-Abstände: 298,2 pm und 307,2 pm (Pb-O11), 256,7 pm und 274,6 pm (Pb-O12) (Abbildung 73).

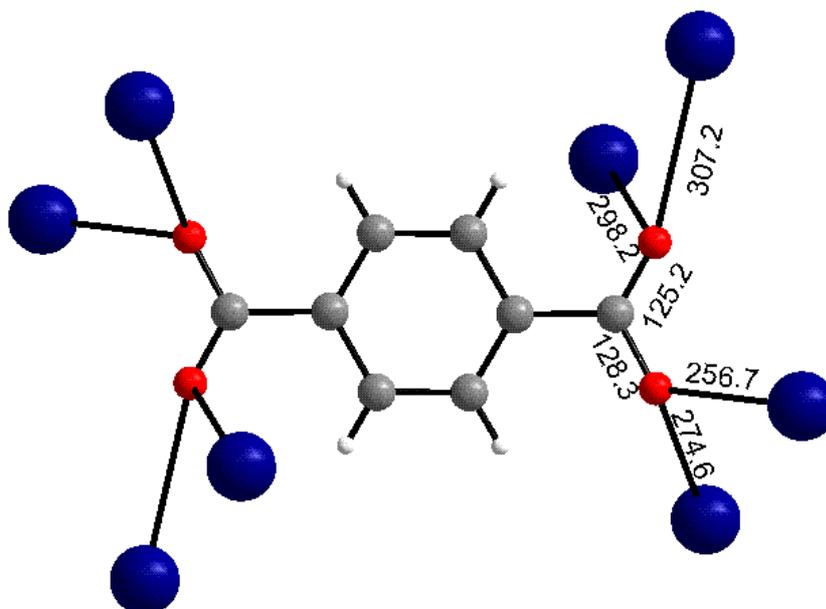


Abbildung 73: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Koordinationssphäre des Anions. Dargestellt sind die Abstände der Carboxylatsauerstoffatome zu den benachbarten Bleikationen.

Das charakteristische Strukturmerkmal des $Pb_2(OH)_2(bdc)$ sind gewinkelte Doppelstränge aus Bleiatomen und μ_3 -verbrückenden Hydroxidationen, die in Abbildung 74 gezeigt werden.

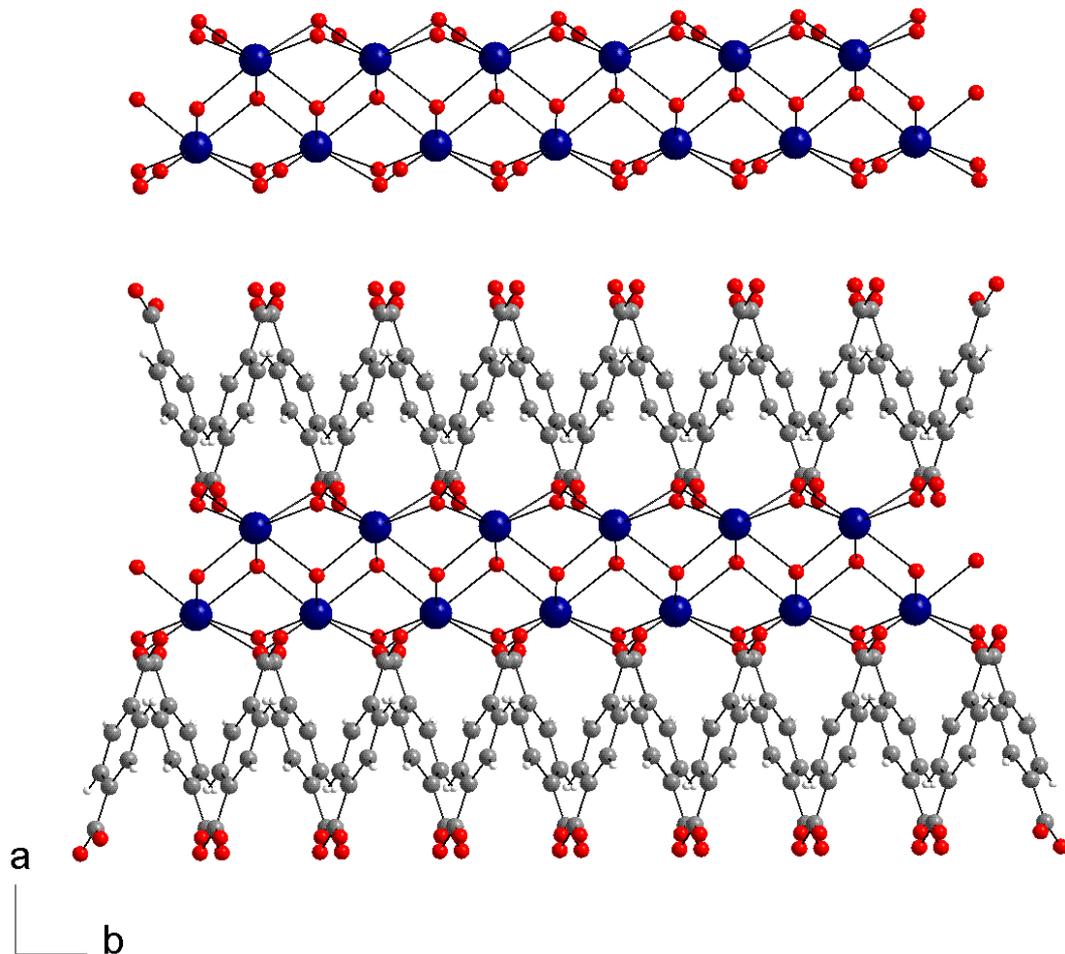


Abbildung 74: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Blei-Hydroxid-Doppelstrang in einer Projektion entlang $[001]$. In der oberen Darstellung sind zur besseren Übersicht nur die Blei- und Sauerstoffatome gezeigt.

Diese leiterförmige Anordnung verläuft in der Kristallstruktur entlang $[010]$. Dieses eindimensionale, anorganische Strukturelement wird über die organischen Terephthalationen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, dessen Projektion entlang $[010]$ in Abbildung 75 zu sehen ist.

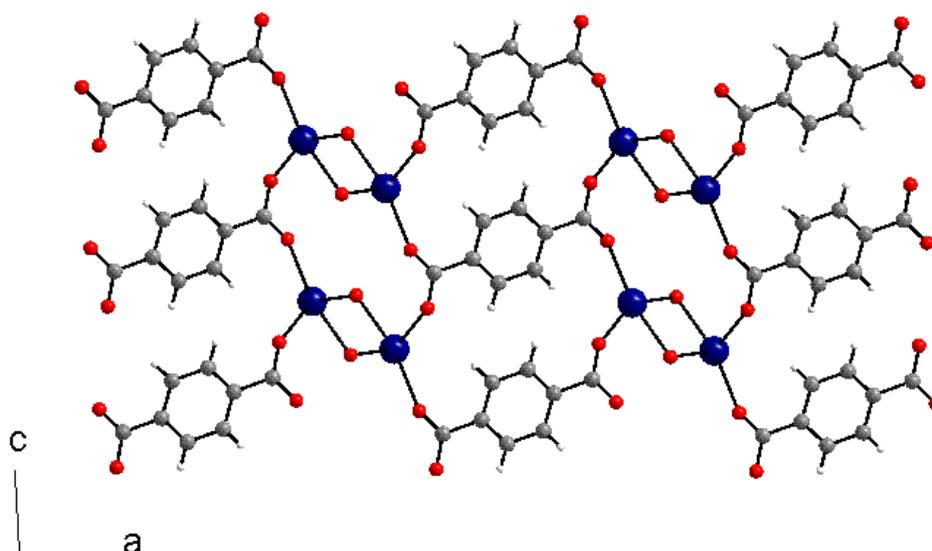


Abbildung 75: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Verknüpfung der Blei-Hydroxid-Doppelstränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk, dargestellt in einer Projektion der Struktur entlang $[010]$.

Die Blei-Blei-Abstände in dieser Kette betragen 380,1 bzw. 382,9 pm. Eine analoge $Pb(OH)_{3/3}$ -Kette wurde in $Pb_2(OH)_2(C_2N_{10})$ gefunden, eine Verbindung mit dem ungewöhnlichen Azotetrazolidianion [91]. Die Pb-O-Abstände innerhalb der Doppelkette betragen dort 234 pm, 245 pm und 252 pm; sie entsprechen somit denen im $Pb_2(OH)_2(bdc)$. Die Pb-OH₂ – Abstände im $Pb(bdc)(H_2O)$ [92] sind deutlich länger mit 256,3 pm und 275,9 pm, wohingegen die Pb-O-Abstände im PbO [93] mit 230,4 pm signifikant kürzer sind. Somit ist die Zuordnung des O1-Atoms als Hydroxidion in $Pb_2(OH)_2(bdc)$ sinnvoll, auch ohne dass das Wasserstoffatom der Hydroxidgruppe röntgenographisch lokalisiert werden konnte. Ein weiteres Indiz für ein Vorhandensein eines Hydroxidions liefert eine Rechnung nach Paulings elektrostatischer Valenzregel [94]. Diese besagt, dass die Ladung z_j eines j -ten Anions mit der Koordinationszahl a exakt oder annähernd gleich der negativen Summe der elektrostatischen Bindungsstärken s_i der a koordinierenden Kationen mit ihrer Koordinationszahl k_i ist:

$$z_j \approx -\sum_{i=1}^a s_i = -\sum_{i=1}^a \frac{n_i}{k_i}$$

Gleichung 5: Elektrostatische Valenzregel: z_j = Ladung des j -ten Anions; a = Koordinationszahl des Anions, s_i = elektrostatische Bindungsstärke des i -ten Kations; n_i = Ladung des i -ten Kations; k_i = Koordinationszahl des i -ten Kations.

Mit dieser Gleichung errechnet sich die Ladung des dreifach vom zweiwertigen Blei koordinierten Anions zu -1, es muss sich also um ein Hydroxidion handeln.

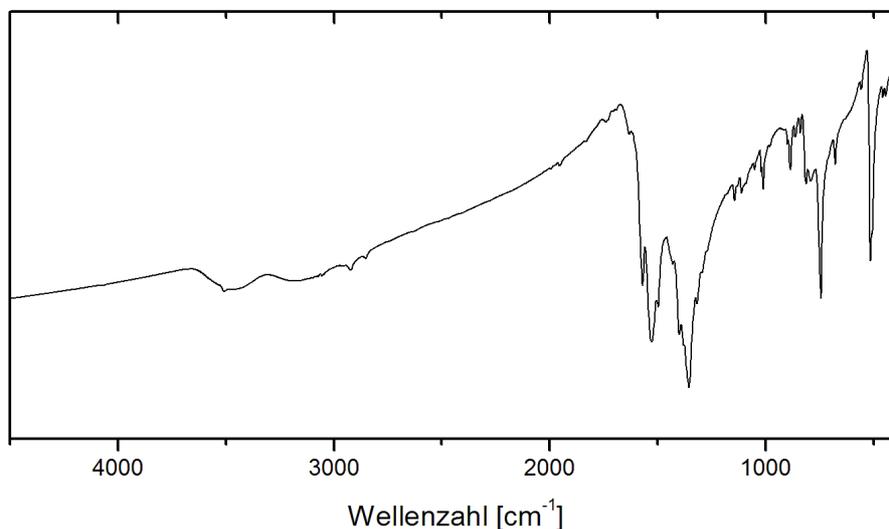


Abbildung 76: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: IR-Spektrum gemessen als KBr-Pressling.

Im IR-Spektrum (Abbildung 76) findet man bei einer Wellenzahl von ca. 3500 cm^{-1} neben einem großen, stark verbreiterten Wassersignal, welches auf Feuchtigkeit in der Probe hinweist, ein Signal für eine O-H-Schwingung. Ob es sich hierbei um die Schwingung der Hydroxidionen handelt oder um eine ebenfalls denkbare O-H-Schwingung innerhalb eines Hydrogenterephthalatanions, kann mit dieser Methode nicht eindeutig unterschieden werden.

Die Kristallstruktur des $Pb_2(OH)_2(bdc)$ stellt einen neuen Strukturtyp dar, vergleichbare Terephthalate sind nicht bekannt. Im $V^{III}(OH)(bdc)(H_2bdc)$ [95] und in der analogen Chromverbindung [96] liegen zwar ebenfalls Metall-Hydroxid-Einheiten vor, allerdings wird in diesen Strukturen das Metallatom oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Zwei Hydroxidionen besetzen dabei die axialen Positionen des Oktaeders und verknüpfen diese miteinander zu Ketten, welche durch die Carboxylat-Sauerstoffatome in den äquatorialen Positionen der Oktaeder zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Doktorarbeit lag in der Synthese von neuen Koordinationspolymeren auf Basis von Metallkationen und Carboxylatanionen. Es ist gelungen, 14 bislang unbekannte Koordinationspolymere zu synthetisieren, von denen 12 vollständig strukturell mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.

Tabelle 1: Zusammenfassung der dargestellten Verbindungen mit ihren Raumgruppen und, falls vorhanden, dem Volumenanteil der hypothetisch lösemittelfreien Hohlräume am Gesamtvolumen der Elementarzelle.

Verbindung	Raumgruppe	Beschreibung	Hohlräume ohne Lösemittel
$\text{Mg}_3(\text{btc})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{DMF})_6$	P 6 ₃ /m	Schichtstruktur	63 %
$\text{Zn}_3(\text{btc})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{btc})_2(\text{Lsm})_x$	P 6 ₃ /m	Schichtstruktur	63 %
$\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$	C 2/c	Schichtstruktur	69 %
$\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$	C c	offene Gerüststruktur	55 %
$\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$	P -1	offene Gerüststruktur	19 %
$\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$	P -1	offene Gerüststruktur	19 %
$\text{La}_2(\text{CO}_3)(\text{ADC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$	P b c a	offene Gerüststruktur	42 %
$\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$	P 2 ₁ /c	offene Gerüststruktur	46 %
$\text{Pb}(\text{Brbdc})(\text{Lsm})_x$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	offene Gerüststruktur	39 %
$\text{Ba}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	offene Gerüststruktur	41 %
$(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$	P 2 ₁ /c	Gerüststruktur	keine Hohlräume
$\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	P -1	Gerüststruktur	keine Hohlräume
$\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$	C 2/c	Gerüststruktur	keine Hohlräume
$\text{Ba}(\text{Isonic})(\text{NO}_3)$	P 2 ₁ /c	Gerüststruktur	keine Hohlräume

Sieben der dargestellten Verbindungen sind besonders hervorzuheben, da es sich hierbei um offene Gerüststrukturen handelt. Die Synthese von Verbindungen, die Hohlraumstrukturen ausbilden, ist von großem Interesse, da diese Hohlräume für Anwendungen interessant sind. Sie können, je nach Größe und Beschaffenheit, beispielsweise als Gasspeicher genutzt werden oder als Reaktionsräume für stereoselektive chemische Prozesse. Eine der dargestellten Verbindungen, $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$, besitzt sehr große, mit DMF-Molekülen gefüllte Kanäle. Sie

weist mit einem Hohlraumvolumen von 69 % des Elementarzellvolumens das im Rahmen der Doktorarbeit größte erreichte Hohlraumvolumen auf. Dieses liegt in der Größenordnung des $\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Lsm})$ (MOF-14) [97], welches 64 % beträgt. Die wahrscheinlich bekannteste offene Gerüststruktur, das $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3(\text{Lsm})$ (MOF-5) [98], besitzt ein Hohlraumvolumen von 77 %. Allerdings lassen sich die Lösemittelmoleküle von $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$ nicht ohne Verlust der Kristallinität entfernen.

Die übrigen sechs synthetisierten offenen Gerüststrukturen besitzen zwar kleinere Hohlräume, an diesen Verbindungen ist aber die Existenz von reaktiven, funktionellen Gruppen, die von den Hohlräumen aus zugänglich sind, bemerkenswert. Reaktive Zentren bieten die Möglichkeit, für verschiedene Anwendungen dienliche Gruppen in das bestehende Gerüst einzubauen. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich in dieser Arbeit um Bromgruppen aus Bromterephthalatanionen und Dreifachbindungen aus Acetylendicarboxylatanionen.

Es wurden drei offene Gerüststrukturen auf Basis der Bromterephthalsäure mit Solvothermalmethoden erhalten. Hier ragen die Bromatome der Anionen in die Hohlräume und sind eventuell für Grignard- oder Lithiierungsreaktionen zugänglich. Dadurch könnten organische Gruppen oder Metallatome an die Gerüststruktur kovalent gebunden werden [23]. Vor allem das Einbringen von katalytisch aktiven Metallatomen in azentrische Kristalle wäre hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der heterogenen asymmetrischen Katalyse interessant. Die Bleiverbindung $\text{Pb}(\text{Brbtc})(\text{Lsm})_x$ ($\text{Lsm} = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$), welche sowohl in einer monoklinen als auch einer orthorhombischen Kristallstruktur vorkommen kann, besitzt große, von zwei Seiten zugängliche Hohlräume. Die monokline Struktur, welche in $\text{P}2_1/c$ kristallisiert, ist porös, da die enthaltenen Wasser- und DMF-Moleküle die Hohlräume nicht vollständig ausfüllen und somit leere Kanäle mit einem Volumen von 5 % der Elementarzelle verbleiben. Ohne Lösemittelmoleküle vergrößern sich die Hohlräume auf ein hypothetisches Volumen von 46 %. Der Inhalt der Hohlräume in der orthorhombischen Struktur kann aufgrund starker Fehlordnung der Lösemittelmoleküle nicht verfeinert werden. Diese Struktur kristallisiert azentrisch in $\text{P}2_12_12_1$. Phasenreines $\text{Ba}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ kristallisiert ebenfalls in $\text{P}2_12_12_1$ mit ähnlichen, von zwei Seiten zugänglichen Hohlräumen.

In der Literatur sind bislang wenige Bromterephthalatverbindungen bekannt [82-88]. Dies könnte eine Ursache in der schlechten Löslichkeit der Bromterephthalsäure in polaren

Lösemitteln haben. Das in dieser Arbeit präsentierte $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$, welches in $\text{P2}_1/\text{c}$ kristallisiert, könnte aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser verglichen mit Bromterephthalsäure einen Zugang zur Synthese weiterer interessanter Bromterephthalate eröffnen.

Drei der dargestellten Verbindungen mit offenen Gerüststrukturen enthalten das Anion der Acetylendicarbonsäure. An der reaktiven Dreifachbindung dieses Anions könnten Additionsreaktionen stattfinden, da bei allen drei Strukturen die Dreifachbindung von den Hohlräumen aus zugänglich ist. Bei den dargestellten Acetylendicarboxylaten handelt es sich um Selten-Erd-Verbindungen. Die Darstellung offener Gerüststrukturen auf Basis von Selten-Erdsalzen ist von großem Interesse, da hier Hybridmaterialien entstehen können, welche die intrinsischen Eigenschaften poröser Materialien mit den physikalischen Eigenschaften der Selten-Erd-Kationen hinsichtlich Katalyse, Lumineszenz und magnetischer Eigenschaften vereinen können. Das hellgrüne $\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ und das blass violette $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ kristallisieren isotyp als phasenreine Produkte bei Gelsynthesen. Die Kationen und Anionen bilden ein Netzwerk, welches mit Wasser gefüllte Kanäle umschließt, die ein Volumen von etwa 19 % der Gesamtstruktur ausmachen. Die stufenweise Abgabe von Wassermolekülen mit steigenden Temperaturen konnte mit Hilfe von DTA/TG - Messungen beobachtet werden. Phasenreines $\text{La}_2(\text{CO}_3)(\text{ADC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kristallisiert orthorhombisch mit deutlich größeren, nahezu rechteckigen Kanälen, die 42 % des Volumens der Elementarzelle ausmachen. Das thermische Verhalten wurde mit temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung und anschließenden Rietveldverfeinerungen untersucht. Die Substanz bleibt bis zu einer Temperatur von ca. 390 K kristallin und zeigt eine positive thermische Ausdehnung, die jedoch nicht isotrop ist: Die kristallographische c-Achse wird mit steigenden Temperaturen kürzer.

Ferner wurden drei Trimesatverbindungen dargestellt, bei denen es sich um Schichtstrukturen handelt. Die Kristallstrukturen von $\text{Mg}_3(\text{btc})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{Lsm})_x$ ($\text{Lsm} = \text{H}_2\text{O}$, Pyridin, DMF) und der isotypen Zinkverbindung konnten aufgrund kristallographischer Probleme nicht zufriedenstellend gelöst und verfeinert werden. Die dritte Schichtstruktur, $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$, bildet (6,3)-Netze im Fischgrätmuster aus Trimesatanionen, welche durch tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Zinkkationen verknüpft sind. Zwischen diesen Schichten befinden sich Pyridinmoleküle. Versuche, aus diesen Schichtstrukturen offene

Gerüststrukturen herzustellen, indem die Schichten über bifunktionale Liganden verknüpft werden, gelangen bisher nicht. Da hierbei aber Verbindungen mit sehr großen Hohlräumen entstehen könnten, sollten weitere Synthesversuche durchgeführt werden.

Die Verbindung $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ enthält in ihrer Kristallstruktur ungewöhnlicherweise Borsäuremoleküle und nicht wie erwartet Boratanionen. Diese Borsäuremoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit Terephthalatanionen verknüpft. Bei einem weiteren Terephthalat handelt es sich um $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$, dessen Kristallstruktur einen neuen Strukturtyp repräsentiert. Hier werden Ketten aus Hydroxid- und Bleiionen über Terephthalatanionen dreidimensional verknüpft. Ferner konnte $\text{Ba}(\text{Isonic})(\text{NO}_3)$ solvothermal dargestellt werden. Bei dieser Verbindung verknüpfen Isonicotinatanionen Schichten aus Nitrat- und Bleiionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Im Zentrum dieser Arbeit lagen vor allem die Synthese und die Aufklärung der Kristallstrukturen der polymeren Carboxylate. Weiterführende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften wären aber ebenfalls von großem Interesse. Besonders empfehlenswert wären nähere Charakterisierungen der offenen Gerüststrukturen hinsichtlich der Fähigkeit zu Abgabe und Austausch der in den Hohlräumen enthaltenen Lösemittelmoleküle. Bei $\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ und $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ wurde die Abgabe von Wassermolekülen mittels DTA bereits beobachtet. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung könnte zusätzlich durchgeführt werden. Ebenso könnte die Adsorptionsfähigkeit der entstandenen lösemittelfreien Verbindungen untersucht werden. Bei den Verbindungen $\text{La}_2(\text{CO}_3)(\text{ADC})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ und $\text{Pb}_3(\text{btc})_2(\text{DMF})_5$ wurde zwar beobachtet, dass die Kristallinität durch Entfernen der Lösemittelmoleküle sehr stark abnimmt, damit ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der verbleibende Feststoff eventuell nicht doch porös ist. Dies kann nur mit einer Messung der Adsorptionsisothermen geklärt werden [99-102]. Das thermische Verhalten der dargestellten Bromterephthalate und hier insbesondere des phasenreinen $\text{Ba}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ vor allem im Bezug auf Gastmolekülabgabe wäre ebenfalls interessant zu untersuchen. Dazu wären zunächst DTA/TG-Messungen empfehlenswert. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie ist bislang mit dem zur Verfügung stehenden Gerät nicht erfolgt, da die Bariumatome die $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung zu stark absorbieren. Die Messungen sollten daher mit Synchrotronstrahlung erfolgen.

Da es in dieser Arbeit gelang, offene Gerüststrukturen mit reaktiven funktionellen Gruppen darzustellen, könnte nun dazu übergegangen werden, Versuche zur Modifizierung bestehender Strukturgerüste durchzuführen. Eine mögliche Anwendung bestünde in der Addition von Halogenmolekülen an die Dreifachbindung eines Acetylendicarboxylates und der anschließenden Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Halogenatome auf die Wasserstoffspeicherung. Ob die Addition röntgenographisch beobachtbar ist, ist jedoch fraglich, da das Strukturgerüst aller Wahrscheinlichkeit nach nicht flexibel genug für eine so große geometrische Veränderung des Anions ist, wie sie bei der Umhybridisierung der an der Dreifachbindung beteiligten Kohlenstoffatome in Additionsreaktionen auftritt. Deshalb sind Grignard- und Lithierungsreaktionen in den offenen Gerüststrukturen der Bromterephthalate aussichtsreicher, da die Probleme eines Hybridisierungswechsels im Strukturgerüst hierbei nicht auftreten. Ein Beispiel für eine interessante Reaktion wäre die Verankerung eines Arsensäurederivates in den Poren des azentrischen $\text{Ba}(\text{Brbdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ über eine Lithierungsreaktion. Das entstehende Produkt wäre ein potentieller, asymmetrischer Katalysator für Epoxidierungsreaktionen [24-25].

7 Appendix

7.1 Kristallographische Daten

7.1.1 $M_3(H_2btc)(Hbtc)(btc)(Lsm)_x$ ($M = Zn, Mg$; $Lsm = H_2O, py, DMF$)

Experimentelles:

In einen Schenkel eines H-Rohres werden 0,21 g (1 mmol) Trimesinsäure und 1,49 g (5 mmol) Zinknitratsexahydrat bzw. 0,74 g (5 mmol) Magnesiumnitratsexahydrat in DMF gelöst. In den zweiten Schenkel werden 2 ml (25 mmol) Pyridin gefüllt. Dann wird mit DMF bis zum Verbindungsstück aufgefüllt. Nach etwa vier Wochen entstehen in dem mit Trimesinsäure und dem Metallsalz gefüllten Schenkel farblose Kristalle.

Tabelle 2: $M_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(Lsm)_x$ ($M = Zn, Mg$; $Lsm = H_2O, py, DMF$): Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung		$Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$	$Zn_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(Lsm)^1$
Summenformel		$C_{15}H_{17}MgN_2O_8$	$C_9H_4ZnO_8$
Molmasse	[g / mol]	377,62	306,50
Gitterparameter	a [pm]	1670,2(2)	1672,6 (1)
	c [pm]	1443,2 (2)	1406,28
Zellvolumen	[10^6 pm ³]	3489,5(7)	3407,0
Formeleinheiten		6	6
Kristallsystem		hexagonal	hexagonal
Raumgruppe		$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Kristallform		sechskantige Säule	sechskantige Säule
Kristallgröße	[mm]	0,6 · 0,3 · 0,3	0,5 · 0,3 · 0,2
Messtemperatur	[K]	293(2)	293(2)
Messgerät		IPDS II	IPDS II
Messgeometrie		$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\varphi = 0^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\varphi = 0^\circ$
		$0^\circ \leq \omega \leq 32^\circ$; $\varphi = 90^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 42^\circ$; $\varphi = 90^\circ$
		$\Delta\omega = 2^\circ$	$\Delta\omega = 2^\circ$

		106 Bilder	111 Bilder
Belichtungszeit	[min]	10	12
Absorptionskorrektur		numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient		0,111	1,097
$T_{\min / \max}$		0,9075 / 0,9861	0,5170 / 0,6184
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$	[°]	4,0 / 54,0	2,8 / 54,7
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-21 / 21	-21 / 21
	$k_{\min / \max}$	-21 / 21	-21 / 21
	$l_{\min / \max}$	-17 / 18	-18 / 18
F(000)		1182	918
Dichte D_x	[g/cm ³]	1,078	0,896
R_{int}		0,1922	0,0697
Strukturlösung / -verfeinerung		Sir92 und ShelXL97	Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe		55519	53772
Unabhängige Reflexe		2718	2672
beobachtete Reflexe		1588	2357
σ -Schranke		[$I > 2\sigma(I)$]	[$I > 2\sigma(I)$]
S_2 (beob. / alle Daten)		1,184 / 1,184	3,511 / 3,511
R_1	"	0,1489 / 0,2285	0,2909 / 0,2970
wR_2	"	0,3755 / 0,4265	0,6440 / 0,6488
$\Delta\rho_{\min / \max}$	[10 ⁻⁶ e/pm ³]	-0,853 / 0,483	-5,838 / 2,573
Wichtung a / b		0,1972 / 3,8825	0,2000 / 0
Anzahl der Parameter		124	107

¹ Die Qualität des Kristalls ließ eine Verfeinerung der Lösemittelmoleküle nicht zu.

