

***Crystal Engineering* mit Alkan- α,ω -diphosphonsäuren
unterschiedlicher Kettenlänge**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Martin van Megen
aus Tönisvorst

Düsseldorf, Februar 2016

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Walter Frank

Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2016

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 2011 bis Juni 2015 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie den mir gewährten Freiraum bei der Ausgestaltung dieser Arbeit.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

M. van Megen, G. J. Reiß, W. Frank, *Crystal Structure of 4-Aminopyridin-1-ium Hydrogen (9-Phosphonononyl)phosphonate*, 22. DGK-Konferenz, Berlin, **2014**.

M. van Megen, G. J. Reiß, W. Frank, *The Structures of Two Homotypic [4,4'-Bipyridine]-1,1'-dium Hydrogen (ω -Phosphonoalkyl)phosphonates*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2369.

M. van Megen, W. Frank, G. J. Reiss, *A Comparative Structural Study of Alkane- α,ω -diphosphonic Acids*, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2015**, 230, 485.

M. van Megen, W. Frank, G. J. Reiss, *A Detailed Comparative Structural Study of the Hydrogen Bonded Networks in Solids, Obtained by the Reaction of 4,4'-Bipyridine and Varied Alkane- α,ω -diphosphonic Acids*, *CrystEngComm* **2016**, 18, 3574.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	IV
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
1.1 Supramolekulare Chemie.....	1
1.1.1 <i>Crystal Engineering</i>	2
1.1.2 Wasserstoffbrückenbindungen	2
1.1.3 π - π -Stapelwechselwirkungen	5
1.2 Alkan- α,ω -diphosphonsäuren	6
1.2.1 Herstellung	6
1.2.2 Eigenschaften.....	8
1.2.3 Verwendung	10
1.2.4 Literaturbekannte Kristallstrukturen	11
1.3 Metallphosphonate.....	12
1.4 Organische Phosphonate.....	13
2 Aufgabenstellung	16
3 Ergebnisse	17
3.1 Alkan- α,ω -diphosphonsäuren	17
3.1.1 Kristallstrukturen.....	17
3.1.2 Schwingungsspektroskopie	38
3.1.3 NMR-Spektroskopie	40
3.2 4,4'-Bipyridinium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren.....	44
3.2.1 Kristallstrukturen der [4,4'-HBipy] ⁺ -Salze.....	45
3.2.2 Kristallstrukturen der [4,4'-H ₂ Bipy] ²⁺ -Salze	54
3.2.3 Stöchiometrische Aspekte	68
3.3 Alkan- α,ω -diaminium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren.....	69
3.4 4-Aminopyridinium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren.....	98

4 Experimenteller Teil	106
4.1 Analytische Methoden.....	106
4.1.1 NMR-Spektroskopie	106
4.1.2 Schwingungsspektroskopie	106
4.1.3 Einkristallstrukturanalyse	107
4.1.4 Pulverdiffraktometrie.....	108
4.1.5 Elementaranalyse	108
4.1.6 Dynamische Differenzkalorimetrie	109
4.1.7 Schmelzpunktbestimmung	109
4.2 Kristallisationsmethoden	110
4.2.1 Isothermale Verdampfung des Lösungsmittels.....	110
4.2.2 Kristallisation durch Dampfdiffusion.....	110
4.2.3 Hydrothermale Kristallisation	111
4.3 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel	112
4.4 Synthesen von Alkan- α,ω -diphosphonsäuren.....	113
4.4.1 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (1)	113
4.4.2 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (2)	114
4.4.3 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}_2$ (3)	115
4.4.4 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3\text{H}_2$ (4)	116
4.4.5 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_3\text{H}_2$ (5)	117
4.4.6 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_7\text{PO}_3\text{H}_2$ (6)	118
4.4.7 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_3\text{H}_2$ (7)	119
4.4.8 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3\text{H}_2$ (8)	120
4.4.9 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}_3\text{H}_2$ (9).....	121
4.4.10 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$ (10).....	122
4.4.11 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{PO}_3\text{H}_2$ (11).....	123
4.5 Synthesen von 4-Aminopyridinium- und 4,4'-Bipyridinium-Salzen	125
4.5.1 $[\text{4-ApyH}]_8[\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (12)	125

4.5.2 [4-ApyH][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₉ PO ₃ H] (13).....	126
4.5.3 [4,4'-HBipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₃ PO ₃ H] (14).....	126
4.5.4 [4,4'-H ₂ Bipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₆ PO ₃ H] ₂ (15)	127
4.5.5 [4,4'-H ₂ Bipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₈ PO ₃ H] ₂ (16)	127
4.5.6 [4,4'-H ₂ Bipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₉ PO ₃ H] ₂ (17)	128
4.5.7 [4,4'-H ₂ Bipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₁₀ PO ₃ H] ₂ (18).....	129
4.5.8 [4,4'-H ₂ Bipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₁₁ PO ₃ H] ₂ (19).....	129
4.5.9 [4,4'-HBipy][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₁₂ PO ₃ H]·H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₁₂ PO ₃ H ₂ (20)	130
4.6 Synthesen von Alkan-α,ω-diaminium-Salzen	131
4.6.1 [H ₃ N(CH ₂) ₅ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₃ PO ₃]·4H ₂ O (21).....	131
4.6.2 [H ₃ N(CH ₂) ₅ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₄ PO ₃]·8H ₂ O (22).....	132
4.6.3 [H ₃ N(CH ₂) ₅ NH ₃] ₄ [O ₃ P(CH ₂) ₃ PO ₃] ₂ ·11H ₂ O (23)	132
4.6.4 [H ₃ N(CH ₂) ₆ NH ₃][HO ₃ P(CH ₂) ₆ PO ₃ H] (24).....	133
4.6.5 [H ₃ N(CH ₂) ₇ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₇ PO ₃]·5H ₂ O (25).....	133
4.6.6 [H ₃ N(CH ₂) ₉ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₉ PO ₃]·5H ₂ O (26).....	134
4.6.7 [H ₃ N(CH ₂) ₁₀ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₉ PO ₃]·5H ₂ O (27)	134
5 Zusammenfassung	136
6 Summary	139
7 Literaturverzeichnis	142
8 Anhang	149
8.1 Anhang zu H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₈ O ₃ H ₂ (7).....	149
8.2 Anhang zu [4-ApyH] ₈ [HO ₃ P(CH ₂) ₂ PO ₃ H] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₂ PO ₃]·10H ₂ O (12).....	151
8.3 Anhang zu [4-ApyH][H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₉ PO ₃ H] (13)	156
8.4 Anhang zu [H ₃ N(CH ₂) ₅ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₃ PO ₃]·4H ₂ O (21)	159
8.5 Anhang zu [H ₃ N(CH ₂) ₅ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₄ PO ₃]·8H ₂ O (22)	164
8.6 Anhang zu [H ₃ N(CH ₂) ₅ NH ₃] ₄ [O ₃ P(CH ₂) ₅ PO ₃] ₂ ·11H ₂ O (23).....	166
8.7 Anhang zu [H ₃ N(CH ₂) ₆ NH ₃][HO ₃ P(CH ₂) ₆ PO ₃ H] (24).....	175
8.8 Anhang zu [H ₃ N(CH ₂) ₇ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₇ PO ₃]·5H ₂ O (25)	177

8.9 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (26)	182
8.10 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (27)	188

Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
δ	chemische Verschiebung
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
Et	Ethyl
gef.	gefunden
IR	Infrarot
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>p. a.</i>	<i>pro analysi</i>
Sdp.	Siedepunkt
S _N 2	bimolekulare nukleophile Substitution

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

„So wie die Molekulare Chemie eine Chemie der kovalenten Bindungen ist, ist die Supramolekulare Chemie die geplante Chemie der intermolekularen Bindungen.“^[1] „[Sie] kann [auch] als „Chemie jenseits des Moleküls“ definiert werden.“^[2] „Interdisziplinär werden die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften von supramolekularen Systemen untersucht, die durch intermolekulare (nichtkovalente) bindende Wechselwirkungen zusammengehalten und geordnet werden.“^[1] Ursprünglich bezog sich die Supramolekulare Chemie dabei vor allem auf Untersuchungen von Wirt-Gast-Systemen.^[3] Inzwischen umfasst sie außerdem Arbeiten zu molekularen Funktionseinheiten, zur molekularen Erkennung, zu sogenannten „Selbstprozessen“ wie Selbstassemblierung und Selbstorganisation und weist Schnittstellen mit der Nanochemie auf.^[3-5] In der Natur sind solche Selbstorganisationsprozesse unter anderem für die Sekundär- und Tertiärstrukturen von Proteinen und die Doppelhelixstruktur der Desoxyribonukleinsäure verantwortlich.

Zu den attraktiven, nichtkovalenten Wechselwirkungen zählen unter anderem Coulomb-Wechselwirkungen zwischen zwei Ionen, zwischen einem Ion und einem Dipol oder zwischen zwei Dipolen, Wasserstoffbrückenbindungen, σ - π - und π - π -Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte.^[3] Diese unterscheiden sich in ihrer Stärke und Reichweite und sind entweder gerichtet oder ungerichtet (Tabelle 1).

Tabelle 1: Attraktive, intermolekulare Wechselwirkungen.

Art der Wechselwirkung	Stärke ^[3]	Richtung	Reichweite
Ion-Ion	sehr stark, 100-350 kJ/mol	ungerichtet	groß
Ion-Dipol	stark, 50-200 kJ/mol	ungerichtet	mittel
Dipol-Dipol	mäßig stark, 5-50 kJ/mol	ungerichtet	mittel
Wasserstoffbrücken	mäßig stark, 4-120 kJ/mol	gerichtet	mittel
σ - π und π - π	mäßig	gerichtet	gering
Van-der-Waals-Kräfte	schwach 0,5-5 kJ/mol	ungerichtet	sehr gering

Bei der Betrachtung eines supramolekularen Systems muss dabei immer das Zusammenspiel all dieser Wechselwirkungen berücksichtigt werden.^[3]

1.1.1 *Crystal Engineering*

Der Begriff *crystal engineering*^[6] beschreibt in der Strukturchemie ein Konzept, das laut Desiraju als „The understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties“^[7] zu beschreiben ist. Im Rahmen des *crystal engineering* wird also zunächst der Einfluss der zuvor genannten intermolekularen Wechselwirkungen auf Strukturen im Festkörper untersucht. Mit dem so erhaltenen Wissen wird im Sinne eines Baukastenprinzips die Synthese von supramolekularen Festkörperverbänden mit bestimmten Strukturmerkmalen geplant (Abbildung 1).

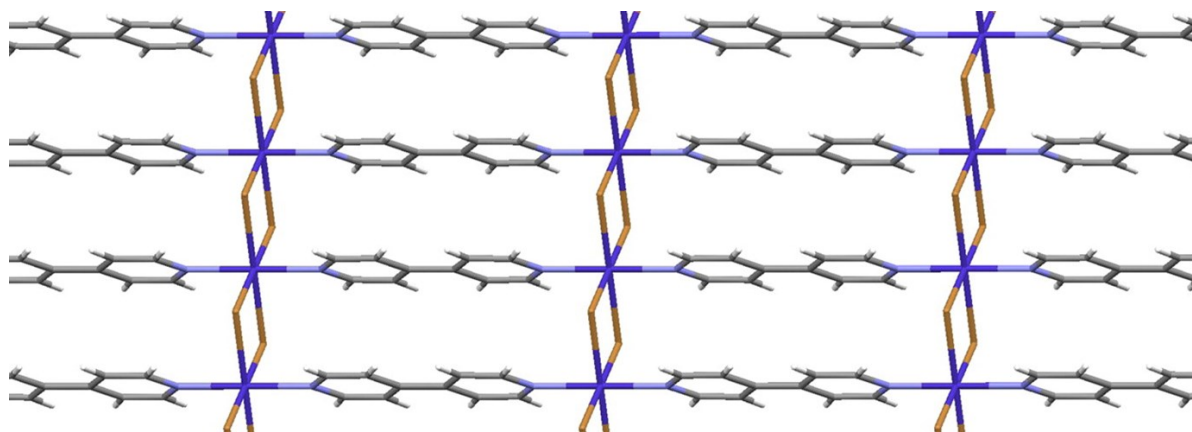


Abbildung 1: *Crystal engineering* mit 4,4'-Bipyridin- und CoBr₂-Baueinheiten.^[8]

Durch den gezielten Einsatz bestimmter molekularer Baueinheiten (Template) werden so neuartige Materialien mit definierten Eigenschaften wie Elektronen- oder Ionenleitfähigkeit, katalytischer Aktivität, Chiralität oder nichtlinearen optischen Eigenschaften hergestellt.^[9] Beim *crystal engineering* mit den in dieser Arbeit verwendeten molekularen Bausteinen ist die Wasserstoffbrückenbindung von besonderer Bedeutung. Doch auch π - π -Stapelwechselwirkungen, Coulomb- und Van-der-Waals-Kräfte liefern ihren Beitrag zur Festkörperassoziation.

1.1.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Wasserstoffbrückenbindung gehört aufgrund ihrer räumlichen Vorzugsrichtung, ihres stöchiometrischen Charakters und ihrer vergleichsweise hohen Stabilität zu den wichtigsten intermolekularen Wechselwirkungen im Rahmen des *crystal enginee-*

ring.^[10-11] Eine Wasserstoffbrückenbindung liegt dann vor, wenn eine D–H...A-Wechselwirkung erstens eine lokale Bindung darstellt und zweitens D–H als Protonendonator gegenüber A agiert.^[12] Allerdings sollte Punkt 2 ausreichend liberal interpretiert werden, um symmetrische Wasserstoffbrücken X–H–X einzuschließen, bei denen nicht zwischen Donor und Akzeptor unterschieden werden kann. Das System kann zumindest im Prinzip als 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung oder auch als beginnende Protonentransferreaktion aufgefasst werden.^[12] Die Unterschiede in der Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung resultieren aus den verschiedenen Elektronegativitäten der Protonenakzeptoren und der variierenden Azidität der wasserstoffenthaltenden Verbindungen. Mit Hilfe der Ergebnisse von Einkristallstrukturanalysen ist eine Beurteilung der Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung auch anhand bestimmter Atomabstände und Winkel (H...A, D...A und D–H–A) möglich (Tabelle 2). Die Werte in Tabelle 2 beziehen sich dabei vor allem auf leichtere Akzeptor-Atome wie Stickstoff, Sauerstoff und Fluor.^[13]

Tabelle 2: Vergleich verschiedenstarker Wasserstoffbrückenbindungen.^[13]

	stark	mittel	schwach
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch/ dispersiv
Bindungslängen [Å]			
H...A	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D...A	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel D–H–A [°]	170-180	130-180	90-150
Dissoziationsenergie [kcal/mol]	15-40	4-15	< 4

Das Konzept von M. C. Etter, basierend auf der Benennung und Analyse sogenannter *graph sets*, bietet eine Möglichkeit komplexe Wasserstoffbrückenbindungssysteme systematisch und einheitlich zu entwirren bzw. zu entschlüsseln.^[14-15] Hierbei wird die Gesamtheit der zu analysierenden Moleküle, egal ob durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft oder nicht, als *array* bezeichnet. Ein *network* stellt in diesem Sinne eine Teilmenge des *arrays* dar, in der jedes Molekül mit jedem anderen Molekül durch mindestens einen Wasserstoffbrückenbindungspfad verbunden ist. Das *motif* wiederum ist ein Spezialfall eines *network* und beinhaltet nur eine be-

stimmte Art von Wasserstoffbrückenbindung. Diesen *motifs* und *networks* werden nun *graph sets* zugewiesen, die mit dem allgemeinen Deskriptor $G_d^a(n)$ gekennzeichnet sind. Dieser setzt sich aus dem Designator G , seinem Grad n und der Anzahl der Akzeptor- (a) und Donoratome (d) für Wasserstoffbrückenbindungen zusammen.^[15] G steht dabei stellvertretend für die vier möglichen Designatoren, mit denen das Muster des jeweiligen Wasserstoffbrückenbindungssystems beschrieben werden kann. Dies können entweder Ketten (C), Ringe (R), intramolekulare Wasserstoffbrücken (S) oder andere finite Muster (D) sein. Der Grad n gibt die Anzahl der am jeweiligen Muster beteiligten Atome^[15] bzw. Bindungen^[16] wieder. Auf diese Weise ist es möglich, auch komplizierte, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke auf Kombinationen dieser vier simplen Muster zu reduzieren. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 2 einige Beispiele gezeigt. Je nachdem, wie viele Arten kristallographisch unabhängiger Wasserstoffbrückenbindungen in einem *network* involviert sind, ist außerdem von *graph sets* erster, zweiter oder höherer Ordnung die Rede.^[15] Demzufolge sind alle *graph sets* erster Ordnung Deskriptoren für die *motifs* eines *arrays*.

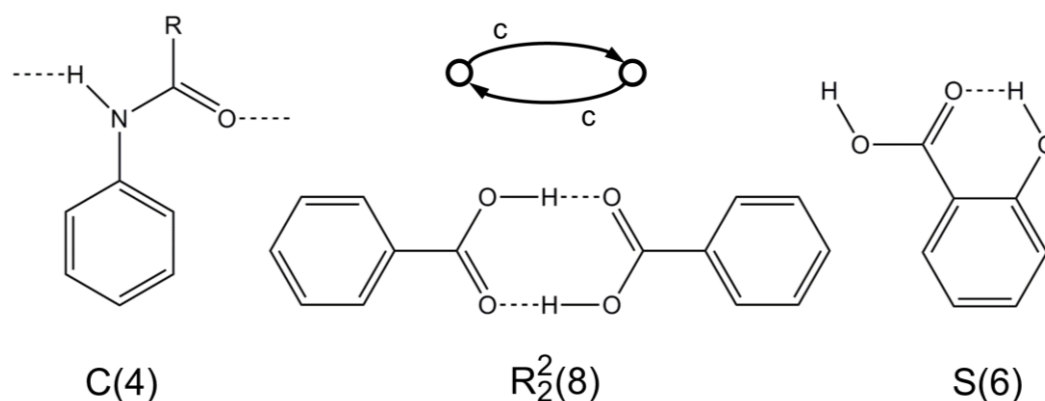


Abbildung 2: Beispielhafte Zuordnung der *graph sets* mit unterschiedlichen Designatoren zu den jeweiligen *networks* bzw. *motifs*.^[15] Für das wasserstoffbrückenbasierte Ringmotiv ist außerdem ein *constructor graph* dargestellt (Mitte).^[16]

Durch die Verwendung von *constructor graphs*^[16-17] kann die Visualisierung des Musters eines Wasserstoffbrückenbindungssystems mit großen, komplexen Molekülen deutlich verbessert werden. Hierzu wird die innere Struktur des Moleküls vernachlässigt und dieses beispielsweise lediglich als ein Punkt dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden als Pfeile vom Donormolekül zu den Akzeptormolekülen gezeichnet, wobei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrücken farblich bzw. durch Buchstaben gekennzeichnet sind (Abbildung 2).

1.1.3 π - π -Stapelwechselwirkungen

Wie die Wasserstoffbrückenbindung, sind π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen ungesättigten, organischen Gruppen wichtige nichtkovalente, intermolekulare Kräfte. Es wird allerdings empfohlen, „den Ausdruck „ π - π -Wechselwirkungen“ in der Diskussion nicht-kovalenter Bindungen zwischen neutralen Systemen mit geschlossener Schale mit Vorsicht zu verwenden.“^[18] Die Stabilisierung von π - π -Stapeln basiert nämlich hauptsächlich auf elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen.^[19] Als π - π -Stapeleffekt wird der energetische Unterschied zwischen Aromaten und gesättigten Ringen gleicher Größe bezeichnet. Dieser Effekt ist jedoch bei kleinen, neutralen π -Systemen, wie dem Benzol-Dimer, fast vernachlässigbar und wird erst für mehr als 10 Kohlenstoffatome wirklich signifikant.^[18] Nichtsdestotrotz wird der Begriff „ π - π -Stapelwechselwirkung“ gerne als geometrisch/struktureller Deskriptor bei Stapeln aromatischer Gruppen mit parallelen Ebenenabständen von 3,3-3,8 Å verwendet.^[19] Neben der perfekten *face-to-face*-Anordnung der Aromaten in diesen π - π -Stapeln ist überdies auch eine parallel verschobene *face-to-face*-Anordnung möglich (Abbildung 3).

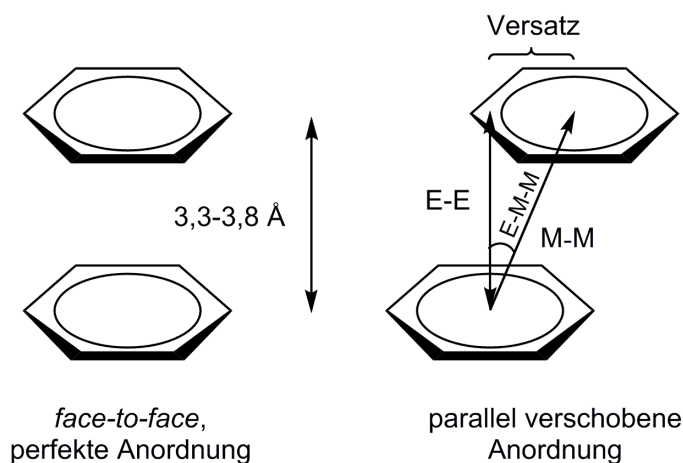


Abbildung 3: Anordnungsmöglichkeiten der Aromaten in π - π -Stapeln.^[19]

Durch ebenjene Parallelverschiebung werden die ungünstigen elektrostatischen Effekte (Pauli-Repulsion) in der π - π -Stapelanordnung verringert und der π - σ -Anteil der Wechselwirkung erhöht.^[18-19]

In Stapelanordnungen mit aromatischen Heterocyclen, wie Pyridin und Bipyridin, sind die π - π -Wechselwirkungen besonders stark ausgeprägt.^[19] Aufgrund des elektronenziehenden Effekts der Stickstoff-Heteroatome wird die π -Elektronendichte im Ring und damit auch die Pauli-Abstoßung verringert (Abbildung 4).

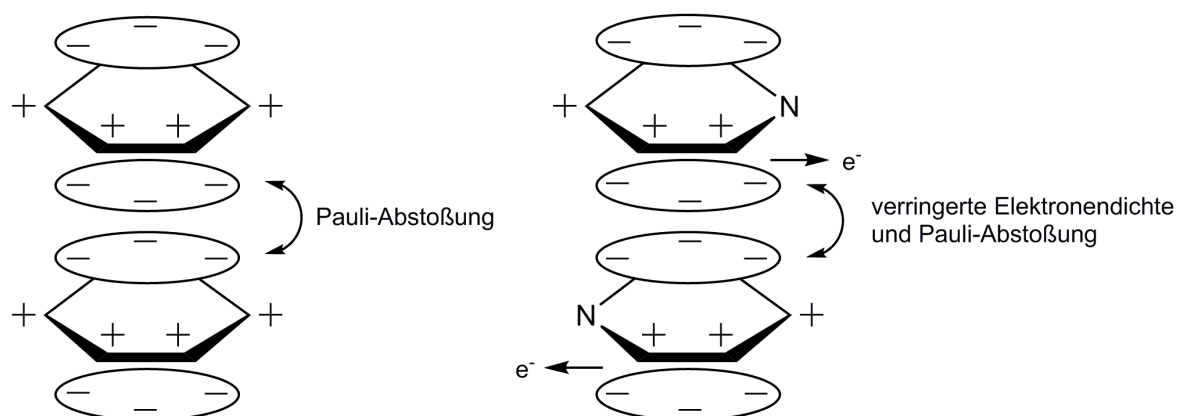


Abbildung 4: Einfluss elektronenziehender Heteroatome auf die π -Elektronendichte im Ring und die damit einhergehende Pauli-Abstoßung in π - π -Stapelungen.^[19]

Durch Koordination eines Metallions an das Heteroatom des Aromaten oder durch dessen Protonierung lässt sich der elektronenziehende Effekt aufgrund der positiven Ladung weiter steigern. Die geometrischen Parameter zu den parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen der π - π -Stapel werden in dieser Arbeit wie in Abbildung 3 gezeigt angegeben.

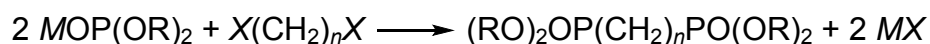
1.2 Alkan- α,ω -diphosphonsäuren

Alkan- α,ω -diphosphonsäuren gehören zu den organischen Derivaten der Phosphonsäure ($\text{HPO}(\text{OH})_2$). Aufgrund ihrer Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen können sie außerdem zur Substanzklasse der Organophosphorverbindungen gezählt werden. Erste Erwähnungen der Organophosphonsäuren gehen auf die Arbeiten von A. W. Hofmann Ende des 19. Jahrhunderts zurück, in denen unter anderem die Synthesen von Methan- ($\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$) und Ethanphosphonsäure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$) beschrieben werden.^[20] Grundlegende Fortschritte auf diesem Gebiet machten vor allem Michaelis und Arbusow zu Beginn des 20. Jahrhunderts.^[21-23] Sie beschäftigten sich dabei hauptsächlich mit Reaktionen von Trialkylphosphiten und Alkylhalogeniden, bei denen Phosphonsäureester gebildet werden.

1.2.1 Herstellung

Basierend auf den Arbeiten von Michaelis und Arbusow werden Alkan- α,ω -diphosphonsäuren heutzutage zumeist in zwei Schritten synthetisiert. Zuerst erfolgt die

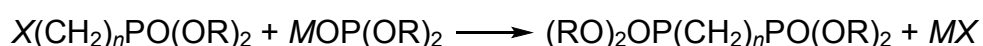
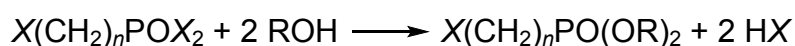
Herstellung des Tetraalkylesters der Diphosphonsäure, wofür es zwei gängige Methoden gibt.^[24] Bei der Michaelis-Becker-Reaktion wird ein Alkalimetalldialkylphosphit mit α,ω -Dihalogenalkan zum α,ω -Diphosphonsäuretetraalkylester und Alkalimetallhalogenid umgesetzt (M = Alkalimetall, X = Halogen, R = Alkylrest):



Bei der Michaelis-Arbusow-Reaktion wird der α,ω -Diphosphonsäuretetraalkylester ausgehend von Trialkylphosphit und α,ω -Dihalogenalkan hergestellt. Als Nebenprodukt entsteht hierbei Halogenalkan:



Beide Reaktionen ergeben annähernd gleich hohe Ausbeuten für α,ω -Dihalogenalkane mit $n \geq 3$. Zur Synthese von Diphosphonsäuretetraalkylestern mit $n = 1$ oder 2 wird vorzugsweise eine Variante der Michaelis-Becker-Reaktion angewandt, bei der zuerst ein α -Halogenalkanphosphonsäuredialkylester durch Veresterung eines α -Halogenalkanphosphonsäuredihalogenids mit Alkanol hergestellt und anschließend mit einem Alkalimetalldialkylphosphit zum α,ω -Diphosphonsäuretetraalkylester umgesetzt wird:^[25]



Sowohl die Michaelis-Becker- als auch die Michaelis-Arbusow-Reaktion verlaufen gemäß dem Mechanismus einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Bei der Michaelis-Arbusow-Reaktion bilden das nukleophile Trialkylphosphit und das elektrophile Halogenalkan eine Phosphoniumhalogenid-Zwischenstufe, die anschließend durch eine weitere $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zum Phosphonsäuredialkylester und Halogenalkan umgesetzt wird (Abbildung 5).^[26-27]

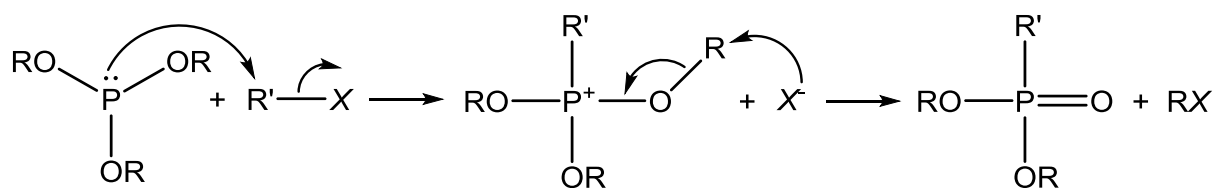
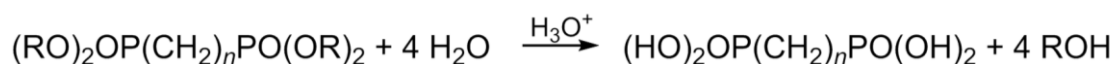


Abbildung 5: Reaktionsmechanismus der Michaelis-Arbusow-Reaktion.

Im zweiten Herstellungsschritt wird die gewünschte Alkan- α,ω -diphosphonsäure durch saure Hydrolyse des α,ω -Diphosphonsäuretetraalkylesters mit konzentrierter Salzsäure erhalten:^[24]



1.2.2 Eigenschaften

Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind bei Raumtemperatur farb- und geruchlose, kristalline Feststoffe mit molaren Massen von mindestens 176,00 g/mol. Sie sind in polaren Lösemitteln wie Wasser, kurzkettigen Alkoholen, Tetrahydrofuran und Acetonitril gut löslich, wobei die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Kettenlänge stark sinkt. In unpolaren Medien sind sie sehr schlecht löslich. Die Schmelzpunkte der bislang untersuchten Alkan- α,ω -diphosphonsäuren liegen zwischen 155 und 216 °C^[24] und zeigen in Abhängigkeit von der Kettenlänge einen ähnlichen Verlauf wie die *n*-Alkane^[28] und deren beidseitig terminal NH₂- bzw. OH-substituierten Derivate^[29] (Abbildung 6). Wie bei den Alkan- α,ω -diaminen und den Alkan- α,ω -diolen schmelzen die Alkan- α,ω -diphosphonsäuren mit einer ungeraden Anzahl von Methylengruppen in der Alkylenkette generell bei niedrigeren Temperaturen als die mit einer geraden Anzahl. Allerdings weisen die „geradzahligen Diphosphonsäuren“ im Gegensatz zu den Diaminen und Diolen mit zunehmender Kettenlänge sinkende Schmelzpunkte auf, wohingegen die Schmelzpunkte der „ungeradzahligen Diphosphonsäuren“ mit zunehmender Kettenlänge ansteigen. Die Propan-1,3-diphosphonsäure stellt eine Ausnahme dar.

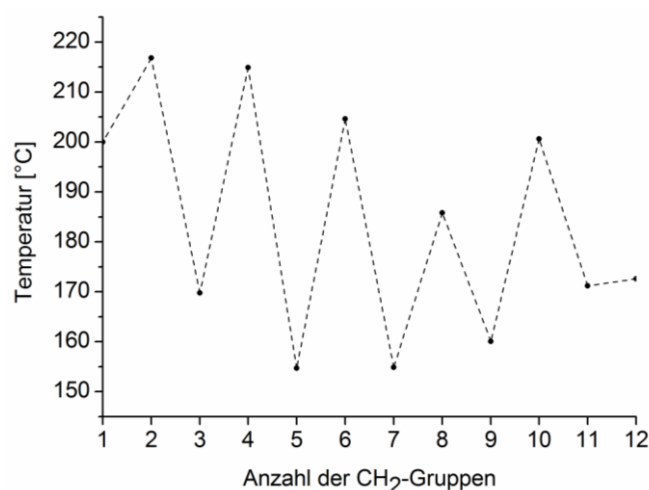


Abbildung 6: Schmelzpunkte von Alkan- α,ω -diphosphonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge.

Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind im wässrigen Milieu starke, vierprotonige Säuren, die nach dem in Abbildung 7 gezeigten Schema dissoziieren.^[25, 30] Wie anhand der pK_S -Werte in Tabelle 3 zu erkennen ist, nimmt die Säurestärke mit Ausnahme von pK_{S4} mit steigender Anzahl der CH_2 -Gruppen tendenziell ab. Im Falle von pK_{S2} und pK_{S3} ist dies durch die $\text{PO}_2(\text{OH})^-$ -Gruppe zu erklären, die die Acidität der benachbarten $\text{PO}(\text{OH})_2$ - bzw. $\text{PO}_2(\text{OH})^-$ -Gruppe leicht erhöht.^[31]

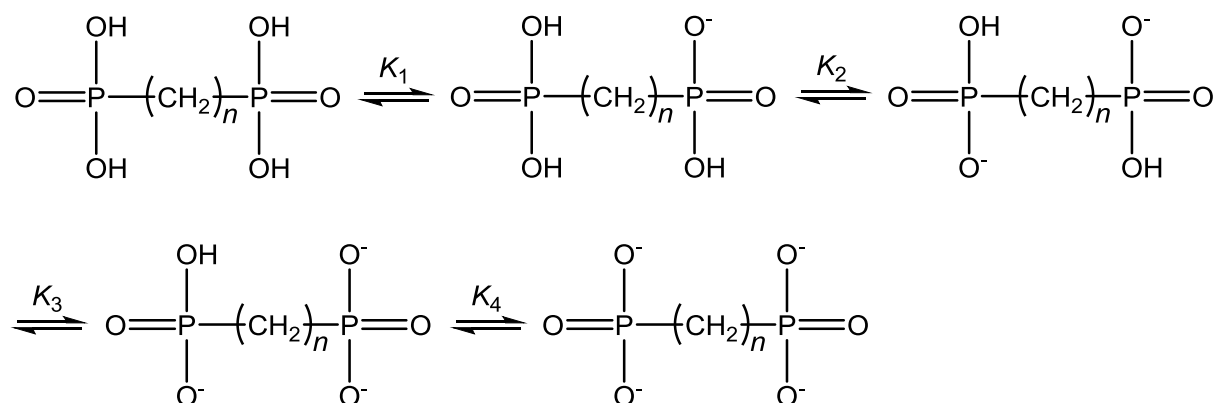


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Dissoziation einer Alkan- α,ω -diphosphonsäure. Abgespaltene Protonen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Tabelle 3: Die pK_S -Werte einiger Alkan- α,ω -diphosphonsäuren bei 25 °C.^[30]

n	pK_{S1}	pK_{S2}	pK_{S3}	pK_{S4}
1	1,5	2,87	7,45	10,69
2	1,5	3,18	7,62	9,28
3	1,6	3,06	7,65	8,63
4	1,7	3,19	7,78	8,58
6	1,8	3,12	7,73	8,56

Der mit wachsender Kettenlänge größer werdende Abstand zwischen beiden Substituenten verringert die Bedeutung dieses Effekts mehr und mehr und die Säurestärke nimmt ab. Beim vierten Dissoziationsschritt wird die Acidität der $\text{PO}_2(\text{OH})^-$ -Gruppe durch die benachbarte PO_3^{2-} -Gruppe geschwächt, wodurch die kurzkettigen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren eine geringere Säurestärke aufweisen als die langkettigen.^[25]

1.2.3 Verwendung

Inzwischen gibt es eine sehr große Zahl von organischen Phosphonsäurederivaten. Ihre Eigenschaften sind mannigfaltig und mitunter auch ambivalent. Sie können daher in verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt werden. In der Medizin sind Diphosphonsäuren wie Dichlormethandiphosphonsäure (Cl_2MDP) und Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (EHDP) bzw. deren Natriumsalze zur Behandlung von Osteoporose, dem Paget-Syndrom, Störungen des Calcium-Metabolismus und anderen Knochenkrankheiten von Bedeutung.^[32-34] So beruht die bei der Osteoporose auftretende Abnahme der Knochendichte auf einem Mangel an Pyrophosphat, das für die Regulierung des Knochenaufbaus zuständig ist. Pyrophosphat selbst kann jedoch nicht zur Unterbindung des Knochenabbaus eingesetzt werden, da es leicht zu Orthophosphat hydrolysiert wird. Diphosphonsäuren hingegen sind hydrolyseunempfindlich und können daher gut zur Behandlung verwendet werden. In der Zahnmedizin kommen Diphosphonsäuren wie 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Pyrrolidon-5,5-diphosphonsäure und deren oral verträgliche, wasserlösliche Salze als Komponenten von Zahnpasta zur Anwendung. Als Antinukleierungsmittel sollen sie die Zahnstein- und Plaquebildung unterbinden.^[35-36]

Andere organische Diphosphonsäurederivate werden mit wachsendem Erfolg als halogenfreie Flammschutzmittel eingesetzt. Dazu werden Alkan-1,1-diphosphonsäuren, die eine polymerisierbare, partiell ungesättigte Kohlenwasserstoffkette aufweisen, entweder zu Polymeren verarbeitet oder mit anderen Monomeren copolymerisiert.^[37] Auf diese Weise kann die Entflammbarkeit vieler polymerer Materialien stark herabgesetzt werden. In kondensierter Phase basiert die flammschützende Wirkung von Phosphorverbindungen dieser Art hauptsächlich auf der Verbesserung der Verkohlung und der Bildung anorganischer Gläser. Außerdem werden in der Gasphase Wasserstoff- und Hydroxylradikale durch phosphorhaltige Flammschutzmittel abgefangen und in harmlosere Substanzen überführt.^[38]

Organophosphonsäuren sind zudem sehr effektive Chelatisierungsmittel, was sie für viele Anwendungsgebiete interessant macht.^[31, 39] Sie werden unter anderem zur Wasserbehandlung in Kühlwassersystemen und Entsalzungsanlagen, bei der Ölförderung, wo sie die Ausfällung von Salzen verhindern, und in der Textil- und Papierindustrie als Stabilisator für die Peroxidbleiche eingesetzt.^[40-41] Insbesondere unter sauren Bedingungen zeigen Diphosphonsäuren Komplexeigenschaften für Actinoid- und Lanthanoidionen, die die von analogen Carbonsäuren um mehrere

Größenordnungen übertreffen, weshalb sie auch zur Aufbereitung nuklearer Abfälle eingesetzt werden.^[42-44]

Der mengenmäßig weltweit bedeutendste Inhaltsstoff von Breitbandherbiziden – *N*-(Phosphonomethyl)glycin, besser bekannt als Glyphosat – ist ebenfalls eine organische Phosphonsäure. Glyphosat wird von den betroffenen Pflanzen über deren Blätter aufgenommen und blockiert dort die Produktion bestimmter Aminosäuren, die für das Wachstum der Pflanzen essentiell sind.^[45] Für Menschen und Tiere ist Glyphosat aufgrund eines anderen Stoffwechselwegs kaum toxisch.^[46]

1.2.4 Literaturbekannte Kristallstrukturen

Bislang wurden lediglich die Festkörperstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren, $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, mit $n = 1$ ^[47], 2 ^[47], 3 ^[48], 4 ^[49] und 5 ^[50] mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt und in der Literatur beschrieben. Für Butan-1,4-diphosphonsäure wurden zwei nebeneinander vorliegende Polymorphe beschrieben. Die anhand der Einkristallstrukturanalyse gewonnenen Erkenntnisse scheinen gut mit den zuvor postulierten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren^[24] zu korrelieren. So sind die Schmelztemperaturen der kurzkettigen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren offensichtlich hauptsächlich abhängig von Stärke und Quantität der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen. Aufgrund der geometrischen Parameter der Phosphonsäuregruppe bilden Alkan- α,ω -diphosphonsäuren im Festkörper grundsätzlich dreidimensionale wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke aus (Abbildung 8).

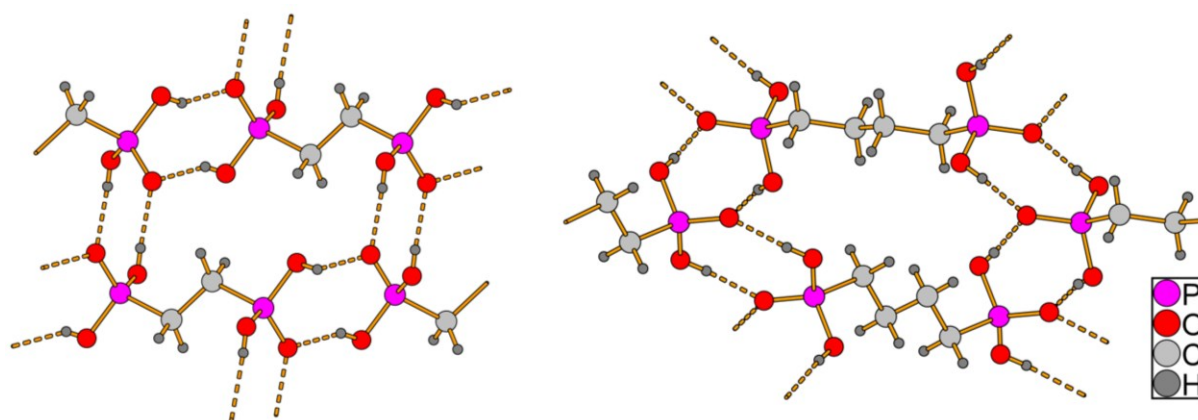


Abbildung 8: Dreidimensionale, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke in den Kristallstrukturen der Ethan-1,2-diphosphonsäure (links) und der Butan-1,4-diphosphonsäure (rechts).

In den bisher kristallstrukturanalytisch untersuchten Festkörpern fungieren dabei die P=O-Sauerstoffatome immer als Akzeptor für jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen und jede P–OH-Gruppe ist als Donor an jeweils genau einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt. Jedes Diphosphonsäuremolekül geht folglich insgesamt acht Wasserstoffbrückenbindungen ein. Die *graph sets*^[14-17] $R_2^2(8)$, $R_2^2(2(n+1)+8)$ und $R_4^2(2(n+1)+12)$ gehören zu den am häufigsten auftretenden Ringmotiven bei der Analyse derartiger Wasserstoffbrückenbindungssysteme (Abbildung 9). Der achtgliedrige Ring wird dabei von einer dimeren Einheit aus Phosphonsäuregruppen gebildet. Die Größe der anderen Ringmotive hängt von der Kettenlänge n der entsprechenden Diphosphonsäure ab. Neben den Ringmotiven liegen auch die Kettenmotive C(4) und $C_2^2(8)$, die durch eine bzw. zwei $\cdots\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{H}$ -Sequenzen gebildet werden, in den Kristallstrukturen vieler Alkan- α,ω -diphosphonsäuren vor.

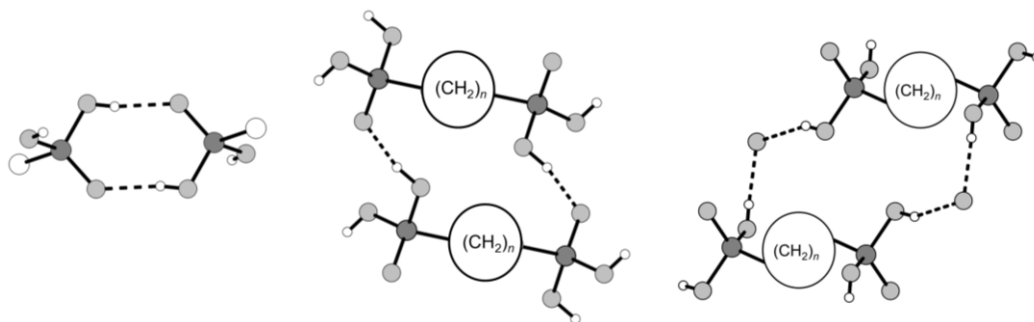


Abbildung 9: Schematische Darstellung der wasserstoffbrückenbasierten Ringmotive $R_2^2(8)$ (links), $R_2^2(2(n+1)+8)$ (mittig) und $R_4^2(2(n+1)+12)$ (rechts).

1.3 Metallphosphonate

Als Metallphosphonate werden oft anorganische Salze von zumeist Organophosphonsäuren bezeichnet. Es existieren sowohl primäre ($M^I\text{HO}_3\text{PR}$) als auch sekundäre ($M^I_2\text{O}_3\text{PR}$) Metallphosphonate.^[51] Sie bilden eine wichtige Klasse organisch-anorganischer Hybridmaterialien mit vielseitigen physikalisch-chemischen Eigenschaften und zahlreichen daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten. Unter anderem weisen Metallphosphonate eine sehr geringe Löslichkeit in zahlreichen Lösungsmitteln auf und sind resistent gegenüber vielen Chemikalien.^[52] Zudem zeigen sie potenzielle Anwendungsmöglichkeiten hinsichtlich der heterogenen Katalyse,^[53-56] dem Ionenaustausch,^[57-59] ihrer Protonenleitfähigkeit,^[60-63] der Interkalationschemie,^[64-67] der Photochemie^[68-74] und der Materialchemie^[75-78]. Moleküle mit mehreren funktionellen Gruppen wie Aminophosphonsäuren, Carboxyphosphon-

säuren oder Diphosphonsäuren stellen vielversprechende Tektone für die Synthese von Metallphosphonaten mit schichtartigen Strukturen und mikroporösen Materialien dar (Abbildung 10).^[77, 79-85] Bereits im Jahre 1983 wurden Alkan- α,ω -diphosphonsäuren von Dines *et al.* zur Herstellung derartiger mikroporöser Metallphosphonate verwendet.^[86]

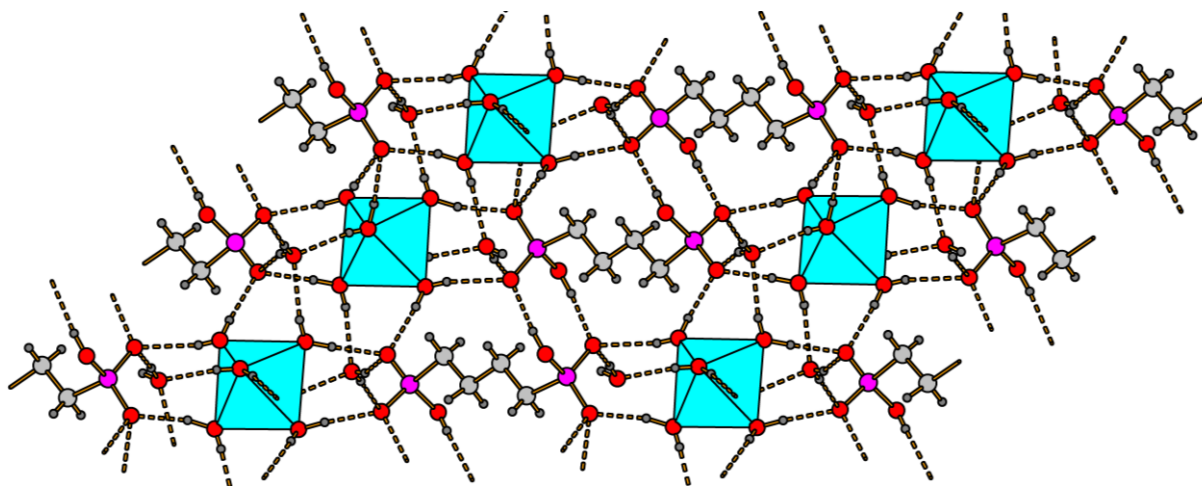


Abbildung 10: Schichtartige Struktur von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[82]

Trotz der intensiven Nutzung dieser Metallphosphonate in der Materialchemie als organisch-anorganische Hybridmaterialien, ist über ihre Strukturchemie noch vergleichsweise wenig bekannt. Grund hierfür ist der häufig auftretende Mangel an kristallinem Material für Einkristallstrukturanalysen oder pulverdiffraktometrische Untersuchungen, der aus der geringen Löslichkeit der Metallphosphonate resultiert.^[87]

1.4 Organische Phosphonate

Organische Salze von Organophosphonsäuren wie beispielsweise Phosphonate mit protonierten primären^[49, 52, 88-89], sekundären^[90-92] und tertiären^[93-99] Aminen stellen geeignete Modellverbindungen für Metallphosphonate dar, da sie ähnliche strukturelle Merkmale aufweisen und sehr viel besser zu kristallisieren sind. Bei der Synthese dieser Verbindungen in Lösung wird typischerweise ein Proton von der Phosphonsäure auf das Amin übertragen. Die dabei gebildeten $[\text{R}-\text{PO}_2(\text{OH})]^-$ -Anionen können sowohl als Wasserstoffbrückenbindungsdonor als auch als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor fungieren. Aufgrund dessen bilden diese organischen Salze Festkörperstrukturen mit ausgeprägten wasserstoffbrückenbasierten Netzwerken, die eine große Vielfalt von starken, ladungsunterstützten Wasserstoffbrückenbindungen

beinhalten und entweder eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Vernetzung aufweisen.^[90]

Alkan- α,ω -diphosphonsäuren bilden derartige organische Salze mit einer Reihe von Diaminen.^[92, 95] Auch 4,4'-Bipyridin scheint hierbei ein brauchbares Tekton zur Konstruktion neuer organischer Festkörper im Rahmen des *crystal engineering* zu sein. Zwei literaturbekannte Beispiele sind $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[94] und $[4,4'\text{-HBipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[97] (Abbildung 11). Auffällig ist, dass die Kationen in einer der literaturbekannten Verbindungen zweifach protoniert vorliegen und in der anderen nur einfach, wodurch sich deutliche Unterschiede der Kristallstrukturen ergeben. Die Kristallstruktur des $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salzes ist ein dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk, in dem kationische und anionische Stapel schichtartig in einem Fischgrätzmuster angeordnet und durch Wassermoleküle zusätzlich verknüpft sind. In der Kristallstruktur des $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salzes bilden die Anionen zusammen mit den Wassermolekülen ein dreidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk, das annähernd rechteckige Kanäle aufweist. Innerhalb dieser Kanäle befinden sich die 4,4'-Bipyridiniumkationen, die durch $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Ketten verknüpft sind.

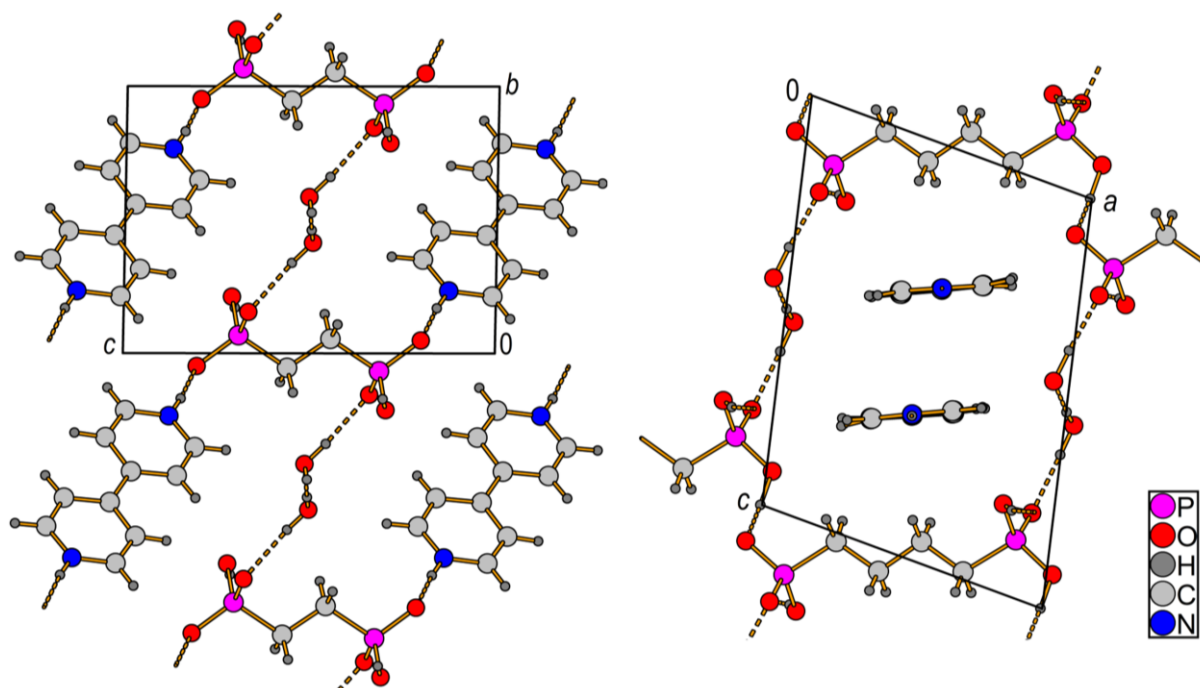


Abbildung 11: Wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke in den Festkörperstrukturen von $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[94] (links) und $[4,4'\text{-HBipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[97] (rechts).

Von den Alkan- α,ω -diaminium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind bislang ebenfalls nur zwei Beispiele literaturbekannt.^[88] In beiden Verbindungen liegen die Diphosphonsäureeinheiten als vollständig deprotonierte Anionen vor, während die Diamine immer zweifach protoniert sind. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von Kationen zu Anionen von 2:1. Die Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[88] stellt sich als dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk aus Kationen und Anionen dar, das zwei verschiedene Arten von Kanälen mit hydrophobem Charakter aufweist (Abbildung 12). In einer der beiden Kanalsorten dieses mikroporösen Materials befinden sich mehrere, leicht entfernbare Wassermoleküle.

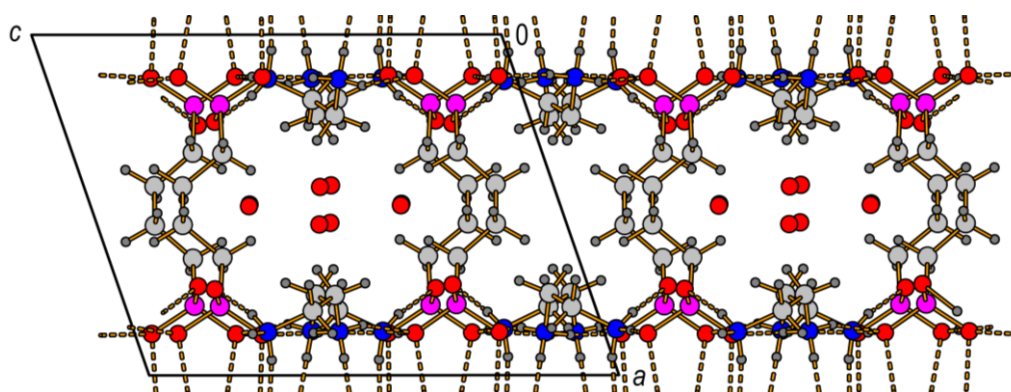


Abbildung 12: Mikroporöse Struktur von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[88]

Im Kristall von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[88] sind die Kationen und Anionen in Richtung der kristallographischen b -Achse durch $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Bändern verknüpft (Abbildung 13). Jeweils zwei benachbarte Bänder bilden dabei über Wasserstoffbrückenbindungen eine Doppelschicht. Durch die Wassermoleküle, die sich in den hydrophilen Bereichen zwischen den Doppelschichten befinden, werden diese zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbrückt.

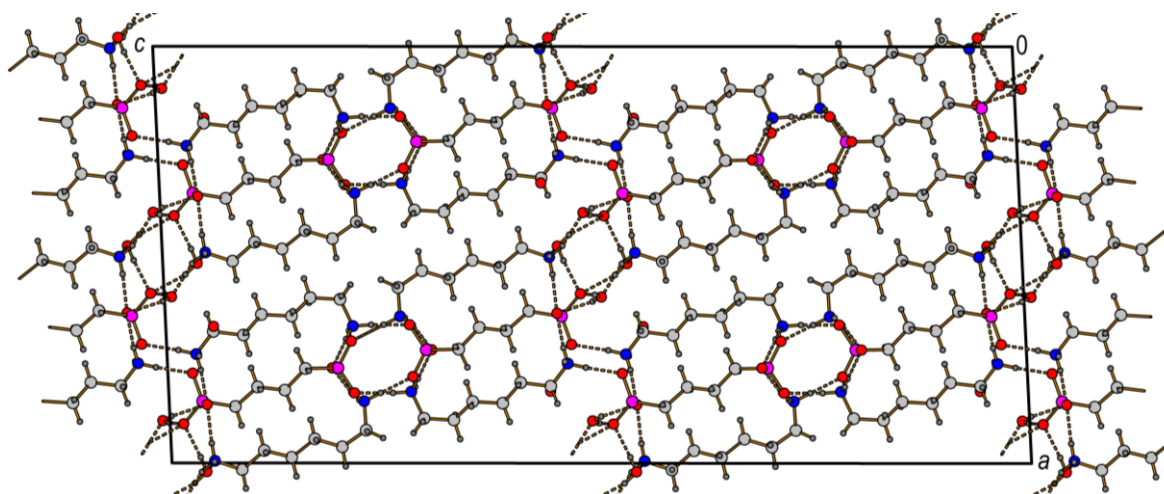


Abbildung 13: Schichtartige Struktur von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.^[88]

2 Aufgabenstellung

Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sehr gut geeignete molekulare Baueinheiten, um im Rahmen des *crystal engineering* dreidimensionale, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke mit schichtartigem Aufbau zu konstruieren. Sie können sowohl als Donor als auch als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren und weisen neben den hydrophilen Phosphonsäuregruppen auch eine hydrophobe Alkylkette auf. Die Festkörperstrukturen der kurzkettigen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ mit $n = 1, 2, 3, 4$ und 5 sind zum Teil bereits seit mehreren Jahrzehnten in der Literatur beschrieben. Die der langkettigen Homologen sollen im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von Röntgenstrahlbeugungsexperimenten am Einkristall und an Pulverproben untersucht und ihre strukturellen Zusammenhänge aufgezeigt werden.

Alkan- α,ω -diphosphonsäuren reagieren mit einer Reihe von Diaminen zu organischen Salzen, die als Modellverbindungen für Metallphosphonate gelten. 4-Aminopyridinium-, 4,4'-Bipyridinium- und Alkan- α,ω -diaminium-Salze von Alkan- α,ω -diphosphonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge werden in dieser Arbeit hergestellt und strukturanalytisch untersucht. Dabei sollen insbesondere die Gemeinsamkeiten der Kristallstrukturen herausgearbeitet und eine Systematik der Festkörperassoziation in diesen Systemen gefunden werden. Kristallographische Methoden werden dabei durchgängig durch thermische und spektroskopische Untersuchungen unterstützt.

3 Ergebnisse

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit gewonnenen Forschungsergebnisse zu Alkan- α,ω -diphosphonsäuren und deren 4-Aminopyridinium-, 4,4'-Bipyridinium- und Alkan- α,ω -diaminium-Salzen vorgestellt. Die Atomortskoordinaten und -auslenkungsparameter zu den hier vorgestellten Kristallstrukturen werden, sofern sie nicht bereits andernorts veröffentlicht wurden, in Kapitel 8 aufgeführt. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen in den betreffenden Abbildungen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Der Radius der Wasserstoffatome wurde in diesen Fällen frei gewählt. O-H \cdots O- und N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen werden innerhalb der Abbildungen durch gestrichelte Linien angedeutet.

3.1 Alkan- α,ω -diphosphonsäuren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ der homologen Reihe $n = 2-12$ synthetisiert und mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie (IR und Raman), sowie Elementaranalyse (C und H) und Schmelzpunktbestimmung charakterisiert. Außerdem wurden alle oben genannten Diphosphonsäuren pulverdiffraktometrisch untersucht und die bis dato unbekanntesten Festkörperstrukturen ($n = 6-12$) anhand von Röntgenstrahlbeugungsexperimenten am Einkristall bestimmt. Für Octan-1,8-diphosphonsäure (**7**) konnte lediglich ein grobes Strukturmodell erstellt werden, das jedoch durch die Pulverdiffraktometrie bestätigt wurde.

3.1.1 Kristallstrukturen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, korrelieren die mittels Einkristallstrukturanalyse gewonnenen Erkenntnisse über Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sehr gut mit deren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Insbesondere der Verlauf ihrer Schmelzpunkte (siehe 1.2.2 Eigenschaften) lässt sich gut anhand der Festkörperstrukturen nachvollziehen. Aufgrund der Unterschiede zwischen den Diphosphonsäuren mit gerader und ungerader Anzahl von Methylengruppen innerhalb der Alkylkette hinsichtlich ihrer Schmelztemperaturen werden deren Kristallstrukturen nachfolgend getrennt betrachtet.

Geradzahlige Diphosphonsäuren

Innerhalb der Gruppe der geradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren weisen einige Kristallstrukturen deutliche Ähnlichkeiten auf. So ist die literaturbekannte Modifikation der Butan-1,4-diphosphonsäure^[49] (**3a**), die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, isostrukturell zur Hexan-1,6-diphosphonsäure (**5**) und zur Decan-1,10-diphosphonsäure (**9**), die beide im monoklinen Raumgruppentyp $P2_1/c$ kristallisieren (Tabelle 11). Im Folgenden werden diese drei Strukturen als Typ 1 bezeichnet. Die asymmetrische Einheit von **3a** besteht aus zwei halben, kristallographisch unabhängigen Diphosphonsäuremolekülen. In den asymmetrischen Einheiten der beiden homöotypen Kristallstrukturen von **5** und **9** liegt jeweils nur ein halbes Diphosphonsäuremolekül vor (Abbildung 14).

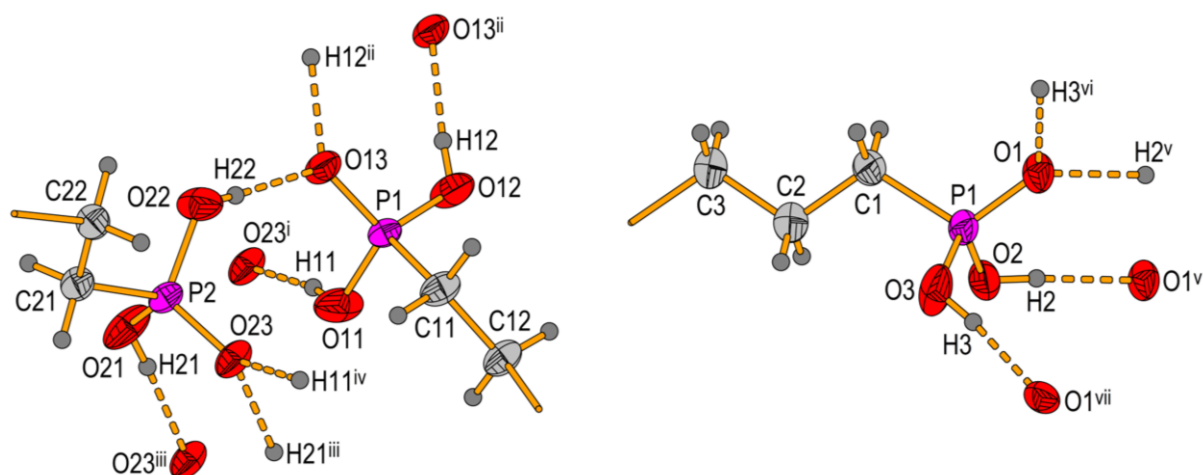


Abbildung 14: Die gewählten asymmetrischen Einheiten von **3a** (links) und **5** (rechts; **9** entsprechend) inklusive symmetrieäquivalenter, wasserstoffbrückengebundener Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Symmetrie-Codierung: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $-x, 2 - y, -z$; (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $1 + x, y, z$; (v) $1 - x, -y, -z$; (vi) $1 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$; (vii) $1 - x, -0,5 + y, 0,5 - z$.

Im Kristall sind die Diphosphonsäuremoleküle über starke bis mittelstarke O-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Tabelle 4). Wie bei den in der Einleitung erwähnten, literaturbekannten Kristallstrukturen fungieren auch hier sämtliche P=O-Sauerstoffatome als doppelter Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor und jede P-OH-Gruppe als Donor für eine Wasserstoffbrückenbindung. Durch diese Verknüpfung entstehen zweidimensionale Netzwerke aus wasserstoffbrückengebundenen Phosphonsäuregruppen in der bc -Ebene (**5** und **9**) bzw. in der Ebene aufgespannt von a und der Diagonalen zwischen b und c (**3a**) (Abbildung 15). Gemäß einer Analyse der *graph sets* sind diese Netzwerke aus acht- und zwanzigliedrigen

Ringmotiven aufgebaut, die mit dem *graph set* erster Ordnung $R_2^2(8)$ bzw. dem *graph set* zweiter Ordnung $R_6^4(20)$ beschrieben werden können.