Tabelle 3: $Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mg1	0,3327(2)	0,3456(2)	0,25	0,0421(9)
O11	0,4085(4)	0,4918(4)	0,25	0,060(2)
O12	0,2577(4)	0,4170(4)	0,25	0,062(2)
O22	0,2489(4)	0,1020(5)	0,25	0,110(5)
O21	0,2219(4)	0,2152(4)	0,25	0,089(3)
O31	0,4162(4)	0,1830(5)	0,25	0,093(4)
O32	0,4446(4)	0,3282(5)	0,25	0,078(3)
O1	0,3370(7)	0,3461(8)	0,1056(9)	0,138(4)
C11	0,3340(6)	0,5836(5)	0,25	0,041(2)
C222	0,0323(6)	0,0984(6)	0,25	0,063(3)
H2	0,0525	0,1613	0,25	0,02(1)
C111	0,2491(6)	0,5836(5)	0,25	0,036(2)
H1	0,1934	0,5281	0,25	0,02(1)
C333	0,6044(5)	0,2401(6)	0,25	0,045(2)
H3	0,5619	0,1771	0,25	0,017(10)
C33	0,5724(4)	0,3032(5)	0,25	0,036(2)
C22	0,0916(5)	0,0633(5)	0,25	0,050(3)
C2	0,1967(6)	0,1350(5)	0,25	0,060(3)
C3	0,4726(5)	0,2722(5)	0,25	0,040(2)
C1	0,3322(5)	0,4938(5)	0,25	0,039(2)
N1	0,3496(9)	0,323(1)	-0,045(1)	0,143(4)
C101	0,394(2)	0,407(2)	-0,100(2)	0,23(1)
C102	0,092(3)	0,332(2)	0,099(3)	0,29(2)
C10	0,335(3)	0,311(3)	0,061(4)	0,30(2)

Tabelle 4: $Mg_3(btc)(Hbtc)(H_2btc)(DMF)_6$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg1	0,033(1)	0,015(1)	0,076(2)	0	0	0,012(1)
O11	0,038(3)	0,032(3)	0,120(7)	0	0	0,024(3)
O12	0,032(3)	0,028(3)	0,131(7)	0	0	0,019(3)
O22	0,024(3)	0,031(3)	0,27(2)	0	0	0,008(3)
O21	0,026(3)	0,030(3)	0,20(1)	0	0	0,007(3)
O31	0,021(3)	0,030(3)	0,22(1)	0	0	0,002(3)
O32	0,033(3)	0,049(4)	0,166(9)	0	0	0,030(3)
O1	0,125(7)	0,144(8)	0,17(1)	-0,074(7)	-0,048(7)	0,085(6)
C11	0,046(5)	0,019(3)	0,056(6)	0	0	0,016(3)
C222	0,025(4)	0,028(4)	0,13(1)	0	0	0,011(3)
C111	0,046(5)	0,040(4)	0,034(5)	0	0	0,030(4)
C333	0,016(3)	0,033(4)	0,080(7)	0	0	0,008(3)
C33	0,010(3)	0,028(3)	0,070(6)	0	0	0,009(3)
C22	0,025(4)	0,020(3)	0,111(9)	0	0	0,015(3)
C2	0,037(4)	0,019(4)	0,13(1)	0	0	0,016(3)
C3	0,028(4)	0,021(3)	0,070(7)	0	0	0,010(3)
C1	0,020(3)	0,032(4)	0,059(6)	0	0	0,009(3)

Tabelle 5: Mg₃(btc)(Hbtc)(H₂btc)(DMF)₆: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Mg1	O32	2,032(7)
Mg1	O21	2,035(7)
Mg1	O1	2,09(1)
Mg1	O1	2,09(1)
Mg1	O11	2,11,6(7)
Mg1	O12	2,118(6)
O11	C1	1,293(9)
O12	C1	1,26(1)
O22	C2	1,24(1)
O21	C2	1,19(1)
O31	C3	1,306(9)
O32	C3	1,24(1)
O1	C10	0,86(4)
C11	C111	1,37(1)
C11	C111	1,42(1)
C11	C1	1,47(1)
C222	C22	1,38(1)
C222	C22	1,43(1)
C111	C11	1,37(1)
C333	C33	1,37(1)
C333	C33	1,40(1)
C33	C333	1,37(1)
C33	C3	1,48(1)
C22	C222	1,43(1)
C22	C2	1,55(1)
N1	C101	1,46(3)
N1	C102	1,48(3)
N1	C10	1,55(5)
C102	N1	1,48(3)

Tabelle 6: Mg₃(btc)(Hbtc)(H₂btc)(DMF)₆: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O32	Mg1	O21	104,9(3)
O32	Mg1	O1	88,1(3)
O21	Mg1	O1	90,9(3)
O32	Mg1	O1	88,1(3)
O21	Mg1	O1	90,9(3)
O1	Mg1	O1	176,2(5)
O32	Mg1	O11	95,9(3)
O21	Mg1	O11	159,3(3)
O1	Mg1	O11	89,8(3)
O1	Mg1	O11	89,8(3)
O32	Mg1	O12	157,9(3)
O21	Mg1	O12	97,2(3)
O1	Mg1	O12	91,6(3)
O1	Mg1	O12	91,6(3)
O11	Mg1	O12	62,0(2)
C111	C11	C111	120,3(8)
C111	C11	C1	119,0(7)
C22	C222	C22	113,4(8)
C11	C111	C11	119,7(8)
C33	C333	C33	121,4(7)
C333	C33	C333	118,6(7)
C333	C33	C3	121,6(7)
C222	C22	C222	126,6(8)
C222	C22	C2	116,5(7)
O21	C2	O22	124,7(9)
O22	C2	C22	115,5(7)
O32	C3	O31	122,1(7)
O32	C3	C33	121,5(7)
O31	C3	C33	116,4(7)
O12	C1	O11	117,2(7)

O11	C1	C11	120,3(7)
C101	N1	C102	112(2)
C101	N1	C10	130(2)
C102	N1	C10	117(2)
O1	C10	N1	134(5)

7.1.2 $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$

Experimentelles:

In einem Gemisch aus 10 g Ethylenglycol und 10 g Wasser werden 0,21 g (1 mmol) Trimesinsäure und 0,45 g (5 mmol) Zinknitrat hexahydrat gelöst und in einen Schenkel eines H-Rohres gefüllt. In den zweiten Schenkel werden 2 ml (25 mmol) Pyridin gegeben. Nach etwa vier Wochen entstehen in dem mit Trimesinsäure und dem Metallsalz gefüllten Schenkel farblose Kristalle.

Tabelle 7: $\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_6$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung des monoklinen Zinktrimesates.

Verbindung	$\text{Zn}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_2$	
Summenformel	C ₄₈ H ₃₆ Zn ₃ N ₆ O ₁₄	
Molmasse [g / mol]	1116,94	
Gitterparameter	a [pm]	1522,6(2)
	b [pm]	1689,5(2)
	c [pm]	2337,5(3)
	β [°]	100,78(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	5907(1)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	
Kristallform	unregelmäßiges Polyeder	
Kristallgröße [mm]	0,7 · 0,5 · 0,3	
Messtemperatur [K]	170(2)	
Messgerät	IPDS II	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°; φ = 0°	
	0° ≤ ω ≤ 32°; φ = 90°	
	Δω = 2°	
	106 Bilder	
Belichtungszeit [min]	10	

Absorptionskorrektur		numerisch
Absorptionskoeffizient		1,268
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ [°]		3,5 / 54,8
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-19 / 19
	$k_{\min / \max}$	-21 / 21
	$l_{\min / \max}$	-29 / 30
F(000)		2272
Dichte D_x [g/cm ³]		1,256
R_{int}		0,0835
Strukturlösung / -verfeinerung		Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe		25095
Unabhängige Reflexe		6589
beobachtete Reflexe		3184
σ -Schranke		[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)		0,760 / 0,760
R1	"	0,0484 / 0,0981
wR2	"	0,1055 / 0,1193
$\Delta\rho_{\min / \max}$ [10 ⁻⁶ e/pm ³]		-0,711 / 1,090
Wichtung a / b		0,0627 / 0
Anzahl der Parameter		325

Tabelle 8: $Zn_3(btc)_2(py)_6(H_2O)_6$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn1	0,23742(3)	0,34840(3)	0,84028(2)	0,0357(1)
Zn2	0,2500	0,2500	0,5000	0,0411(2)
O32	0,2705(2)	0,4483(2)	0,4983(1)	0,0488(8)
O51	0,2967(2)	0,7204(2)	0,5840(1)	0,0456(7)
O11	0,2508(2)	0,3840(2)	0,7624(1)	0,0448(7)
O31	0,2724(2)	0,3440(2)	0,5582(1)	0,0388(6)
O12	0,2612(2)	0,5048(2)	0,8011(1)	0,0477(8)
O52	0,2753(2)	0,7352(2)	0,6747(1)	0,0459(7)
O1	0,2257(3)	0,1753(2)	0,5687(1)	0,064(1)
N1	0,1266(2)	0,4016(2)	0,8585(2)	0,0385(8)
N2	0,3464(2)	0,3740(2)	0,9013(2)	0,0393(8)
C2	0,2669(2)	0,4419(2)	0,6532(2)	0,0310(8)
H2	0,2643	0,3874	0,6584	0,069(6)
N3	0,1097(2)	0,2824(2)	0,4794(2)	0,0463(9)
C4	0,2774(2)	0,5539(2)	0,5915(2)	0,0318(8)
H4	0,2804	0,5745	0,5550	0,069(6)
C3	0,2721(2)	0,4723(2)	0,5987(2)	0,0315(8)
C5	0,2782(3)	0,6050(2)	0,6383(2)	0,0328(9)
C1	0,2657(3)	0,4922(2)	0,6998(2)	0,0318(8)
C6	0,2703(3)	0,5735(2)	0,6923(2)	0,0332(9)
H6	0,2680	0,6072	0,7235	0,069(6)
C30	0,2715(3)	0,4178(2)	0,5476(2)	0,0339(9)
C25	0,3519(3)	0,3559(2)	0,9581(2)	0,0400(9)
H25	0,3027	0,3330	0,9700	0,063(5)
C10	0,2587(3)	0,4595(2)	0,7584(2)	0,0380(9)
C15	0,1330(3)	0,4648(2)	0,8940(2)	0,043(1)
H15	0,1893	0,4813	0,9128	0,063(5)

C24	0,4275(3)	0,3703(3)	0,9992(2)	0,049(1)
H24	0,4291	0,3573	1,0380	0,069
C31	0,0610(3)	0,2770(3)	0,4260(2)	0,051(1)
H31	0,0885	0,2583	0,3963	0,069(6)
C32	-0,0270(3)	0,2975(3)	0,4124(3)	0,063(2)
H32	-0,0584	0,2936	0,3743	0,069(6)
C50	0,2843(3)	0,6933(2)	0,63008(2)	0,0358(9)
C23	0,5005(3)	0,4039(3)	0,9823(2)	0,057(1)
H23	0,5526	0,4135	1,0093	0,063(5)
C11	0,0449(3)	0,3794(3)	0,8315(2)	0,049(1)
H11	0,0395	0,3357	0,8069	0,063(5)
C22	0,4953(3)	0,4233(3)	0,9245(3)	0,058(1)
H22	0,5437	0,4466	0,9119	0,063(5)
C21	0,4181(3)	0,4079(3)	0,8858(2)	0,052(1)
H21	0,4152	0,4215	0,8469	0,063(5)
C13	-0,0243(3)	0,4830(3)	0,8748(2)	0,056(1)
H13	-0,0750	0,5108	0,8800	0,069
C14	0,0590(3)	0,5060(3)	0,9033(2)	0,053(1)
H14	0,0653	0,5489	0,9287	0,063(5)
C12	-0,0314(3)	0,4187(3)	0,8387(2)	0,058(1)
H12	-0,0872	0,4018	0,8192	0,063(5)
C35	0,0685(3)	0,3084(3)	0,5213(2)	0,059(1)
H35	0,1013	0,3122	0,5590	0,069(6)
C34	-0,0193(3)	0,3297(3)	0,5114(3)	0,073(2)
H34	-0,0453	0,3479	0,5419	0,069(6)
C33	-0,0687(4)	0,3243(3)	0,4566(3)	0,070(2)
H33	-0,1289	0,3383	0,4491	0,069(6)

Tabelle 9: $Zn_3(btc)_2(py)_6(H_2O)_6$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zn1	0,0449(3)	0,0267(2)	0,0360(3)	0,0006(2)	0,0086(2)	0,0000(2)
Zn2	0,0510(4)	0,0323(4)	0,0393(4)	-0,0069(3)	0,0064(3)	0,0041(3)
O32	0,076(2)	0,038(2)	0,033(2)	-0,000(1)	0,011(2)	0,004(2)
O51	0,069(2)	0,028(2)	0,041(2)	0,005(1)	0,014(2)	0,001(2)
O11	0,065(2)	0,028(2)	0,044(2)	0,002(1)	0,015(2)	0,000(2)
O31	0,053(2)	0,025(1)	0,037(2)	-0,003(1)	0,006(1)	0,000(1)
O12	0,078(2)	0,034(2)	0,034(2)	-0,001(1)	0,017(2)	-0,001(2)
O52	0,068(2)	0,034(2)	0,037(2)	-0,005(1)	0,013(1)	0,006(2)
O1	0,109(3)	0,044(2)	0,044(2)	-0,004(2)	0,024(2)	-0,008(2)
N1	0,044(2)	0,033(2)	0,038(2)	-0,001(2)	0,005(2)	-0,003(2)
N2	0,042(19)	0,029(2)	0,049(2)	0,001(2)	0,013(2)	0,002(2)
C2	0,038(2)	0,024(2)	0,031(2)	0,0001(2)	0,006(2)	0,002(2)
N3	0,050(2)	0,035(2)	0,052(2)	-0,011(2)	0,005(2)	0,001(2)
C4	0,035(2)	0,026(2)	0,034(2)	-0,000(2)	0,004(2)	0,000(2)
C3	0,034(2)	0,028(2)	0,031(2)	-0,007(2)	0,004(2)	-0,000(2)
C5	0,039(2)	0,026(2)	0,033(2)	-0,001(2)	0,004(2)	0,001(2)
C1	0,037(2)	0,027(2)	0,031(2)	0,002(2)	0,007(2)	0,002(2)
C6	0,041(2)	0,026(2)	0,032(2)	-0,004(2)	0,006(2)	0,002(2)
C30	0,041(2)	0,026(2)	0,036(2)	-0,005(2)	0,007(2)	-0,000(2)
C25	0,041(2)	0,038(2)	0,041(2)	-0,009(2)	0,006(2)	0,002(2)
C10	0,045(2)	0,034(2)	0,035(2)	0,000(2)	0,010(2)	0,002(2)
C15	0,045(2)	0,031(2)	0,052(3)	-0,005(2)	0,008(2)	-0,000(2)
C24	0,050(3)	0,048(3)	0,047(3)	-0,011(2)	0,006(2)	0,004(2)
C31	0,060(3)	0,039(2)	0,049(3)	0,000(2)	0,000(2)	-0,009(2)
C32	0,056(3)	0,042(3)	0,079(4)	0,014(3)	-0,014(3)	-0,012(3)
C50	0,041(2)	0,029(2)	0,036(2)	0,000(2)	0,004(18)	-0,001(2)
C23	0,048(3)	0,038(3)	0,077(4)	-0,011(2)	-0,006(2)	0,001(2)
C11	0,044(3)	0,053(3)	0,045(3)	-0,008(2)	-0,002(2)	-0,002(2)

C22	0,039(3)	0,048(3)	0,086(4)	0,012(3)	0,005(2)	-0,003(2)
C21	0,046(3)	0,046(3)	0,065(3)	0,014(2)	0,018(2)	0,001(2)
C13	0,045(3)	0,052(3)	0,073(3)	-0,002(3)	0,014(2)	0,012(2)
C14	0,055(3)	0,040(2)	0,065(3)	-0,009(2)	0,012(2)	0,007(2)
C12	0,044(3)	0,062(3)	0,062(3)	-0,005(3)	-0,004(2)	0,007(2)
C35	0,049(3)	0,063(3)	0,062(3)	-0,029(3)	0,004(2)	0,009(2)
C34	0,045(3)	0,070(4)	0,098(5)	-0,039(3)	0,004(3)	0,002(3)
C33	0,046(3)	0,043(3)	0,113(5)	-0,004(3)	-0,003(3)	0,001(2)

Tabelle 10: Zn₃(btc)₂(py)₆(H₂O)₆: Interatomare Abstände (Standardabstände) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Zn1	O52	1,948(3)
Zn1	O11	1,964(3)
Zn1	N2	2,022(4)
Zn1	N1	2,026(3)
Zn2	O31	2,078(3)
Zn2	O31	2,078(3)
Zn2	O1	2,129(3)
Zn2	O1	2,129(3)
Zn2	N3	2,170(4)
Zn2	N3	2,170(4)
O32	C30	1,259(5)
O51	C50	1,218(5)
O11	C10	1,286(5)
O31	C30	1,270(5)
O12	C10	1,252(5)
O52	C50	1,288(5)
N1	C11	1,340(5)
N1	C15	1,344(5)
N2	C21	1,342(5)
N2	C25	1,349(5)

C2	C1	1,386(5)
C2	C3	1,389(5)
N3	C35	1,331(6)
N3	C31	1,332(6)
C4	C5	1,391(5)
C4	C3	1,394(5)
C3	C30	1,508(5)
C5	C6	1,397(5)
C5	C50	1,509(5)
C1	C6	1,388(5)
C1	C10	1,498(5)
C25	C24	1,376(6)
C15	C14	1,376(6)
C24	C23	1,371(7)
C31	C32	1,362(7)
C32	C33	1,387(8)
C23	C22	1,378(7)
C11	C12	1,375(6)
C22	C21	1,368(7)
C13	C12	1,368(7)
C13	C14	1,373(7)
C35	C34	1,362(7)
C34	C33	1,362(8)

Tabelle 11: $Zn_3(btc)_2(py)_6(H_2O)_6$: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O52	Zn1	N2	112,2(1)
O11	Zn1	N2	112,0(1)
O52	Zn1	N1	114,5(1)
O11	Zn1	N1	107,1(1)
N2	Zn1	N1	111,2(1)
O31	Zn2	O31	180,0
O31	Zn2	O1	90,6(1)
O31	Zn2	O1	89,4(1)
O31	Zn2	O1	90,6(1)
O1	Zn2	O1	180,00(1)
O1	Zn2	N3	89,2(2)
N3	Zn2	N3	180,0(2)
C11	N1	C15	117,8(4)
C21	N2	C25	117,4(4)
C1	C2	C3	120,4(4)
C35	N3	C31	117,1(4)
C5	C4	C3	120,8(4)
C2	C3	C4	119,4(3)
C4	C3	C30	120,1(3)
C4	C5	C6	119,0(4)
C4	C5	C50	120,3(4)
C2	C1	C6	120,0(4)
C2	C1	C10	120,5(3)
C6	C1	C10	119,6(3)
C1	C6	C5	120,4(4)
O32	C30	O31	125,4(4)
O32	C30	C3	118,1(3)
O31	C30	C3	116,5(3)
N2	C25	C24	122,4(4)

O12	C10	O11	122,5(4)
O12	C10	C1	120,4(4)
O11	C10	C1	117,1(4)
N1	C15	C14	122,2(4)
C23	C24	C25	119,4(4)
N3	C31	C32	123,6(5)
C31	C32	C33	118,4(5)
O51	C50	O52	124,6(4)
O51	C50	C5	120,5(4)
O52	C50	C5	114,9(4)
C24	C23	C22	118,7(4)
N1	C11	C12	122,6(4)
C21	C22	C23	119,2(5)
N2	C21	C22	123,0(5)
C12	C13	C14	118,9(4)
C13	C14	C15	119,3(4)
C13	C12	C11	119,2(4)
N3	C35	C34	123,1(5)
C33	C34	C35	119,6(5)
C34	C33	C32	118,3(5)

7.1.3 $Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$

Experimentelles:

In 20 ml DMF werden 0,21 g (1 mmol) Trimesinsäure und 1,66 g (5 mmol) Bleinitrat gelöst und in einen Schenkel eines H-Rohres gefüllt. In den zweiten Schenkel werden 3 ml (37 mmol) Pyridin gegeben und mit DMF vorsichtig bis zum Verbindungsstück zwischen beiden Schenkeln aufgefüllt. Nach etwa vier Wochen entstehen in beiden Schenkeln farblose Kristalle. Zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogrammes wurden Kristalle des Produktes mit Mutterlauge gemörsert und die entstehende Emulsion zwischen die Folien des Flachpräparateträgers gespannt. Die Meßzeit betrug 30 min. Nachdem das Lösemittel nach etwa 2 h aus dem Probenträger verdampft war, wurde ein zweites Diffraktogramm mit der getrockneten Probe aufgenommen.

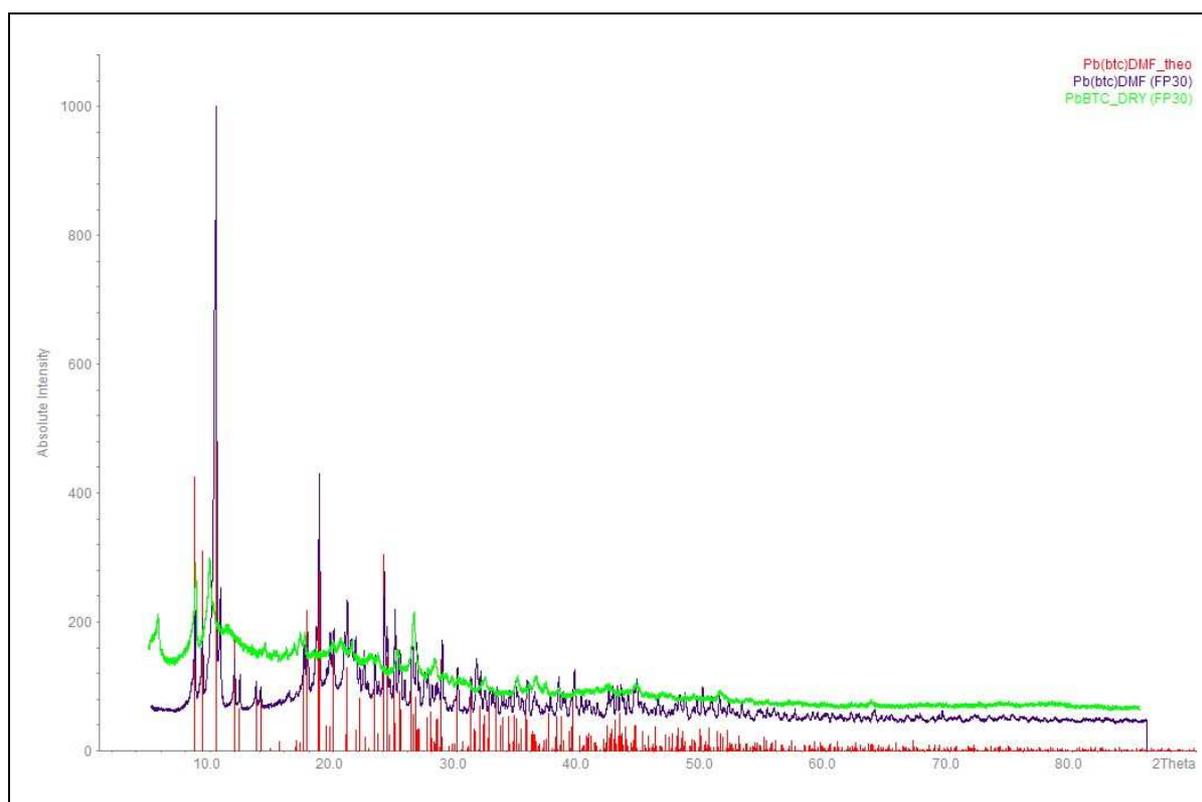


Abbildung 77: Pulverdiffraktogramme des $Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$ in Mutterlauge (blau) und der getrockneten Substanz (grün). Das rote Strichdiagramm zeigt das aus den Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm des $Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$.

Tabelle 12: $Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$	
Summenformel	C ₃₃ H ₄₁ Pb ₃ N ₅ O ₁₇	
Molmasse [g / mol]	1401,28	
Gitterparameter	a [pm]	1734,8(2)
	b [pm]	1255,9(1)
	c [pm]	1932,6(1)
	β [°]	103,057(1)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	4101,8(6)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C c (Nr. 9)	
Kristallform	Quader	
Kristallgröße [mm]	0,7 · 0,5 · 0,4	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$; $\varphi = 0^\circ$	
	$0 \leq \omega \leq 92^\circ$; $\varphi = 90^\circ$	
	$\Delta\omega = 2^\circ$	
	136 Bilder	
Belichtungszeit [min]	6	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	12,361	
$T_{\min / \max}$	0,0197 / 0,1630	
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ [°]	4,0 / 54,6	
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-22 / 22
	$k_{\min / \max}$	-16 / 16
	$l_{\min / \max}$	-24 / 22
F(000)	2624	
Extinktionskoeffizient	0,00052(5)	
Dichte D_x [g/cm ³]	2,269	

R_{int}	0,1193
Strukturlösung / -verfeinerung	Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	31515
Unabhängige Reflexe	8732
beobachtete Reflexe	8237
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	1,026 / 1,027
R1 "	0,0400 / 0,429
wR2 "	0,1104 / 0,1145
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$ [10^{-6} e/pm ³]	-1,780 / 2,625
Wichtung a / b	0,0759 / 0
Anzahl der Parameter	522

Tabelle 13: $Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb1	0,48693(2)	0,35738(3)	0,33191(2)	0,0276(1)
Pb2	0,57768(2)	0,35311(3)	-0,04897(2)	0,0275(1)
Pb3	0,52129(3)	0,23187(3)	0,13670(3)	0,0320(1)
O111	0,6575(7)	0,162(1)	0,1127(7)	0,073(4)
O112	0,6446(6)	0,1946(8)	-0,0023(6)	0,053(3)
C110	0,6823(6)	0,159(1)	0,0577(7)	0,034(3)
C11	0,2609(6)	0,3926(9)	0,5616(7)	0,035(3)
C12	0,2998(6)	0,446(1)	0,6224(7)	0,034(3)
H12	0,2763	0,4505	0,6611	0,02(2)
O131	0,4763(4)	0,3982(7)	0,1912(5)	0,032(2)
O132	0,3906(5)	0,4646(9)	0,2487(6)	0,047(2)
C130	0,4158(6)	0,4543(9)	0,1928(6)	0,028(2)
C13	0,3730(6)	0,4929(9)	0,6265(6)	0,028(2)
C14	0,4088(6)	0,490(1)	0,5675(7)	0,032(2)
H14	0,4564	0,5248	0,5691	0,05(2)
O151	0,4644(6)	0,4829(8)	0,4401(6)	0,047(2)
O152	0,3834(5)	0,3536(8)	0,3971(6)	0,045(3)
C150	0,4090(7)	0,422(1)	0,4448(7)	0,035(2)
C15	0,3704(6)	0,4321(9)	0,5054(7)	0,032(3)
C16	0,2979(6)	0,3837(9)	0,5050(7)	0,032(2)
H16	0,2733	0,3441	0,4655	0,05(2)
O211	0,6816(6)	0,3619(9)	-0,1129(6)	0,048(3)
O212	0,5874(7)	0,4718(9)	-0,1648(7)	0,062(3)
C210	0,6483(6)	0,423(1)	-0,1632(6)	0,029(2)
C21	0,6867(6)	0,5727(9)	0,2726(6)	0,027(2)
C22	0,7551(7)	0,6301(9)	0,2726(7)	0,032(2)
H22	0,7783	0,6700	0,3124	0,030

O231	0,9053(6)	0,7123(9)	0,2761(6)	0,050(2)
O232	0,8886(6)	0,691(1)	0,1587(6)	0,056(3)
C230	0,8667(6)	0,683(1)	0,2150(8)	0,035(2)
C23	0,7888(6)	0,6289(9)	0,2156(6)	0,028(2)
C24	0,7517(6)	0,570(1)	0,1550(6)	0,031(2)
H24	0,7735	0,5693	0,1152	0,05(2)
O251	0,5851(5)	0,3944(7)	0,0886(4)	0,035(2)
O252	0,6725(6)	0,460(1)	0,0343(6)	0,055(3)
C250	0,6443(6)	0,451(1)	0,0872(7)	0,032(2)
C25	0,6839(6)	0,5129(9)	0,1543(7)	0,032(2)
C26	0,6512(6)	0,5136(9)	0,2131(7)	0,031(2)
H26	0,6056	0,4747	0,2130	0,05(2)
O1	0,569(1)	0,244(2)	0,4574(9)	0,095(6)
C1	0,556(1)	0,257(2)	0,5173(9)	0,075(5)
H1	0,5135	0,3000	0,5207	0,030
N1	0,5975(8)	0,216(1)	0,5767(7)	0,060(3)
C1A	0,663(1)	0,143(2)	0,576(2)	0,11(1)
H1A1	0,6860	0,1203	0,6233	0,030
H1A2	0,7015	0,1779	0,5557	0,030
H1A3	0,6427	0,0815	0,5473	0,030
C1B	0,576(2)	0,234(2)	0,643(1)	0,091(7)
H1B1	0,6188	0,2110	0,6809	0,030
H1B2	0,5294	0,1940	0,6441	0,030
H1B3	0,5666	0,3082	0,6477	0,030
O2	0,5921(8)	0,165(1)	0,2633(7)	0,078(4)
N2	0,6566(8)	0,014(1)	0,3101(8)	0,067(4)
C2	0,628(1)	0,079(2)	0,258(1)	0,072(5)
H2	0,6356	0,0609	0,2131	0,030
C2A	0,641(2)	0,028(2)	0,376(1)	0,109(9)
H2A1	0,6898	0,0387	0,4107	0,030
H2A1	0,6144	-0,0334	0,3888	0,030
H2A3	0,6079	0,0898	0,3755	0,030
C2B	0,704(1)	-0,076(2)	0,303(1)	0,077(5)

H2B1	0,7514	-0,0740	0,3394	0,030
H2B2	0,7166	-0,0739	0,2572	0,030
H2B3	0,6749	-0,1396	0,3072	0,030
O3	0,4922(9)	0,029(1)	0,0958(7)	0,080(4)
C3	0,483(1)	0,019(2)	0,030(1)	0,074(5)
H3	0,5174	0,0552	0,0066	0,030
N3	0,4267(9)	-0,042(1)	-0,0085(8)	0,072(4)
C3A	0,371(2)	-0,104(2)	0,015(2)	0,110(9)
H3A1	0,3265	-0,1174	-0,0243	0,030
H3A2	0,3524	-0,0665	0,0515	0,030
H3A3	0,3940	-0,1702	0,0332	0,030
C3B	0,420(2)	-0,055(3)	-0,084(2)	0,12(1)
H3B1	0,3661	-0,0739	-0,1060	0,030
H3B2	0,4548	-0,1097	-0,0920	0,030
H3B3	0,4328	0,0111	-0,1037	0,030
O4	0,4303(8)	0,256(1)	0,0110(8)	0,076(3)
C4	0,364(1)	0,218(2)	-0,001(1)	0,075(5)
H4	0,3497	0,1807	0,0361	0,08(6)
C4A	0,236(2)	0,166(3)	-0,083(3)	0,15(2)
H4A1	0,2099	0,1901	-0,1296	0,030
H4A2	0,2030	0,1792	-0,0504	0,030
H4A3	0,2466	0,0911	-0,0846	0,030
N4	0,3106(8)	0,223(2)	-0,0599(9)	0,078(4)
C4B	0,314(4)	0,292(6)	-0,114(4)	0,25(3)
H4B1	0,2708	0,2786	-0,1533	0,030
H4B2	0,3633	0,2813	-0,1282	0,030
H4B3	0,3117	0,3638	-0,0978	0,030
O5	0,525(1)	0,220(2)	-0,165(1)	0,137(9)
N5	0,419(1)	0,180(1)	-0,254(1)	0,102(7)
C5A	0,4431(1)	0,067(2)	-0,255(1)	0,097(7)
H5A1	0,4232	0,0380	-0,3014	0,030
H5A2	0,4221	0,0278	-0,2207	0,030
H5A3	0,4998	0,0629	-0,2431	0,030

C5B	0,340(2)	0,205(3)	-0,294(2)	0,15(1)
H5B1	0,3338	0,1797	-0,3414	0,030
H5B2	0,3327	0,2809	-0,2942	0,030
H5B3	0,3022	0,1715	-0,2717	0,030
C5	0,468(2)	0,247(2)	-0,212(1)	0,11(1)
H5	0,4581	0,3193	-0,2189	0,030

Tabelle 14: $Pb_3(BTC)_2(DMF)_5$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb1	0,0258(2)	0,0333(2)	0,0239(2)	0,0001(2)	0,0059(1)	-0,0040(1)
Pb2	0,0266(2)	0,0316(2)	0,0244(2)	-0,0014(2)	0,0061(1)	0,0012(1)
Pb3	0,0327(2)	0,0323(2)	0,0318(2)	0,0015(2)	0,0090(1)	-0,0017(2)
O111	0,066(7)	0,102(9)	0,062(8)	0,037(7)	0,035(6)	0,052(7)
O112	0,056(5)	0,042(5)	0,055(6)	0,005(4)	0,001(5)	0,019(4)
C110	0,028(5)	0,043(6)	0,033(6)	0,001(5)	0,009(4)	0,009(4)
C11	0,032(5)	0,031(5)	0,041(7)	-0,003(5)	0,004(4)	-0,003(4)
C12	0,028(5)	0,043(6)	0,033(6)	-0,006(5)	0,012(4)	-0,011(4)
O131	0,024(3)	0,037(4)	0,034(5)	0,012(4)	0,006(3)	0,006(3)
O132	0,042(4)	0,060(6)	0,039(6)	0,017(5)	0,010(4)	0,024(4)
C130	0,031(4)	0,029(5)	0,026(6)	0,010(4)	0,012(4)	0,005(4)
C13	0,031(5)	0,037(6)	0,017(5)	-0,008(4)	0,007(4)	-0,001(4)
C14	0,034(5)	0,035(6)	0,031(7)	0,000(5)	0,013(4)	-0,004(4)
O151	0,056(5)	0,045(5)	0,049(6)	-0,013(4)	0,030(5)	-0,025(4)
O152	0,037(4)	0,063(7)	0,036(6)	-0,025(4)	0,014(4)	-0,016(4)
C150	0,041(5)	0,033(6)	0,028(6)	-0,004(5)	0,003(5)	-0,001(4)
C15	0,025(4)	0,029(5)	0,037(7)	-0,003(5)	-0,004(4)	-0,002(4)
C16	0,039(5)	0,027(5)	0,034(6)	-0,006(4)	0,016(4)	-0,004(4)
O211	0,037(5)	0,074(8)	0,040(6)	0,009(4)	0,021(4)	0,014(4)
O212	0,072(6)	0,058(6)	0,069(8)	0,031(6)	0,048(6)	0,036(5)
C210	0,030(4)	0,044(6)	0,017(5)	-0,001(4)	0,011(4)	0,004(4)
C21	0,033(5)	0,032(5)	0,019(5)	-0,001(4)	0,014(4)	0,001(4)
C22	0,036(5)	0,032(5)	0,029(6)	-0,006(4)	0,010(4)	-0,007(4)
O231	0,055(5)	0,058(6)	0,039(5)	-0,009(4)	0,014(4)	-0,029(4)
O232	0,050(5)	0,085(8)	0,042(5)	-0,014(5)	0,027(4)	-0,039(5)
C230	0,029(5)	0,032(6)	0,045(7)	-0,006(5)	0,010(4)	-0,005(4)
C23	0,038(5)	0,028(5)	0,024(5)	-0,007(4)	0,016(4)	-0,007(4)
C24	0,035(5)	0,038(6)	0,024(6)	-0,005(4)	0,015(4)	-0,006(4)
O251	0,037(4)	0,046(5)	0,024(4)	-0,003(4)	0,012(3)	-0,015(3)

O252	0,061(6)	0,085(8)	0,029(5)	-0,023(5)	0,028(4)	-0,040(5)
C250	0,032(5)	0,040(6)	0,025(6)	-0,011(5)	0,011(4)	-0,018(4)
C25	0,028(4)	0,028(5)	0,038(7)	-0,006(5)	0,005(4)	-0,013(4)
C26	0,032(5)	0,028(5)	0,037(7)	-0,003(5)	0,017(4)	-0,004(4)
O1	0,10(1)	0,12(1)	0,059(9)	0,026(9)	0,013(8)	0,05(1)
C1	0,09(1)	0,09(1)	0,044(9)	0,024(8)	0,016(8)	0,04(1)
N1	0,070(8)	0,06(7)	0,051(7)	0,006(6)	0,008(6)	0,016(6)
C1A	0,06(1)	0,09(2)	0,16(3)	0,01(2)	-0,03(1)	0,03(1)
C1B	0,12(2)	0,07(1)	0,08(2)	0,02(1)	0,00(1)	0,01(1)
O2	0,084(9)	0,11(1)	0,044(7)	0,012(6)	0,017(6)	0,022(8)
N2	0,068(8)	0,070(9)	0,061(9)	0,016(7)	0,013(7)	0,006(7)
C2	0,08(1)	0,08(1)	0,06(1)	0,024(9)	0,008(8)	0,006(9)
C2A	0,13(2)	0,13(2)	0,07(1)	0,01(1)	0,03(1)	0,04(2)
C2B	0,07(1)	0,07(1)	0,08(1)	0,008(9)	-0,010(9)	0,021(9)
O3	0,11(1)	0,055(6)	0,074(8)	-0,018(6)	0,008(7)	0,015(7)
C3	0,060(9)	0,08(1)	0,08(1)	-0,02(1)	0,011(8)	-0,006(8)
N3	0,067(8)	0,08(1)	0,062(9)	-0,026(7)	0,004(7)	0,010(8)
C3A	0,09(2)	0,07(1)	0,17(3)	-0,02(2)	0,02(2)	-0,01(1)
C3B	0,12(2)	0,17(3)	0,08(2)	-0,04(2)	0,02(1)	0,02(2)
O4	0,058(6)	0,072(7)	0,09(1)	0,014(7)	0,005(6)	-0,008(6)
C4	0,07(1)	0,07(1)	0,08(1)	-0,02(1)	0,001(9)	0,000(9)
C4A	0,06(1)	0,12(2)	0,25(5)	-0,02(3)	0,00(2)	-0,02(1)
N4	0,049(7)	0,10(1)	0,08(1)	0,003(8)	-0,006(7)	-0,012(7)
O5	0,14(2)	0,12(2)	0,13(2)	-0,07(1)	-0,00(1)	-0,03(1)
N5	0,13(2)	0,046(8)	0,10(1)	-0,020(9)	-0,02(1)	-0,009(9)
C5A	0,09(1)	0,07(1)	0,12(2)	-0,01(1)	-0,02(1)	-0,01(1)
C5B	0,16(3)	0,12(3)	0,16(3)	0,01(2)	0,01(3)	0,04(3)
C5	0,20(3)	0,07(1)	0,06(1)	-0,02(1)	0,02(2)	0,01(2)

Tabelle 15: Pb₃(BTC)₂(DMF)₅: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Pb1	O231	2,408(9)
Pb1	O152	2,42(1)
Pb1	O132	2,445(8)
Pb1	O151	2,72(10)
Pb1	O131	2,732(9)
Pb1	O212	2,76(1)
Pb1	O1	2,89(2)
Pb2	O112	2,376(9)
Pb2	O211	2,41(1)
Pb2	O252	2,428(9)
Pb2	O251	2,683(8)
Pb2	O212	2,73(1)
Pb2	O5	2,78(2)
Pb2	O151	10,21(1)
Pb3	O232	2,487(9)
Pb3	O131	2,540(9)
Pb3	O251	2,593(8)
Pb3	O4	2,60(2)
Pb3	O2	2,62(1)
Pb3	O111	2,66(1)
Pb3	O3	2,68(1)
O131	C130	1,27(1)
O132	C130	1,26(2)
C130	C13	1,48(1)
O152	C150	1,27(2)
O151	C150	1,24(2)
C150	C15	1,48(2)
O112	C110	1,28(2)
O111	C110	1,24(2)

C110	C11	1,50(2)
C16	C11	1,39(2)
C16	C15	1,40(2)
C16	H16	0,9300
C12	C13	1,39(2)
C12	C11	1,39(2)
C12	H12	0,9300
C11	C110	1,50(2)
C14	C13	1,42(2)
C14	C15	1,43(2)
C14	H14	0,9300
C13	C130	1,48(1)
O251	C250	1,25(1)
O252	C250	1,24(2)
C250	C25	1,54(2)
O231	C230	1,27(2)
O232	C230	1,24(2)
C230	C23	1,51(2)
O211	C210	1,27(2)
O212	C210	1,21(2)
C210	C21	1,54(2)
C25	C24	1,37(1)
C25	C26	1,38(2)
C26	C21	1,39(2)
C26	H26	0,9300
C24	C23	1,41(2)
C24	H24	0,9300
C21	C22	1,39(2)
C21	C210	1,54(2)
C22	C23	1,36(2)
C22	H22	0,9300
O1	C1	1,23(2)
C1	N1	1,32(2)

C1	H1	0,9300
N1	C1B	1,42(3)
N1	C1A	1,46(2)
C1A	H1A1	0,9600
C1A	H1A2	0,9600
C1A	H1A3	0,9600
C1B	H1B1	0,9600
C1B	H1B2	0,9600
C1B	H1B3	0,9600
O2	C2	1,27(2)
N2	C2	1,31(2)
N2	C2A	1,38(3)
N2	C2B	1,41(2)
C2	H2	0,9300
C2A	H2A1	0,9600
C2A	H2A1	0,9600
C2A	H2A3	0,9600
C2B	H2B1	0,9600
C2B	H2B2	0,9600
C2B	H2B3	0,9600
O3	C3	1,26(2)
C3	N3	1,33(2)
C3	H3	0,9300
N3	C3A	1,40(3)
N3	C3B	1,44(3)
C3A	H3A1	0,9600
C3A	H3A2	0,9600
C3A	H3A3	0,9600
C3B	H3B1	0,9600
C3B	H3B2	0,9600
C3B	H3B3	0,9600
O4	C4	1,22(2)
C4	N4	1,29(2)

C4	H4	0,9300
C4A	N4	1,46(3)
C4A	H4A1	0,9600
C4A	H4A2	0,9600
C4A	H4A3	0,9600
N4	C4B	1,36(7)
C4B	H4B1	0,9600
C4B	H4B2	0,9600
C4B	H4B3	0,9600
O5	C5	1,22(4)
N5	C5	1,33(3)
N5	C5B	1,43(4)
N5	C5A	1,48(3)
C5A	H5A1	0,9600
C5A	H5A2	0,9600
C5A	H5A3	0,9600
C5B	H5B1	0,9600
C5B	H5B2	0,9600
C5B	H5B3	0,9600
C5	H5	0,9300

Tabelle 16: Pb₃(BTC)₂(DMF)₅: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O152	Pb1	O151	50,0(3)
O252	Pb2	O251	50,4(3)
O211	Pb2	O212	50,3(3)
O132	C130	O131	122(1)
O132	C130	C13	119(1)
O131	C130	C13	119(1)
Pb1	O151	Pb2	26,3(2)
O151	C150	O152	121(1)
O151	C150	C15	120(1)
O152	C150	C15	119(1)
O111	C110	O112	124(1)
O111	C110	C11	118(1)
O112	C110	C11	118(1)
C11	C16	C15	122(1)
C11	C16	H16	118,8
C15	C16	H16	118,8
C13	C12	C11	121(1)
C13	C12	H12	119,4
C11	C12	H12	119,4
C12	C11	C16	119(1)
C12	C11	C110	121(1)
C16	C11	C110	120(1)
C13	C14	C15	119(1)
C13	C14	H14	120,5
C15	C14	H14	120,5
C12	C13	C14	120(1)
C12	C13	C130	121(1)
C14	C13	C130	119(1)
C16	C15	C14	118(1)

C16	C15	C150	122(1)
C14	C15	C150	120(1)
Pb3	O251	Pb2	106(3)
O252	C250	O251	123(1)
O252	C250	C25	118(1)
O251	C250	C25	119(1)
O232	C230	C23	120(1)
O231	C230	C23	114(1)
Pb2	O212	Pb1	107(4)
O212	C210	O211	125(1)
O212	C210	C21	120(1)
O211	C210	C21	115,6(9)
C24	C25	C26	120(1)
C24	C25	C250	120(1)
C26	C25	C250	120,6(9)
C25	C26	C21	120(1)
C25	C26	H26	120,1
C21	C26	H26	120,1
C25	C24	C23	121(1)
C25	C24	H24	119,7
C23	C24	H24	119,7
C22	C21	C26	120(1)
C22	C21	C210	121(1)
C26	C21	C210	120(1)
C23	C22	C21	121(1)
C23	C22	H22	119,4
C21	C22	H22	119,4
C22	C23	C24	119(1)
C22	C23	C230	123(1)
C24	C23	C230	118(1)
O1	C1	N1	126(2)
O1	C1	H1	116,9
N1	C1	H1	116,9

C1	N1	C1B	121(2)
C1	N1	C1A	121(2)
C1B	N1	C1A	118(2)
C2	N2	C2A	121(2)
C2	N2	C2B	123(2)
C2A	N2	C2B	116(2)
O2	C2	N2	125(2)
O2	C2	H2	117,4
N2	C2	H2	117,4
O3	C3	N3	121,6(2)
O3	C3	H3	119,2
N3	C3	H3	119,2
C3	N3	C3A	129(2)
C3	N3	C3B	120(2)
C3A	N3	C3B	111(2)
O4	C4	N4	127(2)
O4	C4	H4	116,6
N4	C4	H4	116,6
C4	N4	C4B	124(4)
C4	N4	C4A	130(3)
C4B	N4	C4A	106(4)
C5	N5	C5B	126(3)
C5	N5	C5A	117(2)
C5B	N5	C5A	116(2)
O5	C5	N5	126(3)
O5	C5	H5	117,2
N5	C5	H5	117,2

7.1.4 $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$

Experimentelles:

In 10 ml entionisiertem Wasser werden 0,57 g (5,0 mmol) Acetylendicarbonsäure und 0,53 g (5,0 mmol) Natriumcarbonat gelöst. Zu dieser Lösung werden ca. 20 Tropfen Natriumsilicatlösung getropft. Nachdem die Lösung nach ca. 20 min zu einem Gel erstarrt ist, werden 10 ml einer Lösung aus 2,10 g (5,0 mmol) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser darüber geschichtet. Nach etwa einer Woche erhält man blass rosafarbene Kristalle über der Geloberfläche. Die Elementaranalyse bestätigt die mit der Kristallstrukturanalyse ermittelte Zusammensetzung, deutet jedoch auf eine vernachlässigbare Verunreinigung durch Nitrate hin (gemessen: C: 18,93 %; H: 2,00 %, N: 0,08 %; berechnet: C: 18,75 %, H: 2,10 %).

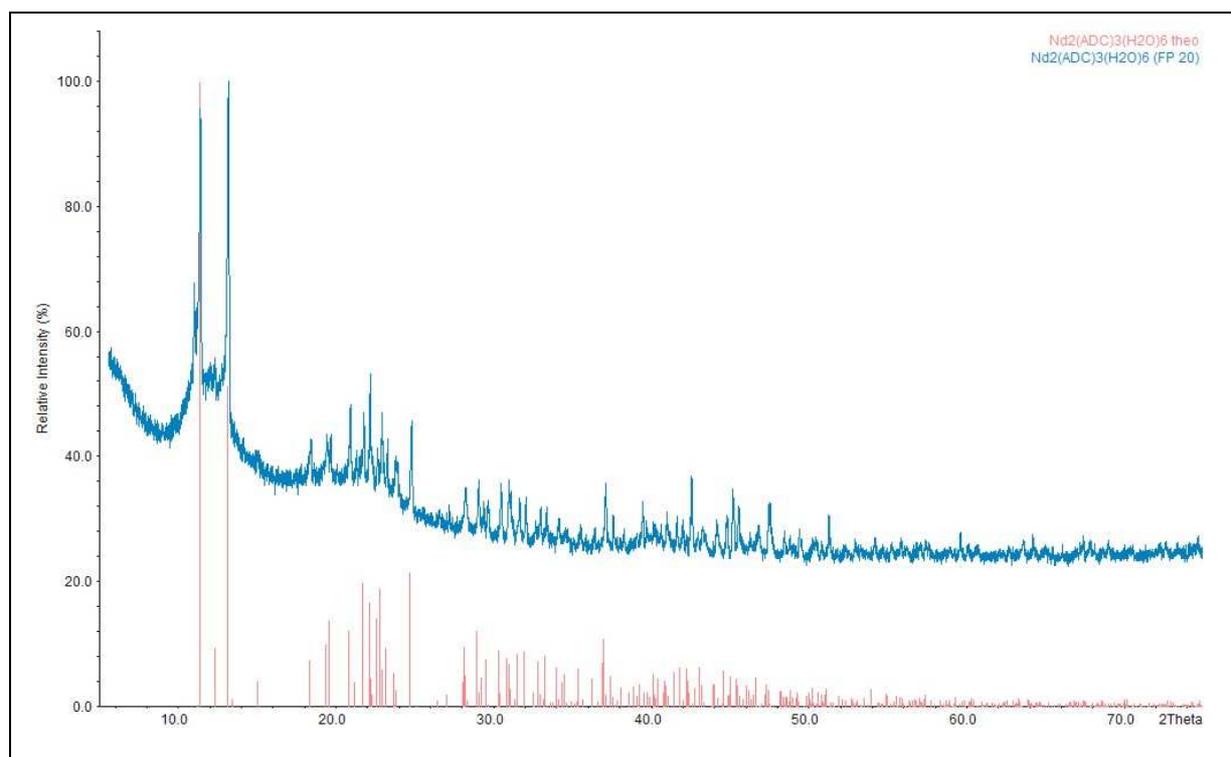


Abbildung 78: $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$: Pulverdiffraktogramm (blau), 20 min mit einem Flachpräparateträger gemessen. Das rote Strichdiagramm zeigt das aus den Einkristalldaten berechnete Diagramm.

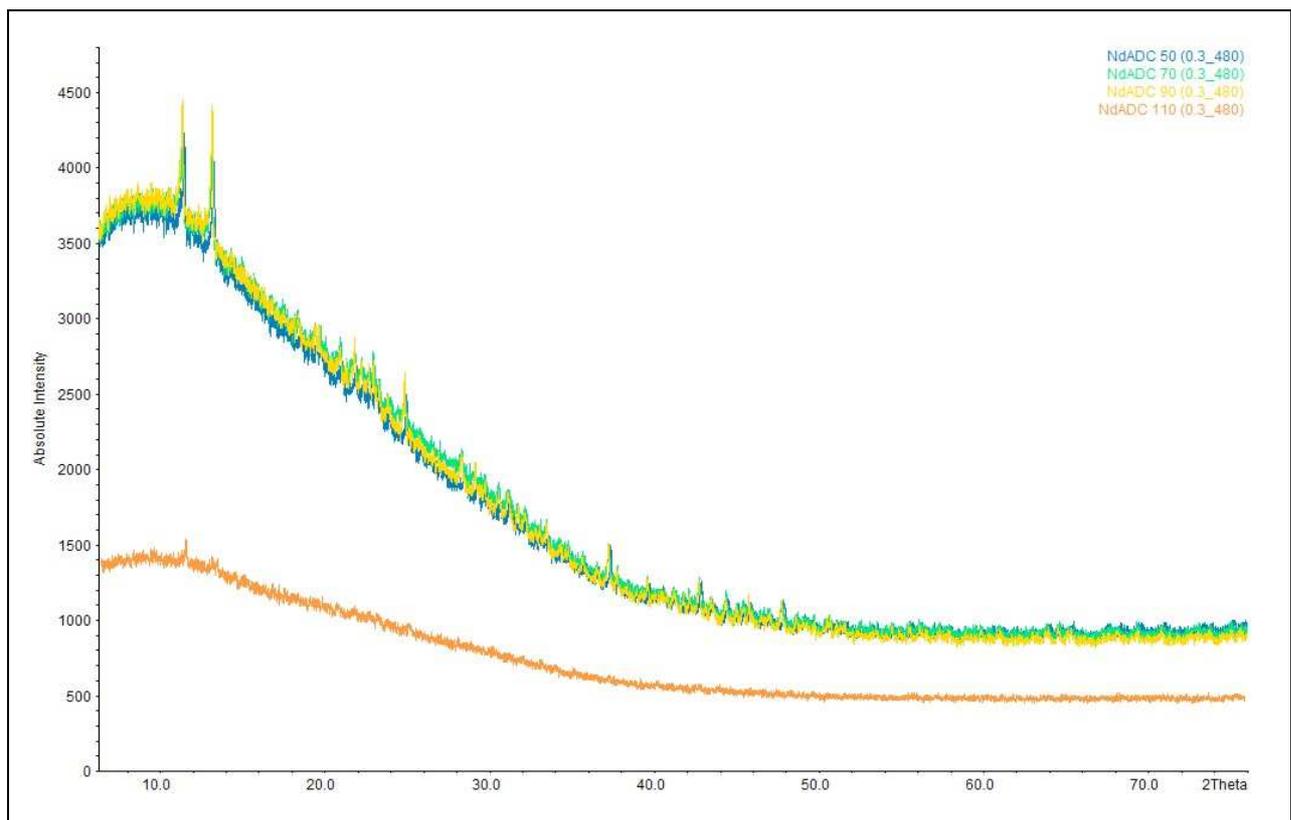


Abbildung 79: $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$: Pulverdiffraktogramme der auf 323 K (blau), 343 K (grün), 363 K (gelb) und 110 K (orange) erhitzten Probe. Die Messungen wurden in Glaskapillaren mit 0,3 mm Durchmesser und 8 h Messzeit durchgeführt.

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens des $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ wurde die Substanz zunächst gemörsert und in Glaskapillaren mit 0,3 mm Durchmesser gefüllt. Diese wurden in einem regelbaren Ofen unter Vakuum 2 h auf 323 K erhitzt. Nachdem eine der Kapillare anschließend entnommen und verschmolzen wurde, um sie auf dem Diffraktometer zu messen, wurden die übrigen Kapillaren 2 h auf 343 K erhitzt. Anschließend wurde abermals eine Kapillare entnommen, während die übrigen 2 h auf 363 K erhitzt wurden. Nach der Entnahme einer weiteren Kapillare zur Messung wurde 2 h auf 383 K erhitzt. Die Messzeit der Pulverdiffraktometrie betrug 8 h.