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen von **3a** (oben), **5** (mittig) und **9** (unten).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O11-H11...O23 ⁱ	0,80(2)	1,81(2)	2,601(2)	169(4)
O12-H12...O13 ⁱⁱ	0,80(2)	1,77(2)	2,570(2)	175(4)
O21-H21...O23 ⁱⁱⁱ	0,77(2)	1,84(2)	2,608(2)	174(3)
O22-H22...O13	0,78(2)	1,80(2)	2,570(2)	173(4)
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O2-H2...O1 ^{iv}	0,82(1)	1,79(1)	2,591(3)	173(5)
O3-H3...O1 ^v	0,82(1)	1,72(1)	2,534(3)	167(4)
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O2-H2...O1 ^{iv}	0,80(1)	1,78(1)	2,569(3)	170(4)
O3-H3...O1 ^v	0,81(1)	1,79(2)	2,566(3)	161(4)

Symmetrie-Codierung: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $-x, 2 - y, -z$; (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $1 - x, -y, -z$; (v) $1 - x, -0,5 + y, 0,5 - z$.

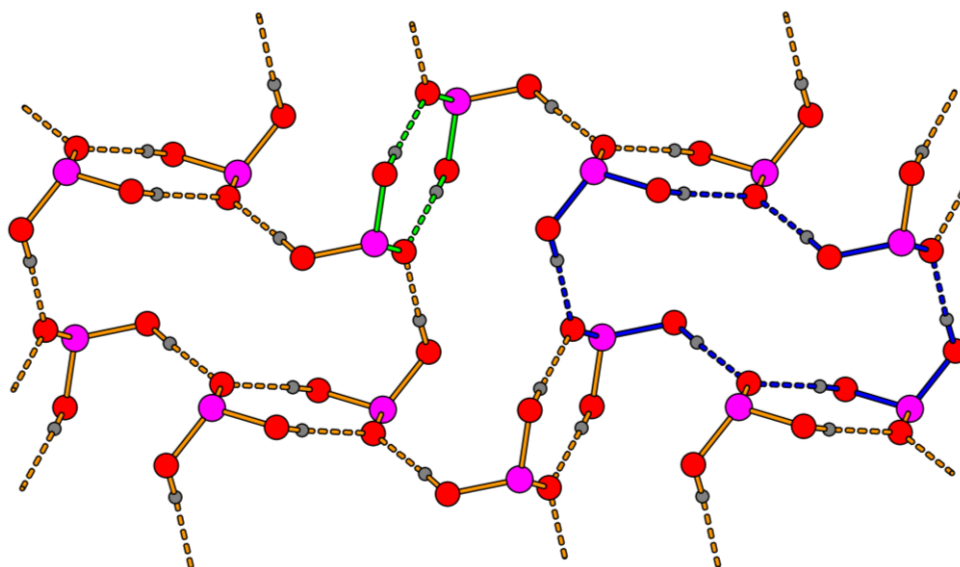


Abbildung 15: Zweidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in den Festkörperstrukturen des Typs 1. Die Ringmotive $R_2^2(8)$ und $R_6^4(20)$ sind mit grünen bzw. blauen Bindungen markiert.

Durch die Alkandiyleinheiten der Diphosphonsäuremoleküle werden die zweidimensionalen, wasserstoffbrückenbasierten Netzwerke ungefähr entlang der kristallographischen *b*- (**3a**) bzw. *a*-Achse (**5** und **9**) zu dreidimensionalen Gebilden verknüpft

(Abbildung 16). Die daraus resultierenden schichtartigen Strukturen weisen klar voneinander getrennte hydrophile und hydrophobe Bereiche auf.

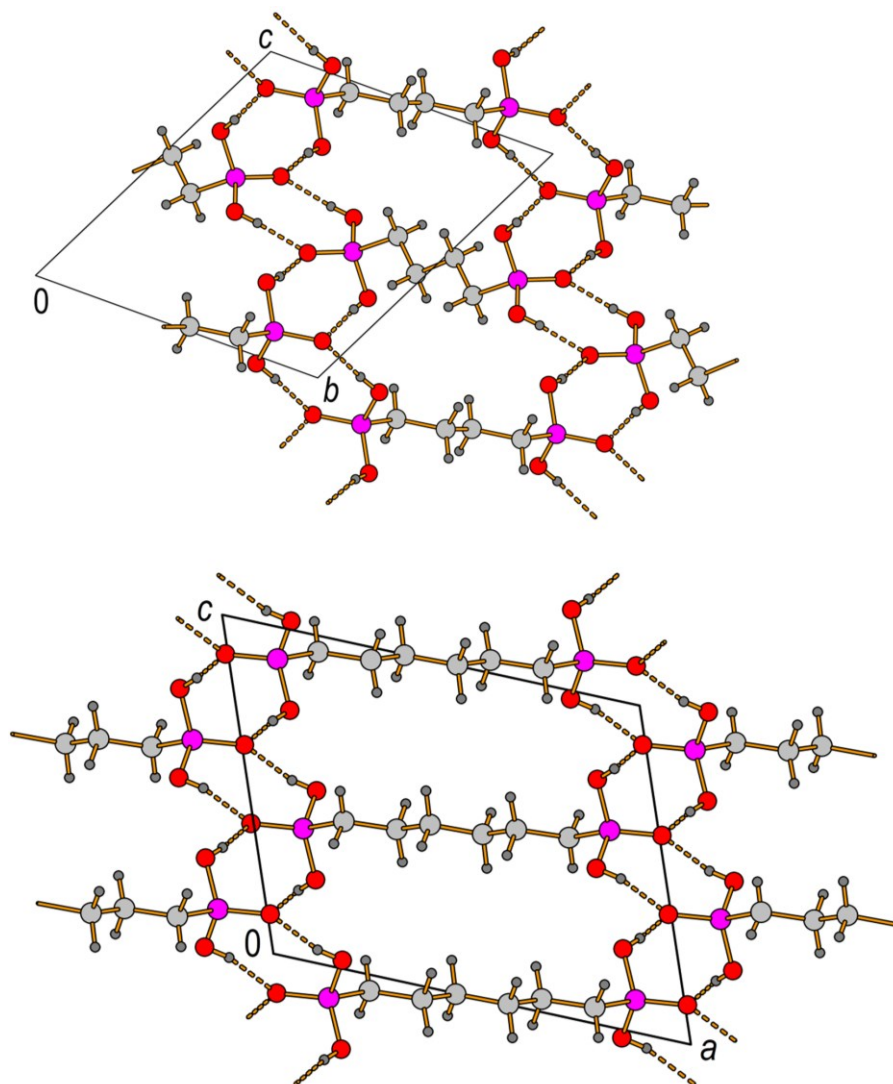


Abbildung 16: Packungsdiagramme von **3a** (oben) und **5** (unten; **9** entsprechend).

Wie in Abbildung 16 gut zu erkennen ist, besteht in der Anordnung der Alkylketten auch der wesentliche Unterschied zwischen den Kristallstrukturen von **3a** einerseits und **5** und **9** andererseits. Während die Alkylketten in der Struktur von **3a** nicht gänzlich entlang derselben Richtung arrangiert sind, sondern gegeneinander verkippt und verdreht vorliegen, sind die Alkylketten in den Strukturen von **5** und **9** einheitlich ausgerichtet. Außerdem sind die Alkylketten in den Festkörperstrukturen des Typs 1 quergerichtet zueinander angeordnet (Abbildung 17). Dadurch können Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten, wie sie in den Festkörpern vergleichbarer Substanzen^[28-29, 100] oftmals auftreten, ausgeschlossen werden. Eine Subzellen-Einstufung des Packungsmusters der Alkylketten entfällt ebenfalls.

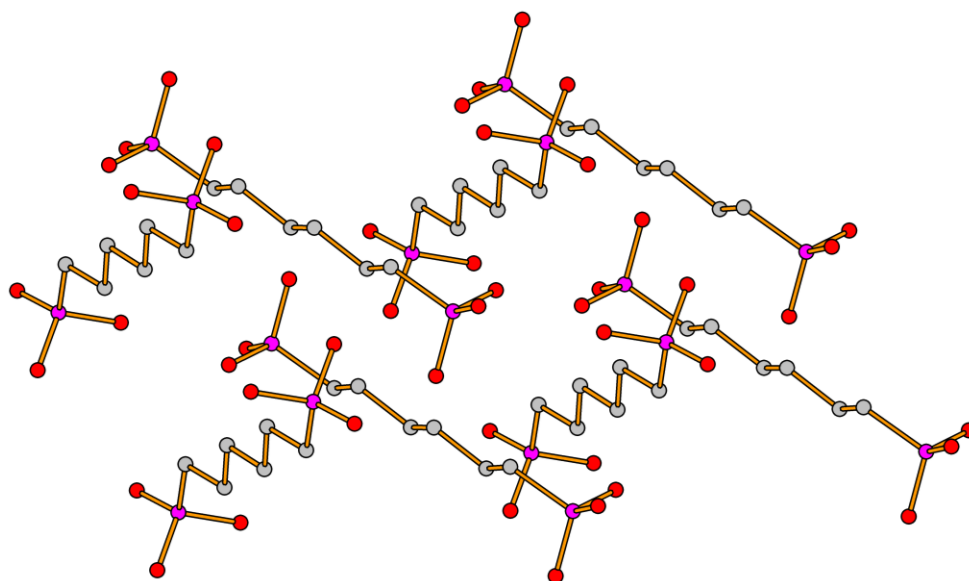


Abbildung 17: Querverichtete Anordnung der Alkylketten in der Kristallstruktur von **5** exemplarisch für alle hier untersuchten, geradzahigen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren (Typ 1 und Typ 2). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Der zweite, literaturbekannte Polymorph der Butan-1,4-diphosphonsäure^[49] (**3b**) ist homöotyp zur Dodecan-1,12-diphosphonsäure (**11**). Beide gehören dem orthorhombischen Raumgruppentyp $Pca2_1$ an (Tabelle 11). Die Octan-1,8-diphosphonsäure (**7**) kristallisiert isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Alle drei Kristallstrukturen weisen nur geringfügige Unterschiede auf und werden im Folgenden Typ 2 genannt. Die asymmetrischen Einheiten von **3b**, **7** und **11** beinhalten jeweils ein Diphosphonsäuremolekül (Abbildung 18).

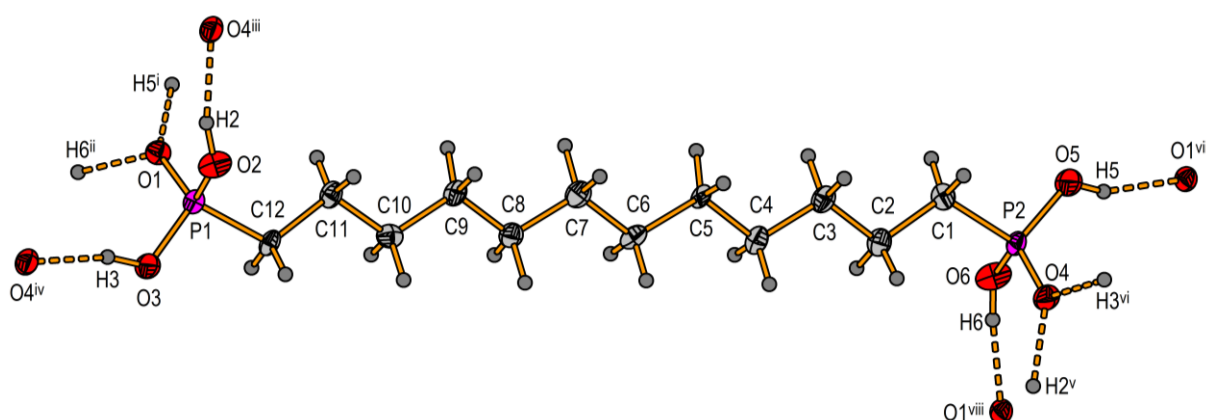


Abbildung 18: Die gewählte asymmetrische Einheit von **11** (**3b** und **7** entsprechend) inklusive symmetrieäquivalenter, wasserstoffbrückegebundener Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, 0,5 + z$; (ii) $1 - x, -y, 0,5 + z$; (iii) $1,5 - x, -1 + y, 0,5 + z$; (iv) $1,5 - x, -2 + y, 0,5 + z$; (v) $1,5 - x, 1 + y, -0,5 + z$; (vi) $1,5 - x, 2 + y, -0,5 + z$; (vii) $1 - x, 1 - y, -0,5 + z$; (viii) $1 - x, -y, -0,5 + z$.

Auch in den Festkörperstrukturen des Typs 2 sind die Diphosphonsäuremoleküle über mittelstarke O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Tabelle 5). Wieder ist jedes P=O-Sauerstoffatom Akzeptor für zwei Wasserstoffbrückenbindungen und jede P–OH-Gruppe Donor einer einzelnen Brücke. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen entstehen zweidimensionale Netzwerke aus Phosphonsäuregruppen in der *ab*-Ebene (Abbildung 19). Diese Netzwerke sind aus vierzehngliedrigen Ringmotiven aufgebaut, die mit dem *graph set* vierter Ordnung $R_4^3(14)$ zu klassifizieren sind.

Tabelle 5: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen von **3b** (oben) und **11** (unten). Wegen unzureichender Daten wurde **7** nicht berücksichtigt.

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H–A
O11–H11 \cdots O23 ⁱ	0,84	2,11	2,620(6)	112
O12–H12 \cdots O23 ⁱⁱ	0,84	1,77	2,549(5)	154
O21–H21 \cdots O13 ⁱⁱⁱ	0,84	1,81	2,549(5)	145
O22–H22 \cdots O13 ^{iv}	0,84	2,18	2,623(6)	113
D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H–A
O2–H2 \cdots O4 ^v	0,81(1)	1,79(2)	2,582(4)	165(5)
O3–H3 \cdots O4 ^{vi}	0,83(1)	1,76(2)	2,557(4)	164(5)
O5–H5 \cdots O1 ^{vii}	0,83(1)	1,78(2)	2,559(4)	156(5)
O6–H6 \cdots O1 ^{iv}	0,83(1)	1,77(2)	2,593(4)	171(5)

Symmetrie-Codierung: (i) $1,5 - x, y, 0,5 + z$; (ii) $1,5 - x, 1 + y, 0,5 + z$; (iii) $1 - x, -1 - y, -0,5 + z$; (iv) $1 - x, -y, -0,5 + z$; (v) $1,5 - x, -1 + y, 0,5 + z$; (vi) $1,5 - x, -2 + y, 0,5 + z$; (vii) $1 - x, 1 - y, -0,5 + z$.

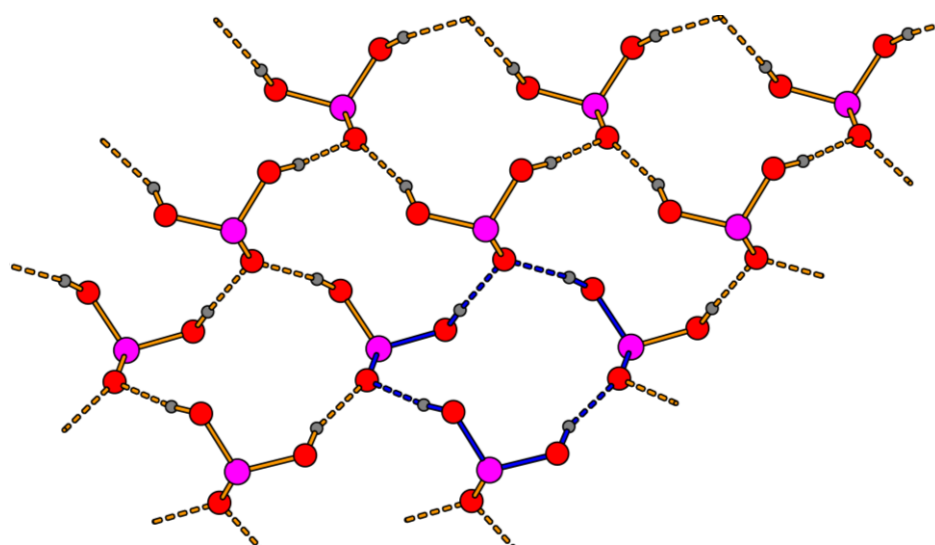


Abbildung 19: Zweidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in den Festkörperstrukturen des Typs 2. Das zugrundeliegende Ringmotiv $R_4^3(14)$ wird durch blaue Bindungen markiert.

In Richtung der kristallographischen c -Achse werden die zweidimensionalen, wasserstoffbrückenbasierten Netzwerke durch die Alkandiyleinheiten der Diphosphonsäuremoleküle zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft (Abbildung 20). Anders als in den Kristallstrukturen des Typs 1, wo die Diphosphonsäuremoleküle aus benachbarten Schichten ungefähr in einer Flucht liegen (Abbildung 16), sind sie hier in einem Fischgrätzmuster arrangiert.

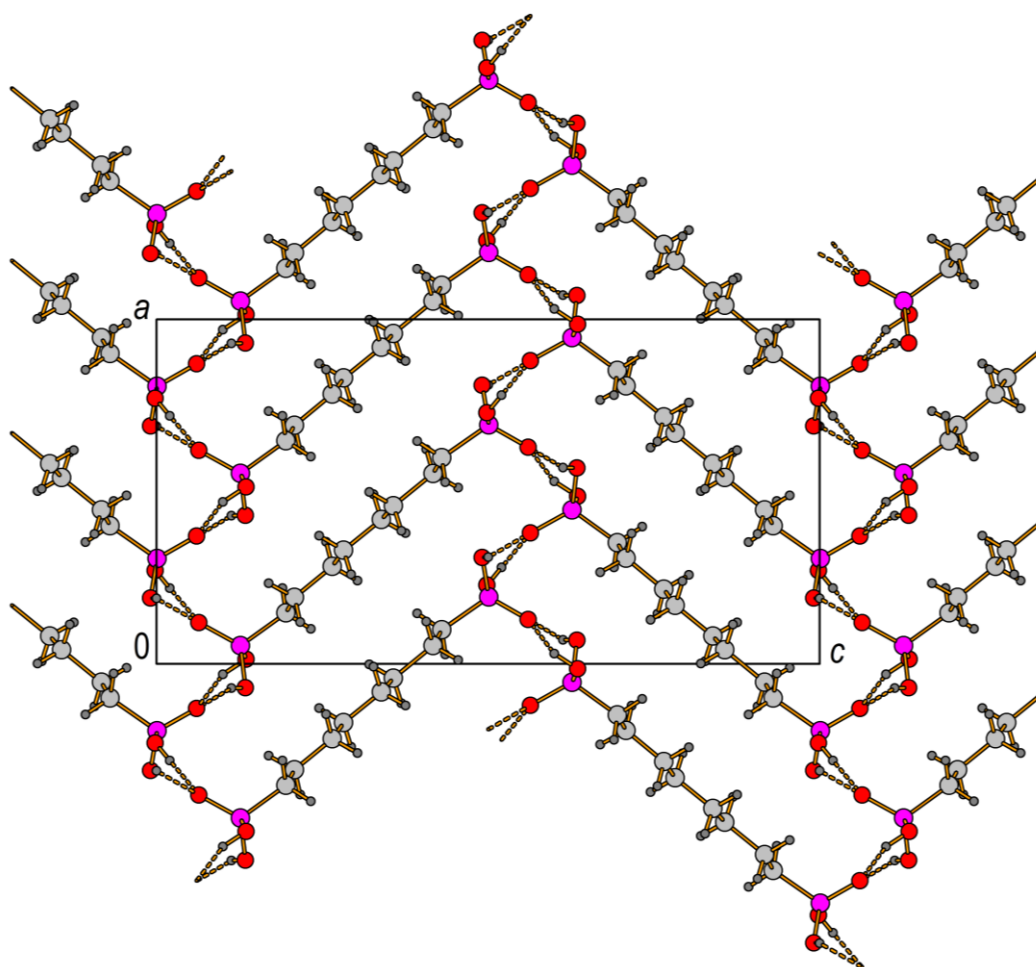


Abbildung 20: Packungsdiagramm von **7** (**3b** und **11** entsprechend).

Nebeneinanderliegende Alkylketten sind in den Festkörperstrukturen des Typs 2 ähnlich wie in denen des Typs 1 quergerichtet zueinander angeordnet (Abbildung 17), wodurch keine signifikanten Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten auftreten. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme belegen die Phasenreinheit der geradzahigen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren mit $n = 2, 6, 8, 10$ und 12 und weisen keine Anzeichen für das Vorhandensein von Polymorphismus unter den gegebenen Bedingungen auf (Abbildung 21). Lediglich das Pulverdiffraktogramm der Butan-1,4-diphosphonsäure bestätigt den Befund von Mahmoudkhani und

Langer,^[49] dass bei der Kristallisation aus methanolischer Lösung immer zwei nebeneinander vorliegende Polymorphe erhalten werden.

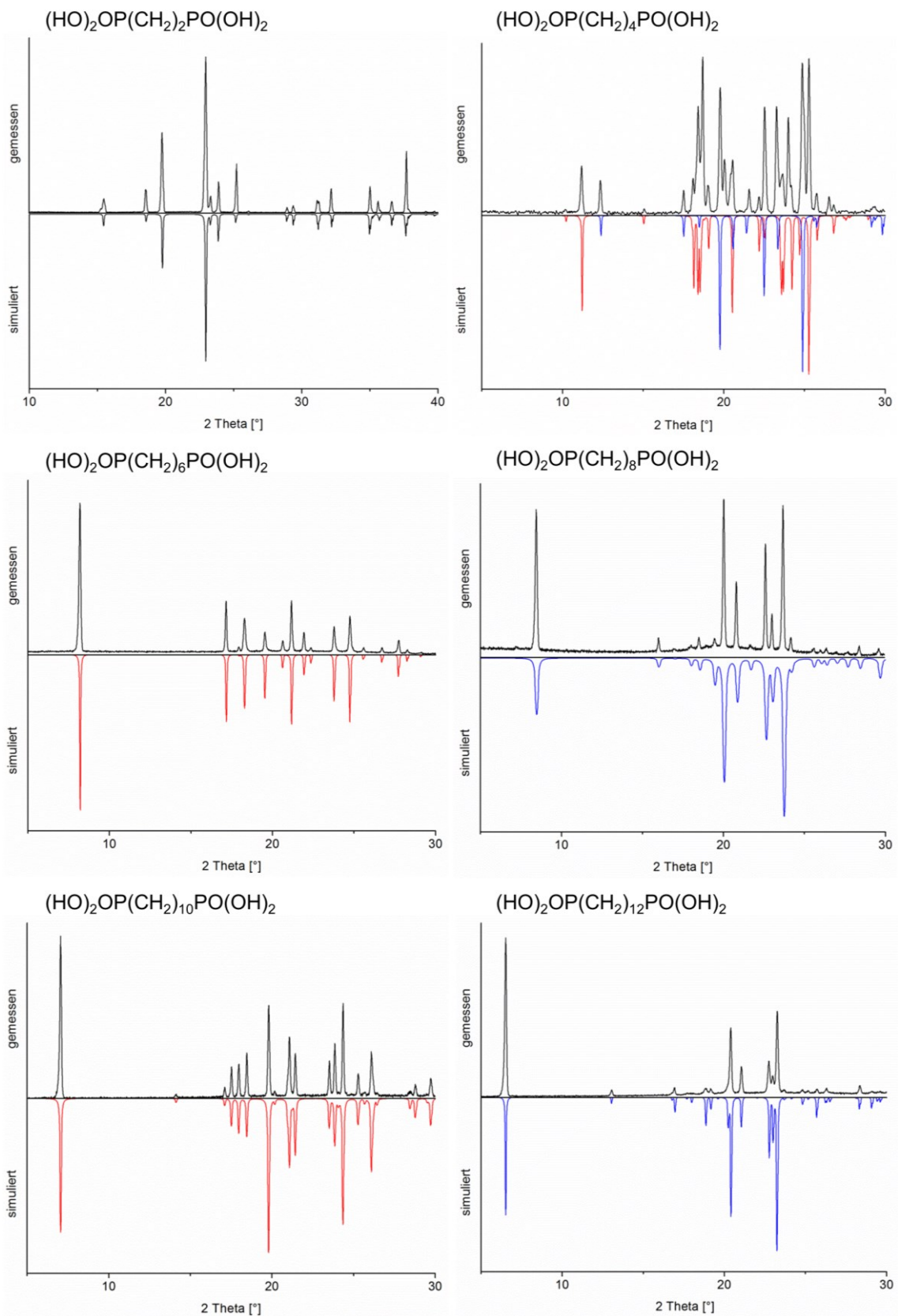


Abbildung 21: Gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramme der geradzahigen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren (Typ 1 = rot und Typ 2 = blau).

Ungeradzahlige Diphosphonsäuren

Die Festkörperstrukturen der ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind sich mit Ausnahme der kurzkettigen Vertreter ($n = 1, 3$ und 5) sehr ähnlich. Heptan-1,7-diphosphonsäure (**6**), Nonan-1,9-diphosphonsäure (**8**) und Undecan-1,11-diphosphonsäure (**10**) kristallisieren homöotyp im monoklinen Raumgruppentyp $C2/c$ und werden nachfolgend als Typ 3 bezeichnet (Tabelle 11). Die asymmetrischen Einheiten von **6**, **8** und **10** bestehen jeweils aus einem halben Diphosphonsäuremolekül (Abbildung 22).

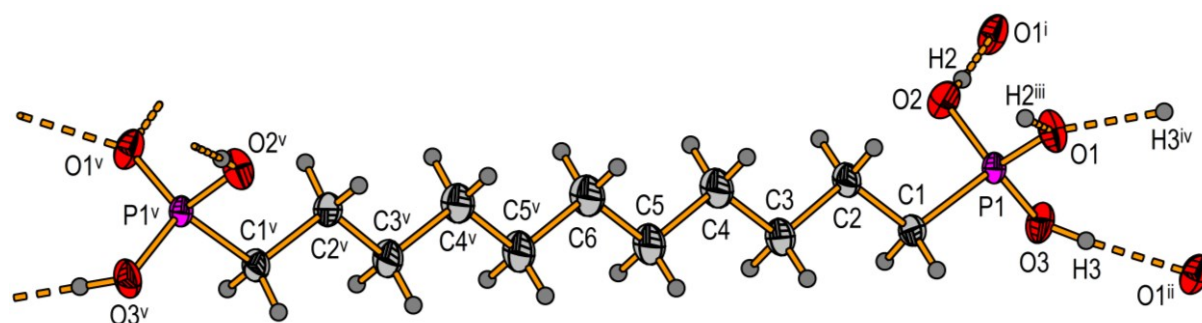


Abbildung 22: Die gewählte asymmetrische Einheit von **10** (**6** und **8** entsprechend) inklusive symmetrieäquivalenter, dem Molekül zugehöriger Atome, sowie wasserstoffbrückengebundener Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y, 0,5 + z$; (ii) $0,5 - x, 0,5 + y, 1,5 - z$; (iii) $x, -y, -0,5 + z$; (iv) $0,5 - x, -0,5 + y, 1,5 - z$; (v) $-x, y, 0,5 - z$.

In den Kristallstrukturen des Typs 3 sind die Diphosphonsäuremoleküle ebenfalls durch starke bis mittelstarke O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, wobei jedes P=O-Sauerstoffatom Akzeptor zweier Wasserstoffbrückenbindungen und jede P–OH-Gruppe Donor einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung ist (Tabelle 6). Durch diese Verknüpfung entstehen zweidimensionale Netzwerke aus wasserstoffbrückengebundenen Phosphonsäuregruppen in der bc -Ebene (Abbildung 23). Laut Analyse der *graph sets* beinhalten diese Netzwerke zwölf- und sechzehngliedrige Ringmotive, die mit den *graph sets* zweiter Ordnung $R_4^2(12)$ und $R_4^4(16)$ beschrieben werden können.

Tabelle 6: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen von **6** (oben), **8** (mittig) und **10** (unten).

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H–A
O2–H2 \cdots O1 ⁱ	0,83(1)	1,78(1)	2,595(3)	168(3)
O3–H3 \cdots O1 ⁱⁱ	0,84(1)	1,75(1)	2,559(3)	162(4)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O2-H2...O1 ⁱ	0,82(1)	1,81(2)	2,594(4)	162(4)
O3-H3...O1 ⁱⁱ	0,83(1)	1,77(2)	2,574(4)	164(4)
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O2-H2...O1 ⁱ	0,81(1)	1,79(1)	2,589(2)	168(2)
O3-H3...O1 ⁱⁱ	0,82(1)	1,77(1)	2,570 (2)	166(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y, 0,5 + z$; (ii) $0,5 - x, 0,5 + y, 1,5 - z$.

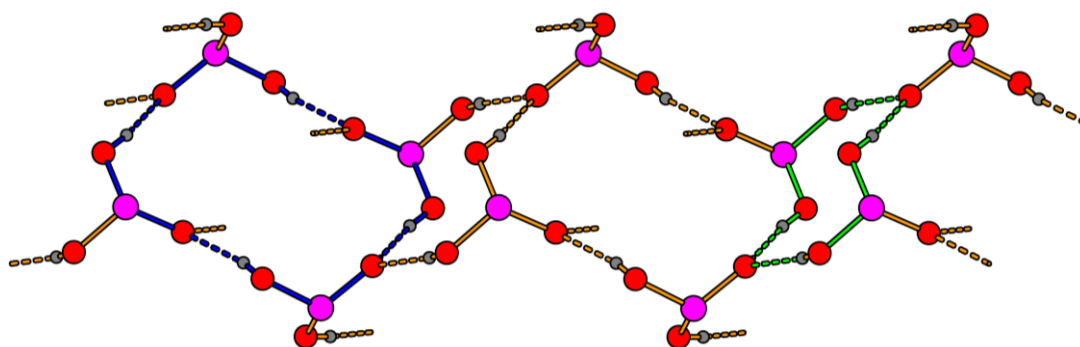


Abbildung 23: Zweidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen des Typs 3. Die Ringmotive $R_4^2(12)$ und $R_4^4(16)$ werden durch grüne bzw. blaue Bindungen hervorgehoben.

Entlang $[2\ 0\ \bar{1}]$ werden die zweidimensionalen, wasserstoffbrückenbasierten Netzwerke durch die Alkandiyleinheiten der Diphosphonsäuremoleküle zu dreidimensionalen Strukturen verbrückt (Abbildung 24).

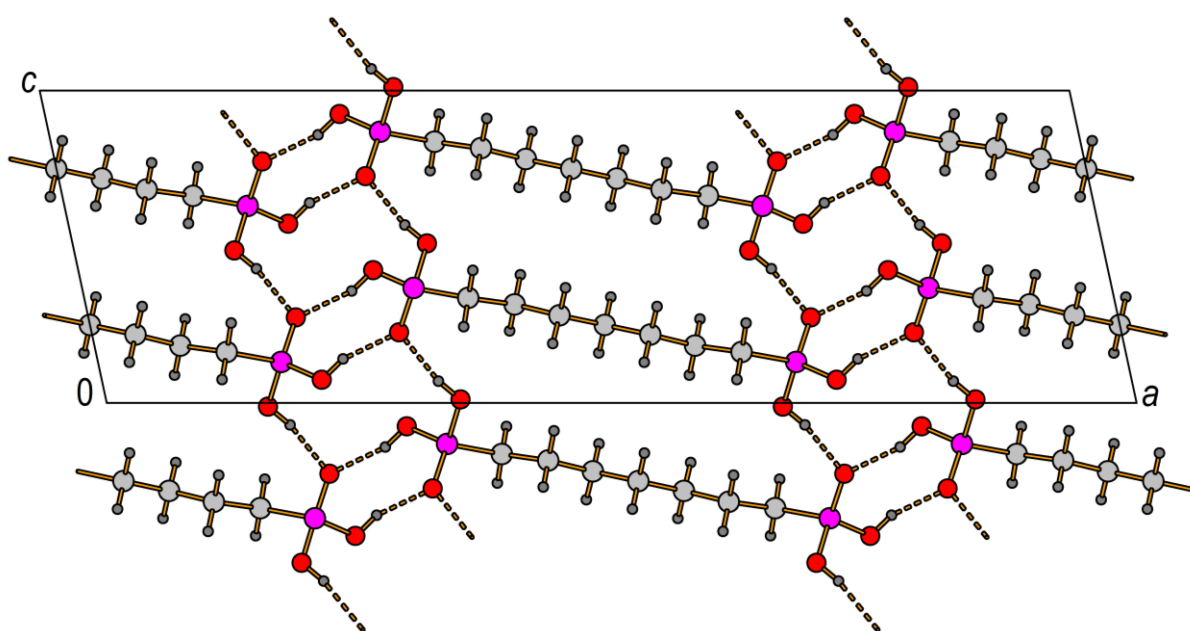


Abbildung 24: Packungsdiagramm von **6** (**8** und **10** entsprechend).