Tabelle 17: $\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$\text{Nd}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$	
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ Nd ₂ O ₂₀	
Molmasse [g / mol]	768,72	
Gitterparameter	a [pm]	829,1(1)
	b [pm]	868,0(1)
	c [pm]	914,6(1)
	α [°]	95,63(1)
	β [°]	115,71(1)
	γ [°]	110,16(1)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	532,3(1)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1(Nr. 2)	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,1 · 0,1	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\varphi = 0^\circ$	
	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\varphi = 90^\circ$	
	$\Delta\omega = 2^\circ$	
	180 Bilder	
Belichtungszeit [min]	3	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	4,921	
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,1725 / 0,6600	
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ [°]	2,86 / 64,806	
Indexbereich	$h_{\text{min}} / \text{max}$	-12 / 12
	$k_{\text{min}} / \text{max}$	-12 / 12
	$l_{\text{min}} / \text{max}$	-13 / 13
F(000)	368	

Extinktionskoeffizient	0,0117
Dichte D_x [g/cm ³]	2,398
R_{int}	0,0360
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	12709
Unabhängige Reflexe	3685
beobachtete Reflexe	3543
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	1,236 / 1,236
R1 "	0,0172 / 0,0189
wR2 "	0,0430 / 0,0510
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$ [10^{-6} e/pm ³]	-0,958 / 0,842
Wichtung a / b	0,0121 / 0.9874
Anzahl der Parameter	185

Tabelle 18: $Nd_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter(Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Nd1	0,41894(2)	0,49259(1)	0,23403(1)	0,01362(5)
O10	-0,1666(5)	0,0616(4)	0,0793(6)	0,0784(14)
H10A	-0,275(7)	-0,018(6)	0,047(6)	0,040
H10B	-0,146(7)	0,080(6)	-0,014(6)	0,040
O1	0,2906(3)	0,6648(3)	0,0426(3)	0,0235(4)
H1A	0,335(8)	0,764(7)	0,092(7)	0,056(14)
H1B	0,183(8)	0,643(7)	-0,013(7)	0,059(15)
O2	0,5319(3)	0,2780(3)	0,1602(3)	0,0277(4)
H2A	0,585(7)	0,296(6)	0,105(6)	0,041(12)
H2B	0,551(7)	0,207(7)	0,202(6)	0,050(13)
O3	0,2413(3)	0,2064(3)	0,2543(3)	0,0271(4)
H3A	0,286(8)	0,192(6)	0,345(7)	0,053(14)
H3B	0,135(9)	0,168(8)	0,216(8)	0,067(18)
O111	0,8932(3)	0,5118(3)	0,7623(2)	0,0249(4)
O112	0,6528(3)	0,4765(3)	0,5102(2)	0,0217(3)
C11	0,8274(3)	0,4956(3)	0,6079(3)	0,0186(4)
C12	0,9520(4)	0,4990(4)	0,5333(3)	0,0236(5)
O211	1,3150(3)	1,3672(3)	0,8170(3)	0,0322(5)
O212	1,1467(3)	1,3076(3)	0,9536(2)	0,0246(4)
C21	1,1600(3)	1,2915(3)	0,8234(3)	0,0172(4)
C22	0,9800(4)	1,1733(3)	0,6664(3)	0,0244(5)
C23	0,8308(4)	1,0744(3)	0,5407(4)	0,0273(5)
C24	0,6476(4)	0,9444(3)	0,3918(3)	0,0257(5)
O242	0,5862(3)	0,7968(2)	0,4088(3)	0,0280(4)
O241	0,5697(4)	0,9879(3)	0,2634(3)	0,0499(8)

Tabelle 19: $Nd_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	0,01242(6)	0,01431(6)	0,01114(7)	0,00316(4)	0,00470(5)	0,00430(4)
O1	0,0228(9)	0,0212(9)	0,0214(9)	0,0064(7)	0,0064(8)	0,0103(7)
O2	0,039(1)	0,0230(1)	0,034(1)	0,0174(9)	0,0255(1)	0,0233(9)
O3	0,026(1)	0,0247(9)	0,023(1)	0,0107(8)	0,0112(8)	0,0045(8)
O10	0,039(2)	0,034(2)	0,110(3)	0,007(2)	0,002(2)	0,011(1)
O111	0,0207(8)	0,041(1)	0,0180(9)	0,0120(8)	0,0095(7)	0,0171(8)
O112	0,0163(7)	0,0327(9)	0,0167(8)	0,0075(7)	0,0066(7)	0,0132(7)
O212	0,0247(9)	0,0263(9)	0,0142(8)	0,0025(7)	0,0066(7)	0,0069(7)
C11	0,0171(9)	0,023(1)	0,018(1)	0,0076(9)	0,0094(9)	0,0101(8)
C12	0,019(1)	0,035(1)	0,022(1)	0,013(1)	0,012(1)	0,015(1)
O211	0,0203(9)	0,033(1)	0,044(1)	0,0149(1)	0,0202(9)	0,0057(8)
C21	0,0156(9)	0,0141(9)	0,017(1)	0,0050(8)	0,0066(8)	0,0037(7)
C23	0,032(1)	0,018(1)	0,019(1)	0,0044(9)	0,006(1)	0,005(1)
C22	0,026(1)	0,021(1)	0,017(1)	0,0028(9)	0,008(1)	0,0044(9)
C24	0,028(1)	0,018(1)	0,017(1)	0,0022(9)	0,004(1)	0,0052(9)
O241	0,059(2)	0,023(1)	0,024(1)	0,0078(9)	-0,007(1)	0,006(1)
O242	0,033(1)	0,0154(8)	0,0188(9)	0,0026(7)	0,0054(8)	0,0038(7)

Tabelle 20: Nd₂(ADC)₃(H₂O)₈: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Nd1	O211	2,391(2)
Nd1	O212	2,434(2)
Nd1	O112	2,483(2)
Nd1	O242	2,485(2)
Nd1	O3	2,486(2)
Nd1	O2	2,511(2)
Nd1	O1	2,535(2)
Nd1	O111	2,590(2)
Nd1	O112	2,663(2)
Nd1	C11	2,992(2)
O111	C11	1,246(3)
O212	C21	1,242(3)
C11	O112	1,267(3)
C11	C12	1,459(3)
O242	C24	1,259(3)
O211	C21	1,256(3)
O241	C24	1,240(3)
C12	C12	1,190(5)
C22	C23	1,196(4)
C22	C21	1,462(4)
C24	C23	1,469(4)

Tabelle 21: Nd₂(ADC)₃(H₂O)₈: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O211	Nd1	O212	103,30(8)
O211	Nd1	O112	91,07(7)
O112	Nd1	O111	110,09(6)
O111	Nd1	O112	49,48(6)
O111	C11	O112	122,1(2)
O111	C11	C12	120,3(2)
O112	C11	C12	117,5(2)
C12	C12	C11	177,6(4)
C23	C22	C21	178,1(3)
O241	C24	O242	126,4(3)
O241	C24	C23	118,4(3)
O242	C24	C23	115,1(2)
C22	C23	C24	176,4(3)
O212	C21	O211	125,2(2)
O212	C21	C22	116,6(2)
O211	C21	C22	118,1(2)

Tabelle 22 $Nd_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Wasserstoffbrückenbindungen. Abstände zwischen Donor (D), H-Atom und Akzeptor (A) [Å] und Winkel [°].

Donor	H-Atom	Akzeptor	d (D-H)	d (H-A)	d (D-A)	Winkel (D-H-A)
O(1)	H(1A)	O(241)	0,80	2,04	2,7673	150
O(1)	H(1A)	O(10)	0,80	2,59	3,0246	116
O(1)	H(1B)	O(111)	0,75	2,16	2,8602	156
O(2)	H(2A)	O(1)	0,80	2,01	2,8111	177
O(2)	H(2B)	O(241)	0,78	2,07	2,8424	169
O(3)	H(3A)	O(242)	0,79	2,00	2,7863	169
O(3)	H(3B)	O(10)	0,72	2,04	2,7491	173
O(10)	H(10A)	O(2)	0,82	2,36	3,0790	147

7.1.5 $\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$

Experimentelles:

In 10 ml entionisiertem Wasser werden 0,57 g (5,0 mmol) Acetylendicarbonsäure und 0,21 g (2,0 mmol) Natriumcarbonat gelöst. Zu dieser Lösung werden ca. 5 ml verdünnte Natriumsilicatlösung getropft. Nachdem die Lösung zu einem Gel erstarrt ist, werden 10 ml einer Lösung aus 2,18 g (5,0 mmol) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser darüber geschichtet. Nach etwa einer Woche erhält man hellgrüne Kristalle auf der Geloberfläche. Die Elementaranalyse bestätigt die mittels Kristallstrukturanalyse bestimmte Zusammensetzung (C: 19,16 %, H: 1,91 %; ber.: C: 18,95 %, H: 2,12 %).

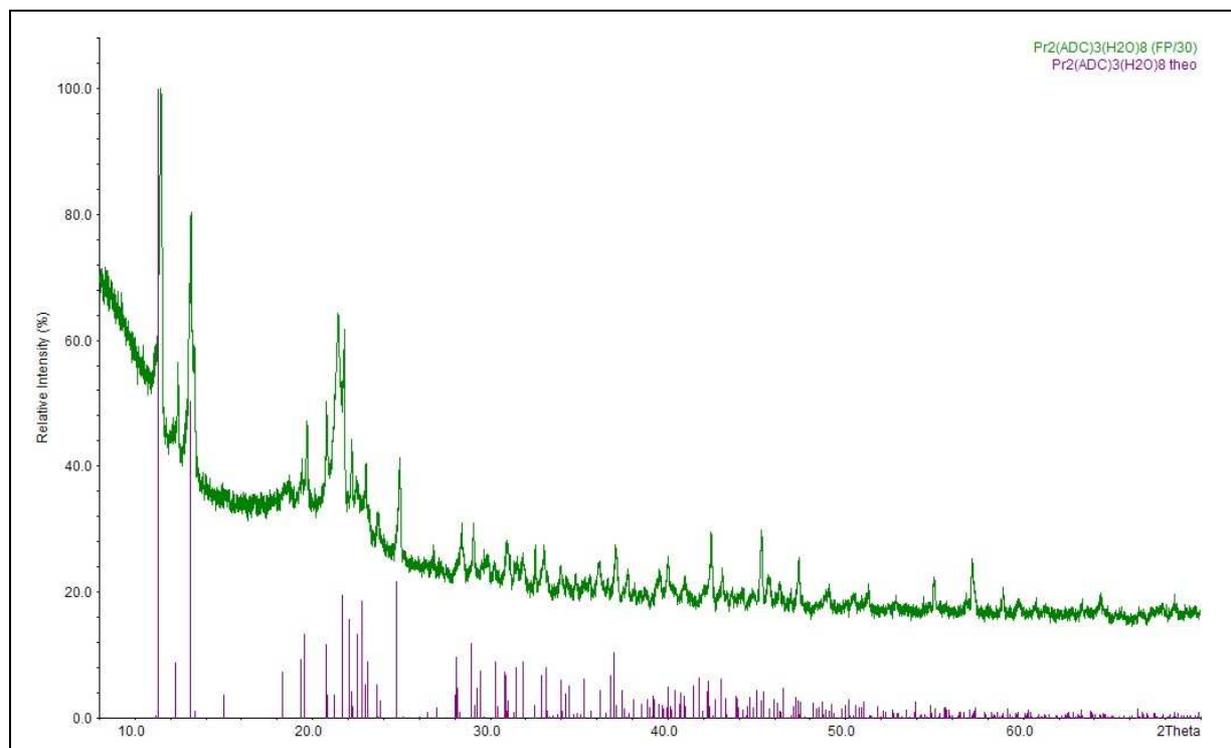


Abbildung 80: $\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$: Pulverdiffraktogramm (grün), 20 min mit einem Flachpräparateträger gemessen. Das violette Strichdiagramm zeigt das aus den Einkristalldaten berechnete Diagramm. Der breite Reflex bei einem 2θ -Wert von ca. 23° ist gerätetechnisch bedingt.

Tabelle 23: $\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$\text{Pr}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$	
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ Pr ₂ O ₂₀	
Molmasse [g / mol]	762,06	
Gitterparameter	a [pm]	828,5(1)
	b [pm]	869,9(1)
	c [pm]	916,2(1)
	α [°]	95,63(2)
	β [°]	115,72(2)
	γ [°]	110,16(2)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	533,9(2)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,1 · 0,1	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 250^\circ$	
	$\Delta\omega = 2^\circ$	
	125 Bilder	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	4,607	
$T_{\min / \max}$	0,2862 / 0,3989	
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ [°]	5,7 / 56,2	
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-10 / 10
	$k_{\min / \max}$	-11 / 11
	$l_{\min / \max}$	-11 / 11
F(000)	366	
Extinktionskoeffizient	0,009(1)	

Dichte D_x [g/cm ³]	2,370
R_{int}	0,0941
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	6418
Unabhängige Reflexe	2368
beobachtete Reflexe	2220
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	1,157 / 1,157
R1 "	0,0276 / 0,0300
wR2 "	0,0682 / 0,0690
$\Delta\rho_{min / max}$ [10 ⁻⁶ e/pm ³]	-1,665 / 1,549
Wichtung a / b	0,0206 / 0.5825
Anzahl der Parameter	179

Tabelle 24: $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pr1	0,41930(3)	0,49239(2)	0,23299(3)	0,0147(1)
O1	0,2900(6)	0,6652(4)	0,0407(5)	0,0257(7)
H1A	0,17(1)	0,607(8)	-0,029(8)	0,030
H1B	0,31(1)	0,739(9)	0,068(9)	0,030
O111	0,8943(5)	0,5123(4)	0,7622(4)	0,0275(7)
O2	0,5312(6)	0,2758(4)	0,1587(5)	0,0289(8)
H2A	0,563(9)	0,231(8)	0,235(8)	0,030
H2B	0,59(1)	0,299(8)	0,103(8)	0,030
O3	0,2420(6)	0,2060(5)	0,2555(6)	0,0293(8)
H3A	0,29(1)	0,209(7)	0,356(9)	0,030
H3B	0,16(1)	0,177(9)	0,230(1)	0,030
O212	1,1413(5)	1,3050(4)	0,9523(4)	0,0270(7)
C11	0,8278(6)	0,4963(5)	0,6078(6)	0,0186(8)
O242	0,5885(6)	0,7972(4)	0,4081(4)	0,0298(7)
O112	0,6541(5)	0,4761(4)	0,5105(4)	0,0229(6)
O211	1,3126(5)	1,3669(5)	0,8193(5)	0,0357(8)
O241	0,5704(7)	0,9881(5)	0,2640(5)	0,053(2)
O10	-0,1662(9)	0,0618(7)	0,079(1)	0,084(2)
H10A	-0,28(1)	-0,017(8)	0,045(8)	0,030
H10B	-0,16(1)	0,074(8)	-0,019(8)	0,030
C12	0,9529(7)	0,4990(6)	0,5344(6)	0,0255(9)
C22	0,9789(7)	1,1732(6)	0,6661(6)	0,0243(9)
C24	0,6488(8)	0,9455(5)	0,3914(6)	0,027(1)
C23	0,8315(8)	1,0741(5)	0,5413(6)	0,027(1)
C21	1,1572(7)	1,2915(5)	0,8236(6)	0,0206(8)

Tabelle 25: $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	0,0121(1)	0,0112(1)	0,0166(2)	0,00352(8)	0,0058(1)	0,00260(9)
O1	0,026(2)	0,020(2)	0,027(2)	0,008(1)	0,009(2)	0,010(2)
O111	0,019(2)	0,038(2)	0,027(2)	0,013(1)	0,010(2)	0,015(2)
O2	0,040(2)	0,030(2)	0,034(2)	0,021(2)	0,026(2)	0,020(2)
O3	0,027(2)	0,024(2)	0,028(2)	0,012(1)	0,012(2)	0,003(2)
O212	0,029(2)	0,022(2)	0,021(2)	0,003(1)	0,009(1)	0,007(1)
C11	0,012(2)	0,020(2)	0,021(2)	0,006(2)	0,006(2)	0,006(2)
O242	0,037(2)	0,013(1)	0,022(2)	0,004(1)	0,007(1)	0,002(1)
O112	0,017(2)	0,030(2)	0,022(2)	0,009(1)	0,010(1)	0,011(1)
O211	0,022(2)	0,030(2)	0,053(3)	0,016(2)	0,020(2)	0,006(2)
O241	0,061(3)	0,021(2)	0,030(2)	0,010(2)	-0,005(2)	0,005(2)
O10	0,037(3)	0,029(2)	0,120(5)	0,004(3)	-0,002(3)	0,005(2)
C12	0,024(2)	0,030(2)	0,032(3)	0,014(2)	0,018(2)	0,014(2)
C22	0,026(2)	0,018(2)	0,023(2)	0,006(2)	0,014(2)	0,002(2)
C24	0,030(2)	0,012(2)	0,024(2)	0,002(2)	0,005(2)	0,004(2)
C23	0,029(3)	0,015(2)	0,023(3)	0,006(2)	0,007(2)	0,002(2)
C21	0,018(2)	0,011(2)	0,027(2)	0,007(2)	0,009(2)	0,003(2)

Tabelle 26: $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [\AA].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Pr1	O211	2,414(4)
Pr1	O212	2,454(4)
Pr1	O242	2,494(3)
Pr1	O112	2,497(3)
Pr1	O3	2,499(4)
Pr1	O2	2,524(3)
Pr1	O1	2,550(3)
Pr1	O111	2,604(3)
Pr1	O112	2,682(3)
O111	C11	1,247(6)
O111	Pr1	2,604(3)
O212	C21	1,240(6)
C11	O112	1,256(5)
C11	C12	1,456(6)
O242	C24	1,264(5)
O211	C21	1,248(6)
O241	C24	1,231(6)
C12	C12	1,194(9)
C22	C23	1,187(7)
C22	C21	1,461(6)
C24	C23	1,468(6)

Tabelle 27: $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Bindungswinkel (Standardabweichung) [$^\circ$].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O211	Pr1	O212	103,9(1)
O112	Pr1	O111	109,7(1)
O111	Pr1	O112	49,0(1)
O111	C11	O112	122,5(4)
O111	C11	C12	119,8(4)
O112	C11	C12	117,7(4)
C12	C12	C11	176,3(7)
C23	C22	C21	177,7(5)
O241	C24	O242	126,3(5)
O241	C24	C23	119,2(4)
O242	C24	C23	114,5(4)
C22	C23	C24	177,3(5)
O212	C21	O211	125,4(5)
O212	C21	C22	116,4(4)
O211	C21	C22	118,1(4)

Tabelle 28: $Pr_2(ADC)_3(H_2O)_8$: Wasserstoffbrückenbindungen. Abstände zwischen Donor (D), Akzeptor (A) und H-Atom [\AA] und Winkel [$^\circ$].

Donor	H-Atom	Akzeptor	d (D-H)	d (H-A)	d (D-A)	Winkel (D-H-A)
O(1)	H(1A)	O(111)	0,82	2,05	2,8450	164
O(1)	H(1B)	O(241)	0,59	2,28	2,7791	143
O(2)	H(2A)	O(241)	0,82	2,18	2,8391	138
O(2)	H(2B)	O(1)	0,82	1,97	2,7934	175
O(3)	H(3A)	O(242)	0,82	1,97	2,7861	173
O(3)	H(3B)	O(10)	0,55	2,21	2,7487	169
O(10)	H(10A)	O(2)	0,82	2,35	3,0685	147

7.1.6 $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$

Experimentelles:

Zur Darstellung des $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ wurden in 10 ml entionisiertem Wasser 0,57 g (5,0 mmol) Acetylendicarbonsäure und eine variable Menge (siehe Tabelle 29) Natriumcarbonat gelöst. Zu dieser Lösung wurde entweder eine unverdünnte oder eine im Verhältnis 1:1 mit destilliertem Wasser verdünnte Natriumsilicatlösung getropft. Nachdem die Lösung zu einem Gel erstarrt war, wurde eine Lösung aus 2,17 g (5,0 mmol) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser darüber geschichtet. In sieben von 20 Fällen entstand dabei die trikline Verbindung $\text{La}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ [74]. In sechs Fällen entstand kein Feststoff, in zwei Fällen ein amorpher Feststoff und in fünf Fällen das gewünschte orthorhombische $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Bei den Synthesen wurde leider versäumt, weitere Reaktionsbedingungen wie Luftdruck, Temperatur oder die Dauer, die das Gel zum Erstarren benötigte, aufzunehmen und ihren Einfluss auf die Produktkontrolle zu untersuchen. Bei weiteren Synthesen wäre es vermutlich sinnvoll, einen Impfkristall des gewünschten Produktes hinzuzufügen.

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse werden von Tabelle 29 bis Tabelle 34 gezeigt.

Die entstandenen Produkte waren jeweils phasenrein. Es wurden temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme am Hasylab in Hamburg aufgenommen. Diese werden von Abbildung 81 bis Abbildung 85 gezeigt, die aus deren Verfeinerung gewonnenen Daten von Tabelle 35 bis Tabelle 38.

Tabelle 29: $La_2(ADC)_2CO_3(H_2O)_{10}$: Details der Synthesen.

Ansatznr.:	m (Na ₂ CO ₃)	n (Na ₂ CO ₃)	Silicatlösung	Ergebnis
D1	0,53 g	5 mmol	20 Tropfen 1:1	triklin
D2	0,53 g	5 mmol	20 Tropfen 1:1	kein Produkt
D3	0,53 g	5 mmol	30 Tropfen 1:1	orthorombisch
D4	0,53 g	5 mmol	40 Tropfen 1:1	orthorombisch
D5	0,53 g	5 mmol	50 Tropfen 1.1	orthorombisch
D50	0,53 g	5 mmol	20 Tropfen pur	triklin
D51	0,53 g	5 mmol	20 Tropfen pur	triklin
D52	0,53 g	5 mmol	20 Tropfen pur	amorph
D53	0,40 g	3,8 mmol	36 Tropfen pur	triklin
D54	0,53 g	5 mmol	20 Tropfen pur	amorph
D50-2	0,5 g	4,7 mmol	16 Tropfen pur	kein Produkt
D51-2	0,5 g	4,7 mmol	17 Tropfen pur	kein Produkt
D52-2	0,5 g	4,7 mmol	18 Tropfen pur	triklin
D53-2	0,5 g	4,7 mmol	19 Tropfen pur	triklin
D54-2	0,5 g	4,7 mmol	20 Tropfen pur	triklin
D55-2	0,5 g	4,7 mmol	40 Tropfen 1:1	kein Produkt
D56-2	0,5 g	4,7 mmol	40 Tropfen 1:1	kein Produkt
D57-2	0,5 g	4,7 mmol	40 Tropfen 1:1	kein Produkt
D58-2	0,5 g	4,7 mmol	40 Tropfen 1:1	orthorhombisch
D59-2	0,5 g	4,7 mmol	40 Tropfen 1:1	orthorhombisch

Tabelle 30: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$	
Summenformel	C ₉ H ₁₀ La ₂ O ₂₁	
Molmasse [g / mol]	731,99	
Gitterparameter	a [pm]	1824,5(2)
	b [pm]	902,30(8)
	c [pm]	2656,1(3)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	4372,6(8)	
Formeleinheiten	8	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P b c a (Nr. 61)	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,1 · 0,1	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 200^\circ$	
	$\Delta\omega = 2^\circ$	
	100 Bilder	
Belichtungszeit [min]	6	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	3,950	
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,2101 / 0,4973	
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ [°]	4,6 / 56,3	
Indexbereich	$h_{\text{min}} / \text{max}$	-10 / 10
	$k_{\text{min}} / \text{max}$	-24 / 24
	$l_{\text{min}} / \text{max}$	-35 / 35
F(000)	2768	
Extinktionskoeffizient	0,00043(7)	
Dichte D_x [g/cm ³]	2,224	
R_{int}	0,1441	
Strukturlösung / -verfeinerung	Sir92 und ShelXL97	

Gemessene Reflexe	35386
Unabhängige Reflexe	4984
beobachtete Reflexe	2427
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S2 (beob. / alle Daten)	0,818 / 0,818
R1 "	0,0472 / 0,1098
wR2 "	0,1066 / 0,1232
$\Delta\rho_{\min / \max}$ [10^{-6} e/pm ³]	-2,878 / 1,976
Wichtung a / b	0,0686 / 0
Anzahl der Parameter	275

Tabelle 31: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter(Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
La1	-0,26319(2)	-0,04787(7)	0,02269(2)	0,0127(1)
La2	-0,26740(3)	-0,04458(7)	-0,15291(2)	0,0144(2)
O1	-0,3834(3)	0,0880(8)	0,0030(3)	0,023(2)
O2	-0,1486(3)	0,0168(8)	-0,2067(2)	0,025(2)
O3	-0,3892(3)	0,0941(8)	-0,1390(3)	0,028(2)
O4	-0,3814(4)	-0,2002(9)	-0,1707(4)	0,041(2)
O10	-0,0422(6)	0,797(1)	0,0966(5)	0,083(4)
O20	-0,1256(4)	0,4058(9)	0,1940(3)	0,040(2)
O30	-0,0383(4)	0,691(1)	0,2971(3)	0,050(2)
O40	-0,1081(4)	0,099(1)	0,1791(3)	0,048(2)
O50	-0,0253(4)	0,645(1)	0,1924(4)	0,066(3)
O60	-0,5080(4)	0,0008(9)	0,0694(3)	0,043(2)
O101	-0,3023(3)	-0,1159(7)	-0,0647(2)	0,019(1)
O102	-0,2705(3)	-0,3173(7)	-0,0235(2)	0,019(1)
O103	-0,2618(3)	-0,3080(8)	-0,1080(2)	0,023(2)
C10	-0,2797(4)	-0,2503(9)	-0,0653(3)	0,012(0)
O211	-0,1493(3)	0,0635(8)	0,0684(3)	0,023(2)
O212	-0,1243(3)	0,3026(8)	0,0506(3)	0,024(2)
C21	-0,1076(5)	0,171(1)	0,0608(4)	0,019(2)
C22	-0,0286(5)	0,141(1)	0,0639(4)	0,024(2)
C23	0,0359(5)	0,120(1)	0,0658(4)	0,022(2)
C24	0,1159(4)	0,099(1)	0,0665(4)	0,018(2)
O241	0,1470(3)	0,1156(8)	0,0251(2)	0,023(2)
O242	0,1448(3)	0,0693(9)	0,1072(3)	0,029(2)
O311	-0,2713(3)	0,2725(8)	0,2929(2)	0,023(2)
O312	-0,3136(4)	0,4752(9)	0,2567(3)	0,033(2)
C31	-0,2939(5)	0,345(1)	0,2549(4)	0,022(2)

C32	-0,2952(6)	0,267(1)	0,2057(4)	0,029(3)
C33	-0,2961(6)	0,236(1)	0,1636(4)	0,029(3)
C34	-0,2950(5)	0,163(1)	0,1135(3)	0,018(2)
O341	-0,3006(4)	0,0283(9)	0,1124(3)	0,028(2)
O342	-0,2890(3)	0,2456(8)	0,0755(2)	0,024(2)

Tabelle 32: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	0,0123(2)	0,0179(3)	0,0078(2)	0,0013(2)	0,0008(2)	-0,0005(2)
La2	0,0171(3)	0,0179(3)	0,0083(2)	-0,0002(2)	-0,0008(2)	0,0000(3)
O1	0,016(3)	0,024(5)	0,029(4)	0,004(3)	-0,002(3)	0,002(3)
O2	0,027(3)	0,031(5)	0,016(4)	-0,007(3)	0,002(3)	-0,001(3)
O3	0,022(3)	0,028(5)	0,034(4)	0,001(3)	0,005(3)	0,002(3)
O4	0,028(4)	0,029(5)	0,067(6)	-0,004(4)	-0,015(4)	-0,004(3)
O10	0,109(8)	0,048(8)	0,093(10)	0,021(7)	-0,005(7)	-0,005(6)
O20	0,049(5)	0,052(6)	0,019(4)	0,000(4)	-0,007(4)	0,002(4)
O30	0,047(5)	0,059(7)	0,043(6)	-0,015(5)	0,006(4)	-0,013(4)
O40	0,059(5)	0,048(7)	0,037(5)	0,004(4)	0,014(4)	-0,009(4)
O50	0,046(5)	0,092(9)	0,062(7)	0,002(6)	0,008(5)	-0,011(5)
O60	0,038(4)	0,047(6)	0,043(5)	-0,003(4)	0,007(4)	-0,009(3)
O101	0,019(3)	0,027(4)	0,011(3)	0,001(3)	0,000(3)	0,004(3)
O102	0,030(4)	0,021(4)	0,007(3)	-0,001(2)	0,003(3)	0,000(3)
O103	0,031(4)	0,024(4)	0,013(3)	0,003(3)	0,001(3)	0,003(3)
C10	0,030(5)	0,006(4)	0,002(3)	-0,002(3)	-0,001(4)	-0,002(3)
O211	0,016(3)	0,030(4)	0,023(3)	0,003(4)	-0,005(3)	0,000(3)
O212	0,025(4)	0,018(5)	0,027(4)	-0,001(3)	-0,009(3)	0,002(3)
C21	0,018(4)	0,024(6)	0,015(5)	0,000(4)	0,000(4)	-0,003(4)
C22	0,024(5)	0,024(6)	0,025(5)	0,003(5)	-0,006(4)	0,004(4)
C23	0,027(5)	0,025(6)	0,015(4)	-0,001(5)	0,002(4)	0,003(4)
C24	0,013(4)	0,022(5)	0,018(5)	-0,001(4)	0,003(4)	-0,002(3)
O241	0,024(3)	0,028(4)	0,016(4)	0,001(3)	0,004(3)	0,003(3)
O242	0,024(3)	0,045(6)	0,017(4)	0,007(3)	0,003(3)	0,003(3)
O311	0,032(4)	0,027(4)	0,011(3)	0,000(3)	-0,004(3)	0,005(3)
O312	0,054(5)	0,027(5)	0,018(4)	-0,003(3)	-0,015(3)	0,006(4)
C31	0,027(5)	0,027(7)	0,012(5)	0,008(4)	-0,007(4)	-0,001(4)
C32	0,032(5)	0,040(8)	0,014(5)	-0,006(5)	-0,003(4)	-0,003(5)

C33	0,038(6)	0,039(8)	0,008(5)	-0,004(4)	-0,003(4)	0,000(5)
C34	0,024(5)	0,017(7)	0,014(5)	-0,006(4)	0,008(4)	0,006(4)
O341	0,043(4)	0,019(5)	0,023(4)	-0,001(3)	0,016(3)	-0,004(3)
O342	0,028(3)	0,028(4)	0,016(4)	0,006(3)	0,001(3)	-0,007(3)

Tabelle 33: $La_2(ADC)_2CO_3(H_2O)_{10}$: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [\AA].

Atom 1	Atom 2	Abstand
La1	O102	2,493(7)
La1	O101	2,504(7)
La1	O342	2,519(7)
La1	O241	2,545(6)
La1	O212	2,566(6)
La1	O1	2,567(6)
La1	O341	2,571(7)
La1	O211	2,607(6)
La1	O102	2,727(7)
La1	O342	3,033(8)
La2	O103	2,503(7)
La2	O101	2,513(7)
La2	O4	2,553(7)
La2	O242	2,556(6)
La2	O3	2,577(7)
La2	O311	2,609(7)
La2	O312	2,620(7)
La2	O2	2,655(6)
La2	O103	2,662(7)
La2	O311	2,847(7)
O101	C10	1,28(1)
O103	C10	1,29(1)
O211	C21	1,25(1)
O311	C31	1,27(1)
O312	C31	1,23(1)
O341	C34	1,22(1)
O342	C34	1,26(1)
C10	O102	1,27(1)
C22	C23	1,19(1)

C22	C21	1,47(1)
C23	C24	1,47(1)
C24	O242	1,23(1)
C24	O241	1,25(1)
C31	C32	1,48(1)
C32	C33	1,16(1)
C33	C34	1,49(1)
C21	O212	1,25(1)

Tabelle 34: La₂(ADC)₂CO₃(H₂O)₁₀: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O102	La1	O101	79,6(2)
O342	La1	O341	77,4(2)
O212	La1	O211	134,9(2)
O101	La1	O102	49,5(2)
O341	La1	O342	45,3(2)
O103	La2	O101	80,1(2)
O101	La2	O103	50,4(2)
O312	La2	O311	47,3(2)
La1	O101	La2	136,8(3)
La2	O103	La2	123,8(2)
La1	O342	La1	109,3(2)
O102	C10	O101	118,7(8)
O102	C10	O103	122,7(8)
O101	C10	O103	118,4(8)
C23	C22	C21	178(1)
C22	C23	C24	178(1)
O242	C24	O241	127,3(8)
O242	C24	C23	117,5(9)
O241	C24	C23	115,2(9)
O312	C31	O311	124(1)

O312	C31	C32	118,3(9)
O311	C31	C32	118(1)
C33	C32	C31	167(1)
C32	C33	C34	168(1)
O341	C34	O342	125,3(9)
O341	C34	C33	117,5(9)
O342	C34	C33	117(1)
O211	C21	O212	128,4(8)
O211	C21	C22	116,5(8)
O212	C21	C22	115,1(8)

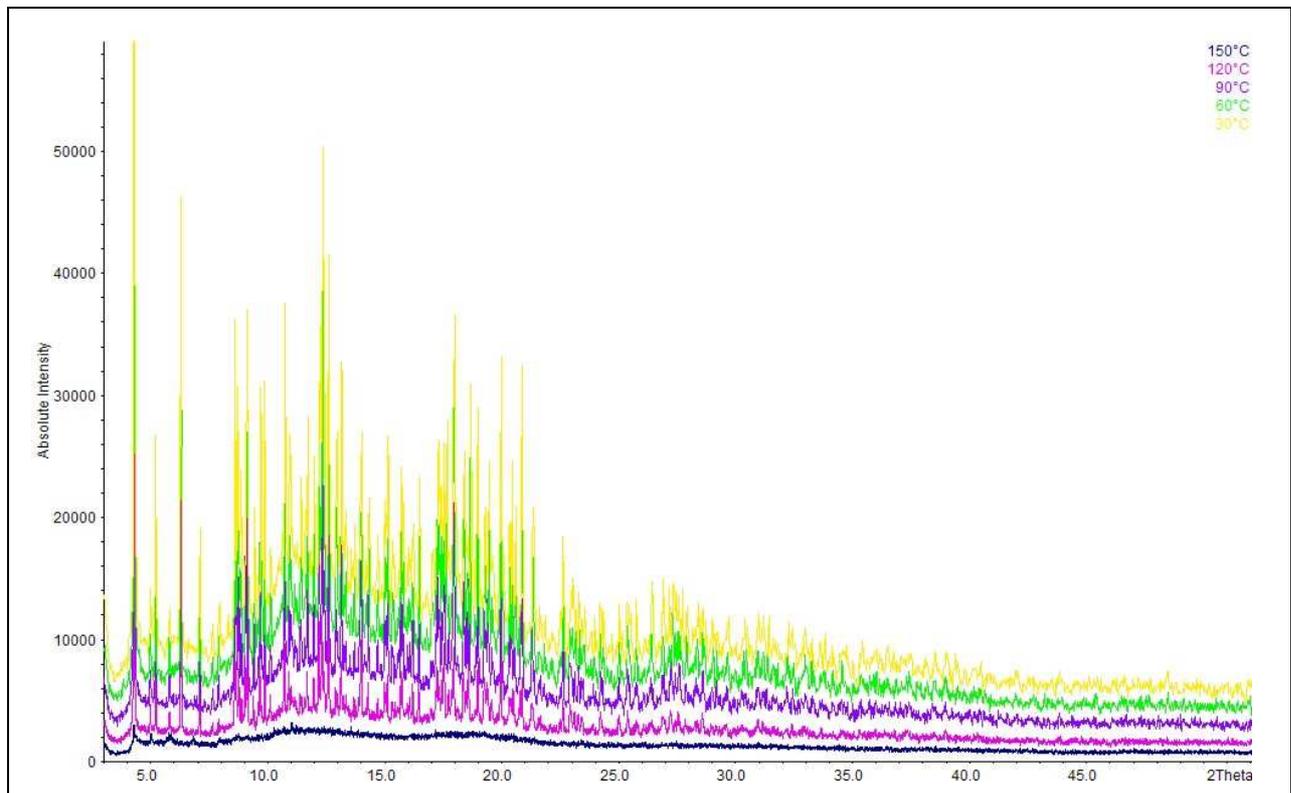


Abbildung 81: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Pulverdiffraktogramme aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen mit Synchrotronstrahlung einer Wellenlänge von 68,54 pm. Dunkelblau dargestellt ist die Messung bei 423 K, pink 393 K, violett 363 K, grün 333 K und gelb 303 K.

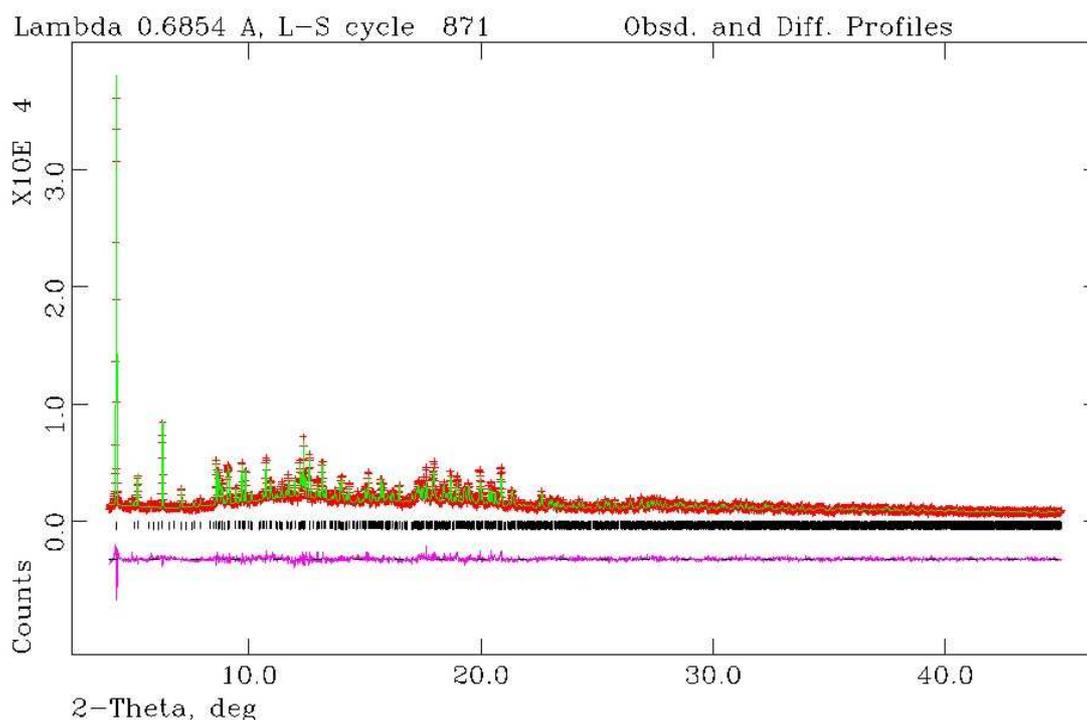


Abbildung 82: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm mit Differenzdiagramm der Pulverbeugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung bei 303 K.

Tabelle 35: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Kristalldaten der Synchrotronpulveruntersuchung bei 303 K (Hasylab, Beamline B2, $\lambda = 68,54$ pm). Verfeinert wurden die Lagenparameter der Wassermoleküle und Lanthanatome, die Temperaturfaktoren der Lanthanatome sowie die Besetzungsfaktoren der Wassermoleküle.

Verbindung	$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Raumgruppe, Z	P b c a (Nr. 61), 8
Temperatur	303 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	80
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$
Gitterparameter:	a = 1825,77(4) pm b = 903,00(1) pm c = 2657,03(4) pm
Volumen der Elementarzelle	$4380,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe	8828
wR _p	0,0905 / 0,0967
R _p	0,0715 / 0,0764
R _{Bragg}	0,1130

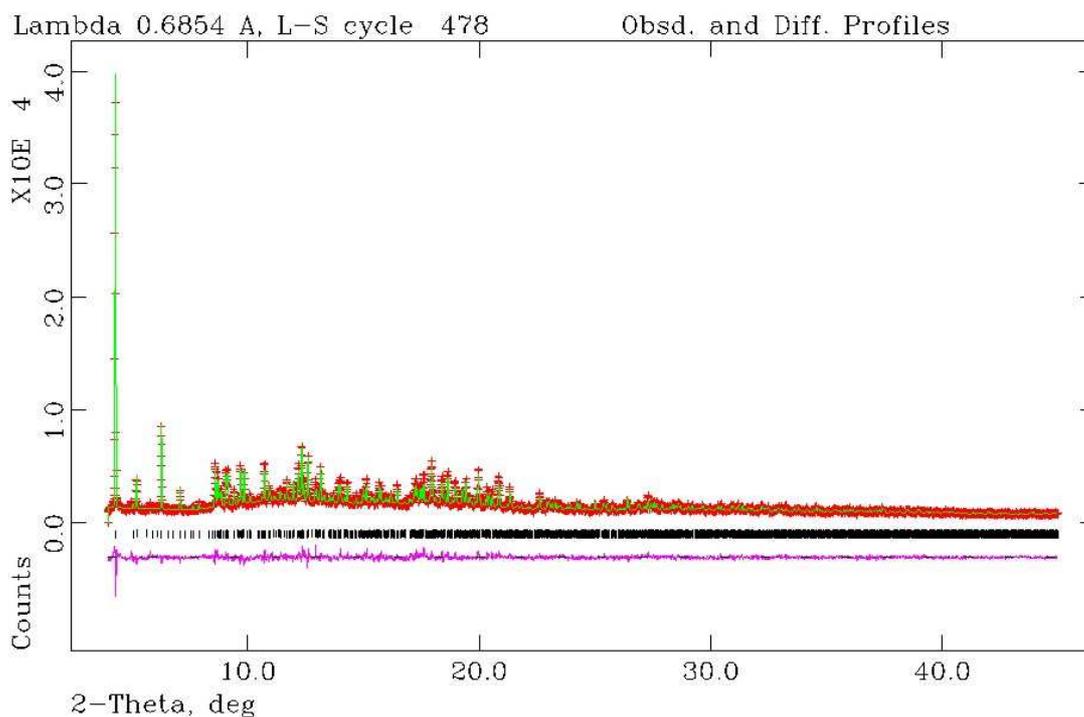


Abbildung 83: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm mit Differenzdiagramm der Synchrotronpulveruntersuchung bei 333 K.

Tabelle 36: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Kristalldaten der Synchrotronpulveruntersuchung bei 333 K (Hasylab, Beamline B2, $\lambda = 68,54$ pm). Verfeinert wurden die Lagenparameter und Temperaturfaktoren der Lanthanatome sowie die Besetzungsfaktoren der Wassermoleküle.

Verbindung	$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Raumgruppe, Z	P b c a (Nr. 61), 8
Temperatur	333 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	43
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$
Gitterparameter:	a = 1827,34(4) pm b = 905,04(1) pm c = 2656,83(5) pm
Volumen der Elementarzelle	$4393,9(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe	8860
wRp	0,0897 / 0,0994
Rp	0,0704 / 0,0773
R _{Bragg}	0,1115

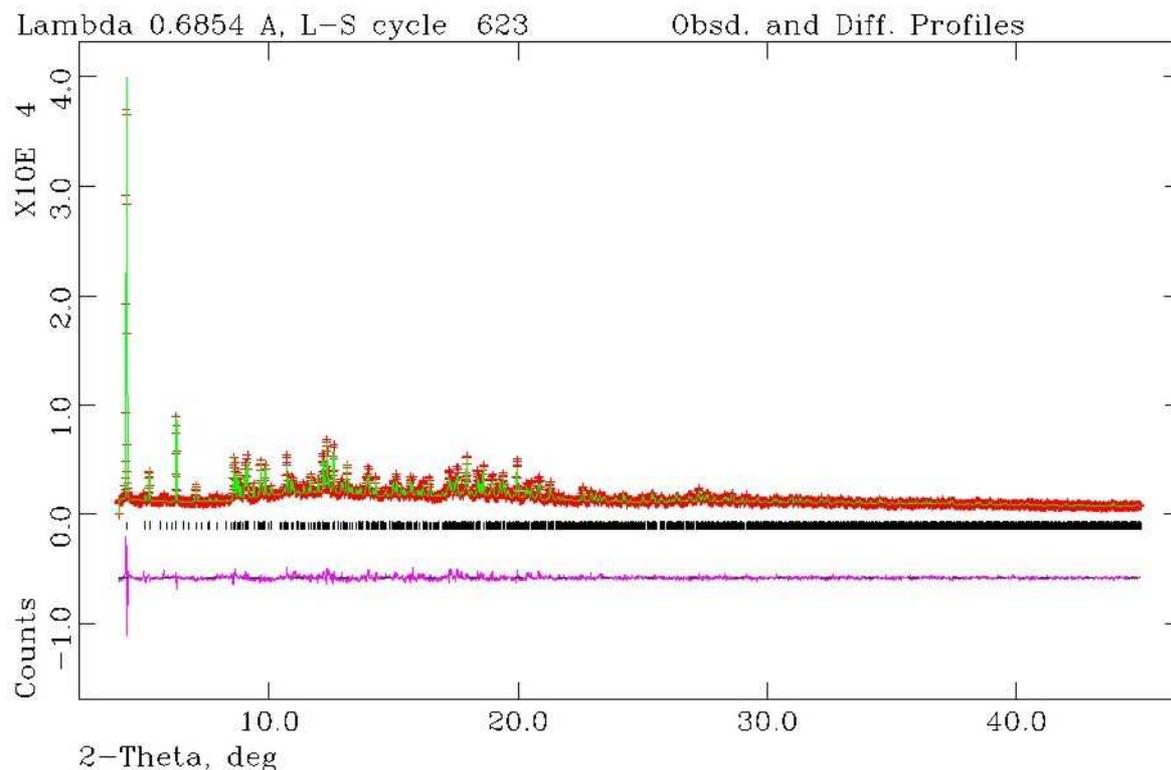


Abbildung 84: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm mit Differenzdiagramm der Synchrotronpulveruntersuchung bei 363 K.

Tabelle 37: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Kristalldaten der Synchrotronpulveruntersuchung bei 363 K (HASYLAB, Beamline B2, $\lambda = 68,54 \text{ pm}$). Verfeinert wurden die Lagenparameter und die Temperaturfaktoren der Lanthanatome sowie die Besetzungsfaktoren der Wassermoleküle.

Verbindung	$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Raumgruppe, Z	P b c a (Nr. 61), 8
Temperatur	363 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	54
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$
Gitterparameter:	a = 1829,39 (3) pm b = 907,49 (1) pm c = 2656,02 (4) pm
Volumen der Elementarzelle	$4409,39 (9) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe	8882
wR_p	0,0934 / 0,1212
R_p	0,0728 / 0,0847
R_{Bragg}	0,1034

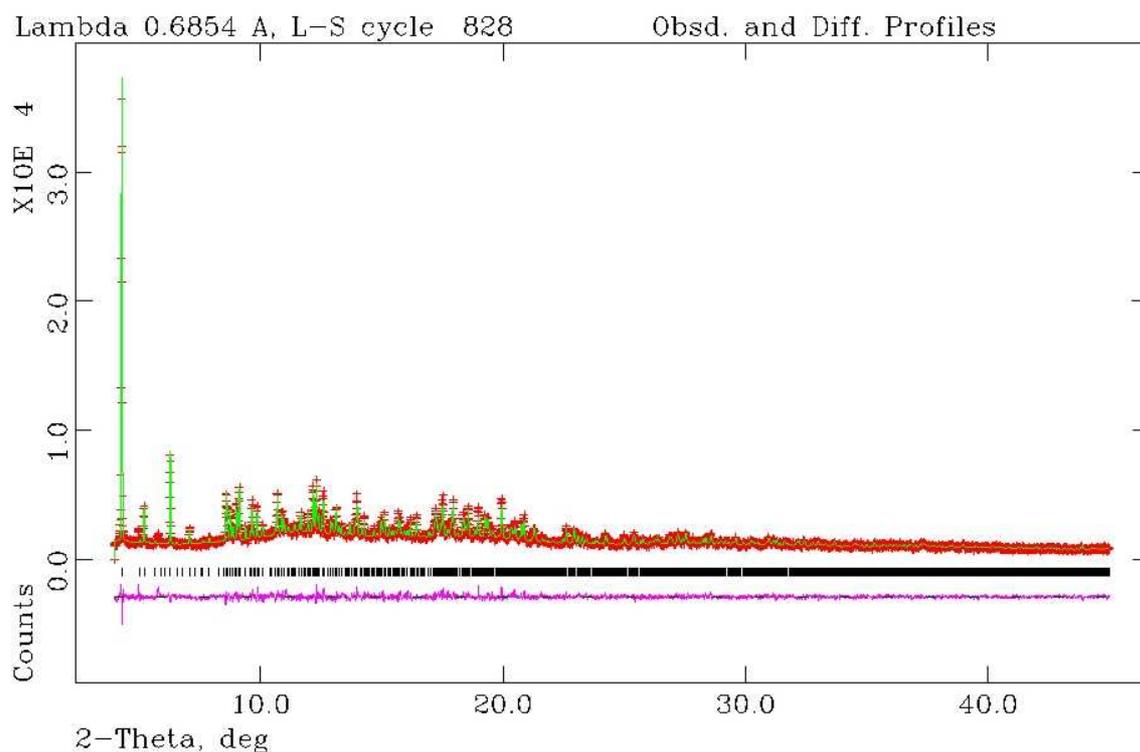


Abbildung 85: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm mit Differenzdiagramm der Synchrotronpulveruntersuchung bei 393 K.

Tabelle 38: $\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$: Kristalldaten der Synchrotronpulveruntersuchung bei 393 K (HASYLAB, Beamline B2, $\lambda = 68,54$ pm). Verfeinert wurden die Lagenparameter der Wassermoleküle und Lanthanatome, die Temperaturfaktoren der Lanthanatome sowie die Besetzungsfaktoren der Wassermoleküle.

Verbindung	$\text{La}_2(\text{ADC})_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Raumgruppe, Z	P b c a (Nr. 61), 8
Temperatur	393 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	80
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$
Gitterparameter:	a = 1829,46 (3) pm b = 908,98 (2) pm c = 2653,71 (5) pm
Volumen der Elementarzelle	$4413,0 (2) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe	8897
wR_p	0,0840 / 0,0871
R_p	0,0657 / 0,0692
R_{Bragg}	0,1012

7.1.7 Ba(Brbdc)(DMF)(H₂O)

Experimentelles:

In einen stahlummantelten Teflonautoklaven (Firma Parr, 23 ml) wurden in 10 ml eines DMF-Wasser-Gemisches (1:1) 0,05 g (1,25 mmol) NaOH, 0,21 g (0,80 mmol) Bariumnitrat und 0,20 g (0,80 mmol) Bromterephthalsäure gegeben. Der Autoklav wurde in einem regelbaren Ofen auf 423 K erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde mit 5 K auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die nun klare Lösung wurde in eine Kristallisierschale umgefüllt. Nach ca. drei Tagen entstanden farblose Kristalle. Da die Elementaranalyse von den für die Strukturformel berechneten Werten signifikant abweicht (gemessen: C: 20,12 %, N: 3,11 %; H: 1,97 %, berechnet: C: 28,02 %; N: 2,97 %; H: 2,57 %) muss von amorphen Verunreinigungen ausgegangen werden, die im Pulverdiffraktogramm nicht gefunden werden. Der Fremdreiflex bei einem 2 θ -Wert von 21,4 ist durch die Probenpräparation im Flachpräparateträger bedingt.

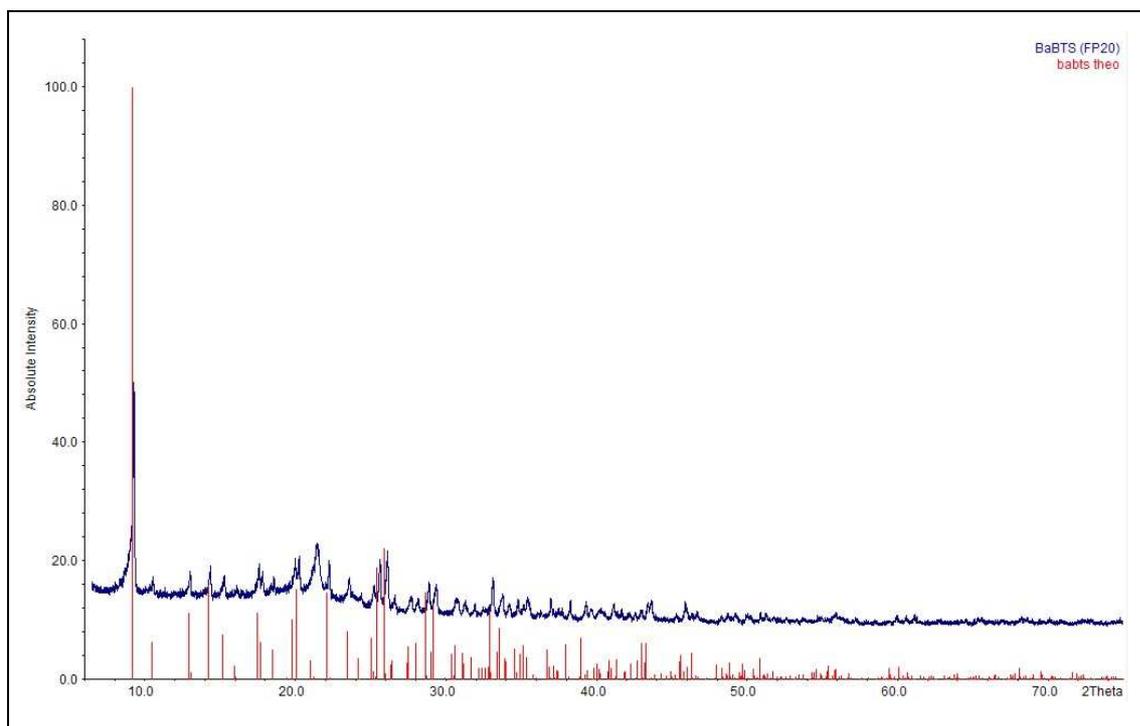


Abbildung 86: Ba(Brbdc)(DMF)H₂O: Pulverdiffraktogramm (blau), gemessen mit einem Flachpräparateträger und 20 min Messzeit. Das rote Strichdiagramm zeigt das aus den Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm. Der Fremdreiflex bei 21,4° ist gerätetechnisch bedingt.