Diese Strukturen weisen klar differenzierte hydrophile und hydrophobe Bereiche auf. Anders als bei den geradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind die Alkylketten der ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren des Typs 3 innerhalb einer Schicht parallel zueinander angeordnet (Abbildung 25). Aufgrund der zickzackartigen Packung der Diphosphonsäuremoleküle besitzt jede Alkylkette vier direkte Nachbarn in der Reichweite von Van-der-Waals-Kräften.

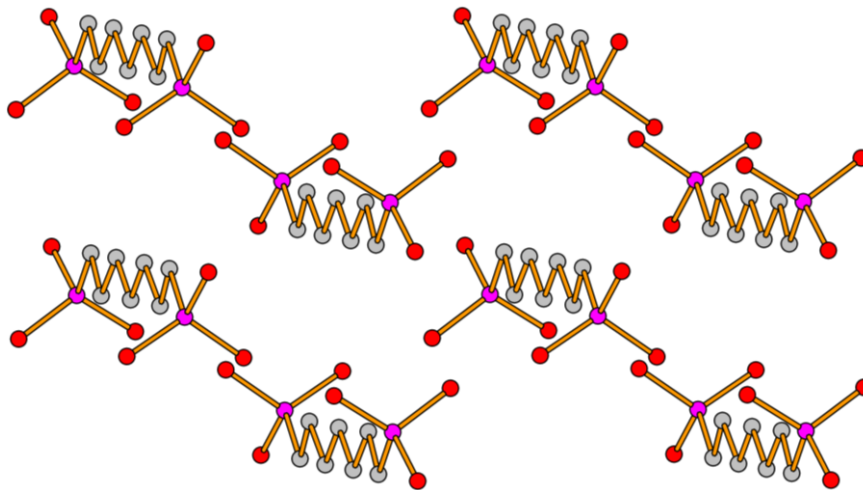


Abbildung 25: Parallele Anordnung der Alkylketten in der Kristallstruktur von **6** exemplarisch für die ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren des Typs 3. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Packungsmuster der Alkylketten in den Kristallstrukturen des Typs 3 entspricht dem einer inversen Pseudo-Fischgräte mit parallel zueinander angeordneten Kettenfragmenten (Abbildung 26).^[101] Es kann somit durch den Subzellentyp $L\bar{\delta}_A'$ beschrieben werden.

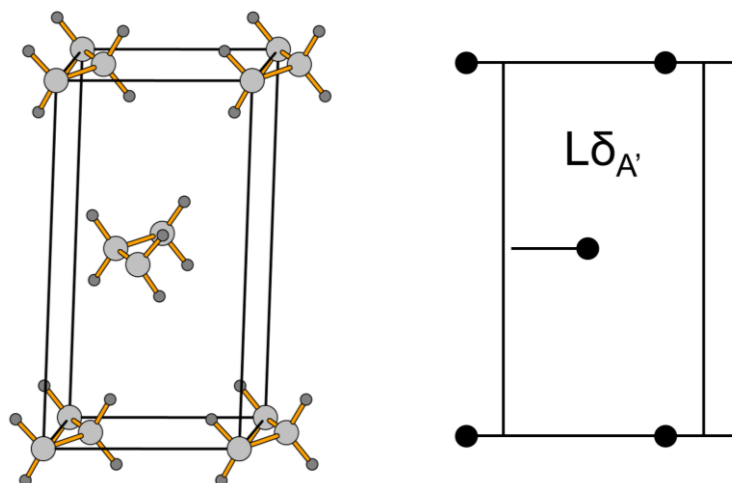


Abbildung 26: Anordnung der Alkylketten in der dargestellten Subzelle des Typs $L\bar{\delta}_A'$.

Die gemessenen Pulverdiffraktogramme zeigen die Phasenreinheit der ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren mit $n = 3, 5, 7$ und 9 . Für die Undecan-1,11-diphosphonsäure weist das Pulverdiffraktogramm zusätzliche Reflexe auf, die nicht der Mehrheitsphase ($C2/c$; Typ 3) zuordenbar sind (Abbildung 27).

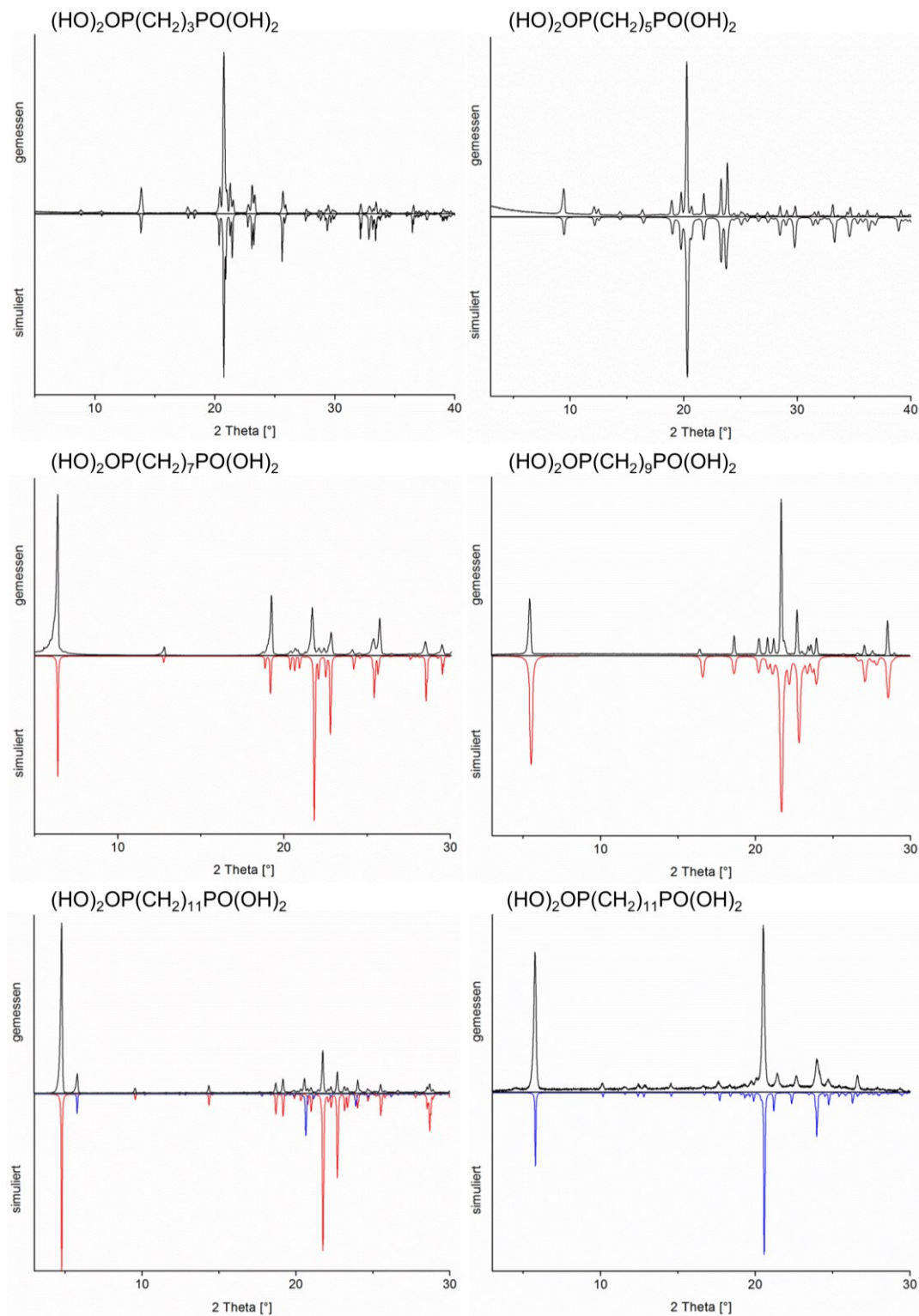


Abbildung 27: Gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramme der ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren (Typ 3 = rot und „P₂/c-Phase“ von 10 = blau).

Jene Reflexe gehören zu einer zweiten Modifikation der Undecan-1,11-diphosphonsäure (**10**), die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Tabelle 8). Diese Modifikation kann durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol in Reinform erhalten werden (Abbildung 27). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein leicht verdrilltes Diphosphonsäuremolekül (Abbildung 28).

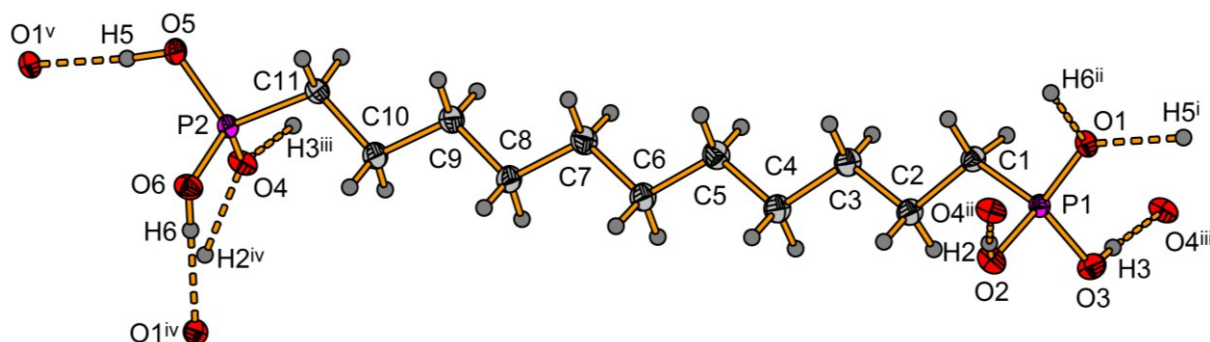


Abbildung 28: Die gewählte asymmetrische Einheit der „ $P2_1/c$ -Phase“ von **10** inklusive symmetrie-äquivalenter wasserstoffbrückengebundener Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Symmetrie-Codierung: (i) $1 + x, y, -1 + z$; (ii) $1 + x, 0,5 - y, -0,5 + z$; (iii) $-x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $-1 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$; (v) $-1 + x, y, 1 + z$.

Auch hier sind die Diphosphonsäuremoleküle durch starke bis mittelstarke O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Tabelle 7). Jedes P=O-Sauerstoffatom fungiert als Akzeptor für zwei Wasserstoffbrückenbindungen und jede P–OH-Gruppe als Donor einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung.

Tabelle 7: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der „ $P2_1/c$ -Phase“ der Undecan-1,11-diphosphonsäure (**10**).

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H–A
O2–H2 \cdots O4 ⁱ	0,82(1)	1,77(1)	2,5837(15)	176(2)
O3–H3 \cdots O4 ⁱⁱ	0,82(1)	1,74(1)	2,5521(16)	177(2)
O5–H5 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0,83(1)	1,74(1)	2,5614(15)	172(2)
O6–H6 \cdots O1 ^{iv}	0,81(1)	1,77(1)	2,5821(16)	178(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $1 + x, 0,5 - y, -0,5 + z$; (ii) $-x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $-1 + x, y, 1 + z$; (iv) $-1 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$.

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen entstehen zweidimensionale Netzwerke aus Phosphonsäuregruppen in der bc -Ebene (Abbildung 29). Diese sind aus acht-, sechzehn- und achtundzwanzigliedrigen Ringmotiven aufgebaut, die mit den *graph*

sets zweiter Ordnung $R_2^2(8)$ und $R_4^4(16)$ bzw. dem *graph set* vierter Ordnung $R_8^6(28)$ zu klassifizieren sind.

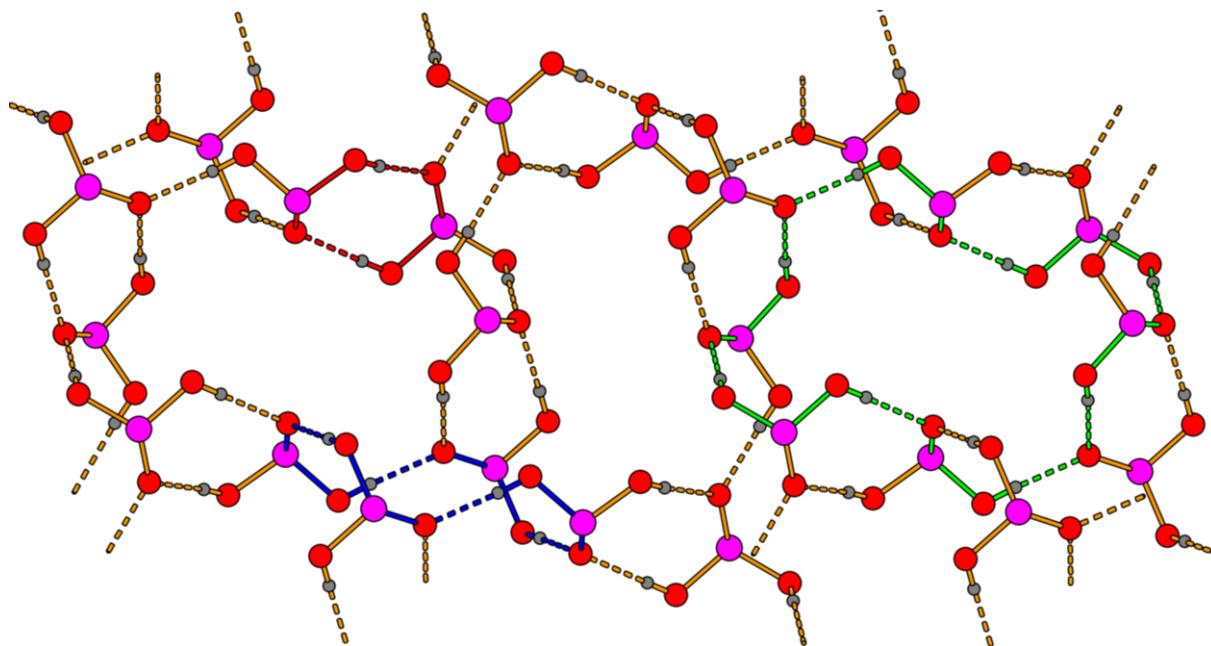


Abbildung 29: Zweidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in der „ $P2_1/c$ -Phase“ von **10**. Die Ringmotive $R_2^2(8)$, $R_4^4(16)$ und $R_8^6(28)$ sind durch rote, blaue und grüne Bindungen angedeutet.

Durch die Alkandiyleinheiten der Diphosphonsäuremoleküle werden die zweidimensionalen Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen entlang $[1\ 0\ \bar{1}]$ zu dreidimensionalen Strukturen mit klar voneinander getrennten hydrophilen und hydrophoben Bereichen verknüpft (Abbildung 30). Wie in den Kristallstrukturen des Typs 3, sind die Diphosphonsäuremoleküle innerhalb einer Schicht parallel zueinander angeordnet. Sie besitzen vier direkte Nachbarn in der Reichweite von Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Abbildung 25).

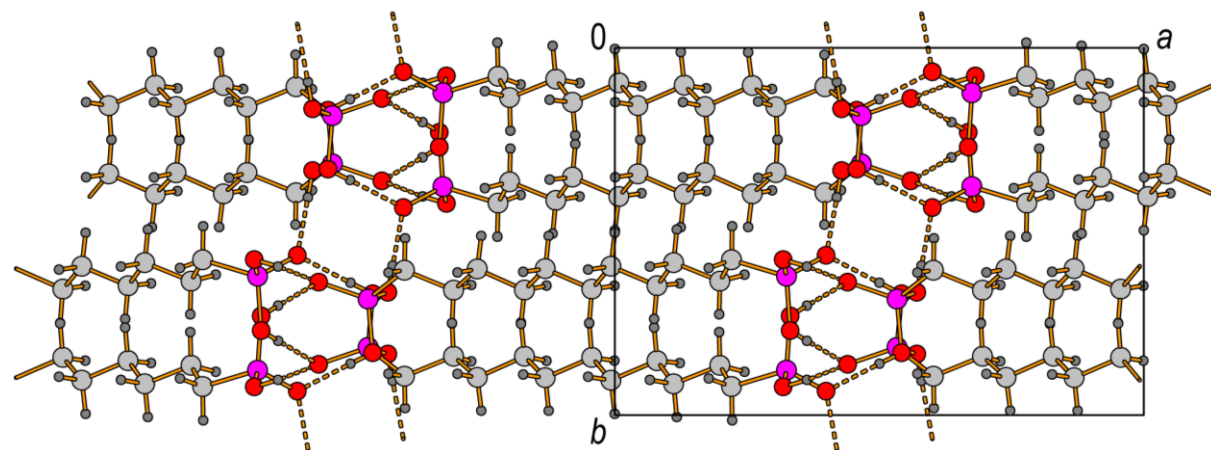


Abbildung 30: Packungsdiagramm der „ $P2_1/c$ -Phase“ von **10**.

Das Packungsmuster der Alkylketten in dieser Kristallstruktur entspricht dem einer HS1 Hybridspezelle (Abbildung 31).^[101]

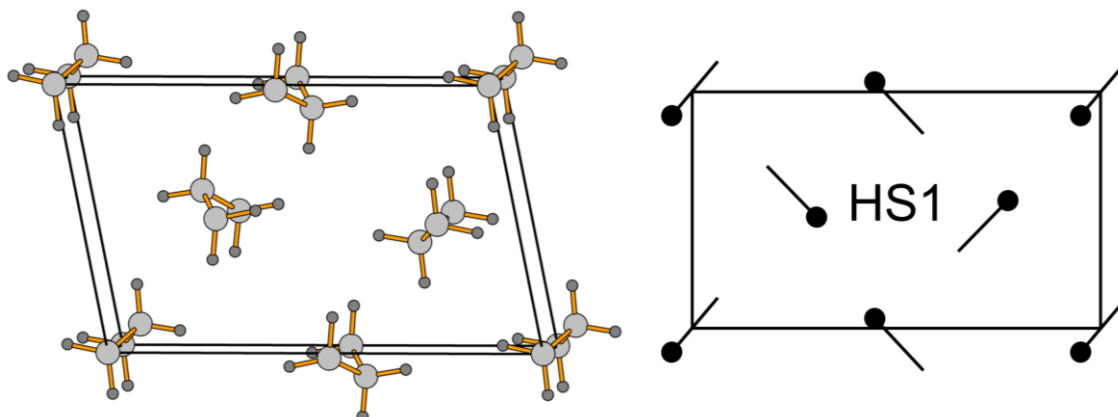


Abbildung 31: Anordnung der Alkylketten in der dargestellten Hybridspezelle des Typs HS1.

Tabelle 8: Daten zur Kristallstrukturbestimmung der „ $P2_1/c$ -Phase“ von **10**.

Verbindung	$(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$	
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; $P2_1/c$	
Gitterparameter	$a = 15,5746(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10,5071(4) \text{ \AA}$	$\beta = 103,078(4)^\circ$
	$c = 9,6557(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	$1539,11(11) \text{ \AA}^3$; 4	
Berechnete Dichte	$1,37 \text{ g/cm}^3$	
Messtemperatur	98 K	
$2\theta_{\text{max}}$	49,99°	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,301 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	680	
Gemessene Reflexe	33943	
Unabhängige Reflexe	2710	
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2387	
Vollständigkeit	99,9 %	
Index-Bereich	$-18 \leq h \leq 18, -12 \leq k \leq 12, -11 \leq l \leq 11$	
Parameter / restraints	184 / 4	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0283, wR_2 = 0,0712$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0345, wR_2 = 0,0741$	
Goof	1,054	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,41/0,32 \text{ e/\AA}^3$	

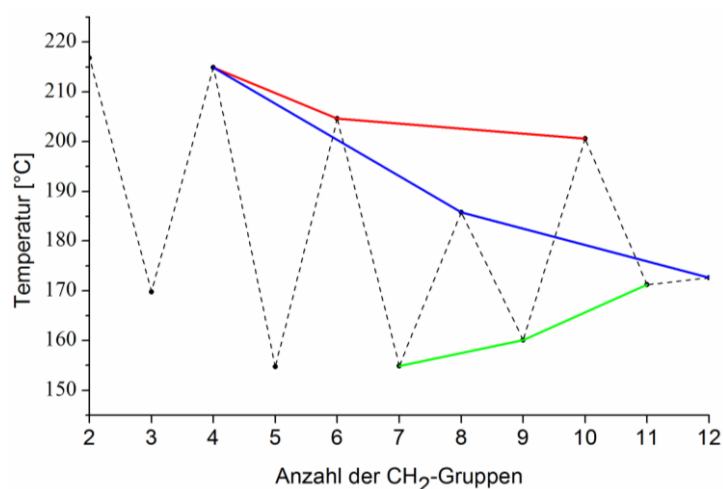
Vergleichende Betrachtung

Wie zuvor beschrieben, können die meisten der bislang bekannten Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ mit $n = 2-12$ in drei Strukturtypen unterteilt werden. Diese unterscheiden sich sowohl in der Anordnung der Alkylketten innerhalb der hydrophoben Bereiche der Strukturen als auch in der Verknüpfung der Phosphonsäuregruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen in den hydrophilen Bereichen (Tabelle 9).

Tabelle 9: Unterteilung der Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren in drei Strukturtypen.

Typ 1	Typ 2	Typ 3
$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2\text{H}_3$ (3a)	$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2\text{H}_3$ (3b)	$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_7\text{PO}_2\text{H}_3$ (6)
$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2\text{H}_3$ (5)	$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_2\text{H}_3$ (7)	$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2\text{H}_3$ (8)
$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}_2\text{H}_3$ (9)	$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{PO}_2\text{H}_3$ (11)	$\text{H}_3\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_2\text{H}_3$ (10)

Allerdings ist es nicht möglich, jede Kristallstruktur der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren einem dieser drei Typen zuzuordnen. Insbesondere Ethan-1,2-diphosphonsäure und Propan-1,3-diphosphonsäure weisen aufgrund ihrer vergleichsweise kurzen Alkylketten größere strukturelle Unterschiede auf.^[47-48] Auch die Pentan-1,5-diphosphonsäure stellt eine Ausnahme dar.^[50] Anhand der aus den Untersuchungen zu den Festkörperstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren gewonnenen Erkenntnisse insbesondere über die Existenz dreier verschiedener Strukturtypen kann nun der Verlauf ihrer Schmelzpunkte nachvollzogen und plausibel erklärt werden (Abbildung 32).

Abbildung 32: Verlauf der Schmelzpunkte von Alkan- α,ω -diphosphonsäuren. Die farbigen Linien kennzeichnen die Tendenzen innerhalb der Strukturtypen 1 (rot), 2 (blau) und 3 (grün).

Ein Vergleich der intermolekularen P \cdots P-Abstände in den Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren gibt unter anderem Aufschluss darüber, warum die ungeradzahligen Diphosphonsäuren generell bei niedrigeren Temperaturen schmelzen als die geradzahligen (Tabelle 10).

Tabelle 10: Intermolekulare P \cdots P-Abstände in den Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren.

Typ 1	d(P \cdots P) [Å]
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₄ PO ₂ H ₃	4,2579(8); 4,2697(7); 4,3296(7); 4,6497(8)
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₆ PO ₂ H ₃	4,297(2); 4,350(2); 4,350(2)
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₁₀ PO ₂ H ₃	4,2838(11); 4,4833(12); 4,4833(12)
Typ 2	d(P \cdots P) [Å]
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₄ PO ₂ H ₃	4,464(2); 4,628(2)
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₈ PO ₂ H ₃	4,534(10); 4,578(10)
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₁₂ PO ₂ H ₃	4,443(2); 4,513(2)
Typ 3	d(P \cdots P) [Å]
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₇ PO ₂ H ₃	4,7796(12); 4,7796(12)
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₉ PO ₂ H ₃	4,7798(13); 4,7798(13)
H ₃ O ₂ P(CH ₂) ₁₁ PO ₂ H ₃	4,7858(10); 4,7858(10)

Die größeren P \cdots P-Abstände sind in diesem Fall gleichbedeutend mit einer weniger dichten Packung der Phosphonsäuregruppen in den hydrophilen Bereichen der Kristallstrukturen und einem folglich schwächer ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk. Die Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten der geradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren der Typen 1 und 2 sind mit zusätzlichen P \cdots P-Annäherungen in den Kristallstrukturen des Typs 1 zu erklären, die für eine dichtere Packung der hydrophilen Endgruppen und ein stabileres Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk sprechen, woraus die höheren Schmelzpunkte resultieren. Ein weiterer Befund ist der kontinuierliche Schmelzpunktanstieg der ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren des Typs 3 mit zunehmender Kettenlänge. Im Gegensatz dazu ist für die geradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren innerhalb eines Strukturtyps eine stetige Abnahme der Schmelzpunkte mit zunehmender Kettenlänge zu beobachten. Für die ungeradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren resultieren aus einer wachsenden Kettenlänge steigende Van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgrund der parallelen Anordnung der Moleküle und folglich ein Zugewinn an Stabilität.

Im Falle der geradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren bedeutet eine wachsende Kettenlänge wegen der gekreuzten Packung der Moleküle und der damit verbundenen untergeordneten Bedeutung von Van-der-Waals-Kräften hingegen einen Verlust an Stabilität.

Tabelle 11: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$.

Typ 1	$n = 4$ ^[49]	$n = 6$	$n = 10$
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	Monoklin; $P2_1/c$	Monoklin; $P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 5,8745(3) \text{ \AA}$ $b = 8,9512(5) \text{ \AA}$ $c = 9,6833(5) \text{ \AA}$	$a = 11,776(2) \text{ \AA}$ $b = 5,8234(7) \text{ \AA}$ $c = 9,4470(18) \text{ \AA}$	$a = 12,9220(10) \text{ \AA}$ $b = 5,6841(4) \text{ \AA}$ $c = 10,1641(7) \text{ \AA}$
Elementarzellvolumen; Z	$455,35(4) \text{ \AA}^3$; 2	$605,39(19) \text{ \AA}^3$; 2	$722,03(9) \text{ \AA}^3$; 2
Berechnete Dichte	$1,59 \text{ g/cm}^3$	$1,35 \text{ g/cm}^3$	$1,39 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	297 K	107 K	105 K
$2\theta_{\text{max}}$	$61,04^\circ$	$49,98^\circ$	$50,00^\circ$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,469 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,361 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,317 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
$F(000)$	228	260	324
Gemessene Reflexe	5926	3091	2305
Unabhängige Reflexe	2724 [$R_{\text{int}} = 0,031$]	1061 [$R_{\text{int}} = 0,0535$]	2305
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2176	729	1950
Vollständigkeit	97,8 %	99,9 %	99,9 %
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 11, -6 \leq k \leq 6, -7 \leq l \leq 11$	$-15 \leq h \leq 15, -6 \leq k \leq 6, -12 \leq l \leq 12$
Parameter / restraints	133 / 4	70 / 2	89 / 3
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0393, wR_2 = 0,0974$	$R_1 = 0,0539, wR_2 = 0,1039$	$R_1 = 0,0328, wR_2 = 0,0847$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0549, wR_2 = 0,1062$	$R_1 = 0,0929, wR_2 = 0,1193$	$R_1 = 0,0427, wR_2 = 0,0978$
Goof	1,030	1,053	1,107
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,35/0,35 \text{ e/\AA}^3$	$-0,24/0,40 \text{ e/\AA}^3$	$-0,35/0,26 \text{ e/\AA}^3$

Typ 2	$n = 4$ ^[49]	$n = 8$	$n = 12$
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; $Pca2_1$	Orthorhombisch; $Pna2_1$	Orthorhombisch; $Pca2_1$
Gitterparameter	$a = 10,7794(3) \text{ \AA}$ $b = 5,7405(2) \text{ \AA}$ $c = 14,2480(4) \text{ \AA}$	$a = 10,7515(13) \text{ \AA}$ $b = 5,7352(8) \text{ \AA}$ $c = 20,882(2) \text{ \AA}$	$a = 10,7346(5) \text{ \AA}$ $b = 5,6238(3) \text{ \AA}$ $c = 26,8025(13) \text{ \AA}$
Elementarzellvolumen; Z	$881,65(5) \text{ \AA}^3; 4$	$1287,6(3) \text{ \AA}^3; 4$	$1618,06(14) \text{ \AA}^3; 4$
Berechnete Dichte	$1,64 \text{ g/cm}^3$	$1,39 \text{ g/cm}^3$	$1,36 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	183 K	293 K	104 K
$2\theta_{\text{max}}$	$65,72^\circ$	$55,46^\circ$	$50,00^\circ$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,485 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,347 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,289 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
$F(000)$	456	568	712
Gemessene Reflexe	9576	11185	3466
Unabhängige Reflexe	3097 [$R_{\text{int}} = 0,050$]	2732 [$R_{\text{int}} = 0,0482$]	2161 [$R_{\text{int}} = 0,0268$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2654	2320	1996
Vollständigkeit	96,4 %	99,9 %	98,8 %
Index-Bereich	$-16 \leq h \leq 16, -7 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13, -7 \leq k \leq 7, -24 \leq l \leq 25$	$-6 \leq h \leq 12, -5 \leq k \leq 6, -31 \leq l \leq 29$
Parameter / restraints	142 / 13	146 / 1	158 / 5
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,063, wR_2 = 0,170$	$R_1 = 0,1380, wR_2 = 0,3246$	$R_1 = 0,0388, wR_2 = 0,0933$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,076, wR_2 = 0,181$	$R_1 = 0,1483, wR_2 = 0,3410$	$R_1 = 0,0430, wR_2 = 0,0956$
Goof	1,051	1,437	1,107
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,72/0,95 \text{ e/\AA}^3$	$-0,74/3,11 \text{ e/\AA}^3$	$-0,27/0,46 \text{ e/\AA}^3$

Typ 3	$n = 7$	$n = 9$	$n = 11$
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; C2/c	Monoklin; C2/c	Monoklin; C2/c
Gitterparameter	$a = 28,1665(14) \text{ \AA}$ $b = 4,7595(2) \text{ \AA}$ $c = 8,7333(5) \text{ \AA}$	$a = 33,129(3) \text{ \AA}$ $b = 4,7308(4) \text{ \AA}$ $c = 8,7251(10) \text{ \AA}$	$a = 38,272(2) \text{ \AA}$ $b = 4,7856(9) \text{ \AA}$ $c = 8,7426(17) \text{ \AA}$
Elementarzellvolumen; Z	$1144,56(10) \text{ \AA}^3; 4$	$1324,7(2) \text{ \AA}^3; 4$	$1550,1(6) \text{ \AA}^3; 4$
Berechnete Dichte	$1,51 \text{ g/cm}^3$	$1,46 \text{ g/cm}^3$	$1,36 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	100 K	110 K	293 K
$2\theta_{\text{max}}$	49,98°	49,99°	49,97°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,387 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,342 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,299 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
$F(000)$	552	616	680
Gemessene Reflexe	2923	3631	10611
Unabhängige Reflexe	1008 [$R_{\text{int}} = 0,0485$]	1170 [$R_{\text{int}} = 0,0680$]	1363 [$R_{\text{int}} = 0,0147$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	692	760	1324
Vollständigkeit	99,8 %	99,8 %	99,9 %
Index-Bereich	$-32 \leq h \leq 27, -5 \leq k \leq 5, -10 \leq l \leq 10$	$-37 \leq h \leq 38, -5 \leq k \leq 5, -9 \leq l \leq 10$	$-44 \leq h \leq 44, -5 \leq k \leq 5, -10 \leq l \leq 10$
Parameter / restraints	75 / 2	84 / 2	96 / 2
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0445, wR_2 = 0,0924$	$R_1 = 0,0551, wR_2 = 0,1129$	$R_1 = 0,0265, wR_2 = 0,0777$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0811, wR_2 = 0,1060$	$R_1 = 0,0968, wR_2 = 0,1356$	$R_1 = 0,0271, wR_2 = 0,0785$
Goof	1,116	1,011	1,091
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,36/0,39 \text{ e/\AA}^3$	$-0,37/0,42 \text{ e/\AA}^3$	$-0,41/0,32 \text{ e/\AA}^3$

3.1.2 Schwingungsspektroskopie

Nachfolgend sind die IR- (Abbildung 33) und Raman-Spektren (Abbildung 34) der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ der homologen Reihe mit $n = 2-12$ abgebildet. Die IR-Spektren weisen im Bereich von 2950 bis 2844 cm^{-1} die Banden der Streckschwingungen der Methylengruppen auf, deren Intensität mit steigender Kettenlänge zunimmt. Die dazugehörigen Banden der Deformationsschwingungen liegen zwischen 1471 und 1365 cm^{-1} . Die Banden der P–C-Streckschwingungen sind im Bereich von 796 bis 751 cm^{-1} zu finden. Die Phosphonsäuregruppen zeigen drei verschiedene Streckschwingungsmoden für das PO_3 -Fragment, deren Banden im Festkörper aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen in jeweils zwei oder mehr Banden aufspalten.^[102] Die Banden liegen bei $1219-1175\text{ cm}^{-1}$, bei $1049-982\text{ cm}^{-1}$ und bei $970-924\text{ cm}^{-1}$. Eine Verschiebung der Banden der P=O-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen mit wachsender Kettenlänge der Diphosphonsäure, wie sie von Moedritzer und Irani postuliert wurde, ist nicht zu beobachten.^[24] Die O–H-Streckschwingungen der Phosphonsäuregruppen verursachen ein für stark wasserstoffbrückegebundene Systeme charakteristisches Muster in den IR-Spektren.