Tabelle 39: *Ba(Brbdc)(DMF)H₂O*: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	<i>Ba(Brbdc)(DMF)H₂O</i>	
Summenformel	C ₁₁ H ₁₂ Br ₁ Ba ₁ N ₁ O ₆	
Molmasse [g / mol]	469,43	
Gitterparameter	a [pm]	736,69(6)
	b [pm]	1167,9(2)
	c [pm]	1692,4(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1456,1(3)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	
Flack x	0,00(7)	
BASF	0,31(3)	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,1 · 0,1	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°; φ = 0°	
	0° ≤ ω ≤ 180°; φ = 90°	
	Δω = 2°	
	180 Bilder	
Belichtungszeit [min]	12	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	5,493	
T _{min / max}	0,2992 / 0,4268	
Messbereich 2θ _{min / max} (°)	2,29 / 59,53	
Indexbereich	h _{min / max}	-8 / 10
	k _{min / max}	-16 / 16
	l _{min / max}	-23 / 23
F(000)	888	
Extinktionskoeffizient	0,0033(4)	
Dichte D _x [g/cm ³]	2,141	

R_{int}	0,0801
Strukturlösung / -verfeinerung	Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	26131
Unabhängige Reflexe	4093
beobachtete Reflexe	2468
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	0,939 / 0,939
R1	" 0,0436 / 0,0954
wR2	" 0,0790 / 0,0947
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$ [10^{-6} e/pm ³]	-2,856 / 1,414
Wichtung a / b	0,0339 / 0
Anzahl der Parameter	188

Tabelle 40: Ba(Brbc)(DMF)H₂O: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter(Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m²] sind über $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ba1	0,490671(8)	0,27305(4)	0,06356(2)	0,0280(1)
Br1	0,7769(2)	0,4587(1)	-0,37447(6)	0,0534(3)
O11	0,3633(8)	0,6500(6)	-0,4185(4)	0,038(2)
O12	0,6398(7)	0,7258(6)	-0,4094(3)	0,033(1)
O41	0,7118(8)	0,3948(5)	-0,0573(4)	0,040(1)
O42	0,4543(8)	0,4795(5)	-0,0216(3)	0,034(2)
C1	0,533(1)	0,6142(7)	-0,3006(4)	0,028(2)
C10	0,510(2)	0,6679(6)	-0,3826(4)	0,031(2)
C2	0,649(1)	0,5225(8)	-0,2879(5)	0,029(2)
C3	0,668(1)	0,4742(8)	-0,2140(5)	0,029(2)
H3	0,7483	0,4133	-0,2066	0,05(3)
C4	0,567(1)	0,5165(7)	-0,1513(5)	0,029(2)
C40	0,579(1)	0,4595(7)	-0,0706(5)	0,029(2)
C5	0,450(1)	0,6078(8)	-0,1637(5)	0,034(2)

H5	0,3823	0,6370	-0,1219	0,05(3)
C6	0,433(1)	0,6549(8)	-0,2378(5)	0,037(2)
H6	0,3546	0,7154	-0,2453	0,06(3)
O1	0,596(1)	0,0341(7)	0,0785(5)	0,065(2)
O2	0,500(2)	0,2742(7)	0,2221(3)	0,062(2)
N2	0,645(1)	0,2178(8)	0,3338(5)	0,049(2)
C20	0,540(2)	0,288(1)	0,2923(6)	0,055(3)
H20	0,4939	0,3521	0,3172	0,03
C22	0,673(2)	0,238(2)	0,4169(8)	0,104(6)
H22A	0,6544	0,1648	0,4437	0,03
H22B	0,5918	0,2925	0,4437	0,03
H22C	0,7969	0,2605	0,4244	0,03
C21	0,725(2)	0,118(1)	0,2949(1)	0,12(7)
H21A	0,8550	0,1309	0,2945	0,03
H21B	0,6777	0,1111	0,2451	0,03
H21C	0,6996	0,0532	0,3281	0,03

Tabelle 41: Ba(Brbc)(DMF)H₂O: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m²].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0,0238(2)	0,0368(2)	0,0233(2)	0,0006(2)	0,0001(3)	-0,0004(3)
Br1	0,0671(8)	0,0588(6)	0,0345(5)	0,0065(5)	0,0150(5)	0,0285(6)
O11	0,025(3)	0,052(4)	0,038(4)	0,007(3)	-0,008(3)	-0,004(3)
O12	0,027(3)	0,046(3)	0,024(3)	0,009(3)	0,002(2)	0,000(3)
O41	0,036(3)	0,048(4)	0,037(3)	0,009(3)	-0,003(3)	0,010(3)
O42	0,038(4)	0,039(3)	0,025(3)	0,004(2)	0,005(2)	0,004(3)
C1	0,021(5)	0,038(4)	0,025(3)	0,006(3)	0,004(3)	-0,001(4)
C10	0,027(4)	0,033(4)	0,032(3)	0,002(3)	-0,002(6)	-0,005(5)
C2	0,023(4)	0,032(5)	0,030(4)	0,005(4)	0,001(3)	0,001(4)
C3	0,030(5)	0,033(5)	0,024(4)	0,003(3)	0,003(3)	0,004(4)
C4	0,030(4)	0,027(4)	0,029(4)	0,003(3)	0,000(3)	-0,003(3)

C40	0,029(4)	0,027(4)	0,030(4)	-0,002(4)	-0,001(4)	-0,002(3)
C5	0,032(5)	0,041(5)	0,028(4)	-0,001(4)	0,001(3)	0,002(4)
C6	0,032(5)	0,039(5)	0,039(5)	0,008(4)	0,002(4)	0,005(4)
O1	0,050(4)	0,061(5)	0,085(6)	0,028(5)	0,010(4)	0,009(4)
O2	0,059(4)	0,101(5)	0,026(2)	-0,001(3)	0,001(5)	-0,002(8)
N2	0,044(5)	0,046(5)	0,057(5)	0,008(5)	-0,001(4)	-0,001(5)
C20	0,061(8)	0,061(7)	0,043(5)	0,002(5)	0,008(5)	-0,003(6)
C22	0,09(1)	0,163(16)	0,058(8)	0,04(1)	-0,018(7)	-0,03(1)
C21	0,07(1)	0,062(9)	0,21(2)	0,01(1)	0,02(1)	0,025(8)

Tabelle 42: Ba(Brbdc)(DMF)(H₂O): Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Ba1	O2	2,684(5)
Ba1	O12	2,760(5)
Ba1	O11	2,775(6)
Ba1	O42	2,821(6)
Ba1	O12	2,835(5)
Ba1	O41	2,842(6)
Ba1	O1	2,907(8)
Ba1	O41	2,977(7)
Ba1	O11	3,041(6)
Br1	C2	1,894(8)
O12	C10	1,26(1)
O42	C40	1,26(1)
O41	C40	1,26(1)
O2	C20	1,23(1)
O11	C10	1,26(1)
N2	C20	1,33(1)
N2	C22	1,44(2)
N2	C21	1,46(2)
C6	C5	1,37(1)
C6	C1	1,38(1)
C1	C2	1,39(1)
C1	C10	1,53(1)
C3	C2	1,38(1)
C3	C4	1,39(1)
C40	C4	1,52(1)
C4	C5	1,39(1)

Tabelle 43: Ba(Brbdc)(DMF)(H₂O): Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O42	Ba1	O41	45,0(2)
O2	Ba1	O11	85,0(3)
O12	Ba1	O11	155,1(2)
O11	Ba1	O12	81,1(2)
O42	Ba1	O41	120,1(2)
O12	Ba1	O11	77,7(2)
O12	Ba1	O11	44,4(2)
Ba1	O12	Ba1	100,4(2)
Ba1	O41	Ba1	95,3(2)
C20	N2	C22	120(1)
C20	N2	C21	119(1)
C22	N2	C21	121(1)
C5	C6	C1	121,3(8)
C6	C1	C2	118,4(7)
C6	C1	C10	120,0(8)
C2	C1	C10	121,6(7)
C2	C3	C4	119,7(8)
O41	C40	O42	124,2(8)
O41	C40	C4	117,8(8)
O42	C40	C4	118,0(7)
C3	C4	C5	119,4(7)
C3	C4	C40	120,1(7)
C5	C4	C40	120,4(7)
C3	C4	O41	93,4(6)
C3	C2	C1	121,2(8)
C3	C2	Br1	119,4(7)
C1	C2	Br1	119,4(6)
O12	C10	O11	124,7(7)
O12	C10	C1	117,6(8)

O11	C10	C1	117,7(8)
C6	C5	C4	120,0(8)
O2	C20	N2	125(1)

7.1.8 Bleibromoterephthalate

Experimentelles:

Aus 0,16 g (0,48 mmol) Bleinitrat, 0,13 g (0,53 mmol) Bromterephthalsäure, 0,05 g (1,25 mmol) NaOH, 20 ml entionisiertem Wasser und 20 ml DMF wird unter Rühren eine Suspension hergestellt. Von dieser werden 10 ml in ein 18 ml Schraubdeckelgefäß aus Polyethylen (PolyQTM scintillation vial, Firma Beckmann Coulter) gefüllt und verschlossen. Damit sich der Deckel des Behälters bei der Synthese nicht aufschrauben kann, wird das Gefäß in einen Laborboy eingespannt und in einem regelbaren Trockenschrank in 0,01 h auf 403 K geheizt und über 53 h langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich wenige farblose Kristalle. Das Produkt ist nicht phasenrein, sondern kristallisiert in zwei unterschiedlichen Strukturen. Die kristallographischen Daten der monoklinen Struktur werden von Tabelle 44 bis Tabelle 48 gezeigt, die der orthorhombischen von Tabelle 49 bis Tabelle 53.

Tabelle 44: Monoklines $Pb(BrbdC)(DMF)(H_2O)$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$Pb(BrbdC)(DMF)(H_2O)$	
Summenformel	C ₁₁ H ₁₂ Br ₁ Pb ₁ N ₁ O ₆	
Molmasse [g / mol]	539,30	
Gitterparameter	a [pm]	728,0(1)
	b [pm]	1400,9(2)
	c [pm]	1629,1(4)
	β [°]	110,45(2)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1556,6(3)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,1 · 0,1	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 250^\circ$	

		$\Delta\omega = 2^\circ$
		125 Bilder
Belichtungszeit [min]		11
Absorptionskorrektur		numerisch
Absorptionskoeffizient		13,426
$T_{\min / \max}$		0 / 0,0175
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ [°]		3,8 / 56,3
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-9 / 9
	$k_{\min / \max}$	-18 / 18
	$l_{\min / \max}$	-21 / 21
F(000)		992
Extinktionskoeffizient		0,0005(3)
Dichte D_x [g/cm ³]		2,301
R_{int}		0,1504
Strukturlösung / -verfeinerung		Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe		17930
Unabhängige Reflexe		3742
beobachtete Reflexe		2113
σ -Schranke		[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)		0,907 / 0,907
R1	"	0,0558 / 0,1138
wR2	"	0,1160 / 0,1332
$\Delta\rho_{\min / \max}$ [10^{-6} e/pm ³]		-2,442 / 1,960
Wichtung a / b		0,0622 / 0
Anzahl der Parameter		184

Tabelle 45: Monoklines Pb(Brbtc)(DMF)(H₂O): Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m²] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb1	0,20510(6)	-0,56314(3)	-0,55221(3)	0,0293(2)
Br1	0,1636(3)	-0,4905(1)	-0,2359(1)	0,0594(5)
O42	0,800(1)	-0,1640(6)	-0,0674(6)	0,036(2)
O12	0,460(1)	-0,4834(7)	-0,4183(6)	0,040(2)
O11	0,156(1)	-0,4526(7)	-0,4317(6)	0,043(3)
O41	0,542(1)	-0,1968(7)	-0,0313(7)	0,044(2)
O1	0,151(2)	-0,3684(8)	-0,6098(7)	0,051(3)
O2	0,059(2)	-0,7320(9)	-0,6355(9)	0,077(4)
N2	-0,142(2)	-0,855(1)	-0,636(11)	0,076(5)
C10	0,339(2)	-0,444(1)	-0,3905(8)	0,033(3)
C2	0,346(2)	-0,3953(9)	-0,2365(8)	0,031(3)
C1	0,410(2)	-0,3860(9)	-0,3081(9)	0,032(3)
C3	0,424(2)	-0,340(1)	-0,1637(9)	0,037(3)
H3	0,3809	-0,3485	-0,1167	0,11(5)
C4	0,564(2)	-0,2722(9)	-0,1585(8)	0,031(3)
C5	0,630(2)	-0,261(1)	-0,227(1)	0,039(3)
H5	0,7253	-0,2149	-0,2237	0,11(5)
C40	0,639(2)	-0,207(1)	-0,0798(9)	0,037(3)
C21	-0,278(3)	-0,928(1)	-0,688(2)	0,093(8)
H21A	-0,3284	-0,9636	-0,6498	0,5(2)
H21B	-0,2112	-0,9696	-0,7141	0,5(2)
H21C	-0,3851	-0,8972	-0,7324	0,5(2)
C22	-0,121(6)	-0,846(2)	-0,546(2)	0,17(2)
H22A	-0,1959	-0,8956	-0,5317	0,5(2)
H22B	-0,1686	-0,7850	-0,5365	0,5(2)
H22C	0,0144	-0,8526	-0,5106	0,5(2)
C6	0,554(2)	-0,318(1)	-0,3034(9)	0,037(3)

H6	0,5992	-0,3103	-0,3498	0,1(5)
C20	-0,055(3)	-0,797(1)	-0,674(1)	0,053(4)

Tabelle 46: Monoklines $Pb(Brbc)(DMF)(H_2O)$: Thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) $[10^{-20} m^2]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb1	0,0210(2)	0,0327(2)	0,0340(3)	0,0006(3)	0,0093(2)	0,0010(2)
Br1	0,055(10)	0,062(1)	0,062(1)	-0,0069(8)	0,0217(8)	-0,0257(8)
O42	0,025(4)	0,041(5)	0,043(6)	-0,016(4)	0,011(4)	-0,013(4)
O12	0,021(4)	0,052(6)	0,049(6)	-0,020(5)	0,017(4)	0,001(4)
O11	0,023(4)	0,060(7)	0,042(5)	-0,005(5)	0,003(4)	0,001(4)
O41	0,028(5)	0,054(6)	0,053(6)	-0,005(5)	0,019(5)	-0,002(5)
O1	0,041(6)	0,063(7)	0,050(6)	-0,001(5)	0,017(5)	-0,007(5)
O2	0,055(7)	0,078(9)	0,09(10)	-0,030(8)	0,020(7)	-0,024(7)
N2	0,08(1)	0,08(1)	0,07(11)	-0,023(9)	0,023(9)	-0,032(9)
C10	0,031(6)	0,030(6)	0,032(6)	-0,005(6)	0,005(5)	-0,011(6)
C2	0,026(6)	0,034(6)	0,032(7)	0,004(6)	0,008(5)	-0,002(5)
C1	0,022(6)	0,032(7)	0,041(8)	-0,005(6)	0,011(6)	0,003(5)
C3	0,030(6)	0,044(8)	0,031(7)	0,004(6)	0,005(6)	0,004(6)
C4	0,029(6)	0,027(6)	0,035(7)	-0,010(5)	0,008(6)	-0,005(5)
C5	0,038(7)	0,031(7)	0,059(9)	-0,012(7)	0,033(7)	-0,005(6)
C40	0,034(7)	0,032(7)	0,042(8)	0,009(6)	0,011(6)	0,009(6)
C21	0,06(11)	0,06(1)	0,14(2)	-0,03(13)	0,00(12)	-0,03(10)
C22	0,23(4)	0,18(4)	0,12(3)	-0,01(2)	0,07(3)	-0,12(3)
C6	0,036(7)	0,044(8)	0,029(7)	-0,001(6)	0,011(6)	-0,005(6)
C20	0,06(1)	0,048(9)	0,06(1)	0,004(8)	0,018(8)	-0,006(8)

Tabelle 47: Monoklines Pb(Brbdc)(DMF)(H₂O): Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Pb1	O42	2,418(9)
Pb1	O11	2,561(9)
Pb1	O12	2,572(9)
Pb1	O11	2,62(1)
Pb1	O41	2,65(1)
Pb1	O12	2,73(9)
Pb1	O2	2,75(1)
Pb1	O1	2,87(1)
Pb1	Br1	3,64(2)
Pb1	Pb1	4,300(1)
Br1	C2	1,89(1)
O42	C40	1,28(2)
O42	Pb1	2,42(9)
O12	C10	1,26(2)
O11	C10	1,27(1)
O41	C40	1,24(2)
O41	Pb1	2,65(1)
O2	C20	1,24(2)
N2	C20	1,31(2)
N2	C22	1,42(3)
N2	C21	1,47(2)
C10	C1	1,50(2)
C2	C3	1,36(2)
C2	C1	1,40(2)
C1	C6	1,40(2)
C3	C4	1,37(2)
C4	C5	1,38(2)
C4	C40	1,51(2)
C5	C6	1,42(2)

Tabelle 48: Monoklines Pb(Brbdc)(DMF)(H₂O): Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O12	Pb1	O11	49,8(3)
O11	Pb1	O12	117,4(3)
O41	Pb1	O1	146,4(3)
O42	Pb1	O41	51,4(3)
O11	Pb1	O12	155,8(3)
O11	Pb1	O12	110,8(3)
O12	Pb1	O1	75,1(3)
O2	Pb1	O1	132,2(4)
Pb1	O11	Pb1	112,2(3)
C20	N2	C22	123(2)
C20	N2	C21	121(2)
C22	N2	C21	117(2)
O12	C10	O11	120(1)
O12	C10	C1	120(1)
O11	C10	C1	120(1)
C3	C2	C1	121(1)
C3	C2	Br1	118(1)
C1	C2	Br1	121(1)
C6	C1	C2	119(1)
C6	C1	C10	116(1)
C2	C1	C10	126(1)
C2	C3	C4	121(1)
C5	C4	C3	120(1)
C5	C4	C40	120(1)
C3	C4	C40	121(1)
C4	C5	C6	120(1)
O41	C40	O42	123(1)
O41	C40	C4	120(1)

O42	C40	C4	117(1)
C1	C6	C5	120(1)
O2	C20	N2	124(2)

Tabelle 49: Orthorhombisches $Pb(BrbdC)(Lsm)_x$ ($Lsm = DMF, H_2O$): Kristalldaten und Details zur Kristallstrukturbestimmung.¹

Verbindung:	$Pb(BrbdC)(Lsm)_x$	
Summenformel	C ₈ H ₅ Br ₁ Pb ₁ O ₅	
Molmasse [g / mol]	468,22	
Gitterparameter	a [pm]	715,9(9)
	b [pm]	1239,7(2)
	c [pm]	1756,7(2)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1559(2)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	
Flack x	0,04(3)	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,1 · 0,1	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°; φ = 0°	
	0° ≤ ω ≤ 180°; φ = 90°	
	Δω = 2°	
	180 Bilder	
Belichtungszeit [min]	10	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	1,381	
T _{min / max}	0,2992 / 0,4268	
Messbereich 2θ _{min / max} [°]	1,91 / 54,78	
Indexbereich	h _{min / max}	-9 / 9
	k _{min / max}	-16 / 16
	l _{min / max}	-23 / 23
F(000)	840	
Extinktionskoeffizient	0,0019(4)	

Dichte D_x [g/cm ³]	1,995
R_{int}	0,1376
Strukturlösung / -verfeinerung	Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	14769
Unabhängige Reflexe	3759
beobachtete Reflexe	2512
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	0,891 / 0,891
R1 "	0,0576 / 0,0840
wR2 "	0,1292 / 0,1391
$\Delta\rho_{min / max}$ [10^{-6} e/pm ³]	-5,161 / 1,520
Wichtung a / b	0,0715 / 0
Anzahl der Parameter	138

¹ Die Lösemittelmoleküle konnten aufgrund starker Fehlordnung nicht verfeinert werden.

Tabelle 50: Orthorhombisches $Pb(Brbc)(Lsm)$ ($Lsm = DMF, H_2O$): Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb1	0,01742(7)	0,83492(4)	0,5291(3)	0,0347(2)
Br1	0,3684(4)	1,1187(3)	0,3446(2)	0,108(1)
O41	0,127(2)	1,207(1)	0,0631(6)	0,057(4)
O42	-0,167(2)	1,171(2)	0,0605(8)	0,074(4)
O12	0,165(2)	0,921(2)	0,414(1)	0,092(7)
O11	-0,1315(2)	0,960(1)	0,4201(7)	0,070(5)
C4	-0,012(2)	1,113(1)	0,1667(7)	0,042(3)
C1	0,020(3)	1,017(1)	0,3110(8)	0,050(4)
C3	0,150(3)	1,130(1)	0,2111(9)	0,041(4)
H3	0,2484	1,1723	0,1934	0,05(3)
C6	-0,136(2)	0,999(2)	0,268(1)	0,062(6)
H6	-0,2339	0,9569	0,2868	0,05(3)
C5	-0,144(2)	1,046(2)	0,193(1)	0,057(5)
H5	-0,2454	1,0296	0,1617	0,05(3)
C40	-0,015(2)	1,163(1)	0,0915(7)	0,036(3)
C10	0,014(3)	0,961(1)	0,3884(8)	0,057(5)
C2	0,157(2)	1,082(1)	0,2816(9)	0,040(4)
O1	0,030(4)	0,661(3)	0,6055(9)	0,24(2)

Tabelle 51: Orthorhombisches Pb(Brbdc)(Lsm) (Lsm = DMF, H₂O): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb1	0,0322(3)	0,0443(3)	0,0277(2)	-0,0009(2)	-0,0011(3)	-0,0018(3)
Br1	0,092(2)	0,142(3)	0,090(2)	0,033(2)	-0,036(2)	-0,041(2)
O41	0,056(8)	0,09(1)	0,030(6)	0,035(6)	0,008(6)	0,007(7)
O42	0,042(7)	0,11(1)	0,070(9)	0,03(1)	-0,007(6)	0,009(9)
O12	0,039(7)	0,14(2)	0,10(1)	0,09(1)	0,007(8)	0,035(9)
O11	0,030(6)	0,15(2)	0,031(6)	-0,013(8)	0,010(5)	-0,035(8)
C4	0,026(7)	0,067(9)	0,032(7)	0,004(6)	-0,014(7)	-0,023(8)
C1	0,06(1)	0,049(9)	0,037(7)	0,003(6)	0,003(9)	-0,02(1)
C3	0,05(1)	0,038(9)	0,035(8)	0,010(7)	0,007(7)	0,001(7)
C6	0,023(8)	0,06(1)	0,11(2)	0,03(1)	-0,007(9)	-0,025(8)
C5	0,033(9)	0,10(2)	0,040(9)	0,03(1)	-0,015(8)	-0,013(9)
C40	0,041(7)	0,038(6)	0,030(6)	0,012(6)	0,009(7)	0,01(1)
C10	0,07(1)	0,06(1)	0,038(8)	0,014(7)	-0,03(1)	-0,02(1)
C2	0,047(9)	0,043(9)	0,030(8)	0,010(7)	-0,009(7)	-0,002(7)
O1	0,23(3)	0,44(5)	0,034(8)	0,08(2)	0,03(1)	0,15(4)

Tabelle 52: Orthorhombisches $Pb(Brbdc)(Lsm)$ ($Lsm = DMF, H_2O$): Interatomare Abstände (Standardabweichung) [\AA].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Pb1	O41	2,49(1)
Pb1	O12	2,53(1)
Pb1	O1	2,55(3)
Pb1	O42	2,57(1)
Pb1	O41	2,67(1)
Pb1	O11	2,69(2)
Br1	C2	1,93(2)
O41	C40	1,25(2)
O42	C40	1,22(2)
O12	C10	1,26(2)
O11	C10	1,18(2)
C4	C5	1,34(2)
C4	C3	1,42(2)
C4	C40	1,46(2)
C1	C6	1,36(3)
C1	C2	1,37(2)
C1	C10	1,53(2)
C3	C2	1,38(2)
C3	H3	0,9300
C6	C5	1,45(2)
C6	H6	0,9300
C5	H5	0,9300

Tabelle 53: Orthorhombisches $Pb(Brbdc)(Lsm)$ ($Lsm = DMF, H_2O$): Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O41	Pb1	O42	73,6(4)
O12	Pb1	O11	49,3(4)
C5	C4	C3	119(1)
C5	C4	C40	124(1)
C3	C4	C40	116(1)
C6	C1	C2	118(1)
C6	C1	C10	113(2)
C2	C1	C10	128(2)
C2	C3	C4	117(2)
C2	C3	H3	121,4
C4	C3	H3	121,4
C1	C6	C5	118(1)
C1	C6	H6	121,0
C5	C6	H6	121,0
C4	C5	C6	122(2)
C4	C5	H5	118,8
C6	C5	H5	118,8
O42	C40	O41	121(1)
O42	C40	C4	117(1)
O41	C40	C4	122(1)
O11	C10	O12	126(2)
O11	C10	C1	116(2)
O12	C10	C1	118(2)
C1	C2	C3	125(2)
C1	C2	Br1	119(1)
C3	C2	Br1	116(1)

7.1.9 $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$

Experimentelles:

In einen 50ml Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr werden 0,250 g (0,924 mmol) Bromterephthalsäure in 20 ml deionisiertem Wasser vorgelegt. Unter Rühren wird Ammoniakgas durchgeleitet, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Anschließend werden das Lösemittel und der überschüssige Ammoniak abdestilliert. Das so erhaltene Produkt besitzt eine Masse von 0,301 g (0,920 mmol). Dies entspricht einer Ausbeute von 99,4% bezogen auf die eingewogene Bromterephthalsäure. Die Elementaranalyse des Rückstandes steht in guter Übereinstimmung mit den errechneten Werten für $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$ (gemessen: N: 9,44 %, C: 34,91 %, H: 3,88 % berechnet: N: 10,00 %, C: 34,43 %; H: 3,97 %). Der Rückstand wird in 10 ml Wasser aufgenommen und umkristallisiert. Nach etwa zwei Tagen entstehen farblose Kristalle der phasenreinen Verbindung.

Das Pulverdiffraktogramm wurde mit einem Flachpräparateträger und 20 min Messzeit aufgenommen. Der Fremdreflex bei einem 2θ -Wert von $21,34^\circ$ ist durch die Probenpräparation bedingt.

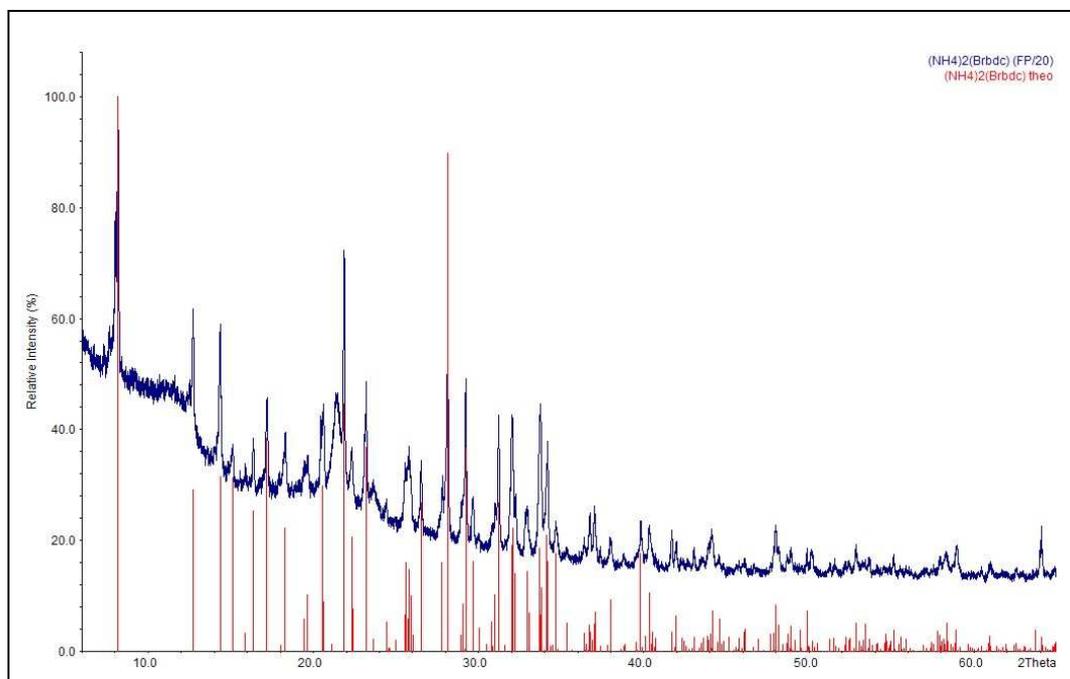


Abbildung 87: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Pulverdiffraktogramm (blau), gemessen mit einem Flachpräparateträger. Die Messzeit betrug 20 min. Das Strichdiagramm (rot) zeigt die aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Reflexlagen und Intensitäten.

Tabelle 54: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$	
Summenformel	C ₈ H ₁₁ Br ₁ N ₂ O ₄	
Molmasse [g / mol]	279,09	
Gitterparameter	a [pm]	1092,8(1)
	b [pm]	1172,4(2)
	c [pm]	870,83(9)
	β [°]	97,80(1)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1105,5(2)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,1 · 0,2	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 200°	
	$\Delta\omega = 2^\circ$	
	100 Bilder	
Belichtungszeit [min]	15	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	3,713	
T _{min} / max	0,4145 / 0,6886	
Messbereich 2 θ_{min} / max [°]	3,8 / 56,3	
Indexbereich	h_{min} / max	-14 / 14
	k_{min} / max	-15 / 15
	l_{min} / max	-11 / 11
F(000)	524	
Dichte D _x [g/cm ³]	1,622	
R _{int}	0,0801	
Strukturlösung / -verfeinerung	Sir92 und ShelXL97	
Gemessene Reflexe	10329	

Unabhängige Reflexe	2626
beobachtete Reflexe	1793
σ -Schranke	[I > 2 σ (I)]
S2 (beob. / alle Daten)	0,965 / 0,965
R1 "	0,0401 / 0,686
wR2 "	0,0796 / 0,0869
$\Delta\rho_{\min / \max}$ [10^{-6} e/pm ³]	-0,341 / 0,397
Wichtung a / b	0,0374 / 0
Anzahl der Parameter	189

Tabelle 55: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m²] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br1A ¹	-0,57502(3)	0,04648(3)	-0,19929(4)	0,0365(2)
Br1B ¹	-0,9203(4)	0,0437(3)	0,1952(5)	0,049(2)
O11	-0,8486(3)	0,1886(2)	-0,0944(3)	0,0473(7)
O12	-0,6941(3)	0,1893(2)	0,0981(3)	0,0456(7)
C10	-0,7694(3)	0,1391(2)	-0,0010(4)	0,0329(8)
C1	-0,7620(3)	0,0104(2)	-0,0095(4)	0,0292(7)
C2	-0,6812(3)	-0,0441(2)	-0,0940(4)	0,0295(6)
H2 ²	-0,6305	-0,0005	-0,1486	0,030
C3	-0,6733(3)	-0,1615(2)	-0,0998(4)	0,0311(7)
H3	-0,613(3)	-0,197(3)	-0,161(4)	0,035(9)
C4	-0,7509(3)	-0,2271(2)	-0,0222(4)	0,0300(7)
C40	-0,7426(3)	-0,3557(2)	-0,0271(4)	0,0323(7)
O41	-0,8366(2)	-0,4120(2)	-0,0081(3)	0,0471(7)
O42	-0,6420(2)	-0,3983(2)	-0,0504(3)	0,0425(6)
C5	-0,8348(3)	-0,1741(2)	0,0602(4)	0,0363(8)
H5	-0,883(3)	-0,217(3)	0,119(4)	0,035(9)
C6	-0,8395(3)	-0,0561(2)	0,0673(4)	0,0376(8)

H6 ²	-0,8952	-0,0211	0,1240	0,03(1)
N1	-0,6070(3)	0,3690(2)	-0,0904(4)	0,0322(6)
H21	-0,889(4)	0,357(3)	0,214(5)	0,05(1)
H22	-0,874(4)	0,447(3)	0,067(5)	0,06(1)
H23	-0,889(4)	0,325(3)	0,034(5)	0,05(1)
H24	-0,996(4)	0,384(3)	0,073(4)	0,05(1)
N2	-0,9094(3)	0,3753(2)	0,0937(4)	0,0367(7)
H11	-0,527(4)	0,366(3)	-0,062(4)	0,04(1)
H12	-0,635(4)	0,442(4)	-0,082(5)	0,06(1)
H13	-0,629(4)	0,353(3)	-0,197(5)	0,05(1)
H14	-0,652(4)	0,315(4)	-0,026(5)	0,07(1)

¹ Das Bromatom ist fehlgeordnet und befindet sich frei verfeinert mit einer Wahrscheinlichkeit von 88 % an Position Br1A und 8 % an Br1B. Da sich die Besetzungsfaktoren nicht zu 100 % addieren, wurden sie als "restraints", summiert auf 100 % verfeinert.

² Ebenso wurde mit den Wasserstoffatomen verfahren, die entweder an C2 oder C6 gebunden sind, wenn sich das Bromatom am jeweils anderen Kohlenstoffatom befindet.

Tabelle 56: $(NH_4)_2(Br_bdc)$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br1A	0,0430(2)	0,0262(2)	0,0426(2)	0,0039(2)	0,0147(2)	-0,0039(2)
Br1B	0,060(3)	0,034(2)	0,053(3)	-0,004(2)	0,012(2)	0,001(2)
O11	0,063(2)	0,028(1)	0,047(2)	-0,002(1)	-0,008(1)	0,012(1)
O12	0,068(2)	0,022(1)	0,043(2)	-0,002(1)	-0,005(1)	-0,006(1)
C10	0,044(2)	0,022(1)	0,033(2)	-0,002(1)	0,008(2)	0,003(1)
C1	0,031(2)	0,019(1)	0,036(2)	-0,001(1)	-0,002(1)	-0,000(1)
C2	0,031(2)	0,023(1)	0,034(2)	0,001(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C3	0,030(2)	0,022(1)	0,042(2)	-0,002(1)	0,005(2)	0,000(1)
C4	0,025(2)	0,018(1)	0,047(2)	0,001(1)	0,000(1)	0,002(1)
C40	0,025(2)	0,018(1)	0,052(2)	0,002(1)	-0,004(2)	-0,000(1)

O41	0,033(1)	0,025(1)	0,080(2)	0,012(1)	-0,001(1)	-0,006(9)
O42	0,033(1)	0,023(1)	0,070(2)	-0,003(1)	0,001(1)	0,005(9)
C5	0,033(2)	0,025(2)	0,053(2)	0,006(1)	0,013(2)	-0,002(1)
C6	0,041(2)	0,025(1)	0,050(2)	-0,000(1)	0,016(2)	0,002(1)
N1	0,032(2)	0,024(1)	0,040(2)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,000(1)
N2	0,035(2)	0,023(1)	0,052(2)	0,003(1)	0,005(2)	0,004(1)

Tabelle 57: (NH₄)₂(Brbdc): Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom1	Atom2	Abstand
Br1A	C2	1,898(3)
Br1B	C6	1,912(5)
C6	C5	1,387(4)
C6	C1	1,388(4)
C2	C1	1,381(4)
C2	C3	1,381(4)
O12	C10	1,255(4)
O41	C40	1,251(4)
O42	C40	1,249(4)
O11	C10	1,248(4)
C4	C3	1,386(4)
C4	C5	1,386(4)
C4	C40	1,511(4)
C10	C1	1,513(4)

Tabelle 58: $(NH_4)_2(Brbdc)$: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [$^\circ$].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
C5	C6	C1	120,7(3)
C5	C6	Br1B	131,3(3)
C1	C6	Br1B	107,3(2)
C1	C2	C3	121,9(3)
C1	C2	Br1A	118,4(2)
C3	C2	Br1A	119,7(2)
C3	C4	C5	119,6(3)
C3	C4	C40	119,8(3)
C5	C4	C40	120,5(3)
C4	C5	C6	120,1(3)
C2	C3	C4	119,4(3)
O11	C10	O12	124,2(3)
O11	C10	C1	118,0(3)
O12	C10	C1	117,8(3)
C2	C1	C6	118,2(3)
C2	C1	C10	122,0(3)
C6	C1	C10	119,8(3)
O42	C40	O41	124,5(3)
O42	C40	C4	117,5(3)
O41	C40	C4	118,0(3)

Tabelle 59: $(\text{NH}_4)_2(\text{Brbdc})$: Wasserstoffbrückenbindungen. Abstände zwischen Donor (D), H-Atom und Akzeptor (A) (Standardabweichung) [\AA] und Winkel (Standardabweichung) [$^\circ$].

Donor	H-Atom	Akzeptor	d (D-H)	d (H-A)	d (D-A)	Winkel (D-H-A)
N(1)	H(11)	O(42)	0,88(4)	2,01(4)	2,850(4)	161(3)
N(1)	H(12)	O(42)	0,92(5)	1,90(5)	2,783(3)	163(4)
N(1)	H(13)	O(12)	0,95(4)	1,90(4)	2,834(4)	172(4)
N(1)	H(14)	O(12)	1,02(5)	1,92(5)	2,909(4)	164(4)
N(2)	H(21)	O(11)	1,06(4)	1,76(4)	2,810(4)	173(3)
N(2)	H(22)	O(41)	0,97(4)	1,84(4)	2,797(3)	168(4)
N(2)	H(23)	O(11)	0,84(4)	2,03(4)	2,865(4)	173(4)
N(2)	H(24)	O(41)	0,94(4)	1,87(4)	2,808(4)	172(3)

7.1.10 Ba(Isonic)NO₃

Experimentelles:

Isonicotinsäureamid (0.25 g, 2 mmol), Ba(NO₃)₂ (0.66 g, 2.5 mmol) und KOH (0.11 g, 2 mmol) wurden mit 5 ml Wasser in einen stahlummantelten Teflonautoklaven gefüllt und auf 423 K über 50 h erhitzt. Anschließend wurde mit einer Abkühlrate von 5 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus der so erhaltenen klaren Lösung fielen nach ca. drei Tagen farblose Bariumnitratkristalle aus. Diese wurden abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden nach etwa zwei Tagen farblose, säulenförmige Kristalle des phasenreinen Produktes erhalten. Die Elementaranalyse ergab eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Massenverhältnissen (gemessen: C: 22,01 %, H: 0,88 %, N: 8,69 %; berechnet: C: 22,42 %, H: 1,25 %, N: 8,71 %).

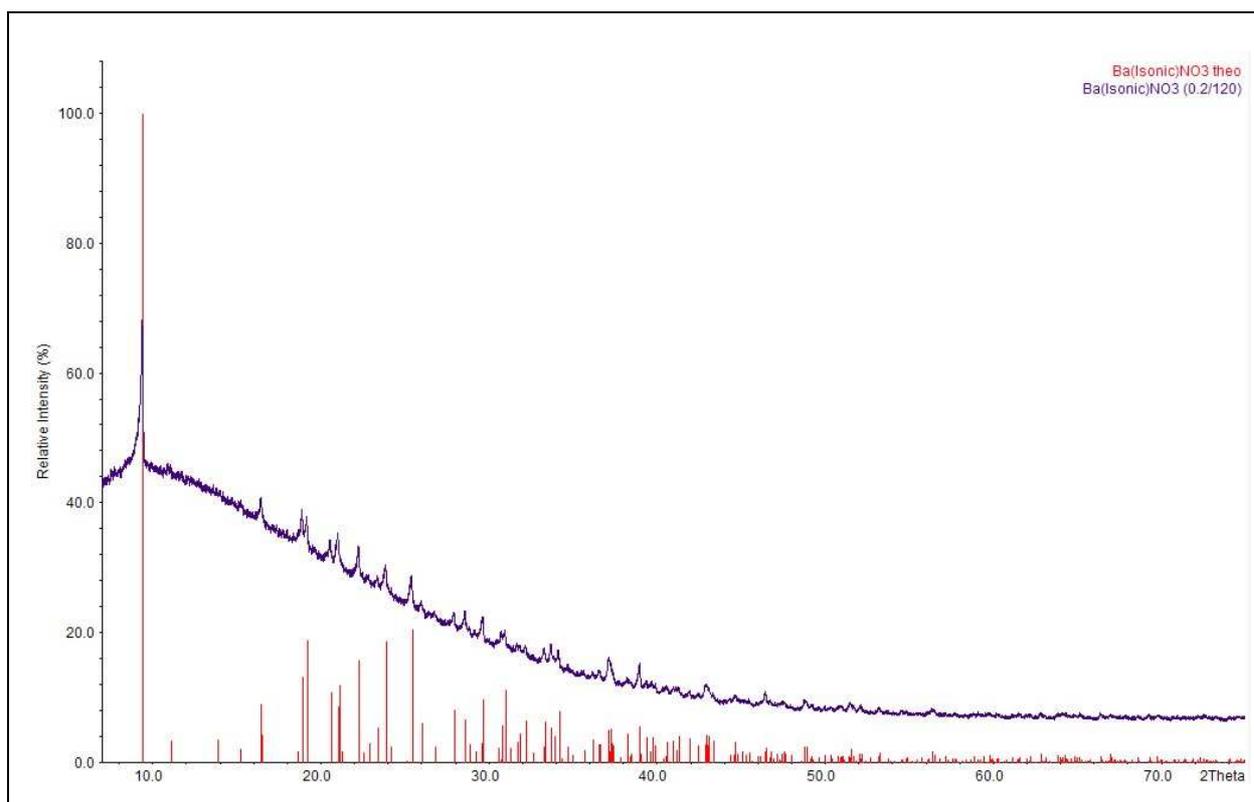


Abbildung 88: Ba(Isonic)NO₃: Pulverdiffraktogramm (blau), gemessen in einer Glaskapillare mit 0,2 mm Durchmesser für 2 h. Das rote Strichdiagramm zeigt das aus den Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm.

Tabelle 60: Ba(Isonic)NO₃: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung	Ba(Isonic)NO ₃	
Summenformel	C ₆ H ₄ Ba ₁ N ₂ O ₅	
Molmasse [g / mol]	321,45	
Gitterparameter	a [pm]	564,2(1)
	b [pm]	804,9(2)
	c [pm]	980,0(2)
	α [°]	93,52(2)
	β [°]	106,06(1)
	γ [°]	96,25(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	423,1(2)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr 2)	
Kristallform	Säule	
Kristallgröße [mm]	0,7 · 0,3 · 0,2	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	IPDS II	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°; φ = 0°	
	0° ≤ ω ≤ 62°; φ = 90°	
	Δω = 2°	
	121 Bilder	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	4,690	
T _{min / max}	0,201 / 0,391	
Messbereich 2θ _{min / max} [°]	4,3 / 64,3	
Indexbereich	h _{min / max}	-7 / 8
	k _{min / max}	-12 / 11
	l _{min / max}	-14 / 14
F(000)	300	

Extinktionskoeffizient	0,104(5)
Dichte D_x [g/cm ³]	2,523
R_{int}	0,04
Strukturlösung / -verfeinerung	Sir92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	6816
Unabhängige Reflexe	2990
beobachtete Reflexe	2604
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	0,968 / 0,968
R1 "	0,0322 / 0,0369
wR2 "	0,0894 / 0,0962
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$ [10^{-6} e/pm ³]	-1,318 / 1,895
Wichtung a / b	0,0699 / 0,7647
Anzahl der Parameter	144

Tabelle 61: Ba(Isonic)NO₃: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter(Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m²] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ba1	0,31305(4)	0,21683(3)	0,05085(2)	0,02090(9)
O11	-0,4910(6)	0,1001(4)	-0,1503(3)	0,0304(6)
O12	-0,1046(5)	0,0703(4)	-0,1524(3)	0,0272(6)
C1	-0,3143(7)	0,1165(5)	-0,2062(4)	0,0223(6)
C2	-0,3644(7)	0,1824(5)	-0,3511(4)	0,0215(6)
C3	-0,2142(7)	0,1470(6)	-0,4371(4)	0,0265(7)
H3	-0,0712	0,0972	-0,4012	0,034(7)
C4	-0,2805(8)	0,1869(6)	-0,5777(4)	0,0308(8)
H4	-0,1801	0,1616	-0,6350	0,034(7)
C5	-0,6179(8)	0,3021(6)	-0,5468(4)	0,0312(8)
H5	-0,7523	0,3602	-0,5823	0,034(7)
C6	-0,5678(8)	0,2636(6)	-0,4066(4)	0,0280(8)
H6	-0,6694	0,2920	-0,3509	0,034(7)
N1	-0,4837(7)	0,2604(5)	-0,6342(4)	0,0305(7)
N2	-0,1035(6)	0,4325(4)	0,1387(3)	0,0241(6)
O21	-0,2884(6)	0,5109(4)	0,1280(4)	0,0357(7)
O23	-0,1332(6)	0,2758(4)	0,1359(4)	0,0326(6)
O22	0,1083(6)	0,5084(5)	0,1506(4)	0,0386(7)

Tabelle 62: Ba(Isonic)NO₃: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0,0228(1)	0,0235(1)	0,0180(1)	0,00460(7)	0,00710(7)	0,00532(7)
O11	0,034(1)	0,037(2)	0,025(1)	0,006(1)	0,016(1)	0,007(1)
O12	0,026(1)	0,030(1)	0,023(1)	0,006(1)	0,003(1)	0,004(1)
C1	0,028(2)	0,023(2)	0,017(1)	0,000(1)	0,007(1)	0,003(1)
C2	0,025(2)	0,021(2)	0,017(1)	0,003(1)	0,005(1)	0,001(1)
C3	0,026(2)	0,035(2)	0,020(2)	0,006(1)	0,007(1)	0,006(2)
C4	0,033(2)	0,041(2)	0,020(2)	0,007(2)	0,010(2)	0,003(2)
C5	0,034(2)	0,033(2)	0,024(2)	0,007(2)	0,003(2)	0,008(2)
C6	0,030(2)	0,032(2)	0,023(2)	0,004(1)	0,008(1)	0,008(2)
N1	0,035(2)	0,033(2)	0,021(2)	0,005(1)	0,004(1)	0,001(1)
N2	0,027(2)	0,028(2)	0,018(1)	0,004(1)	0,005(1)	0,007(1)
O21	0,038(2)	0,037(2)	0,040(2)	0,013(1)	0,016(1)	0,018(1)
O23	0,039(2)	0,024(1)	0,038(2)	0,006(1)	0,015(1)	0,007(1)
O22	0,031(2)	0,037(2)	0,046(2)	-0,000(1)	0,011(1)	-0,003(1)

Tabelle 63: Ba(Isonic)NO₃: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Ba1	O11	2,682(3)
Ba1	O12	2,724(3)
Ba1	O12	2,838(3)
Ba1	O21	2,881(3)
Ba1	O23	2,938(3)
Ba1	O22	2,954(4)
Ba1	O11	2,964(3)
Ba1	N1	2,964(4)
Ba1	O23	2,978(3)
Ba1	O21	2,985(4)
Ba1	C1	3,164(4)
O11	C1	1,262(5)
O12	C1	1,261(5)
C1	C2	1,511(5)
C2	C6	1,379(5)
C2	C3	1,388(5)
C6	C5	1,386(6)
C6	H6	0,9300
C4	N1	1,344(6)
C4	C3	1,391(5)
C4	H4	0,9300
C3	H3	0,9300
C5	N1	1,341(6)
C5	H5	0,9300
N1	Ba1	2,964(4)
N2	O23	1,251(5)
N2	O22	1,253(5)
N2	O21	1,260(4)

Tabelle 64: Ba(Isonic)NO₃: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O11	Ba1	O12	79 (1)
O23	Ba1	O21	42,61(8)
O21	Ba1	O22	65,7(1)
O23	Ba1	O22	43,09(9)
O12	Ba1	O11	45,02(8)
O12	Ba1	N1	139,3(1)
O11	Ba1	N1	71,1(1)
O22	Ba1	O21	71,48(9)
O23	Ba1	O21	42,61(8)
O12	C1	O11	123,7(3)
O12	C1	C2	118,3(3)
O11	C1	C2	117,9(3)
C6	C2	C3	118,5(3)
C6	C2	C1	122,2(3)
C3	C2	C1	119,0(3)
C2	C6	C5	118,8(4)
C2	C6	H6	120,6
C5	C6	H6	120,6
N1	C4	C3	122,8(4)
N1	C4	H4	118,6
C3	C4	H4	118,6
C2	C3	C4	119,1(4)
C2	C3	H3	120,5
C4	C3	H3	120,5
N1	C5	C6	123,7(4)
N1	C5	H5	118,2
C6	C5	H5	118,2
C5	N1	C4	117,0(3)
O23	N2	O22	119,5(3)

O23	N2	O21	119,2(4)
O22	N2	O21	121,2(4)
Ba1	O11	Ba1	104,52(9)
Ba1	O21	Ba1	120,2(1)
Ba1	O23	Ba1	145,0(1)

7.1.11 $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$

Experimentelles:

In einen Teflonautoklaven werden 2,24 g (3,62 mmol) Borsäure, 0,60 g (1,5 mmol) Natriumhydroxid und 0,63 g (3,79 mmol) Terephthalsäure in 10 ml Wasser gegeben. Der Autoklav wurde mit 5 K/h auf 453 K aufgeheizt, bei dieser Temperatur 24 h gehalten und anschließend mit 5 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei entstanden farblose Kristalle. Die aus der Kristallstruktur berechnete Zusammensetzung stimmt zufriedenstellend gut mit der mittels Elementaranalyse erhaltenen Zusammensetzung überein (gemessen: C: 19,90 %, H: 5,49 %; berechnet: C: 20,89 %, H: 5,26 %).

Das Pulverdiffraktogramm wurde mit einem Flachpräparateträger und 20 min Messzeit aufgenommen. Der Fremdreﬂex bei einem 2θ -Wert von $21,39^\circ$ ist präparativ bedingt und stammt vermutlich von dem für die Pulverfixierung verwendeten Schliﬄett.

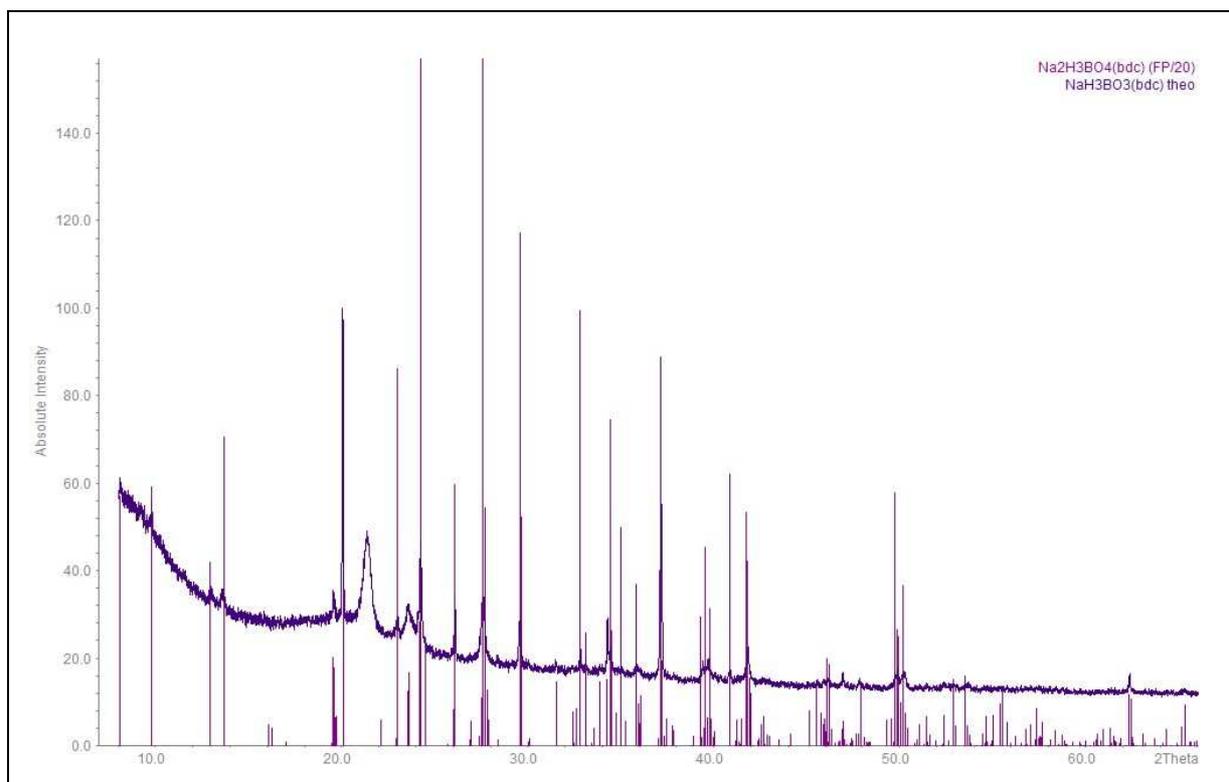


Abbildung 89: $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$: Pulverdiffraktogramm (blau), gemessen mit einem Flachpräparateträger. Die Messzeit betrug 20 min. Das Strichdiagramm (violett) zeigt die aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Reflexlagen und Intensitäten.