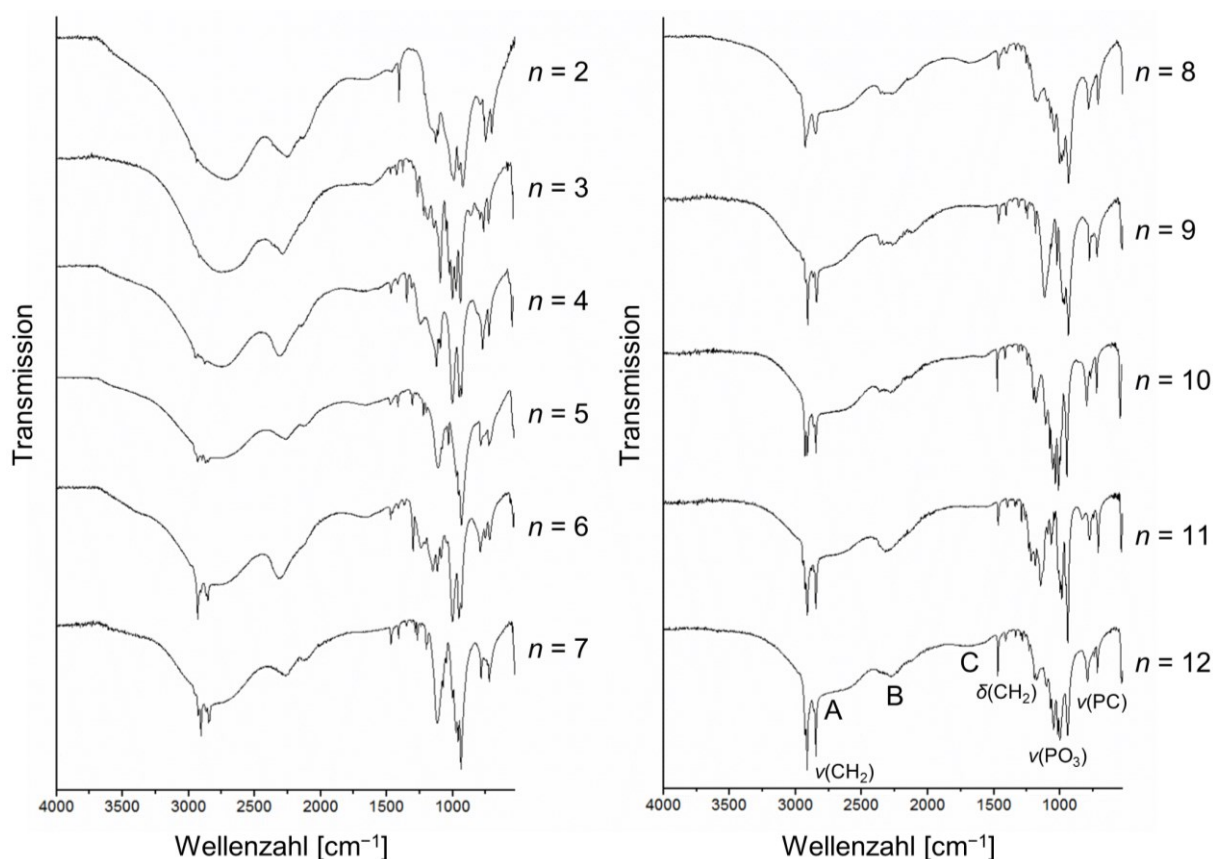


Abbildung 33: IR-Spektren der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$.

Dieses Muster besteht aus drei extrem breiten Banden des Typs A, B und C bei ungefähr 2700 cm^{-1} , 2200 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} .^[103] Die Banden der Typen A und B sind dabei deutlich stärker als die Banden des Typs C.^[104-105] Zumeist erscheinen diese Banden mit einheitlicher Kontur, können jedoch in einzelnen Fällen auch in mehrere Submaxima aufspalten.^[105] Die Banden der Deformationsschwingungen der Hydroxygruppen sind im Bereich von 1146 bis 1128 cm^{-1} zu finden.

In den Raman-Spektren liegen die Banden der Streckschwingungen der Methylengruppen zwischen 2974 und 2797 cm^{-1} . Die Banden der Deformations- und Wippschwingungen der Methylengruppen befinden sich im Bereich von 1465 bis 1368 cm^{-1} bzw. zwischen 1337 und 1276 cm^{-1} . Die Banden der C-C-Streckschwingungen sind bei 894 - 848 cm^{-1} zu finden und die der P-C-Streckschwingungen bei 825 - 779 cm^{-1} . Die Banden der Streckschwingungen der Phosphonsäuregruppen liegen in den Raman-Spektren bei 1196 - 1167 cm^{-1} , bei 1076 - 1006 cm^{-1} und bei 968 - 934 cm^{-1} . Wie in den Arbeiten von Haverbeke *et al.* sind die Banden zwischen 1076 und 1006 cm^{-1} im Vergleich mit den IR-Spektren leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben.^[102] Die Banden der Deformations- und Schaukelschwingungen des PO_3 -Fragments befinden sich bei 559 - 425 cm^{-1} und 335 - 289 cm^{-1} .

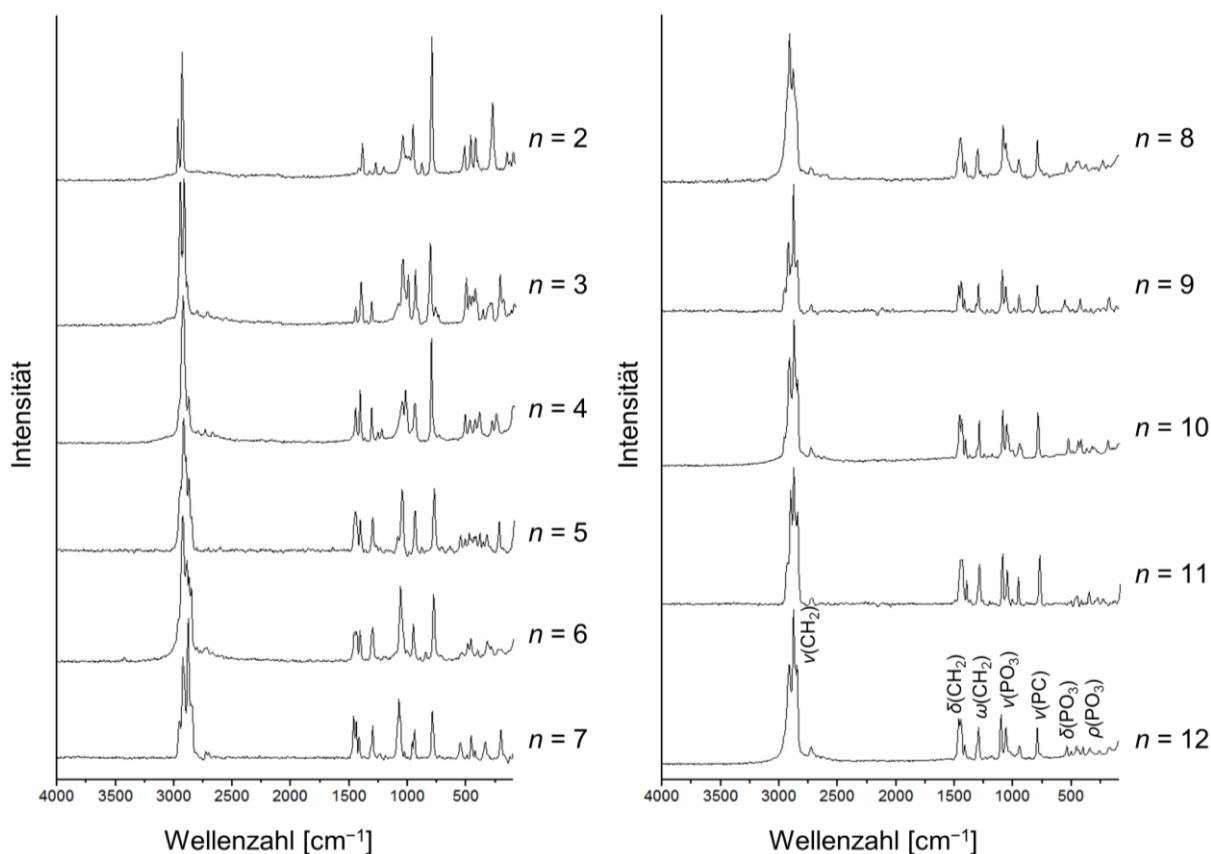


Abbildung 34: Raman-Spektren der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$.

3.1.3 NMR-Spektroskopie

Insbesondere die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu den Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ der homologen Reihe mit $n = 2-12$ liefern interessante Ergebnisse. So zeigen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Tetraethylester der Diphosphonsäuren in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge unterschiedliche Signale für die Ethoxygruppen. Für die Tetraethylester mit $n > 3$ ergeben die beiden Kohlenstoffkerne erwartungsgemäß jeweils ein Dublett aufgrund der $^2J_{\text{PC}}$ - bzw. $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung mit dem benachbarten Phosphorkern. Bei den Tetraethylestern mit $n \leq 3$ hingegen erscheinen diese zwei Signale als Triplets (Abbildung 35).

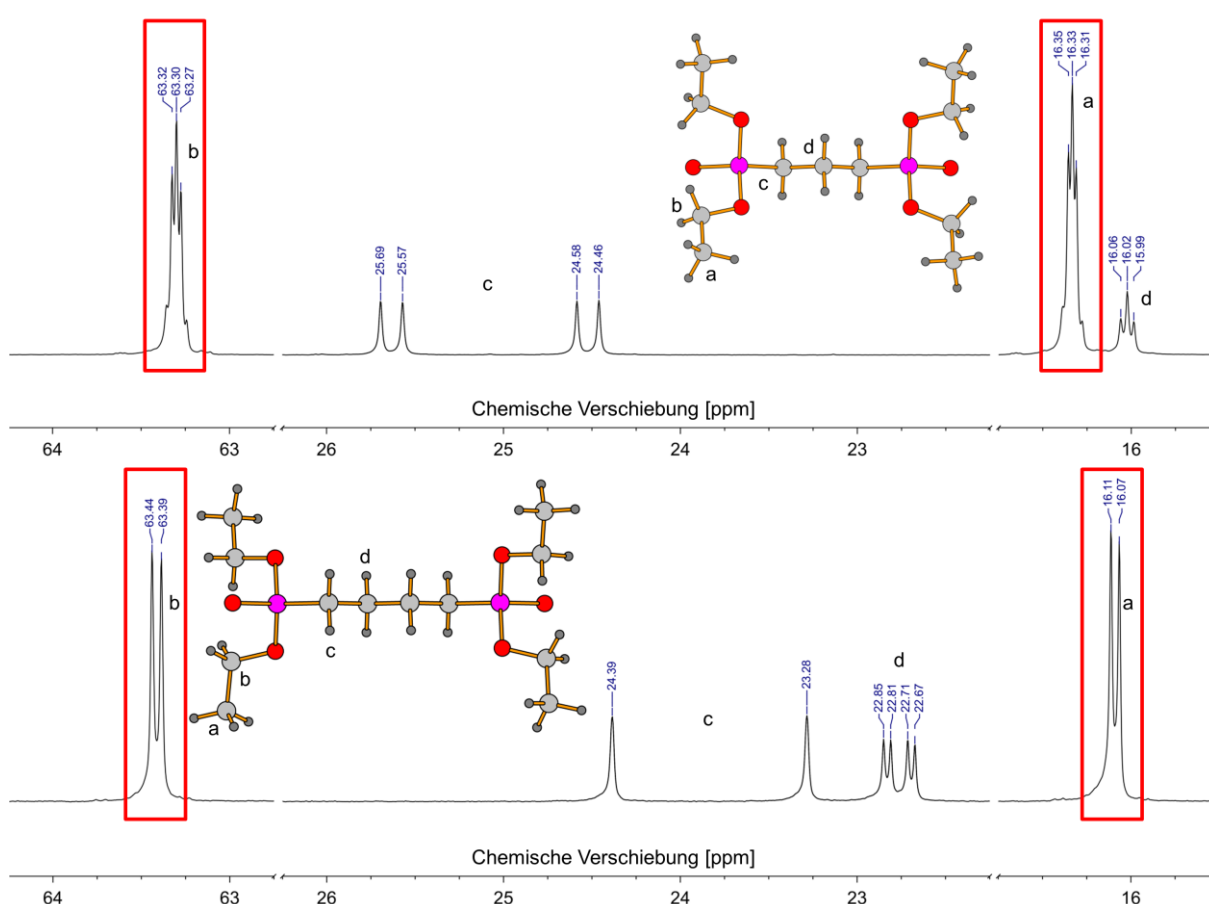


Abbildung 35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ mit $n = 3$ (oben) und $n = 4$ (unten). Die beiden Signale der Ethoxygruppen sind jeweils rot umrandet.

Hervorgerufen werden letztere Signale durch das sogenannte *virtual coupling*.^[106-107] Dabei erscheint es, als würde der jeweilige Kohlenstoffkern zu beiden Phosphorkernen koppeln, obwohl er in Wirklichkeit lediglich an einen der beiden Phosphorkerne gekoppelt ist. Dies geschieht in $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystemen, wenn zwischen den

beiden Phosphorkernen ebenfalls eine ausreichend starke Kopplung besteht. Die Kopplungskonstante des virtuellen Triplets entspricht in dem Fall der Hälfte der eigentlichen J_{PC} -Kopplung.^[106] Ab einer Alkylkettenlänge von $n = 4$ ist zwischen den beiden Phosphorkernen der Diphosphonsäuretetraethylester offensichtlich keine signifikante Kopplung mehr vorhanden. Dieser Befund korreliert gut mit ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen^[24] und Arbeiten über die Säurestärken der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren,^[30] die nahelegen, dass für $n > 3$ intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Phosphonsäuregruppen vernachlässigbar sind. Auch beim $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Ethan-1,2-diphosphonsäure handelt es sich um ein Spektrum zweiter Ordnung eines AA'X-Spinsystems (Abbildung 36).

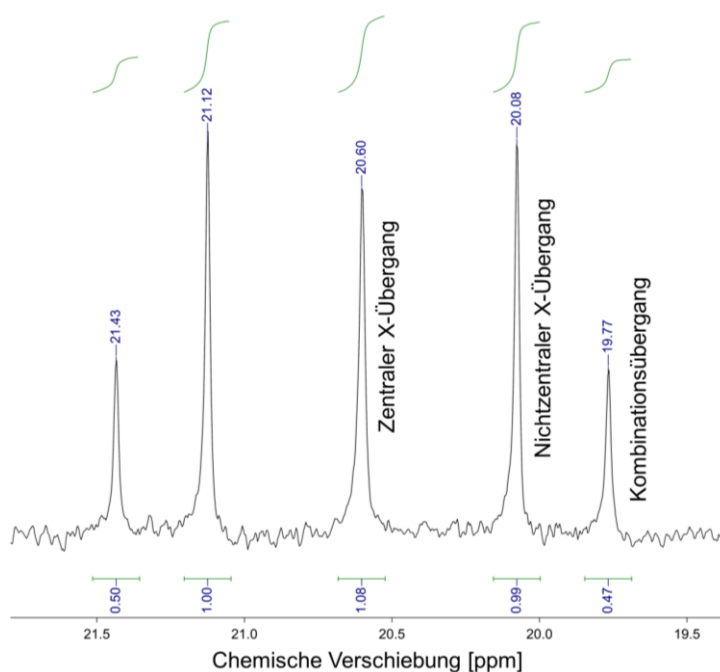


Abbildung 36: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Ethan-1,2-diphosphonsäure $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_2\text{PO}(\text{OH})_2$.

Aufgrund der geringen, natürlichen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops von 1,1 % weist das gemessene Molekül in über 99,9 % der Fälle die in Abbildung 37 gezeigte Zusammensetzung auf.

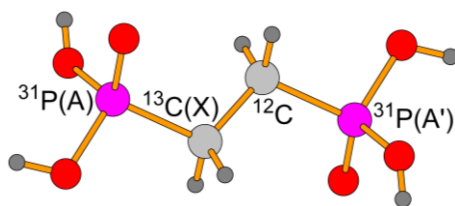


Abbildung 37: Vorwiegende Zusammensetzung des Ethan-1,2-diphosphonsäuremoleküls bei einer ^{13}C -NMR-Messung. Die Buchstaben in Klammern verdeutlichen das AA'X-Spinsystem.

Demnach sind die beiden Phosphorkerne strenggenommen nicht chemisch äquivalent. Da die Differenz der chemischen Verschiebungen jedoch lediglich durch den Isotopieeffekt gegeben ist, fällt diese zumeist vernachlässigbar klein aus. Zudem sind die beiden Phosphorkerne aufgrund ihrer unterschiedlichen Kopplung zum NMR-aktiven Kohlenstoffkern auch magnetisch nicht äquivalent. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stellt in diesem Fall den X-Teil des AA'X-Spinsystems dar. Der AA'-Teil ist theoretisch im ^{31}P -Spektrum zu finden.^[108] Allerdings sind die ^{13}C -Satellitenlinien nur schwer nachweisbar und zumeist noch überlagert. Der X-Teil zeigt ein Multiplett aus fünf symmetrisch um die Resonanzfrequenz angeordneten Linien (Abbildung 36). Um aus diesem Multiplett die Kopplungskonstanten $J_{AA'} \triangleq {}^3J_{PP}$, $J_{AX} \triangleq {}^1J_{PC}$ und $J_{A'X} \triangleq {}^2J_{PC}$ zu ermitteln, muss zuerst der dimensionslose Parameter r aus dem Intensitätsverhältnis des zentralen X-Übergangs zu einer Kombinationslinie bestimmt werden.^[108]

$$\text{mit } I_X = \frac{8r^2}{1+4r^2} \quad \text{und} \quad I_K = \frac{1}{1+4r^2}$$

$$\frac{I_X}{I_K} = \frac{8r^2}{1+4r^2} \cdot \frac{1+4r^2}{1} = 8r^2$$

Einsetzen der experimentell bestimmten Werte für I_X und I_K :

$$\frac{I_X}{I_K} = \frac{1,08}{0,5} \approx 2 \quad \Rightarrow \quad 8r^2 = 2 \quad \Rightarrow \quad r = 0,5$$

Anhand von r und dem Abstand der beiden Kombinationsübergänge kann anschließend die Differenz der Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{A'X}$ berechnet werden:

$$d = |J_{AX} - J_{A'X}| \cdot (1 + 4r^2)^{0,5} \quad \Rightarrow \quad 209,8 \text{ Hz} = |J_{AX} - J_{A'X}| \cdot 2^{0,5}$$

$$|J_{AX} - J_{A'X}| = 148,4 \text{ Hz}$$

Mit der Differenz $|J_{AX} - J_{A'X}|$ und r lässt sich der Betrag der Kopplungskonstanten $J_{AA'}$ bestimmen:

$$r = \left| \frac{J_{AA'}}{J_{AX} - J_{A'X}} \right| \quad \Rightarrow \quad 0,5 = \left| \frac{J_{AA'}}{148,4 \text{ Hz}} \right|$$

$$|J_{AA'}| = 74,2 \text{ Hz}$$

Die Summe der Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{A'X}$ ergibt sich direkt aus dem Abstand der beiden nichtzentralen X-Übergänge:

$$|J_{AX} + J_{A'X}| = 131,8 \text{ Hz}$$

Aus den Werten für $|J_{AX} + J_{A'X}|$ und $|J_{AX} - J_{A'X}|$ lassen sich die Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{A'X}$ ermitteln:

$$J_{AX} = {}^1J_{PC} = 140,1 \text{ Hz}$$

$$J_{A'X} = {}^2J_{PC} = -8,3 \text{ Hz}$$

$$J_{AA'} = {}^3J_{PP} = 74,2 \text{ Hz}$$

Die Kopplungskonstanten der Ethan-1,2-diphosphonsäure stimmen gut mit denen des entsprechenden Tetraethylesters überein, dessen ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein vergleichbares Multiplett mit fünf Linien aufweist. In vorherigen Arbeiten wurden Letztere sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmt.^[109-110]

Arbeiten über die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren mit $n = 2-12$ sind bislang nur vereinzelt für wenige Kettenlängen in der Literatur zu finden.^[92, 111-112] Diese Beiträge beinhalten zudem teilweise recht ungenaue Angaben ohne Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten oder sind schlichtweg fragwürdig. Aufgrund der nachfolgenden Betrachtung der ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren in einer homologen Reihe ist die Zuordnung der NMR-Signale leicht nachvollziehbar und die Kopplungskonstanten können problemlos bestimmt werden (Abbildung 38).

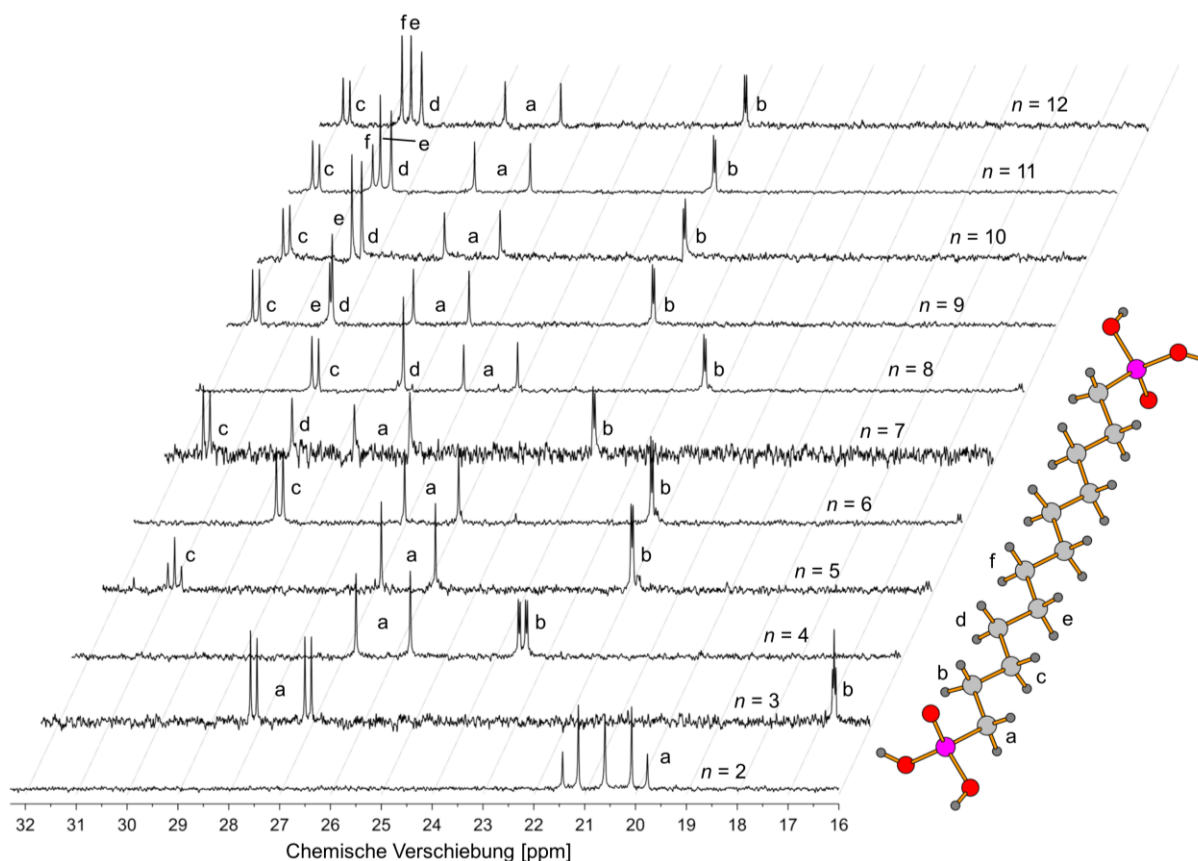
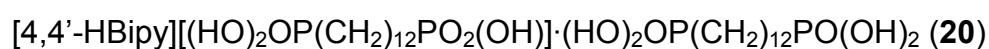
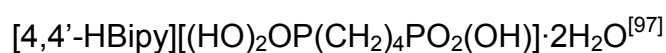
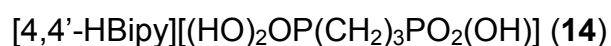


Abbildung 38: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$.

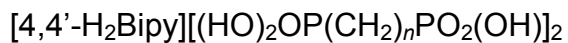
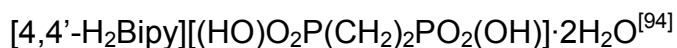
Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der Ethan-1,2-diphosphonsäure zeigt das zuvor ausführlich beschriebene Multiplett aus fünf Linien. Anhand der Spektren der Diphosphonsäuren mit $n = 3-6$ können die Signale a, b und c aufgrund der unterschiedlichen Kopplungen zu den beiden Phosphorkernen und den daraus resultierenden Signalaufspaltungen eindeutig den jeweiligen Kohlenstoffkernen zugeordnet werden. Ab einer Kettenlänge von $n = 6$ bleiben diese Signale weitestgehend unverändert. Die hinzukommenden Kohlenstoffkerne ergeben Singulets im Bereich zwischen den Signalen a und c. Wegen der unterschiedlichen relativen Intensitäten der Singulets in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der ungeradzahligen Diphosphonsäuren ($n \geq 7$) können auch diese Signale eindeutig den jeweiligen Kohlenstoffkernen zugeordnet werden. Die hier vorgenommene Signalzuordnung stimmt gut mit der von Mezzane *et al.* für die Decan-1,10-diphosphonsäure und die Dodecan-1,12-diphosphonsäure überein.^[111] Detaillierte Informationen zu chemischen Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die leichten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Diphosphonsäuren mit $n = 7, 9, 10, 11$ und 12 liegen darin begründet, dass diese in Methanol- d_4 anstelle von Deuteriumoxid gemessen wurden. Etwaige Unterschiede zwischen den NMR-Spektren in dieser Arbeit und denen in unserer Publikation über die Alkan- α,ω -diphosphonsäuren resultieren aus den Messungen verschiedener Proben in unterschiedlichen Lösungsmitteln.^[113]

3.2 4,4'-Bipyridinium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben neue Verbindungen im System 4,4'-Bipyridin/Alkan- α,ω -diphosphonsäure synthetisiert, umfassend charakterisiert und deren Festkörperstrukturen mittels Einkristallstrukturanalyse sowie Pulverdiffraktometrie untersucht. Wie in der Einleitung erwähnt, können die 4,4'-Bipyridiniumkationen in diesen organischen Salzen sowohl einfach als auch zweifach protoniert vorliegen. Ihr Protonierungsgrad ist dabei unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der bei der Synthese dieser Verbindungen eingesetzten Edukte. Zur Gruppe der 4,4'-Bipyridin-1-ium-Salze gehören die folgenden Verbindungen:



Die überwiegende Mehrheit dieser Wasserstoffbrückenbindungspolymere zählt allerdings zur Gruppe der 4,4'-Bipyridin-1,1'-dium-Salze:



mit $n = 6$ (**15**), 8 (**16**), 9 (**17**), 10 (**18**) und 11 (**19**)

Für $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ wurden unter den gegebenen Kristallisationsbedingungen zwei nebeneinander vorliegende Polymorphe erhalten, die im Folgenden als **15a** bzw. **15b** bezeichnet werden.

3.2.1 Kristallstrukturen der $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salze

In allen bislang strukturell charakterisierten $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind die Kationen über mittelstarke, ladungsunterstützte $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Ketten verknüpft (Abbildung 39; Tabelle 12).

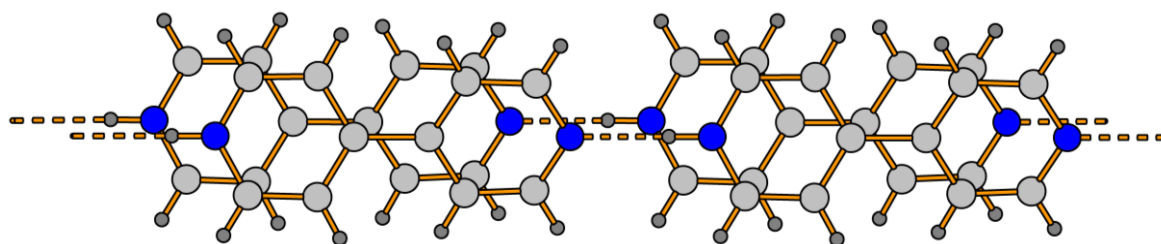


Abbildung 39: Paarweise Stapelung der unendlichen, wasserstoffbrückenbasierten $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Ketten in der Kristallstruktur von **14**.

Tabelle 12: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen von **14** (oben), $[4,4'\text{-HBipy}][\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[97]}$ (mittig) und **20** (unten).

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N2-H2 \cdots N1 ⁱ	0,86	1,94	2,804(2)	177
N4-H4 \cdots N3 ⁱ	0,86	1,96	2,815(2)	180
D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N2-H22 \cdots N1 ⁱⁱ	1,24(3)	1,35(3)	2,591(3)	178(3)
D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N2-H2 \cdots N1	0,86	1,78	2,641(5)	178

Symmetrie-Codierung: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $x, -1 + y, z$.

Im Festkörper sind diese Ketten entweder paarweise oder schichtartig in parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen gepackt (Abbildung 39). Die geometrischen Parameter zur Einordnung dieser „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die für die $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salze beobachteten Werte stimmen gut mit den Ergebnissen einer Recherche in der *Cambridge Structural Database* zu „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ in Übergangsmetall-Pyridin-Komplexen überein, wonach die überwiegende Mehrheit der untersuchten Verbindungen ähnliche Werte aufweist.^[19]

Tabelle 13: Geometrische Parameter [Å, °] zu den parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen der $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Ionen in **14** (oben), $[4,4'\text{-HBipy}][\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[97] (mittig) und **20** (unten).

M-M	E-E	Versatz	E-M-M
3,85	3,62	1,34	20,4
M-M	E-E	Versatz	E-M-M
3,95	3,44	1,95	29,5
M-M	E-E	Versatz	E-M-M
4,58	3,40	3,07	42,1

Die Pyridyl- und Pyridiniumylgruppen eines $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Ions können in Abhängigkeit von den Packungsgegebenheiten und der Einbindung der kationischen, wasserstoffbrückenbasierten Ketten in die anionischen Substrukturen der Verbindungen etwa durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen sowohl koplanar vorliegen wie in den Kristallstrukturen von **20** und $[4,4'\text{-HBipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[97] als auch deutlich gegeneinander verdreht wie in der Kristallstruktur von **14** mit einem Torsionswinkel von $27,1(3)^\circ$.

Obleich die kationischen Substrukturen in den drei bislang bekannten $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren grundsätzlich sehr ähnlich sind, weisen die anionischen Substrukturen beträchtliche Unterschiede auf. Die Kristallstruktur der literaturbekannten Verbindung $[4,4'\text{-HBipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[97] wird in Kapitel 1.4 Organische Phosphonate beschrieben.

Anionische Substruktur von $[4,4'\text{-HBipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_2(\text{OH})]$

$[4,4'\text{-HBipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_2(\text{OH})]$ (**14**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 16). Die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils zwei kristallogra-

phisch unabhängigen 4,4'-Bipyridiniumkationen und Hydrogen(3-phosphonopropyl)-phosphonatanionen (Abbildung 40).