Tabelle 65: $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	
Summenformel	C ₈ H ₂₄ Na ₂ O ₁₇	
Molmasse [g / mol]	459,87	
Gitterparameter	a [pm]	1810,6(1)
	b [pm]	1365,0(1)
	c [pm]	802,99(6)
	β [°]	90,306(6)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1985,2(3)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,3 · 0,2	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\varphi = 0^\circ$	
	$0^\circ \leq \omega \leq 42^\circ$; $\varphi = 90^\circ$	
	$\Delta\omega = 2^\circ$	
	111 Bilder	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	0,182	
$T_{\min / \max}$	0,8814 / 0,9808	
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ [°]	3,7 / 58,9	
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-24 / 24
	$k_{\min / \max}$	-18 / 18
	$l_{\min / \max}$	-10 / 11
F(000)	960	
Extinktionskoeffizient	0,017(3)	

Dichte D_x [g/cm ³]	1,539
R_{int}	0,0420
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR92 und ShelXL97
Gemessene Reflexe	11726
Unabhängige Reflexe	2723
beobachtete Reflexe	2029
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	1,045 / 1,045
R1 "	0,0416 / 0,0546
wR2 "	0,1224 / 0,1292
$\Delta\rho_{min / max}$ [10 ⁻⁶ e/cm ³]	-0,589 / 0,253
Wichtung a / b	0,0855 / 0,127
Anzahl der Parameter	179

Tabelle 66: $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Na1	0,33628(3)	-0,25498(4)	0,40309(8)	0,0364(2)
O111	0,17893(5)	0,09493(6)	0,5708(1)	0,0370(2)
O112	0,17476(5)	-0,06784(7)	0,5817(2)	0,0425(3)
C11	0,14712(7)	0,01495(8)	0,6058(2)	0,0295(3)
C1	0,07097(6)	0,01895(8)	0,6813(2)	0,0284(3)
C12	0,03495(8)	-0,06726(9)	0,7160(2)	0,0487(4)
H2	0,059(1)	-0,132(2)	0,682(3)	0,073(7)
C13	0,03525(8)	0,1063(1)	0,7159(2)	0,0458(4)
H3	0,058(1)	0,170(2)	0,696(3)	0,073(7)
B2	0,34080(9)	-0,0033(1)	0,4039(2)	0,0358(3)
O21	0,31093(6)	0,08820(6)	0,4230(1)	0,0389(3)
H21	0,265(1)	0,092(2)	0,465(3)	0,053(5)
O22	0,30587(6)	-0,08650(7)	0,4474(2)	0,0495(3)
H22	0,265(2)	-0,073(2)	0,491(3)	0,081(8)
O23	0,40948(6)	-0,01313(8)	0,3373(2)	0,0566(4)
H23	0,4230(9)	0,0396(1)	0,300(2)	0,030
O10	0,5	0,1343(1)	0,25	0,0422(4)
H10	0,5197(9)	0,160(1)	0,169(2)	0,030
O1	0,46592(6)	-0,19539(8)	0,4371(2)	0,0444(3)
H1A	0,459(2)	-0,141(3)	0,394(4)	0,13(14)
H1B	0,511(2)	-0,210(2)	0,408(3)	0,072(7)
O2	0,29430(7)	-0,25183(7)	0,6870(2)	0,0400(3)
H2A	0,303(1)	-0,300(2)	0,752(3)	0,065(6)
H2B	0,309(1)	-0,202(2)	0,744(3)	0,063(6)
O3	0,37720(7)	-0,24374(8)	0,1128(2)	0,0428(3)
H3A	0,358(1)	-0,199(2)	0,070(3)	0,069(7)
H3B	0,363(1)	-0,294(2)	0,050(3)	0,058(6)

Tabelle 67: $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0,0348(3)	0,0285(3)	0,0460(4)	-0,00142(19)	0,0098(2)	0,0012(2)
O111	0,0314(5)	0,0254(4)	0,0542(6)	0,0007(4)	0,0141(4)	-0,0009(3)
O112	0,0325(5)	0,0241(4)	0,0710(7)	0,0002(4)	0,0197(5)	0,0029(3)
C11	0,0264(5)	0,0244(5)	0,0377(6)	0,0006(4)	0,0054(5)	0,0009(4)
C1	0,0257(5)	0,0241(5)	0,0356(6)	0,0001(4)	0,0053(5)	0,0012(4)
C12	0,0341(7)	0,0217(5)	0,090(1)	-0,0022(6)	0,0238(7)	0,0018(5)
C13	0,0379(8)	0,0226(5)	0,077(1)	0,0003(6)	0,0253(7)	-0,0017(5)
B2	0,0310(7)	0,0256(6)	0,0509(9)	0,0029(5)	0,0091(6)	-0,0009(5)
O21	0,0341(5)	0,0247(4)	0,0582(6)	0,0035(4)	0,0130(4)	-0,0003(3)
O22	0,0369(5)	0,0243(4)	0,0875(9)	0,0023(5)	0,0264(6)	0,0001(4)
O23	0,0390(6)	0,0348(5)	0,0964(1)	0,0144(6)	0,0302(6)	0,0023(4)
O10	0,0469(8)	0,0370(7)	0,0430(8)	0	0,0131(7)	0
O1	0,0391(6)	0,0423(6)	0,0518(6)	-0,0034(5)	0,0032(5)	0,0038(4)
O2	0,0482(6)	0,0295(5)	0,0423(6)	0,0000(4)	0,0020(5)	-0,0014(4)
O3	0,0463(6)	0,0340(5)	0,0480(6)	-0,0010(4)	0,0019(5)	0,0002(4)

Tabelle 68: Na₂(bdc)H₃BO₃(H₂O)₇: Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Na1	O22	2,393(1)
Na1	O2	2,407(1)
Na1	O112	2,431(1)
Na1	O3	2,455(1)
Na1	O2	2,470(1)
Na1	O1	2,498(1)
Na1	Na1	3,501(1)
O22	B2	1,348(2)
O21	B2	1,370(2)
O23	B2	1,363(2)
O111	C11	1,267(1)
O112	C11	1,252(1)
C1	C12	1,375(2)
C1	C13	1,386(2)
C1	C11	1,510(2)
C12	C12	1,381(3)
C13	C13	1,392(3)

Tabelle 69: Na₂(bdc)H₃BO₃(H₂O)₇: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O22	Na1	O112	158,52(4)
O3	Na1	O1	78,18(4)
O2	Na1	O3	175,32(4)
O2	Na1	O112	86,78(4)
O22	Na1	O3	98,74(4)
O3	Na1	O2	90,74(4)
O112	Na1	O3	97,77(4)
O2	Na1	O1	156,49(4)
Na1	O2	Na1	91,71(4)
C12	C1	C13	118,3(1)
C12	C1	C11	119,0(1)
C13	C1	C11	122,7(1)
O112	C11	O111	124,2(1)
O112	C11	C1	117,5(1)
O111	C11	C1	118,4(1)
C1	C12	C12	121,12(7)
C1	C13	C13	120,59(7)
O22	B2	O23	116,7(1)
O22	B2	O21	123,6(1)
O23	B2	O21	119,7(1)

Tabelle 70: $\text{Na}_2(\text{bdc})\text{H}_3\text{BO}_3(\text{H}_2\text{O})_7$: Wasserstoffbrückenbindungen. Abstände zwischen Donor (D), H-Atom und Akzeptor (A) (Standardabweichung) [Å] und Winkel (Standardabweichung) [°].

Donor	H-Atom	Akzeptor	d (D-H)	d (H-A)	d (D-A)	Winkel (D-H-A)
O1	H1A	O23	0,83(4)	2,01(4)	2,806(2)	160(3)
O1	H1B	O3	0,88(3)	2,08(3)	2,946(2)	169(2)
O2	H2A	O111	0,85(2)	2,05(2)	2,896(2)	174(2)
O2	H2B	O21	0,86(2)	2,12(2)	2,944(2)	161(2)
O3	H3A	O21	0,78(3)	2,10(3)	2,873(2)	172(3)
O3	H3B	O111	0,89(2)	1,95(2)	2,836(2)	174(2)
O10	H10	O1	0,82(16)	2,15(2)	2,716(1)	125(1)
O21	H21	O111	0,90(2)	1,78(2)	2,676(2)	173(2)
O22	H22	O112	0,84(3)	1,79(3)	2,625(2)	170(3)
O23	H23	O10	0,82(2)	1,94(2)	2,691(2)	151(2)

7.1.12 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

Experimentelles:

$\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ wird bei einer Hydrothermalsynthese aus PbCO_3 (0,267 g, 0,0010 mol) und Terephthalsäure (0,088 g, 0,0010 mol) in 10 ml deionisiertem Wasser erhalten. Die Reaktion wird in einem stahlummantelten Teflonautoklaven 10 Tage bei 453 K durchgeführt. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt mit 10 K/h. Es bildet sich eine klare Lösung in der innerhalb von zwei Tagen durch Verdunsten des Wassers farblose Kristalle wachsen. Da die Elementaranalyse keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der berechneten Zusammensetzung liefert (gemessen: C 17,09%, H 0,82%; berechnet: C 15,69%, H 0,99%), muss davon ausgegangen werden, dass das Produkt Verunreinigungen enthält, die röntgenographisch nicht sichtbar sind.

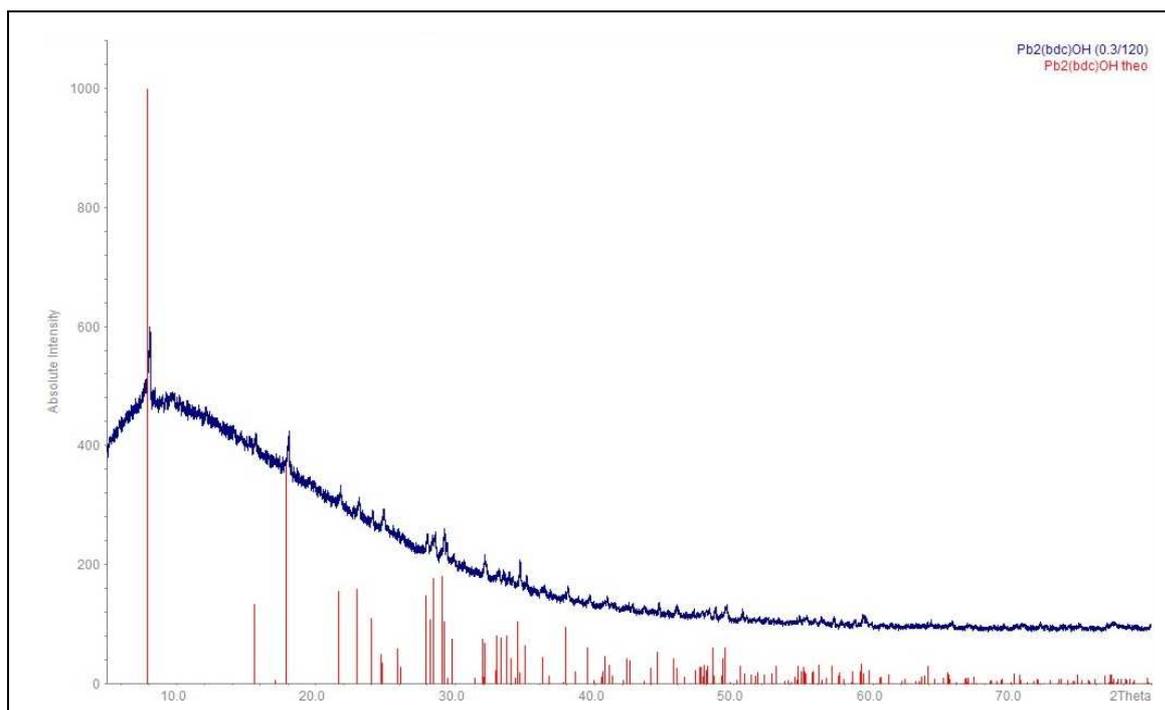


Abbildung 90: $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$: Pulverdiffraktogramm (blau), 2 h gemessen in einer 0,3 mm Glaskapillare und das aus den Kristalldaten berechnete Diffraktogramm (rot).

Tabelle 71: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung.

Verbindung:	$Pb_2(OH)_2(bdc)$	
Summenformel	C ₈ H ₆ Pb ₂ O ₆	
Molmasse [g / mol]	612,51	
Gitterparameter	a (pm)	1115,6(2)
	b (pm)	380,109(4)
	c (pm)	1141,3(2)
	β (°)	93,39(1)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	483,1(1)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße [mm]	0,4 · 0,05 · 0,05	
Messtemperatur	293(2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ; \varphi = 0^\circ$	
	$0^\circ \leq \omega \leq 30^\circ; \varphi = 90^\circ$	
	$\Delta\omega = 1^\circ$	
	210 Bilder	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Absorptionskoeffizient	34,802	
$T_{\min / \max}$	0,0095 / 0,2528	
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ [°]	3,66 / 85,26	
Indexbereich	$h_{\min / \max}$	-15 / 15
	$k_{\min / \max}$	-5 / 4
	$l_{\min / \max}$	-15 / 15
F(000)	508	
Extinktionskoeffizient	0,054(2)	
Dichte D_x [g/cm ³]	4,045	

R_{int}	0,0976
Strukturlösung / -verfeinerung	direkte Methoden und ShelXL97
Gemessene Reflexe	9039
Unabhängige Reflexe	1354
beobachtete Reflexe	1241
σ -Schranke	[$I > 2\sigma(I)$]
S2 (beob. / alle Daten)	1,087 / 1,087
R1 "	0,0262 / 0,0294
wR2 "	0,0630 / 0,0648
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$ [10^{-6} e/pm ³]	-2,279 / 1,663
Wichtung a / b	0,0323 / 0.9351
Anzahl der Parameter	75

Tabelle 72: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb1	0,37589(18)	0,14049(5)	0,82375(15)	0,0218(14)
O1	0,4859(4)	0,152(10)	0,6570(4)	0,0245(9)
O11	0,3085(5)	-0,341(13)	1,0155(4)	0,035(12)
O12	0,2652(4)	-0,327(11)	0,6960(4)	0,0275(9)
C1	0,2385(5)	-0,288(15)	0,5859(5)	0,022(10)
C2	0,1152(6)	-0,095(15)	1,0417(5)	0,023(10)
C21	0,0762(6)	-0,166(14)	0,9253(5)	0,023(11)
H21	0,1270	-0,2785	0,8754	0,10(3)
C22	0,0391(5)	0,067(15)	1,1154(5)	0,022(10)
H22	0,0648	0,1108	1,1931	0,10(3)

Tabelle 73: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb1	0,0239(18)	0,0198(17)	0,0221(16)	-0,0010(6)	0,00466(9)	-0,00077(7)
O1	0,022(2)	0,028(2)	0,024(18)	0,001(13)	0,003(16)	-0,004(15)
O11	0,028(3)	0,054(3)	0,024(2)	-0,002(17)	0,001(18)	0,011(2)
O12	0,026(2)	0,035(2)	0,022(18)	0,002(14)	-0,003(16)	-0,003(17)
C1	0,020(2)	0,023(2)	0,022(2)	-0,000(19)	-0,001(2)	-0,002(2)
C2	0,020(3)	0,023(2)	0,026(2)	0,003(19)	-0,001(2)	0,001(2)
C21	0,024(3)	0,025(3)	0,021(2)	-0,000(18)	0,001(2)	-0,001(2)
C22	0,022(3)	0,025(2)	0,020(2)	-0,002(19)	-0,002(19)	-0,002(2)

Tabelle 74: Pb₂(OH)₂(bdc): Interatomare Abstände (Standardabweichung) [Å].

Atom 1	Atom 2	Abstand
Pb1	O1	2,325(4)
Pb1	O1	2,415(4)
Pb1	O1	2,483(4)
Pb1	O12	2,567(4)
Pb1	O12	2,746(4)
O12	C1	1,284(7)
C2	C22	1,376(8)
C2	C21	1,400(8)
C2	C1	1,505(8)
O11	C1	1,251(8)
C1	O11	1,251(8)
C1	C2	1,505(8)
C21	C22	1,394(8)
C22	C21	1,394(8)

Tabelle 75: $Pb_2(OH)_2(bdc)$: Interatomare Bindungswinkel (Standardabweichung) [$^\circ$].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
O1	Pb1	O1	74,0(1)
O1	Pb1	O1	72,7(1)
O1	Pb1	O1	101,8(2)
O1	Pb1	O12	78,9(2)
O1	Pb1	O12	78,6(1)
O1	Pb1	O12	150,1(1)
O1	Pb1	O12	78,1(1)
O1	Pb1	O12	151,7(1)
O1	Pb1	O12	74,1(1)
O12	Pb1	O12	91,3(1)
Pb1	O1	Pb1	107,8(2)
Pb1	O1	Pb1	105,5(2)
Pb1	O1	Pb1	101,8(")
C1	O12	Pb1	123,5(4)
C1	O12	Pb1	132,5(4)
Pb1	O12	Pb1	91,30(1)
C22	C2	C21	119,9(5)
C22	C2	C1	120,9(5)
C21	C2	C1	119,2(5)
O11	C1	O12	123,8(6)
O11	C1	C2	119,5(5)
O12	C1	C2	116,6(5)
C22	C21	C2	119,6(5)
C2	C22	C21	120,5(5)

7.2 Verwendete Chemikalien

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Acetylendicarbonsäure	$C_2(COOH)_2$	rein $\geq 98\%$	Riedel-DeHaen
Ammoniak	NH_3	reinst $\geq 99,99\%$	Messer-Griesheim
Bariumnitrat	$Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$	rein $\geq 98,5\%$	Janssen
Benzochinon	$C_6H_4O_2$	reinst $\geq 99,0\%$	Riedel-DeHaen
Bleicarbonat	$PbCO_3$	rein $\geq 98,5\%$	Merck
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	rein $\geq 99\%$	Riedel-DeHaen
Borsäure	H_3BO_3	reinst $\geq 99,5\%$	Merck
Bromterephthalsäure	$C_6BrH_3(COOH)_2$	rein $\geq 95\%$	Fluka
Bipyridin	$(NC_5H_4)_2$	rein $\geq 98,0\%$	Alfa Aesar
Dimethylformamid	$HCON(CH_3)_2$	reinst $\geq 99,8\%$	Aldrich
Ethylenglycol	$(HOCH_2)_2$	rein $\geq 98\%$	Riedel-DeHaen
Hydrochinon	$C_6H_6(OH)_2$	reinst $\geq 99,5\%$	Riedel-DeHaen
Isonicotinsäureamid	$NC_5H_4CONH_2$	rein $\geq 99,0\%$	Fluka
Kaliumhydroxid	KOH	rein $\geq 98,5\%$	Merck
Lanthannitrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	rein $\geq 99,0\%$	Fluka
Magnesiumnitrat	$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	reinst $\geq 99,0\%$	Merck
Natriumhydroxid	$NaOH$	Techn.	Bayer
Natriumsilicat	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	Techn.	Bayer
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	rein $\geq 98,5\%$	Merck
Neodymnitrat	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	rein $\geq 99,0\%$	Merck
Praseodymnitrat	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	rein $\geq 99,0\%$	Aldrich
Pyridin	H_5C_5N	reinst $\geq 99\%$, dest.	Acros
Terephthalsäure	$H_4C_6(COOH)_2$	rein $\geq 97\%$	Merck
Trimesinsäure	$H_3C_6(COOH)_3$	rein $\geq 98\%$	Riedel-DeHaen
Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	rein $\geq 98\%$	Merck

8 Literatur

- [1] C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558.
- [3] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117.
- [4] O. M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [5] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- [6] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- [7] I. Goldberg, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3863.
- [8] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798.
- [9] A. N. Khlobystow, A.J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155.
- [10] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.
- [11] S. Kaskel in *Handbook of Porous solids, Vol. 2 (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp)*, Wiley-VCH; Weinheim, **2002**, 1190.
- [12] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [13] L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zhen, Y. Hattori, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3062.
- [14] T. M. Reineke, O. M. Yaghi, M. Fehr, D. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [15] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**; *112*, 1546.
- [16] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [17] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [18] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600.
- [19] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844.
- [20] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed* **2002**, *41*, 281.
- [21] C. Serre, F. Milange, C. Thouvenot, M. Nogues G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Soc.* **2002**, *124*, 13519.

-
- [22] C. Serre, J. Morrot, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 654.
- [23] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis. A Manual*, Vol. 2, Wiley & sons **2004**.
- [24] A. Berkessel, M. R. M. Andreae, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2293.
- [25] M. C. A. van Vliet, I. W. C. E. Aends, R. A. Sheldon, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5239.
- [26] *Stoe, IPDS Bedienungsanleitung*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt,
- [27] *X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerikal Absorption Correction*, © **1999** Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [28] *X-Red 1.22, Stoe Data Reduction Program*, © **2001** Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [29] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *SIR92, A program for crystal structure solution. J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343.
- [30] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97- Program for Structure Analysis*, Göttingen **1998**.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen **1997**.
- [32] L. J. Farrugia, *WinGXv1.64.05, An Integrated System of Publicly Available Windows Program for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Department of Chemistry, University of Glasgow* **1996**; L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [33] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart **1996**.
- [34] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A, Space Group Symmetrie*, 4th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London **1995**.
- [35] K. Brandenburg, *Diamond, Version 2.1e*, © **1996 - 2001** Crystal Impact Gbr.
- [36] A. L. Spek, *PLATON/SQUEEZE - An Effective Tool for Taking the Contribution of Disordered Solvent into Account in Crystal Structure Refinement.*, Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands.
- [37] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. A* **46**, **1990**, 194.
- [38] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, © **1980-2005**, Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands..
- [39] A. L. Spek, *J.Appl.Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [40] *STOE WinXPOW, Version 1.07*; © **2000** Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.

-
- [41] A. C. Larson, R. B. V. Dreele, Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR **1987**, 86, 748, Version **2001**.
- [42] Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, *Jahresbericht*, Hamburg **2006**.
- [43] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster - Elektronenmikroskopie*. 2., erw. Aufl., Springer, Berlin **1999**.
- [44] Bild aus <http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/REMHerbst2001.html>
- [45] Bild aus <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:SignalREM.jpg>.
- [46] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Berlin **2006**.
- [47] G. Trafara, *Skript zum Praktikumsversuch DTA*, Universität zu Köln **1998**.
- [48] H. K. Henisch, *Crystal growth in gels*, The Pennsylvania State University press **1970**.
- [49] Parr Instrument Company, *Operating Instructions, Parr Acid Digestion Bombs*, No. 249M, **1999**.
- [50] J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 309, 1350, supporting online material.
- [51] L. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5158.
- [52] C. Livage, N. Guillou, J. Marrot, G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4387.
- [53] O. M. Yaghi, G. M. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- [54] H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10622.
- [55] T. J. Prior, D. Bradshaw, S. J. Teat, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, **2003**, 500.
- [56] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096.
- [57] J. W. Ko, K. S. Min, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2151.
- [58] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta crystallogr.* **1985**, B41, 244.
- [59] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [60] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **1995**.
- [61] I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1697.
- [62] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4536.
- [63] U. Ruschewitz, I. Pantenburg, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, m483.
- [64] F. Hohn, H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57B, 1375.

-
- [65] U. Ruschewitz, H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2208.
- [66] H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2003**, C59, m130.
- [67] A. Schuy, U. Ruschewitz, *Zeitschrift für Kristallogr.* **2004**, Suppl. 21, 182.
- [68] H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59B, 903-909.
- [69] A. Schuy, H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 250.
- [70] A. Schuy, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1704.
- [71] I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl. 22, 180.
- [72] I. Stein, C. Näther, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 353.
- [73] Y. Xing, Z.-S. Jin, Z.-B. Duan, J.-Z. Ni, *Jiegou Huaxue* **1995**, 14, 1.
- [74] A. Michaelides, S. Skoulika, *Crys. Growth Des.* **2005**, 5, 529.
- [75] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Soc.* **2001**, 34, 8239.
- [76] O. Guillou, C. Daiguebonne, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol 34*; Hrsg.: K. A. Gschneider, J.-C. G Bünzli, V. K. Pecharski, Elsevier, New York **2005**.
- [77] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1504.
- [78] T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, G. Férey, *J. Am. Soc.* **2005**, 127, 12788.
- [79] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2409.
- [80] A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Gohlen, L. Ouahab, C. Didierjan, A. Aubri, *Chem Mater.* **2002**, 14, 2616.
- [81] H. Flemig, *Stränge, Schichten und Netze in Selten-Erd-Dicarboxylaten*, Doktorarbeit, Köln **2006**.
- [82] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4900.
- [83] N. J. Burke, A. D. Burrows, M. F. Mahon, L. S. Pritchard, *Cryst. Eng. Comm.* **2003**, 5, 355.
- [84] H. Xu, J. Liang, J. Zhuang, H. Kou, R. Wang, *J. Mol. Struct.* **2004**, 689, 177.
- [85] A.-Q. Ma, L.-G. Zhu, *Transition Met. Chem.* **2004**, 29, 329.

-
- [86] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Waechter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Science* **2002**, 295, 469.
- [87] A.-Q. Ma, D.-J. Xu, L.-G. Zhu, *Acta Crystallogr., Sect. E.: Struct. Rep. Online* **2003**, 59, m579.
- [88] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 376.
- [89] A. Schuy, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m992.
- [90] A. Schuy, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 659.
- [91] M. A. Pierce-Butler, *Acta, Crystallogr.* **1982**, B38, 2681.
- [92] S. H. Dale, M. R. Elsegood, S. Kainth, *Acta Crystallogr.* **2004**, C60, m76.
- [93] W. J. Moore, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1392.
- [94] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.
- [95] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 281.
- [96] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822.
- [97] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, 291, 1021.
- [98] H. L. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [99] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [100] S. Brunauer, L. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.
- [101] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London **1984**.
- [102] C. Martin, N. Tosi-Pellenq, J. Patarin, J. P. Coulomb, *Langmuir* **1998**, 14, 1774.

9 Danksagung

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit zur Anfertigung meiner Doktorarbeit. Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer sei herzlichst gedankt für die Übernahme des zweiten Gutachtens. Bei Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý bedanke ich mich für die Übernahme des Disputationsvorsitzes. Ich danke dem Graduiertenkolleg "Azentrische Kristalle" für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion und dessen Mitgliedern für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Einblicke in andere Forschungsgebiete.

Herzlichen Dank gilt meinen Kollegen Pascal, Tim, Uli, Irena für die freundliche Zusammenarbeit, sowie vor allem Leo und Derk für die kompetente Hilfe bei fachlichen und privaten Fragen, Ruth und Sabrina für viel Verständnis, für weiterbringende fachliche Diskussionen, für die Einführung zum Thema Rietveldverfeinerung, Heinrich für die musikalische Begleitung meiner Promotion, Messungen in Hamburg und die lange, private Freundschaft.

Dr. Ingo Pantenburg und Ingrid Müller danke ich für die zahllosen Einkristallmessungen, die sie für mich gemacht haben. Ingo sei zusätzlich dank für die geduldige Einführung in die Einkristallstrukturanalyse.

Ich danke Herrn Dr. Müller-Buschbaum für die DTA/TG-Messungen und Herrn Prof. Dr. Walter Jung für die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop. Ebenfalls für Messungen aller Art bedanken möchte ich mich bei folgenden Personen: Herrn Kliesen, Frau Schulze, Herrn Schuhmacher, Frau Dr. Möller und Frau Tosun.

Dank gilt auch meinen Praktikanten: Holger, Thomas, Schorse, Puk, Kasia, Stephan, Claudia, Yvonne, Sandra und Christos.

Dank gebührt auch den Mitgliedern des AK Meyers für Freundschaften und fachliche Tipps und dem AK-Klein und Dr. Volker von der Gönna für die gute Nachbarschaft.

Herrn Dr. Glinka, Hermann Krings, Ralf Müller, Markus Larres und Frau Meier danke ich für diverse Mittagspausen.

Anja, Waldemar, Claus, Jürgen, Jupp, Slavek, Adam, Alex, Rolle, Patric, Sherif, Judith, Willi und Tobi sei Dank für zahlreiche Mensagänge und Kaffeepausen, Max, Asli und Philip für Chemiker-freie Mittagspausen, Krusty für CARE-Pakete und Unterstützung via E-Mail, Henk und Garfield für zwei tolle Urlaube, der glorreichen AC-Fußballmannschaft für das Feierabendkicken, Jamie Gould for sending me papers, music and encouragement, Heike für die lange Freundschaft und Kerstin Schiffer für die großartige Unterstützung in allen Lebenslagen.

Meiner Familie möchte ich ebenfalls danken, zum einen für die finanzielle aber vor allem für die moralische Unterstützung, für ihr Verständnis und dafür, dass sie immer da sind, wenn man sie braucht.

Zum Schluss möchte ich meinem Mann Jörg-Bernd Bonekamp danken, der mir immer Halt gibt, mich unterstützt in allen Lebenslagen und mir hilft, nicht alles so schwer zu nehmen. Ohne ihn hätte ich vieles nicht überstanden.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Professor Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

A. Schuy, U. Ruschewitz, *Azentrische Koordinationspolymere auf der Basis von Acetylendicarboxylaten*. *Z. Kristallogr. Suppl.* **2004**, 21, 182.

A. Schuy, H. Billeter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Noncentrosymmetric Coordination Networks based on Nitrate and Acetylenedicarboxylate Anions*. *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 250.

A. Schuy, U. Ruschewitz, *Poly[μ_4 -isonicotinato- μ_3 -nitrate-barium(II)]* *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m992-m993.

A. Schuy, U. Ruschewitz, *Pb₂(OH)₂[p-O₂C-C₆H₄-CO₂]: Synthese und Kristallstruktur*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 659.

A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Negative Thermal Expansion in Anhydrous Salts of Acetylenedicarboxylic Acid*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1704.

A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Einfluss des freien Elektronenpaares in neuen Dicarboxylaten des Bleis*. *Z. Krist. Suppl.* **2005**, 22, 179.

Lebenslauf

Name: Andrea Schuy
Geburtsdatum: 09.01.1979
Geburtsort: Bergisch Gladbach
Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

August 1986 - Juli 1989 Katholische Grundschule Mohnweg
August 1989 - Juli 1998 Städtisches Otto - Hahn - Gymnasium in
Bensberg

Hochschulstudium:

Oktober 1998 - Oktober 2003 Chemiestudium an der Universität zu Köln
Mai 2001 Vordiplom
Oktober 2003 Diplom
seit Oktober 2003 Promotion im Institut für Anorganische
Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.
Uwe Ruschewitz
Oktober 2003 - Oktober 2006 Stipendiatin im Graduiertenkolleg GK 549
"Azentrische Kristalle"
März 2007 Abgabe der Dissertation