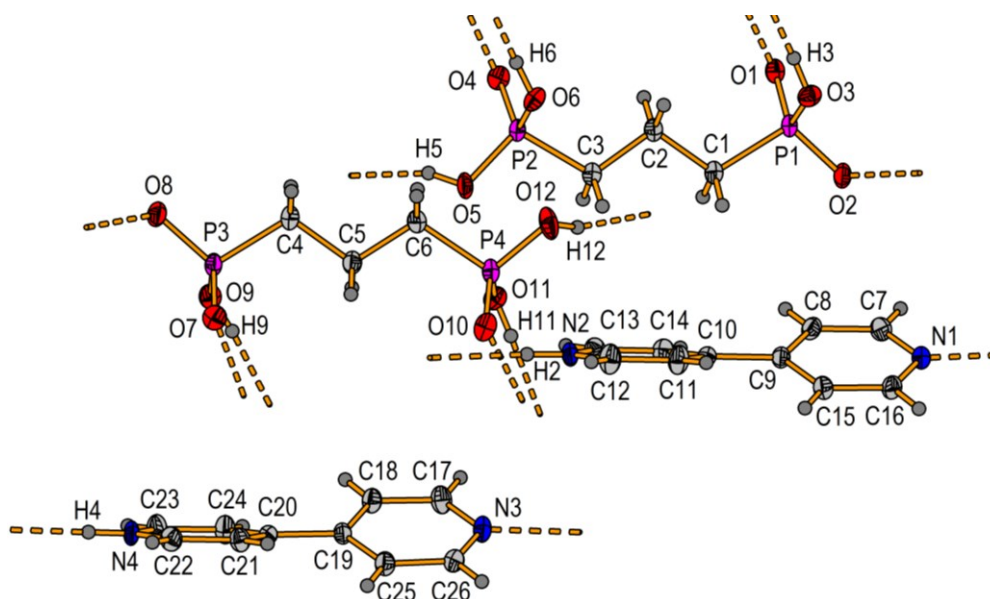


Abbildung 40: Die gewählte asymmetrische Einheit von **14**.

Die intramolekularen Bindungslängen und -winkel der Hydrogen(3-phosphonopropyl)phosphonatanionen liegen im Rahmen der Erwartungen und sind vergleichbar mit denen in der Kristallstruktur der Propan-1,3-diphosphonsäure.^[48] Erwartungsgemäß besteht in den $-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen ein signifikanter Längenunterschied zwischen der P–OH-Bindung und den kürzeren P–O-Bindungen des PO_2^- -Fragments. Auch der O–P–O-Winkel des PO_2^- -Fragments ist mit $115,6(9)^\circ$ im Vergleich zur Phosphonsäuregruppe deutlich aufgeweitet, was den Beobachtungen von Glidewell *et al.* entspricht.^[94]

Die anionische Substruktur von **14** ist aus $[(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_2(\text{OH})]^-$ -Ionen aufgebaut, die aufgrund von Kopf-Schwanz-Verknüpfungen durch starke bis mittelstarke O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen dimere Einheiten bilden (Tabelle 14; Abbildung 41). Aus dieser Verknüpfung resultieren acht- und sechzehngliedrige Ringmotive, die mit dem *graph set* zweiter Ordnung $\text{R}_2^2(8)$ bzw. dem *graph set* erster Ordnung $\text{R}_2^2(16)$ beschrieben werden können. Jede dimere Einheit ist außerdem durch ladungsunterstützte O–H \cdots O $^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei benachbarten dimeren Einheiten verbunden, wodurch unendliche, anionische Ketten entstehen. Diese Ketten verlaufen parallel zu den kationischen $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Ketten in Richtung der kristallographischen *a*-Achse. Aus der Verknüpfung der dimeren Ein-

heiten resultiert ein wasserstoffbrückenbasiertes, sechzehngliedriges Ringmotiv, das mit dem *graph set* zweiter Ordnung $R_4^4(16)$ klassifiziert werden kann.

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen in der anionischen Substruktur von **14**.

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H–A
O3–H3 \cdots O4 ⁱ	0,82	1,73	2,542(2)	171
O6–H6 \cdots O1 ⁱ	0,82	1,68	2,496(2)	170
O5–H5 \cdots O2 ⁱⁱ	0,82	1,63	2,418(2)	160
O9–H9 \cdots O10 ⁱⁱⁱ	0,82	1,68	2,489(2)	167
O11–H11 \cdots O7 ⁱⁱⁱ	0,82	1,72	2,517(2)	165
O12–H12 \cdots O8 ^{iv}	0,82	1,62	2,405(2)	158

Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, -y, -z$; (ii) $-1 + x, y, z$; (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $1 + x, y, z$.

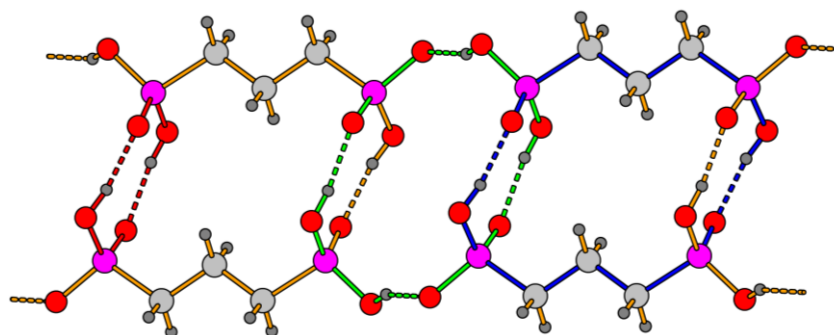


Abbildung 41: Wasserstoffbrückengebundene, anionische Ketten in der Kristallstruktur von **14**. Die Ringmotive $R_2^2(8)$, $R_2^2(16)$ und $R_4^4(16)$ werden durch rote, blaue und grüne Bindungen angegeben.

Das in der anionischen Substruktur vorliegende Wasserstoffbrückenbindungssystem kann mit Hilfe eines sogenannten *constructor graphs* stark vereinfacht dargestellt werden (Abbildung 42).^[16-17] Hierbei wird die individuelle Struktur des Moleküls vernachlässigt, um die Sicht auf das Wesentliche nicht zu beschränken. Die farbigen Pfeile codieren dabei kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen.

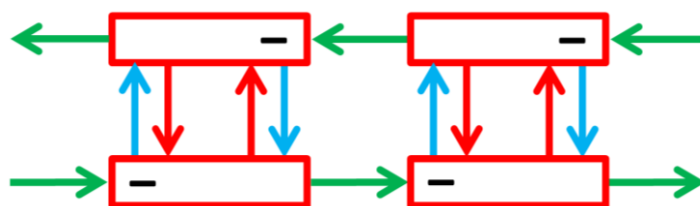


Abbildung 42: *Constructor graph* für das Wasserstoffbrückenbindungssystem von **14**.

Die kettenförmigen Substrukturen sind in der Kristallstruktur von **14** in entlang [0 1 1] alternierenden anionischen und kationischen Schichten angeordnet, die durch Coulomb- und Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden (Abbildung 43).

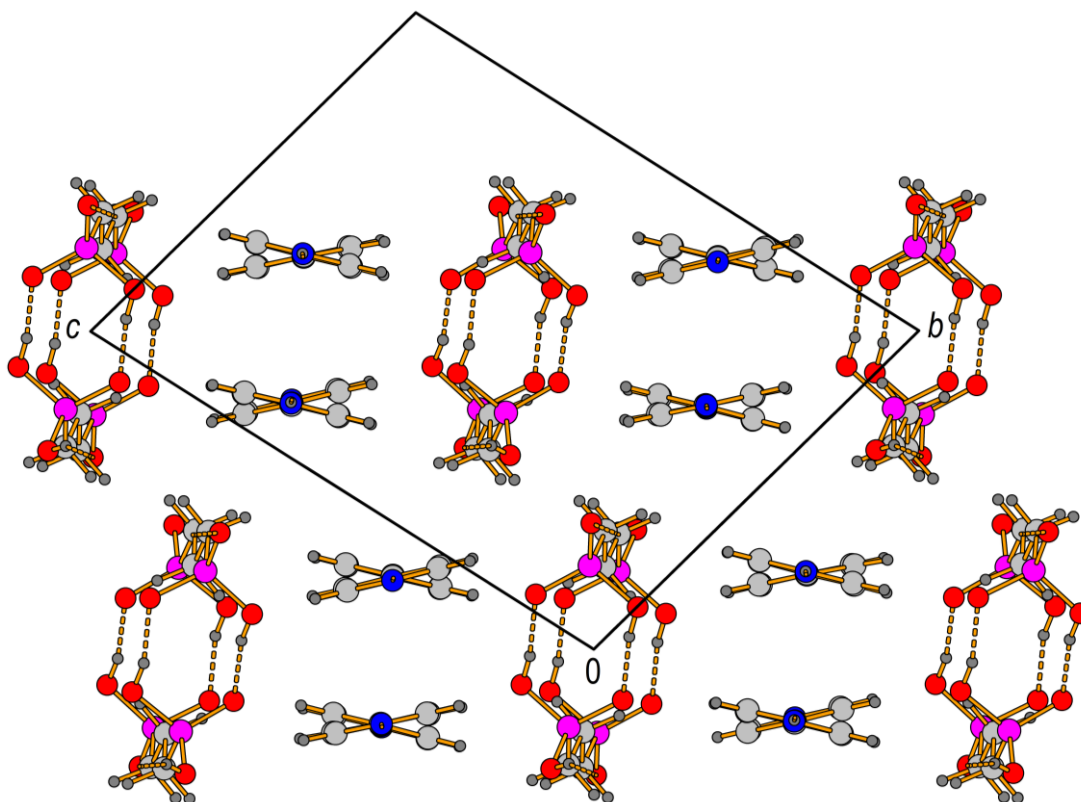


Abbildung 43: Schichtartige Anordnung der anionischen und kationischen wasserstoffbrückegebundenen Ketten in der Kristallstruktur von **14**.

Anionische Substruktur von [4,4'-HBipy][H₂O₃P(CH₂)₁₂PO₃H]·H₂O₃P(CH₂)₁₂PO₃H₂

[4,4'-HBipy][H₂O₃P(CH₂)₁₂PO₃H]·H₂O₃P(CH₂)₁₂PO₃H₂ (**20**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 16). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Pyridiniumylfragmenten, einem Hydrogen(12-phosphonododecyl)phosphonat anion und einem Dodecan-1,12-diphosphonsäuremolekül, wobei die N⁺-H-Wasserstoffatompositionen eine Fehlordnung aufweisen (Abbildung 44). Diese lässt sich entweder durch in entgegengesetzte Richtungen verlaufende [4,4'-HBipy]⁺-Ketten oder durch das Vorhandensein eines Doppelminimum-Potentials erklären. Eine Quantifizierung der Fehlordnung gestaltet sich in diesem Zusammenhang schwierig, da lediglich das Wasserstoffatom die Kettenverlaufsrichtung definiert.

Die formal anionische Substruktur von **20** beinhaltet zweidimensionale, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke in der *ab*-Ebene, in denen die -PO₃H₂- und -PO₃H⁻-

Gruppen der Anionen und Neutalmoleküle durch starke $O-H\cdots O^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft werden (Abbildung 45; Tabelle 15).

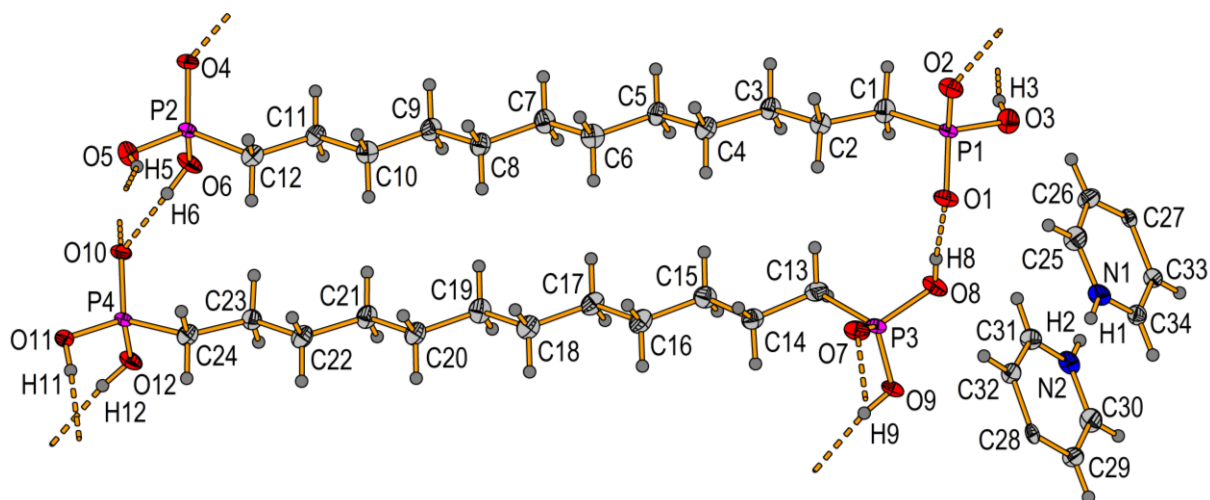


Abbildung 44: Die gewählte asymmetrische Einheit von **20**.

Gemäß einer Analyse der *graph sets* sind diese Netzwerke aus vierzehn-, sechzehn- und zweiundzwanzigliedrigen Ringmotiven aufgebaut, die mit den *graph sets* vierter Ordnung $R_4^3(14)$ und $R_4^4(16)$ sowie dem *graph set* fünfter Ordnung $R_6^5(22)$ beschrieben werden können.

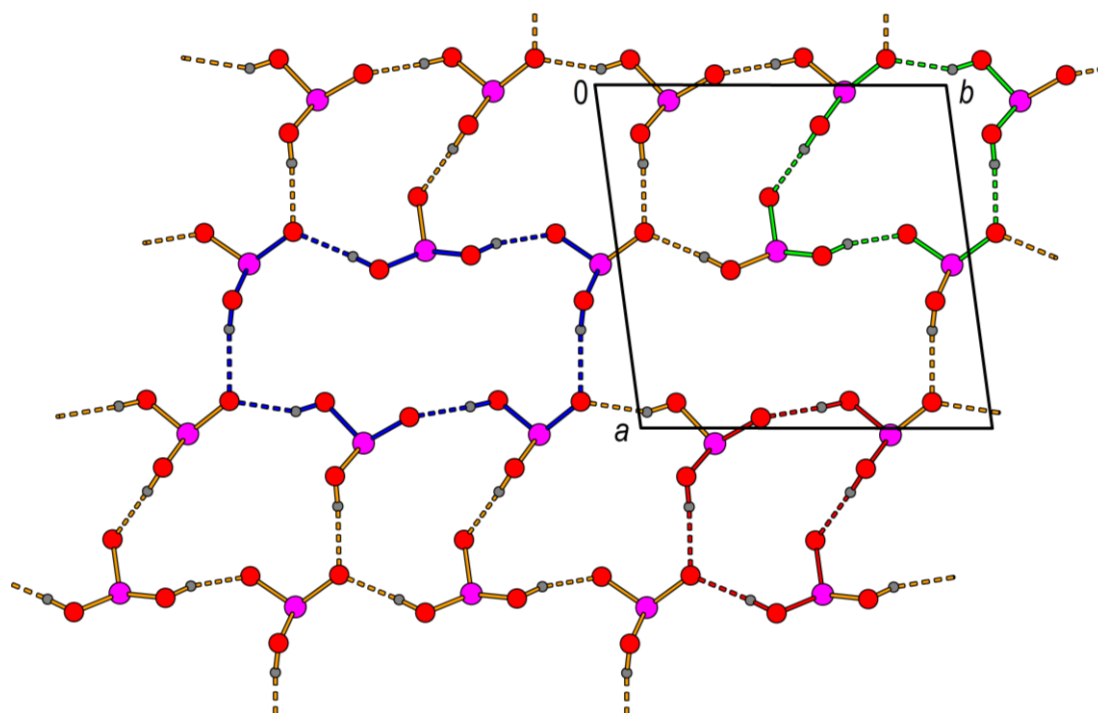


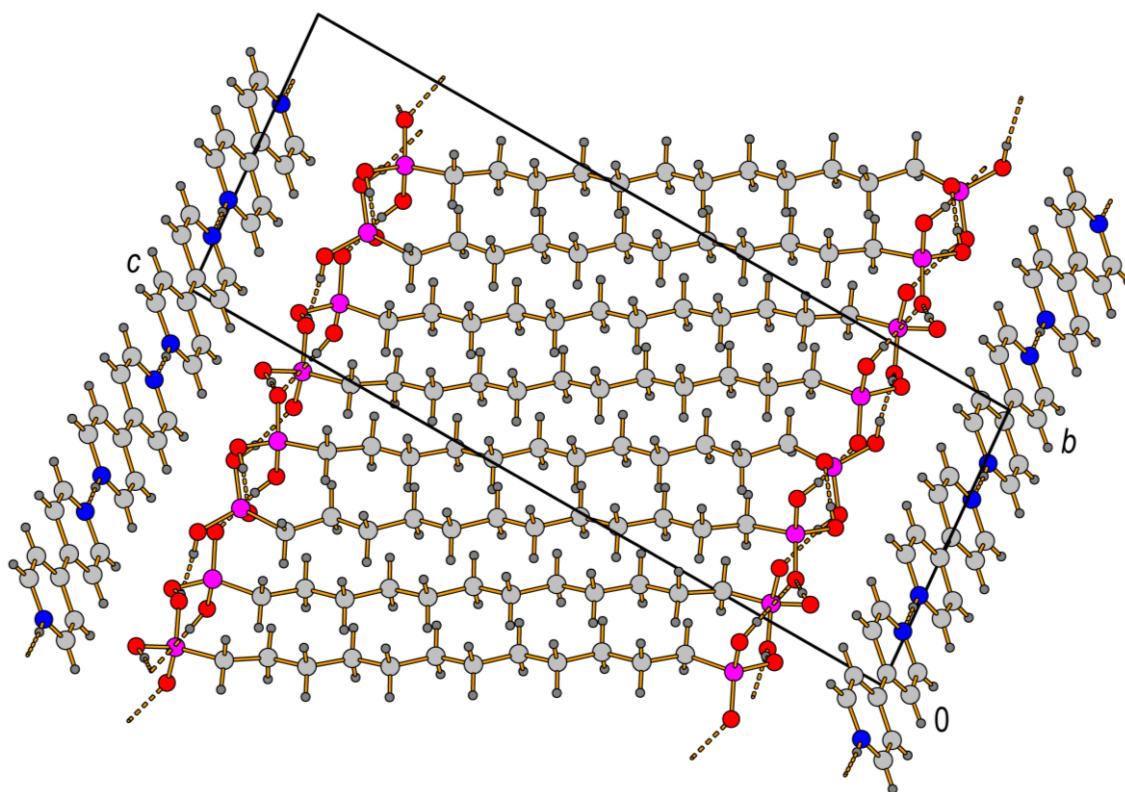
Abbildung 45: Zweidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in der Kristallstruktur von **20**. Die Ringmotive $R_4^3(14)$, $R_4^4(16)$ und $R_6^5(22)$ werden durch rote, grüne und blaue Bindungen angedeutet.

Tabelle 15: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der O-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen in der anionischen Substruktur von **20**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O3-H3...O10 ⁱ	0,82	1,88	2,674(4)	162
O5-H5...O1 ⁱⁱ	0,82	1,81	2,592(4)	159
O6-H6...O10	0,82	1,79	2,549(4)	154
O8-H8...O1	0,82	1,76	2,579(4)	174
O9-H9...O2 ⁱⁱⁱ	0,82	1,64	2,435(4)	162
O11-H11...O7 ^{iv}	0,82	1,70	2,515(4)	176
O12-H12...O4 ⁱⁱⁱ	0,82	1,68	2,494(4)	171

Symmetrie-Codierung: (i) $-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $1-x, -y, 1-z$.

Durch die Alkandiyleinheiten der Anionen und Diphosphonsäuremoleküle werden jeweils zwei der wasserstoffbrückenbasierten Netzwerke in Richtung der kristallographischen c -Achse miteinander zu einem dreidimensionalen Gebilde verbunden. In der Kristallstruktur von **20** sind diese zusammen mit den $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Ketten in entlang der kristallographischen c -Achse alternierenden anionischen und kationischen Schichten angeordnet (Abbildung 46).

Abbildung 46: Schichtartige Anordnung der formal anionischen und kationischen Substrukturen in **20**.

Auch hier werden diese Schichten durch Coulomb- und Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Anders als in der Kristallstruktur von **14**, in der die kettenförmigen anionischen und kationischen Substrukturen parallel zueinander verlaufen, sind die Alkylketten der Moleküle innerhalb der formal anionischen Substruktur hier jedoch annähernd senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der [4,4'-HBipy]⁺-Ketten angeordnet.

Tabelle 16: Daten zur Kristallstrukturbestimmung der [4,4'-HBipy]⁺-Salze.

Verbindung	14	20
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	Triklin; $P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,8401(4) \text{ \AA}$ $b = 12,0388(5) \text{ \AA}$ $c = 15,2173(5) \text{ \AA}$	$a = 9,1869(18) \text{ \AA}$ $b = 9,2725(19) \text{ \AA}$ $c = 24,348(5) \text{ \AA}$
Elementarzellvolumen; Z	$1553,60(11) \text{ \AA}^3$; 4	$2017,6(7) \text{ \AA}^3$; 2
Berechnete Dichte	$1,54 \text{ g/cm}^3$	$1,34 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	100 K	110 K
$2\theta_{\text{max}}$	$54,99^\circ$	$50,00^\circ$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,313 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,248 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
F(000)	752	876
Gemessene Reflexe	19960	21099
Unabhängige Reflexe	7121 [$R_{\text{int}} = 0,0386$]	7072 [$R_{\text{int}} = 0,0380$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5468	5623
Vollständigkeit	99,8 %	99,8 %
Index-Bereich	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 10, -28 \leq l \leq 28$
Parameter / restraints	422 / 0	476 / 0
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0406, wR_2 = 0,0851$	$R_1 = 0,0717, wR_2 = 0,1843$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0593, wR_2 = 0,0919$	$R_1 = 0,0892, wR_2 = 0,1933$
Goof	1,042	1,115
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,41/0,43 \text{ e/\AA}^3$	$-0,54/1,00 \text{ e/\AA}^3$

3.2.2 Kristallstrukturen der $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze

Die meisten der bislang strukturell charakterisierten $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren weisen schichtartige Kristallstrukturen auf, in denen die anionischen Substrukturen, bestehend aus Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanionen, durch 4,4'-Bipyridindiumkationen mittels starker bis mittelstarker, ladungsunterstützter $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen entlang einer Raumrichtung miteinander verknüpft werden (Tabelle 17; Abbildung 48, 50 und 51).

Tabelle 17: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen der $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ -Salze.

Verbindung	D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
15a	N1-H1 \cdots O1 ⁱ	0,86	1,84	2,676(2)	164
15b	N1-H1 \cdots O6 ⁱⁱ	0,86	1,68	2,531(2)	170
	N2-H2 \cdots O7	0,86	1,72	2,573(2)	175
16	N1-H1 \cdots O10	0,86	1,68	2,528(2)	170
	N2-H2 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0,86	1,71	2,570(2)	174
17	N1-H1C \cdots O13 ^{iv}	0,86	1,71	2,555(6)	169
	N2-H2C \cdots O1 ^v	0,86	1,67	2,521(6)	172
	N3-H3C \cdots O7 ^{vi}	0,86	1,67	2,524(6)	174
	N4-H4C \cdots O20 ^v	0,86	1,70	2,556(7)	170
18	N1-H1 \cdots O1 ^{vii}	0,86	1,82	2,658(3)	166
19	N1-H1 \cdots O1 ^{viii}	0,86	1,67	2,527(2)	175

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -1 + y, z$; (ii) $-1 + x, -1 + y, -1 + z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $x, 2 - y, 0,5 + z$; (v) $x, 1 - y, 0,5 + z$; (vi) $-1 + x, 2 - y, 0,5 + z$; (vii) $1 - x, -0,5 + y, 0,5 - z$; (viii) $2 + x, y, z$.

Ähnlich wie in den $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren sind die $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen in parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen gestapelt. Die geometrischen Parameter der „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ liegen in guter Übereinstimmung mit denen der $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salze (Tabelle 18). Sowohl die Verbindungen **15a** und **18** als auch die Verbindungen **15b** und **16** zeigen dabei auffallend ähnliche Werte hinsichtlich der $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen und der „ π - π -Stapelwechselwirkungen“. Die überwiegende Mehrheit der Kationen in den Kristallstrukturen der $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze weist mit einem maximalen Torsionswinkel von $2,9(3)^\circ$ eine annähernd koplanare Konformation der beiden Pyridiniumylgruppen auf.

Tabelle 18: Geometrische Parameter [Å, °] zu den parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen der [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)_nPO₂(OH)]₂-Salze.

Verbindung	M–M	E–E	Versatz	E–M–M
15a	3,90	3,57	1,58	23,8
15b	3,90	3,73	1,12	16,8
16	3,83	3,66	1,15	17,4
17	3,74	3,64	0,85	13,1
	3,74	3,61	0,99	15,4
18	3,85	3,57	1,45	22,2
19	3,53	3,30	1,24	20,5

Aufgrund signifikanter Unterschiede in der Art und Weise, wie die anionischen Substrukturen und die kationischen Stapel zueinander angeordnet sind, können die Kristallstrukturen der hier untersuchten [4,4'-H₂Bipy]²⁺-Salze in hauptsächlich zwei unterschiedliche Typen unterteilt werden.

Strukturtyp 1

Dem Strukturtyp 1 sind die Verbindungen [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)₆PO₂(OH)]₂ (**15a**) und [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)₁₀PO₂(OH)]₂ (**18**) zuzuordnen. Beide kristallisieren homöotyp im monoklinen Raumgruppentyp *P*2₁/*c* (Tabelle 22). Die asymmetrischen Einheiten von **15a** und **18** bestehen jeweils aus einem halben 4,4'-Bipyridiniumion und einem Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonation (Abbildung 47).

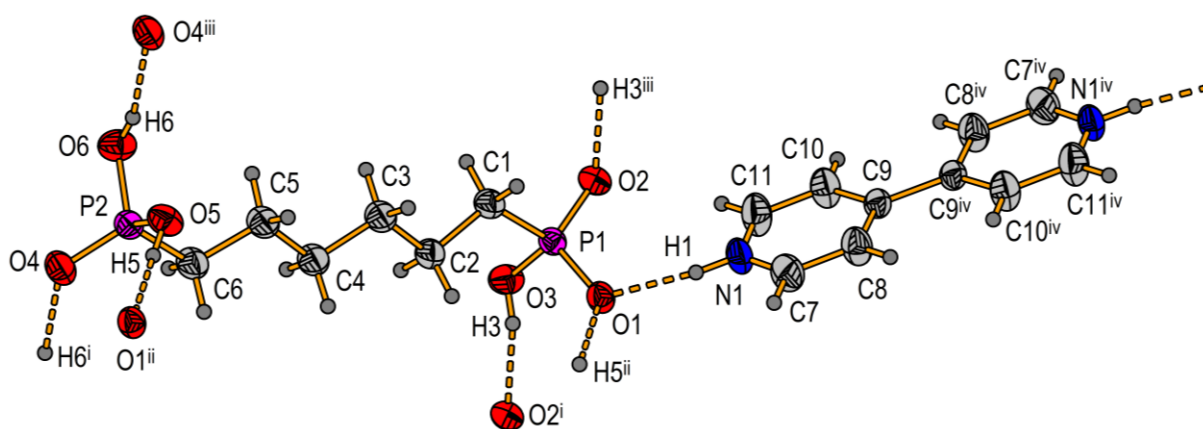


Abbildung 47: Die gewählte asymmetrische Einheit von **15a** (**18** entsprechend) inklusive symmetrie-äquivalenter, wasserstoffbrückengebundener Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Symmetrie-Codierung: (i) $x, -1 + y, z$; (ii) $2 - x, -y, 1 - z$; (iii) $x, 1 + y, z$; (iv) $1 - x, 2 - y, -z$.

Die anionischen Substrukturen dieser Verbindungen beinhalten Bänder aus $-\text{PO}_3\text{H}_2^-$ und $-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen, die durch mittelstarke, ladungsunterstützte $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind und in Richtung der kristallographischen b -Achse verlaufen (Abbildung 48; Tabelle 19). Im Detail weisen diese Bänder sechzehngliedrige Ringmotive auf, die mit dem *graph set* dritter Ordnung $\text{R}_4^4(16)$ beschrieben werden können und die in identischer Ausführung auch in den zweidimensionalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken der Verbindung **20** auftreten.

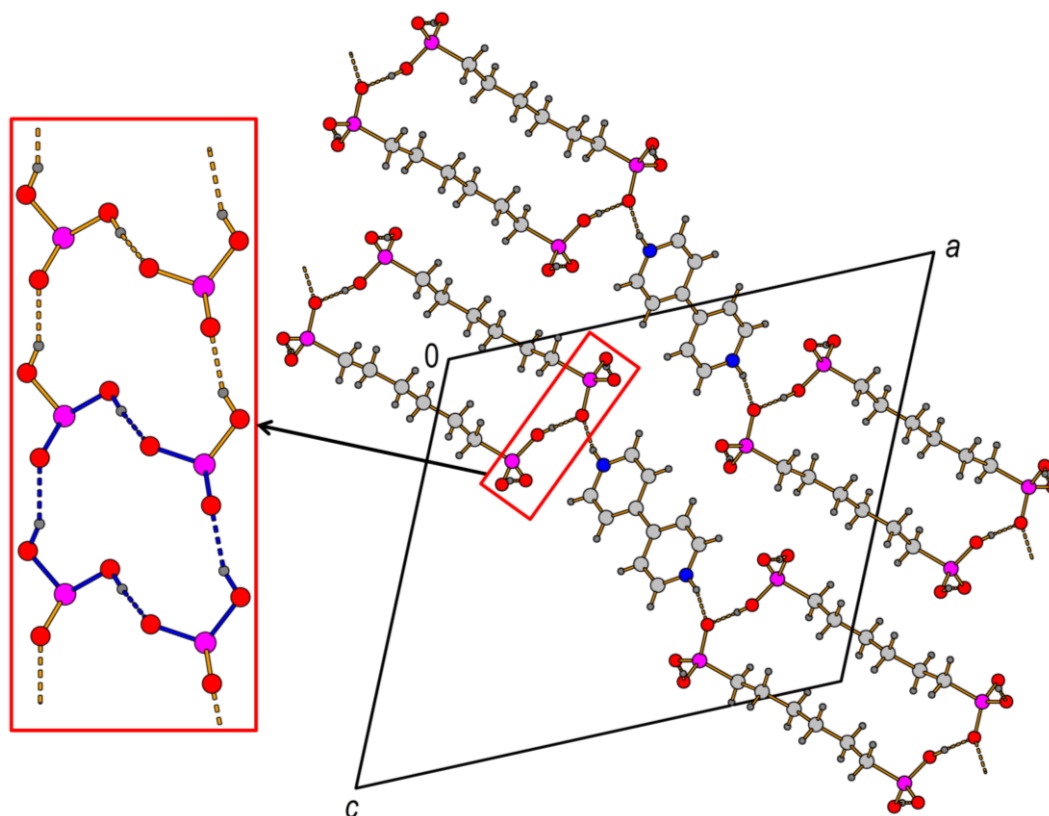


Abbildung 48: Packungsdiagramm von **15a** (**18** entsprechend). Die wasserstoffbrückenbasierten Bänder in der anionischen Substruktur sind im roten Kasten dargestellt. Das Ringmotiv $\text{R}_4^4(16)$ wird durch blaue Bindungen kenntlich gemacht.

Tabelle 19: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in den anionischen Substrukturen von **15a** (oben) und **18** (unten).

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
O3-H3 \cdots O2 ⁱ	0,82	1,77	2,550(2)	157
O5-H5 \cdots O1 ⁱⁱ	0,82	1,70	2,512(2)	173
O6-H6 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,82	1,79	2,563(2)	157
D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
O3-H3 \cdots O2 ⁱ	0,82	1,76	2,540(3)	160

O5–H5 \cdots O1 ⁱⁱ	0,82	1,70	2,512(2)	174
O6–H6 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,82	1,78	2,553(2)	157

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -1 + y, z$; (ii) $2 - x, -y, 1 - z$; (iii) $x, 1 + y, z$.

Durch die Alkandiyleinheiten der Anionen werden jeweils zwei der wasserstoffbrückegebundenen Bänder entlang $[1\ 0\ 1]$ zu Strängen verknüpft. Ebenfalls entlang dieser Richtung werden jene anionischen Stränge, wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, durch $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen mit benachbarten Strängen verbunden, wodurch zweidimensionale, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke mit klar voneinander getrennten anionischen und kationischen Bereichen entstehen. Demzufolge sind die anionischen und kationischen Substrukturen im Strukturtyp 1 annähernd parallel zueinander angeordnet. Außerdem sind die zweidimensionalen, wasserstoffbrückenbasierten Netzwerke entlang $[1\ 0\ \bar{1}]$ schichtartig gepackt, wobei zu benachbarten Netzwerken Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen.

Strukturtyp 2

Zum Strukturtyp 2 gehören die Verbindungen der allgemeinen Formel $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ mit $n = 6$ (**15b**), 8 (**16**) und 11 (**19**). **15b** und **16** kristallisieren homöotyp im triklinen Raumgruppentyp $P\bar{1}$ (Tabelle 22). Die asymmetrischen Einheiten bestehen aus einem 4,4'-Bipyridindiumkation und zwei kristallographisch unabhängigen Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanionen (Abbildung 49).

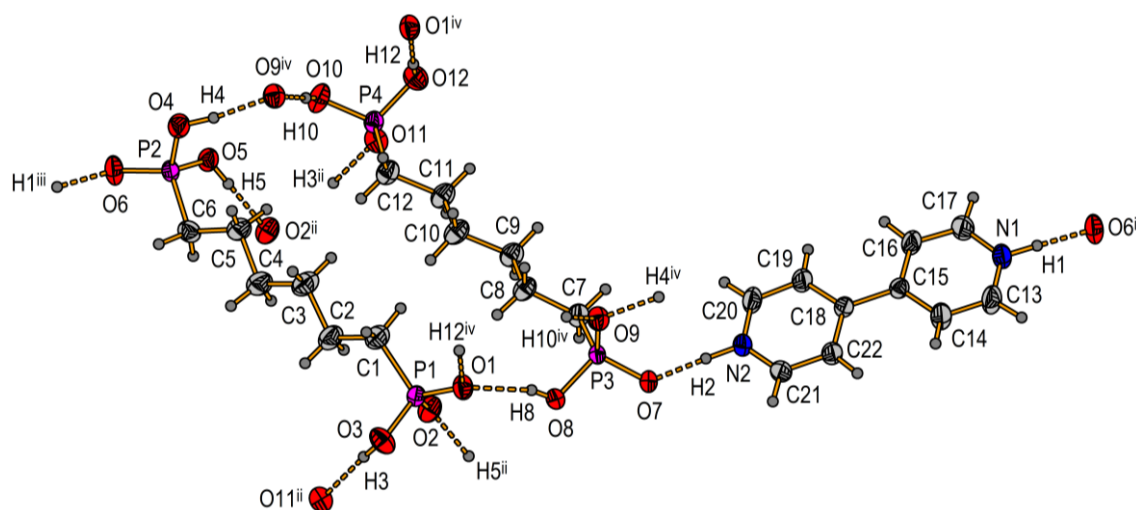


Abbildung 49: Die gewählte asymmetrische Einheit von **15b** (**16** entsprechend) inklusive symmetrieäquivalenter, wasserstoffbrückegebundener Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Symmetrie-Codierung: (i) $-1 + x, -1 + y, -1 + z$; (ii) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $1 + x, 1 + y, 1 + z$; (iv) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Auch hier bilden die $-\text{PO}_3\text{H}_2^-$ und $-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen der Anionen, die durch mittelstarke, ladungsunterstützte $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft werden, in Richtung der kristallographischen a -Achse verlaufende Bandstrukturen (Abbildung 50; Tabelle 20). Allerdings ist der Aufbau dieser Bänder ein komplett anderer als derer im Strukturtyp 1. Sie weisen zehngliedrige und vierzehngliedrige Ringmotive auf, die mit dem *graph set* dritter Ordnung $\text{R}_3^2(10)$ bzw. dem *graph set* vierter Ordnung $\text{R}_4^3(14)$ zu klassifizieren sind. Außerdem sind die Wasserstoffbrückenbindungen hier insgesamt etwas schwächer ausgeprägt, was an den größeren $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abständen deutlich wird.

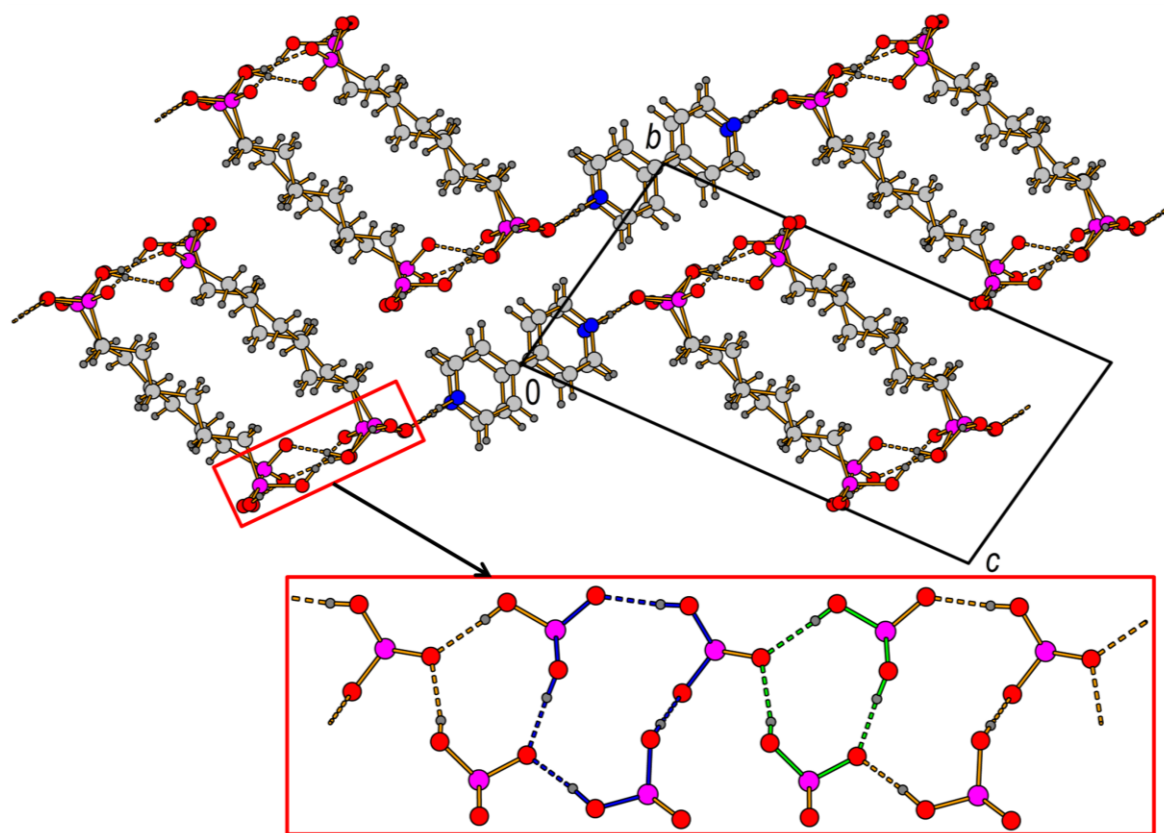


Abbildung 50: Packungsdiagramm von **15b** (**16** entsprechend). Die wasserstoffbrückenbasierten Bänder in der anionischen Substruktur sind im roten Kasten dargestellt. Die Ringmotive $\text{R}_3^2(10)$ und $\text{R}_4^3(14)$ werden durch grüne und blaue Bindungen angedeutet.

Tabelle 20: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in den anionischen Substrukturen von **15b** (oben) und **16** (unten).

$\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{D}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{D}\cdots\text{A}$	$\text{D}-\text{H}-\text{A}$
$\text{O3}-\text{H3}\cdots\text{O11}^{\text{i}}$	0,82	1,81	2,612(2)	164
$\text{O4}-\text{H4}\cdots\text{O9}^{\text{ii}}$	0,82	1,77	2,575(2)	168
$\text{O5}-\text{H5}\cdots\text{O2}^{\text{i}}$	0,82	1,66	2,461(2)	166

O8-H8...O1	0,82	1,85	2,619(2)	156
O10-H10...O9 ⁱⁱ	0,82	1,76	2,526(2)	154
O12-H12...O1 ⁱⁱ	0,82	1,79	2,602(2)	171
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
O3-H3...O11 ⁱ	0,82	1,79	2,592(2)	164
O4-H4...O9 ⁱⁱ	0,82	1,76	2,569(2)	170
O5-H5...O2 ⁱ	0,82	1,65	2,460(2)	168
O8-H8...O1	0,82	1,82	2,603(2)	158
O10-H10...O9 ⁱⁱ	0,82	1,76	2,520(2)	155
O12-H12...O1 ⁱⁱ	0,82	1,77	2,585(2)	172

Symmetrie-Codierung: (i) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Jeweils zwei dieser wasserstoffbrückenbasierten Bänder werden durch die Alkandyleinheiten der Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanionen entlang $[0 \bar{1} 1]$ zu Strängen verknüpft. Anders als im Strukturtyp 1, in dem die Anionen eine einheitliche Ausrichtung bezüglich ihrer Alkylketten aufweisen, sind die Anionen hier verkippt zueinander angeordnet. Annähernd entlang $[0 1 1]$ werden die anionischen Stränge durch $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen mit benachbarten Strängen verbunden, wodurch auch hier zweidimensionale, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke mit klar voneinander getrennten anionischen und kationischen Bereichen gebildet werden. Allerdings sind die anionischen und kationischen Substrukturen nicht parallel zueinander angeordnet, sondern in einem Fischgrätmuster.

Verbindung **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben 4,4'-Bipyridindiumkation und einem Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanion in der asymmetrischen Einheit (Tabelle 22). In der Kristallstruktur von **19** sind die anionischen und kationischen Substrukturen, wie bei **15b** und **16**, in einem Fischgrätmuster angeordnet (Abbildung 51). Der Aufbau der anionischen Stränge ähnelt hingegen, sowohl von der Ausrichtung der Alkylketten als auch von der Verknüpfung der $-\text{PO}_3\text{H}_2$ - und $-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen her, eher dem aus den Kristallstrukturen des Typs 1. Die durch starke bis mittelstarke, ladungsunterstützte $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften $-\text{PO}_3\text{H}_2$ - und $-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen bilden Bandstrukturen, die in Richtung der kristallographischen a -Achse verlaufen (Tabelle 21). Diese Bänder weisen vierzehngliedrige Ringmotive auf, die mit dem *graph set* dritter Ordnung $\text{R}_4^3(14)$ beschrieben werden können.

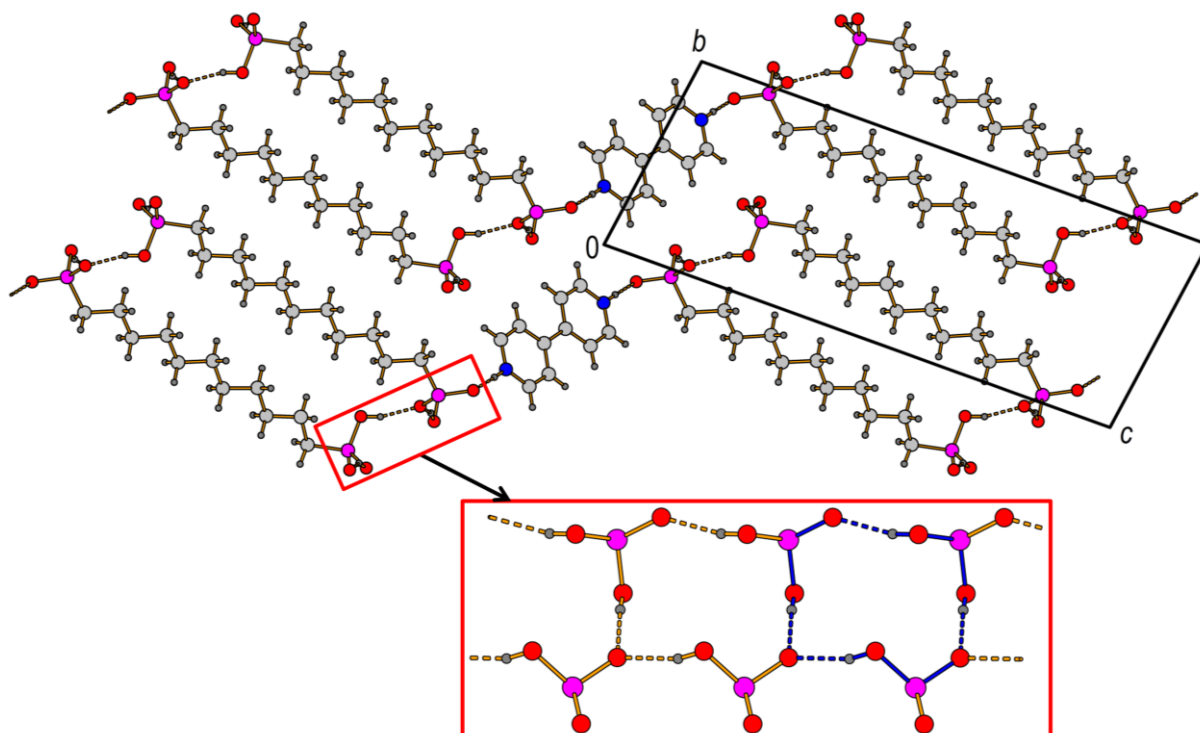


Abbildung 51: Packungsdiagramm von **19**. Die wasserstoffbrückenbasierten Bänder in der anionischen Substruktur sind im roten Kasten dargestellt. Das Ringmotiv $R_4^3(14)$ wird durch blaue Bindungen kenntlich gemacht.

Tabelle 21: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen in der anionischen Substruktur von **19**.

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H–A
O3–H3 \cdots O2 ⁱ	0,82	1,78	2,571(2)	163
O5–H5 \cdots O2 ⁱⁱ	0,82	1,73	2,531(2)	164
O6–H6 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,82	1,73	2,491(2)	154

Symmetrie-Codierung: (i) $1 + x, y, z$; (ii) $-x, 2 - y, 1 - z$; (iii) $-1 + x, y, z$.

Auch im Strukturtyp 2 sind die zweidimensionalen Netzwerke aus wasserstoffbrückenverknüpften Anionen und Kationen in Schichten angeordnet, wobei zu benachbarten Netzwerken lediglich Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen.

Tabelle 22: Daten zur Kristallstrukturbestimmung der [4,4'-H₂Bipy]²⁺-Salze.

Strukturtyp 1	15a	18
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; $P2_1/c$	Monoklin; $P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 19,5429(8) \text{ \AA}$ $b = 4,71970(10) \text{ \AA}$ $c = 17,2626(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 114,668(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 23,4234(7) \text{ \AA}$ $b = 4,64205(13) \text{ \AA}$ $c = 16,9643(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104,720(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	1446,93(10) \AA^3 ; 2	1784,02(10) \AA^3 ; 2
Berechnete Dichte	1,49 g/cm ³	1,42 g/cm ³
Messtemperatur	294 K	106 K
$2\theta_{\text{max}}$	50,00°	50,00°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,324 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,275 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
$F(000)$	684	812
Gemessene Reflexe	19524	20584
Unabhängige Reflexe	2563 [$R_{\text{int}} = 0,0276$]	3141 [$R_{\text{int}} = 0,0812$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2430	2396
Vollständigkeit	99,8 %	99,8 %
Index-Bereich	$-23 \leq h \leq 23, -5 \leq k \leq 5, -20 \leq l \leq 20$	$-27 \leq h \leq 27, -5 \leq k \leq 5, -20 \leq l \leq 20$
Parameter / restraints	190 / 0	220 / 0
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0334, wR_2 = 0,0685$	$R_1 = 0,0435, wR_2 = 0,0888$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0353, wR_2 = 0,0691$	$R_1 = 0,0694, wR_2 = 0,0974$
Goof	1,305	1,019
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-0,33/0,35 e/ \AA^3	-0,37/0,39 e/ \AA^3

Strukturtyp 2	15b	16	19
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	Triklin; $P\bar{1}$	Triklin; $P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,1687(4) \text{ \AA}$ $b = 9,6050(4) \text{ \AA}$ $c = 17,9827(7) \text{ \AA}$	$a = 9,1052(2) \text{ \AA}$ $b = 9,5324(3) \text{ \AA}$ $c = 20,3596(6) \text{ \AA}$	$a = 4,75510(10) \text{ \AA}$ $b = 8,7442(3) \text{ \AA}$ $c = 22,6864(8) \text{ \AA}$
Elementarzellvolumen; Z	$1461,54(11) \text{ \AA}^3; 2$	$1633,45(8) \text{ \AA}^3; 2$	$931,81(5) \text{ \AA}^3; 2$
Berechnete Dichte	$1,47 \text{ g/cm}^3$	$1,43 \text{ g/cm}^3$	$1,41 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	294 K	105 K	122 K
$2\theta_{\text{max}}$	$50,00^\circ$	$50,00^\circ$	$50,00^\circ$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,321 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,294 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,266 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
$F(000)$	684	748	422
Gemessene Reflexe	15954	27285	7612
Unabhängige Reflexe	$5133 [R_{\text{int}} = 0,0268]$	$5745 [R_{\text{int}} = 0,0345]$	$3257 [R_{\text{int}} = 0,0285]$
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4390	5169	2780
Vollständigkeit	99,8 %	99,8 %	98,7 %
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 21$	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 24$	$-5 \leq h \leq 5, -9 \leq k \leq 10, -26 \leq l \leq 26$
Parameter / restraints	367 / 0	403 / 0	229 / 0
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0340, wR_2 = 0,0875$	$R_1 = 0,0297, wR_2 = 0,0883$	$R_1 = 0,0375, wR_2 = 0,0909$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0424, wR_2 = 0,0930$	$R_1 = 0,0344, wR_2 = 0,0912$	$R_1 = 0,0464, wR_2 = 0,0968$
Goof	1,049	1,046	1,048
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,40/0,39 \text{ e/\AA}^3$	$-0,37/0,42 \text{ e/\AA}^3$	$-0,37/0,43 \text{ e/\AA}^3$

Polymorphismus von [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)₆PO₂(OH)]₂

Das Pulverdiffraktogramm einer Probe von [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)₆PO₂(OH)]₂ (**15**), die unter Normalbedingungen durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert wurde, zeigt das Vorhandensein von zwei nebeneinander vorliegenden Polymorphen **15a** und **15b** in einem Verhältnis von ca. 1:9 (Abbildung 52).

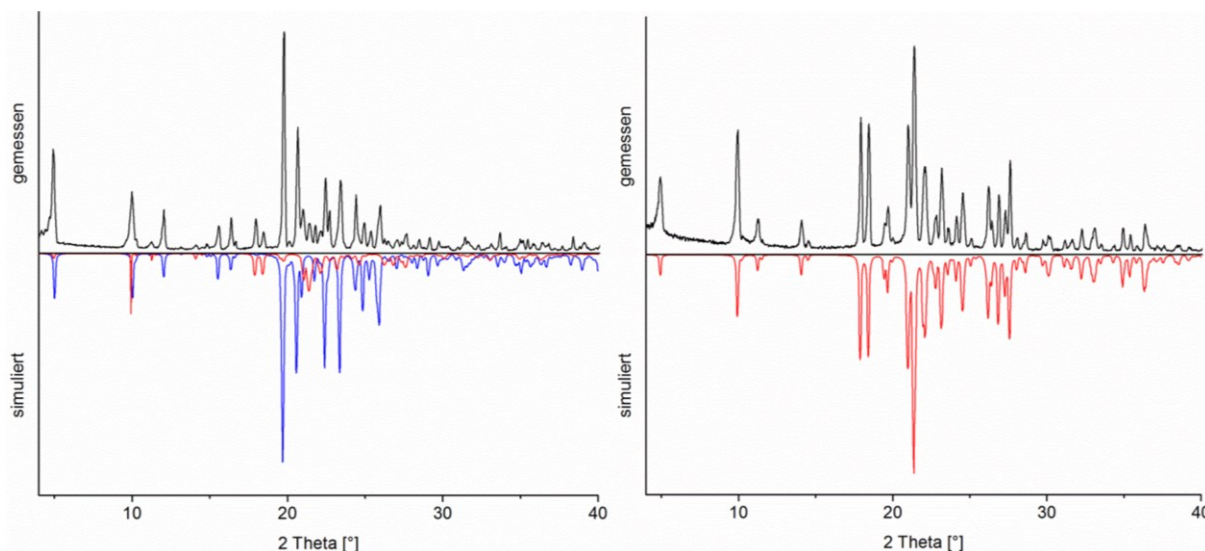


Abbildung 52: Gemessene Pulverdiffraktogramme von **15** vor (links) und nach (rechts) Tempern bei 150 °C im Vergleich zu den simulierten Pulverdiffraktogrammen von **15a** (rot) und **15b** (blau).

Ein Teil dieser Probe wurde zur weiteren Untersuchung in einer abgeschmolzenen Duranglas-Ampulle fünf Tage lang bei 150 °C, knapp unterhalb des Schmelzpunktes, in einem Röhrenofen getempert. Das nach dem Erhitzen aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt nur noch die Reflexe von **15a**.

DSC-Messungen beider Pulverproben sollten Aufschluss über die Phasenumwandlungstemperatur von **15b** nach **15a** geben. Die Aufheizkurve der ersten Probe, die beide Modifikationen beinhaltet, weist zwei endotherme Effekte bei 174,2 °C ($T_{onset} = 154,0$ °C) und 182,6 °C ($T_{onset} = 176,6$ °C) auf. Die Aufheizkurve der zweiten Probe, also von **15a**, hingegen zeigt bloß einen endothermen Effekt bei 182,3 °C ($T_{onset} = 173,5$ °C). Demnach kann der endotherme Effekt bei 174,2 °C der Phasenumwandlung zugeordnet werden. Der endotherme Effekt bei 182,6 °C entspricht dem Schmelzpunkt von **15a**. Die Abkühlkurven beider Proben weisen im Bereich oberhalb der Raumtemperatur jeweils einen exothermen Effekt bei 118,1 °C ($T_{onset} = 123,8$ °C) auf, der auf die Rekristallisation der Verbindung zurückzuführen ist.

Vergleichende Betrachtung beider Strukturtypen

In den Strukturtypen 1 und 2 der $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze ist der grundlegende Aufbau der anionischen Substrukturen an sich sehr ähnlich. Die $\text{-PO}_3\text{H}_2\text{-}$ und $\text{-PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen der Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanionen bilden dabei wasserstoffbrückengebundene Bänder, die entlang einer bestimmten Raumrichtung verlaufen. Jeweils zwei dieser Bänder werden durch die Alkandiyleinheiten der Anionen zu Strängen verknüpft. Auch die parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen der 4,4'-Bipyridindiumionen, bedingt durch „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ in den kationischen Bereichen der Kristallstrukturen, unterscheiden sich in beiden Strukturtypen kaum. Der entscheidende Unterschied besteht in der Anordnung der kationischen und anionischen Substrukturen zueinander. Während im Strukturtyp 1 beide Substrukturen annähernd kollinear verlaufen, sind sie im Strukturtyp 2 senkrecht zueinander angeordnet, woraus sich ein Fischgrätmuster ergibt (Abbildung 53).

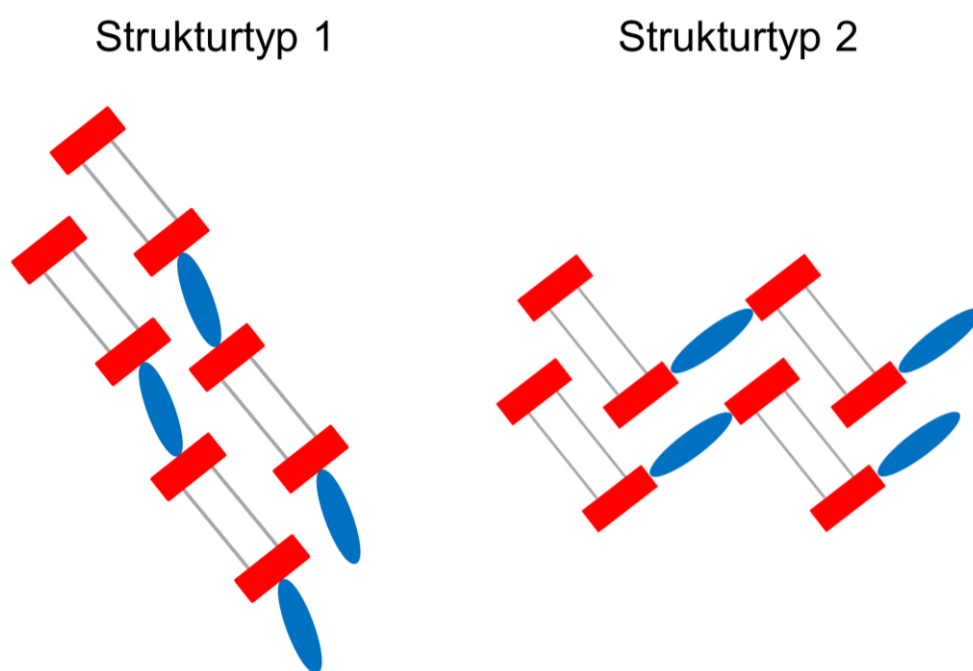


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Strukturtypen 1 und 2. Die wasserstoffbrückenbasierten Bänder werden durch rote Rechtecke dargestellt, die Alkandiyleinheiten durch graue Stäbchen und die $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen durch blaue Ellipsen.

Im weiteren Sinne kann auch die Kristallstruktur der literaturbekannten Verbindung $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dem Strukturtyp 2 zugeordnet werden, da die kationischen und anionischen Substrukturen dort ebenfalls in einer Art Fischgrätmuster angeordnet sind (Abbildung 11).^[94]

Kristallstruktur von $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]_2$

Einen Ausnahmefall zu den beiden hauptsächlich auftretenden Strukturtypen stellt die Kristallstruktur der Verbindung $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ (**17**) dar. **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc (Tabelle 24). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen 4,4'-Bipyridindiumkationen und vier Hydrogen(9-phosphononyl)phosphonatanionen (Abbildung 54).

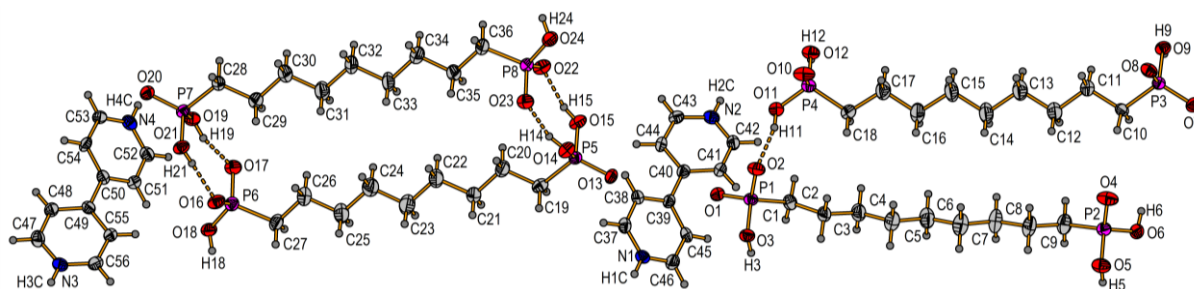


Abbildung 54: Die gewählte asymmetrische Einheit von **17**.

In dieser Kristallstruktur werden die anionischen Substrukturen durch die $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen sowohl entlang $[1\ 1\ 0]$ als auch entlang $[1\ \bar{1}\ 0]$ verknüpft, anstatt nur in einer Richtung wie bei den zuvor diskutierten $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salzen (Abbildung 55). Dadurch ergeben sich auch in der Stapelung der $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen größere Unterschiede. Zwar liegen diese hier ebenfalls in parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen vor, allerdings ist pro Kation nur eine Pyridiniumylgruppe an den „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ beteiligt. Des Weiteren weisen die $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Ionen mit Torsionswinkeln von $25,1(8)^\circ$ bzw. $27,0(8)^\circ$ eine stark gegeneinander verdrehte Anordnung der beiden Pyridiniumylgruppen auf, wie sie in ähnlicher Weise in der Kristallstruktur von **14** zu finden ist.

Die Kristallstruktur von **17** beinhaltet zwei unterschiedliche anionische Substrukturen, die beide aus durch starke, ladungsunterstützte $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpften Hydrogen(9-phosphononyl)phosphonationen aufgebaut sind (Tabelle 23). Eine der beiden Substrukturen besteht, wie die der anderen $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze aus wasserstoffbrückenbasierten Bändern, die im Fall von **17** in Richtung der kristallographischen c -Achse verlaufen. In diesen Bändern sind achtgliedrige Ringmotive, die mit dem *graph set* zweiter Ordnung $R_2^2(8)$ zu beschreiben sind, zu einer Zickzackkette verknüpft. Auch hier werden diese Bänder durch die Alkandiyleinheiten der Anionen miteinander verbrückt. Dadurch entsteht in der

anionischen Substruktur neben der Verbindung entlang der a -Achse noch eine zusätzliche Verbindung in Richtung der b -Achse. Die zweite anionische Substruktur von **17** beinhaltet zweidimensionale Netzwerke aus wasserstoffbrückenverknüpften $-\text{PO}_3\text{H}_2$ - und $-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen, denen zweiundzwanziggliedrige Ringmotive zu Grunde liegen. Diese Ringmotive können mit dem *graph set* dritter Ordnung $\text{R}_6^5(22)$ klassifiziert werden. Jeweils zwei der wasserstoffbrückenbasierten Netzwerke sind durch die Alkandiyleinheiten der Anionen in Richtung der kristallographischen a -Achse miteinander verbunden.

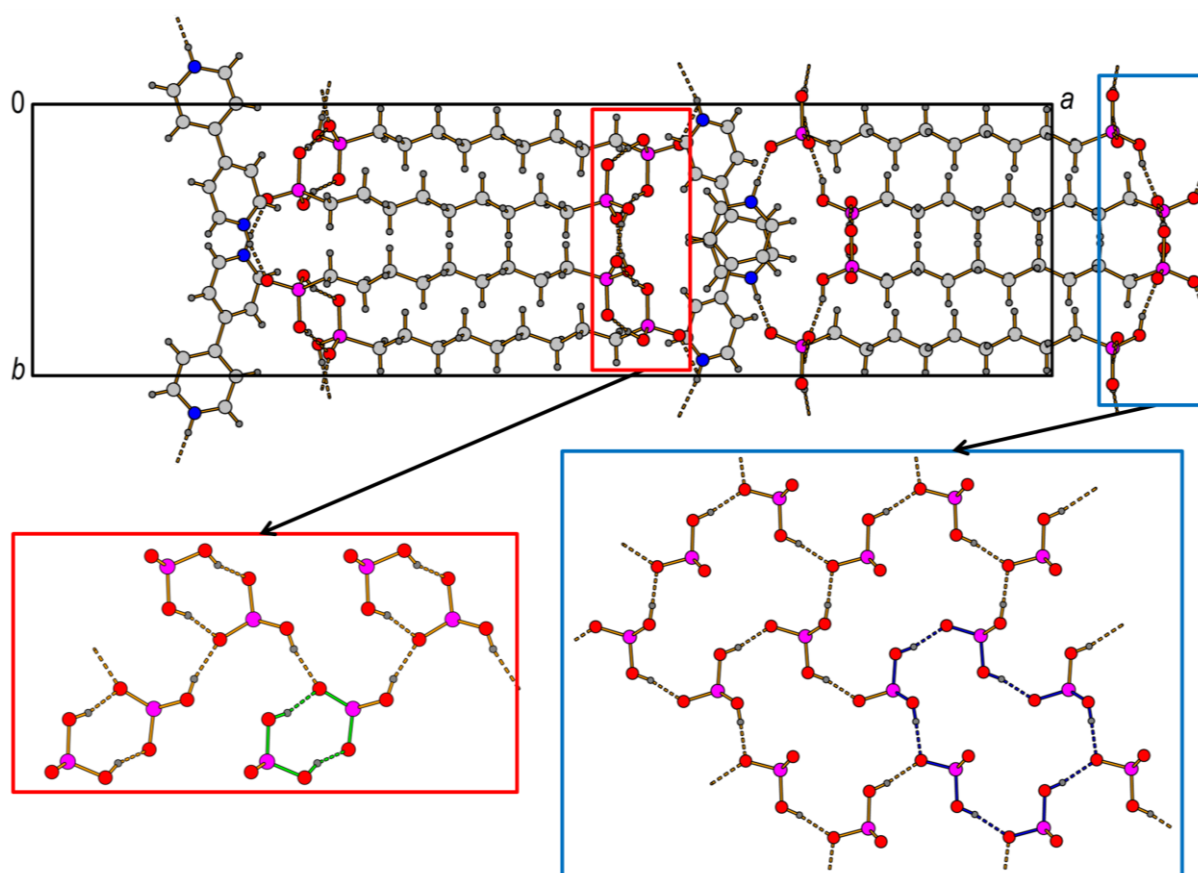


Abbildung 55: Packungsdiagramm von **17**. Die wasserstoffbrückenbasierten Bänder bzw. Netzwerke in den anionischen Substrukturen sind in den roten und blauen Kästen dargestellt. Die Ringmotive $\text{R}_2^2(8)$ und $\text{R}_6^5(22)$ werden durch grüne und blaue Bindungen angedeutet.

Tabelle 23: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in den zwei anionischen Substrukturen von **17**.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
O3-H3 \cdots O2 ⁱ	0,82	1,76	2,550(5)	162
O5-H5 \cdots O4 ⁱ	0,82	1,68	2,462(6)	158
O6-H6 \cdots O8 ⁱⁱ	0,82	1,77	2,527(5)	153

O9–H9...O8 ⁱⁱⁱ	0,82	1,78	2,580(5)	163
O11–H11...O2	0,82	1,75	2,524(5)	157
O12–H12...O10 ⁱⁱⁱ	0,82	1,67	2,456(5)	159
O14–H14...O23	0,82	1,66	2,431(6)	156
O15–H15...O22	0,82	1,75	2,554(6)	165
O18–H18...O16 ⁱ	0,82	1,78	2,585(6)	166
O19–H19...O17	0,82	1,65	2,426(6)	158
O21–H21...O16	0,82	1,73	2,528(6)	163
O24–H24...O22 ^{iv}	0,82	1,79	2,588(6)	165

Symmetrie-Codierung: (i) $x, 2 - y, 0,5 + z$; (ii) $x, y, 1 + z$; (iii) $x, 1 - y, 0,5 + z$; (iv) $x, 1 - y, -0,5 + z$.

Zusammen mit den $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Kationen bilden die beiden unterschiedlichen, anionischen Substrukturen ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen mit klar voneinander getrennten anionischen und kationischen Bereichen.

Tabelle 24: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **17**.

Verbindung	$[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]_2$	
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>Pc</i>	
Gitterparameter	$a = 42,860(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11,426(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90,59(3)^\circ$
	$c = 7,3826(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	$3615,2(12) \text{ \AA}^3$; 4	
Berechnete Dichte	$1,35 \text{ g/cm}^3$	
Messtemperatur	173 K	
$2\theta_{\text{max}}$	$53,83^\circ$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,268 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	1560	
Gemessene Reflexe	26931	
Unabhängige Reflexe	12351 [$R_{\text{int}} = 0,0399$]	
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	11004	
Vollständigkeit	97,8 %	
Index-Bereich	$-53 \leq h \leq 54, -14 \leq k \leq 14, -9 \leq l \leq 9$	
Parameter / restraints	841 / 2	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0504, wR_2 = 0,1039$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0598, wR_2 = 0,1079$	

<i>GooF</i>	1,132
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-0,27/0,33 e/Å ³

3.2.3 Stöchiometrische Aspekte

Zu Beginn der Arbeiten zu den 4,4'-Bipyridinium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren wurden sämtliche Synthesen mit äquimolaren Mengen der Edukte durchgeführt. Gleichwohl kristallisierten in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Diphosphonsäure Verbindungen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen aus, die entweder einfach oder zweifach protonierte 4,4'-Bipyridiniumkationen und Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanionen beinhalten. Um diesen Befund weiter zu untersuchen, wurden Ansätze mit verschiedenen Stöchiometrien der Edukte gemacht. Dennoch wurden ausschließlich die gleichen Produkte wie bei den Reaktionen mit äquimolaren Eduktmengen erhalten. In Abbildung 56 ist exemplarisch das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts von Decan-1,10-diphosphonsäure und einem dreifachen molaren Überschuss an 4,4'-Bipyridin gezeigt. Bei der nach zwei Tagen aus der Lösung auskristallisierten Verbindung handelt es sich demnach eindeutig um phasenreines [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)₁₀PO₂(OH)]₂ (**18**). Dieselbe Verbindung wurde zuvor auch durch die Reaktion mit äquimolaren Mengen der Edukte synthetisiert. Das überschüssige 4,4'-Bipyridin kristallisierte einige Tage später aus (Abbildung 56). Offensichtlich spielt also die stöchiometrische Umsetzung der Edukte bei der Bildung dieser Salze eine eher untergeordnete Rolle. Vielmehr scheinen hier die Packungseffekte im Festkörper der entscheidende Faktor für die Bildung bestimmter Phasen und Stöchiometrien zu sein.

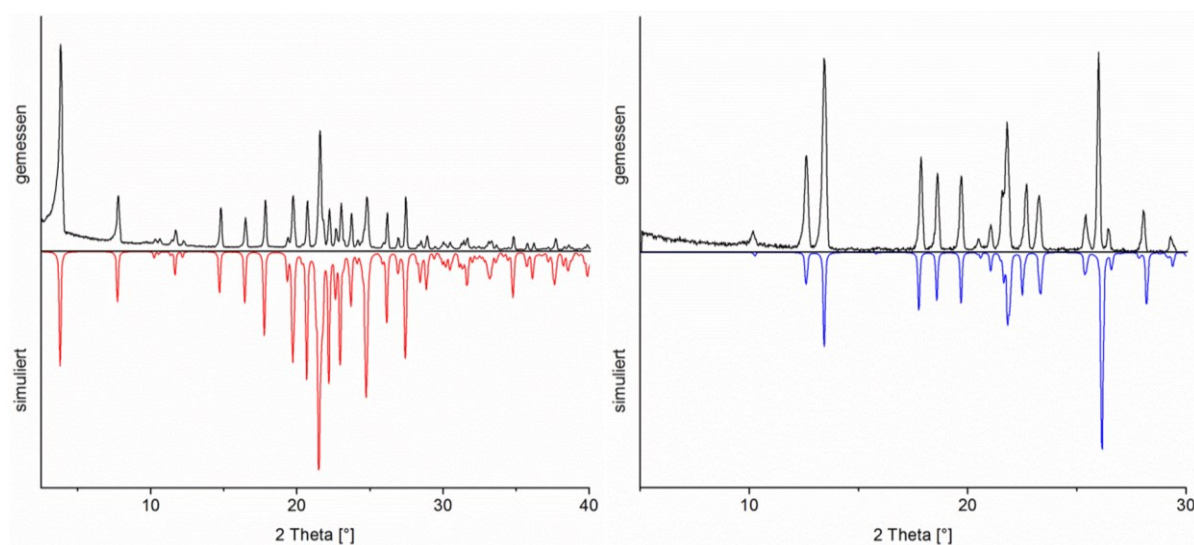
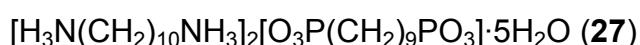
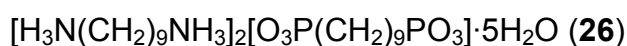
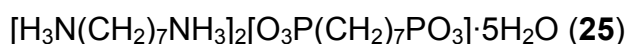
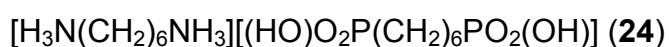
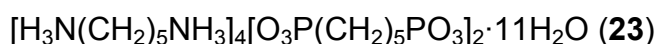
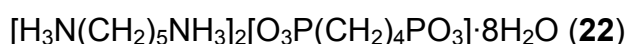
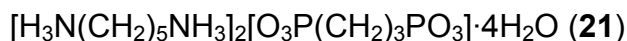


Abbildung 56: Pulverdiffraktogramme von **18** (links) und von überschüssigem 4,4'-Bipyridin (rechts).

3.3 Alkan- α,ω -diaminium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren

In dieser Arbeit wurden außerdem sieben neue Verbindungen im System Alkan- α,ω -diamin/Alkan- α,ω -diphosphonsäure synthetisiert und mittels Schwingungsspektroskopie (IR und Raman), Elementaranalyse (C, H und N) und Schmelzpunktbestimmung charakterisiert. Zudem wurden die Festkörperstrukturen der folgenden Alkan- α,ω -diaminium-Salze mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht:



In allen Kristallstrukturen der oben genannten Verbindungen inklusive der zwei aus der Literatur bekannten Verbindungen $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[88]}$ und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[88]}$ liegen die Diaminiumkationen in ihrer zweifach protonierten Form vor. Die Diphosphonsäureeinheiten sind mit Ausnahme von **24** in allen Fällen vollständig deprotoniert. Auch sonst zeigt der Großteil dieser Verbindungen grundlegende strukturelle Gemeinsamkeiten. So weisen die Kristallstrukturen zumeist einen schichtartigen Aufbau mit klar voneinander getrennten hydrophilen und hydrophoben Bereichen auf.

Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 26). Die asymmetrische Einheit besteht in der gewählten Form aus zwei kristallographisch unabhängigen Pentan-1,5-diaminiumkationen, einem Propan-1,3-diphosphonatanion und vier Wassermolekülen (Abbildung 57). In der Kristallstruktur von **21** bilden zwei Dikationen und ein Tetraanion, die durch drei mittelstarke $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 25) miteinander verknüpft sind, die grundlegende Baueinheit. Das Anion und eines der beiden kristallographisch unabhängigen Kationen liegen dabei in *all-trans*-Konformationen vor. Das zweite Kation

hingegen weist einen deutlichen Knick mit einer um etwa 100° abgewinkelten Aminiumgruppe auf.

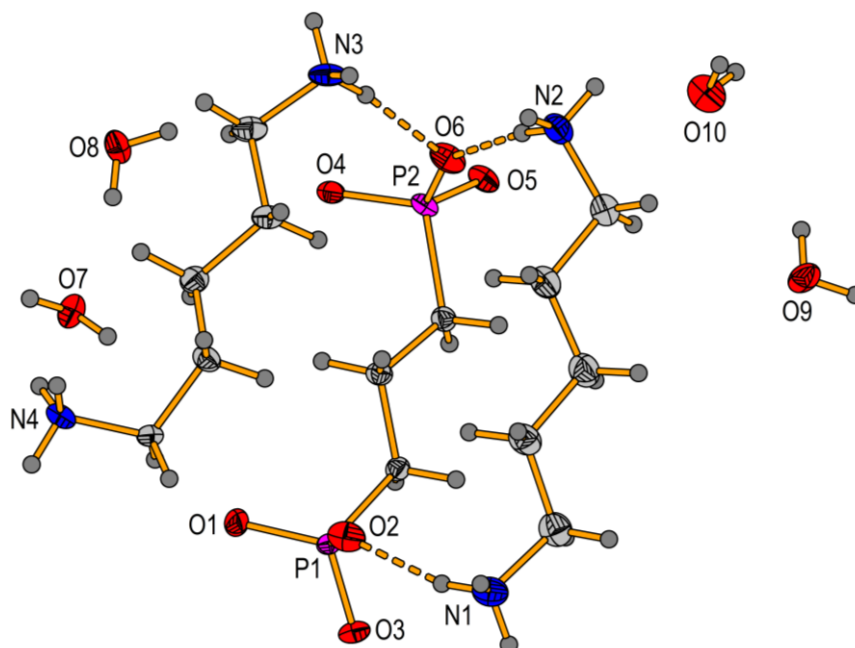


Abbildung 57: Die gewählte asymmetrische Einheit von **21**.

In Richtung der kristallographischen a -Achse sind diese Baueinheiten durch weitere $N^+ - H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Strängen verknüpft. Die dabei gebildeten wasserstoffbrückenbasierten Bänder beinhalten achtgliedrige Ringmotive, die mit dem *graph set* vierter Ordnung $R_4^2(8)$ beschrieben werden können (Abbildung 58).

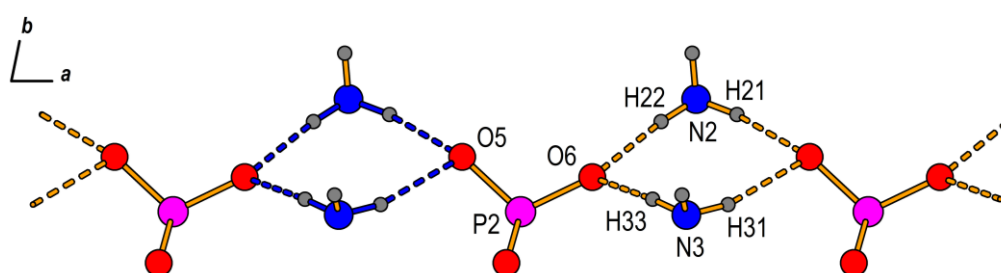


Abbildung 58: Wasserstoffbrückenbasierte Bandstruktur in der Kristallstruktur von **21**. Das Ringmotiv $R_4^2(8)$ wird durch blaue Bindungen kenntlich gemacht.

Durch mittelstarke, ladungsunterstützte $N^+ - H \cdots O$ - und $O^- \cdots H - O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen in der Kristallstruktur von **21** werden diese Stränge entlang $[0\ 1\ \bar{1}]$ verbrückt (Abbildung 61). Dabei sind die Wassermoleküle zwischen den Strängen annähernd quadratisch angeordnet und durch mittelstarke $O - H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Abbildung 59). Durch

die Verknüpfung der Wassermoleküle untereinander und mit den Aminiumgruppen der Kationen ergeben sich acht- und zwölfgliedrige Ringmotive, die mit dem *graph set* zweiter Ordnung $R_4^4(8)$ bzw. dem *graph set* dritter Ordnung $R_6^4(12)$ zu beschreiben sind.

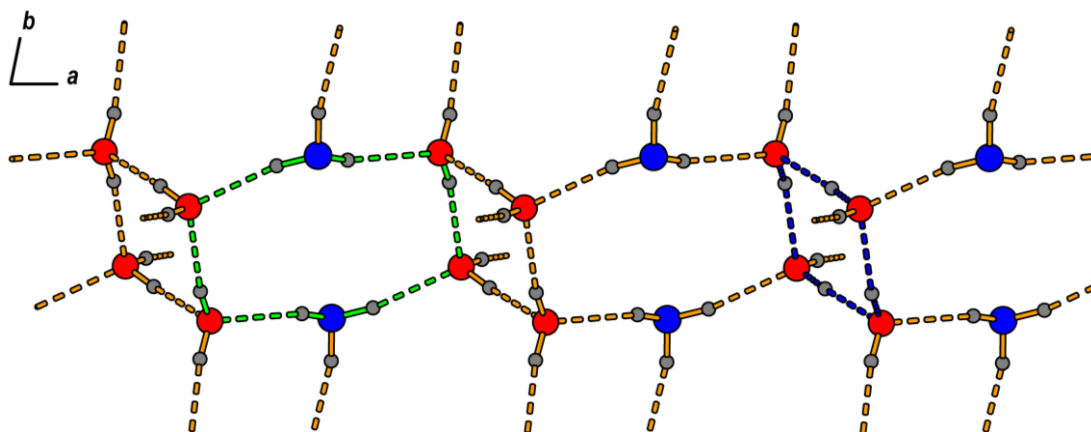


Abbildung 59: Verknüpfung der wasserstoffbrückenbasierten Stränge von **21** in Richtung $[0\ 1\ \bar{1}]$ durch Wassermoleküle. Die Ringmotive $R_4^4(8)$ und $R_6^4(12)$ sind durch blaue und grüne Bindungen angedeutet.

Auch in Richtung $[0\ 1\ 1]$ werden die wasserstoffbrückenbasierten Stränge aus Anionen und Kationen durch Wassermoleküle verknüpft (Abbildung 61). Das durch die $N^+ - H \cdots O$ - und $O \cdots H - O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen aufgespannte Netzwerk ähnelt dabei sehr stark dem aus der literaturbekannten Kristallstruktur von $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_2[O_3P(CH_2)_4PO_3] \cdot 3H_2O$ ^[88] (Abbildung 60).

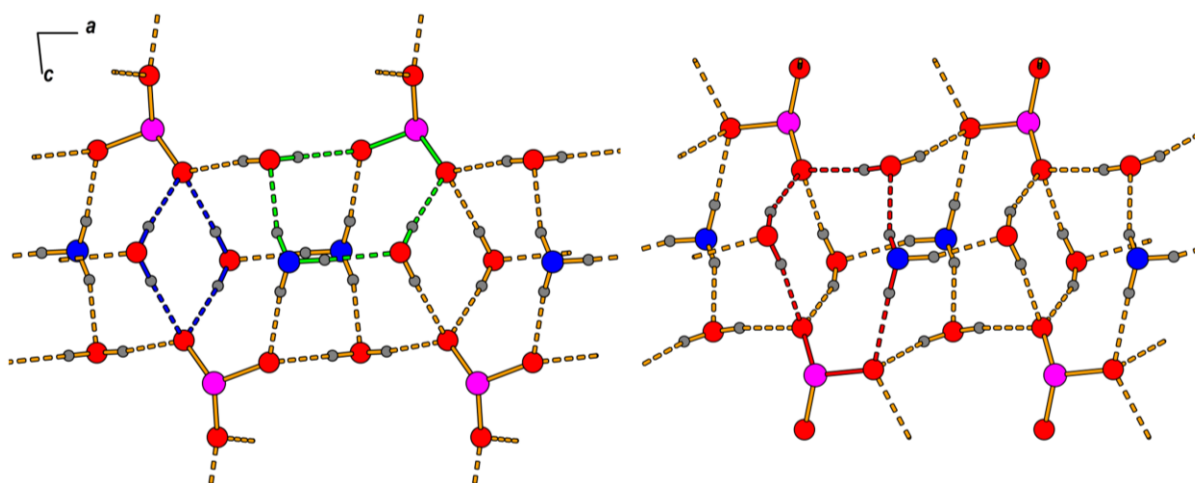


Abbildung 60: Wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke in den Kristallstrukturen von **21** (links) und $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_2[O_3P(CH_2)_4PO_3] \cdot 3H_2O$ ^[88] (rechts). Die Ringmotive $R_4^2(8)$, $R_4^4(10)$ und $R_5^4(12)$ sind durch blaue, grüne und rote Bindungen kenntlich gemacht.

Gemäß einer Analyse der *graph sets* sind diese Netzwerke aus acht-, zehn- und zwölfgliedrigen Ringmotiven aufgebaut, die mit dem *graph set* zweiter Ordnung $R_4^2(8)$, dem *graph set* vierter Ordnung $R_4^4(10)$ und dem *graph set* fünfter Ordnung $R_5^4(12)$ beschrieben werden können.

Tabelle 25: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **21**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
N1-H11...O10 ⁱ	0,89	1,92	2,786(3)	163
N1-H12...O2 ⁱⁱ	0,89	1,84	2,709(3)	164
N1-H13...O9 ⁱ	0,89	1,89	2,783(2)	177
N2-H21...O5	0,89	2,10	2,949(3)	159
N2-H22...O6 ⁱⁱ	0,89	1,80	2,680(2)	171
N2-H23...O1 ⁱⁱⁱ	0,89	1,85	2,721(2)	166
N3-H31...O5	0,89	2,05	2,917(2)	164
N3-H32...O4 ^{iv}	0,89	1,85	2,738(2)	172
N3-H33...O6 ⁱⁱ	0,89	1,88	2,758(3)	167
N4-H41...O7	0,89	1,98	2,860(4)	169
N4-H42...O5 ^v	0,89	1,90	2,775(4)	166
N4-H43...O8 ^{vi}	0,89	2,17	3,025(5)	162
O7-H71...O1	0,850(2)	1,854(7)	2,682(2)	164(2)
O7-H72...O8 ^{vii}	0,849(2)	1,939(6)	2,773(2)	167(2)
O8-H81...O4	0,850(2)	1,863(5)	2,703(2)	170(2)
O8-H82...O7	0,849(2)	1,962(6)	2,790(2)	165(2)
O9-H91...O3 ⁱⁱⁱ	0,850(2)	1,909(4)	2,756(2)	174(2)
O9-H92...O3 ⁱ	0,850(2)	1,870(4)	2,717(2)	175(2)
O10-H101...O2 ⁱⁱⁱ	0,850(2)	1,809(3)	2,657(2)	175(2)
O10-H102...O3 ^{viii}	0,850(2)	1,817(5)	2,658(2)	170(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $-1 + x, y, z$; (iii) $-1 + x, 1 + y, z$; (iv) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (v) $x, -1 + y, z$; (vi) $1 - x, -y, 1 - z$; (vii) $2 - x, -y, 1 - z$; (viii) $x, 1 + y, z$.

Durch die Verbindung der $[H_3N(CH_2)_5NH_3]^{2+}$ - und $[O_3P(CH_2)_3PO_3]^{4-}$ -Ionen mit den Wassermolekülen entlang den Richtungen $[0\ 1\ \bar{1}]$ und $[0\ 1\ 1]$ entsteht ein dreidimensionales wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk, das eine schichtartige Struktur mit

klar voneinander getrennten hydrophilen und hydrophoben Bereichen aufweist (Abbildung 61).

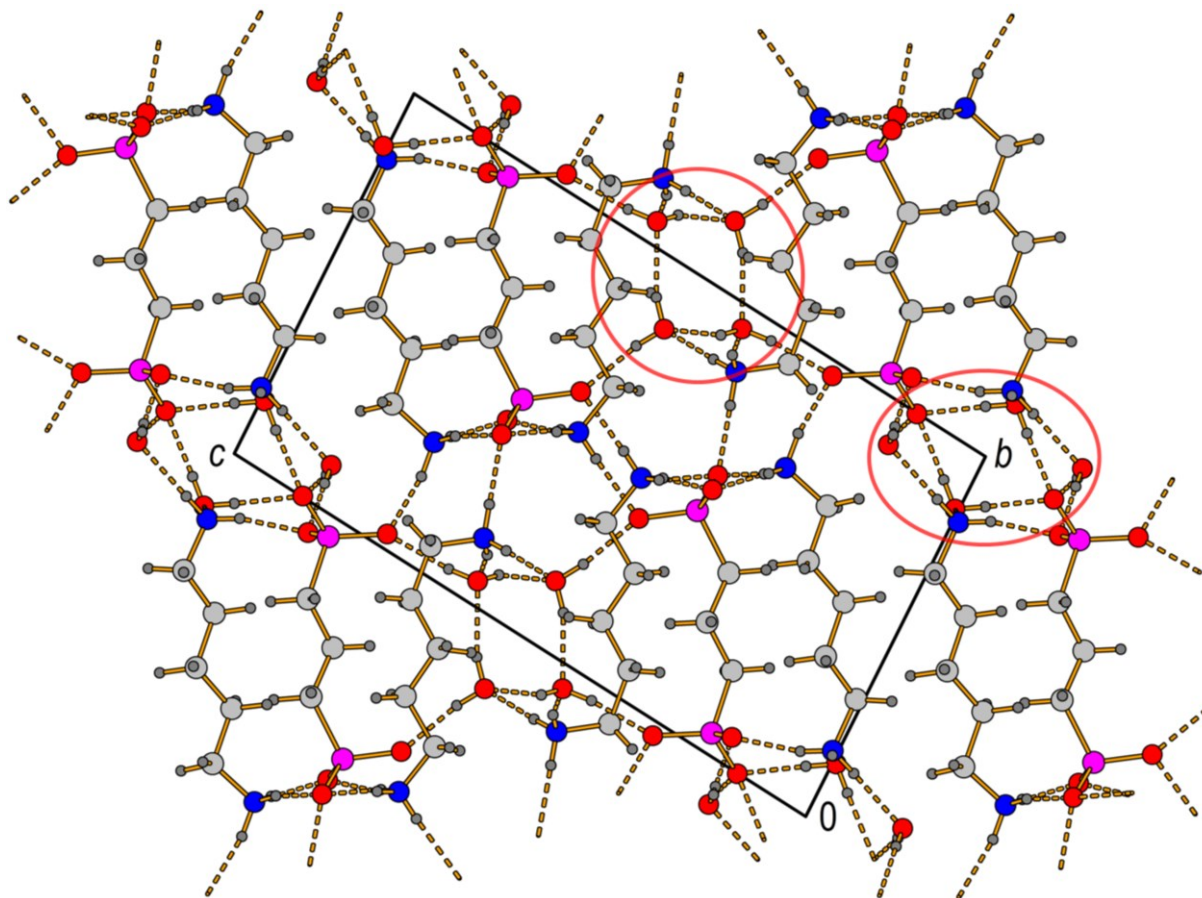


Abbildung 61: Packungsdiagramm von **21**. Die Wasserstoffbrückenverknüpfungen durch die Wassermoleküle entlang $[0\ 1\ \bar{1}]$ und $[0\ 1\ 1]$ sind rot umkreist.

Tabelle 26: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **21**.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 6,6750(13)\ \text{\AA}$	$\alpha = 82,63(3)^\circ$
	$b = 10,606(2)\ \text{\AA}$	$\beta = 82,20(3)^\circ$
	$c = 17,611(4)\ \text{\AA}$	$\gamma = 77,71(3)^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	$1200,6(4)\ \text{\AA}^3$; 2	
Berechnete Dichte	$1,33\ \text{g/cm}^3$	
Messtemperatur	100 K	
$2\theta_{\text{max}}$	$50,00^\circ$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,233\ \text{mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	524	

Gemessene Reflexe	54177
Unabhängige Reflexe	4218 [$R_{\text{int}} = 0,0348$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3926
Vollständigkeit	99,9 %
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -12 \leq k \leq 12, -20 \leq l \leq 20$
Parameter / restraints	297 / 12
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0387, wR_2 = 0,0942$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0410, wR_2 = 0,0958$
GooF	1,082
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	$-0,48/1,21 \text{ e/\AA}^3$

Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**22**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 28). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Pentan-1,5-diaminiumkation, einem halben Butan-1,4-diphosphonatanion und vier kristallographisch unabhängigen Wassermolekülen (Abbildung 62). Ähnlich wie in der Kristallstruktur von **21** bilden hier zwei Dikationen, ein Tetraanion und ein Wassermolekül, die durch mittelstarke $\text{N}^+ \cdots \text{O}^-$ - und $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, eine grundlegende Baueinheit (Tabelle 27). Dabei liegen sowohl die Anionen als auch die Kationen in *all-trans*-Konformationen vor.

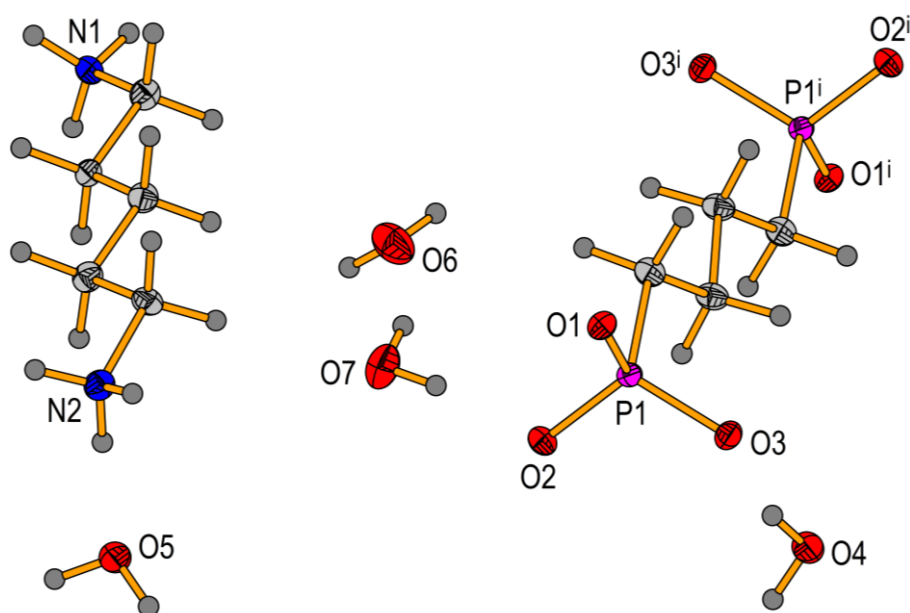


Abbildung 62: Die gewählte asymmetrische Einheit von **22** inklusive der symmetrieäquivalenten Atome des Butan-1,4-diphosphonatanions. Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, 2 - z$.

Entlang der kristallographischen a -Achse sind diese Baueinheiten durch weitere $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}^-$ - und $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Strängen verknüpft. Die dadurch gebildeten wasserstoffbrückenbasierten Bänder sind aus aneinander gereihten, zehngliedrigen Ringmotiven aufgebaut, die mit dem *graph set* vierter Ordnung $\text{R}_4^3(10)$ beschrieben werden können (Abbildung 63).

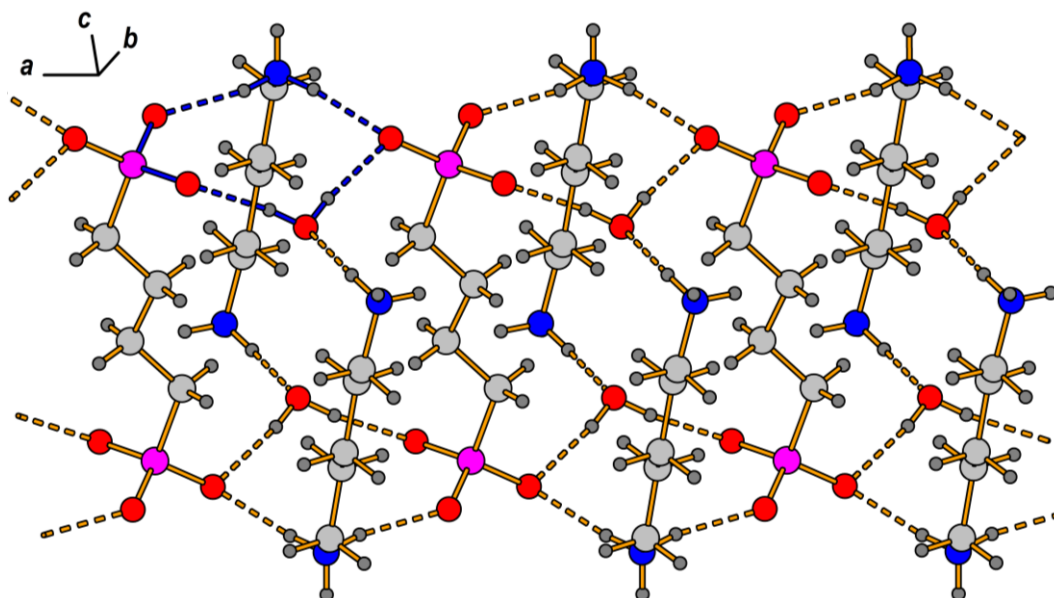


Abbildung 63: Wasserstoffbrückenbasierte Stränge aus Pentan-1,5-diaminiumkationen, Butan-1,4-diphosphonatanionen und Wassermolekülen in der Kristallstruktur von **22**. Das Ringmotiv $\text{R}_4^3(10)$ wird durch blaue Bindungen angedeutet.

Tabelle 27: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **22**.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N1-H1A \cdots O2 ⁱ	0,89	1,95	2,800(3)	159
N1-H1B \cdots O2 ⁱⁱ	0,89	1,91	2,771(3)	162
N1-H1C \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0,89	1,94	2,815(3)	167
N2-H2A \cdots O4 ^{iv}	0,89	1,90	2,769(3)	164
N2-H2B \cdots O1 ^v	0,89	1,91	2,790(3)	168
N2-H2C \cdots O5	0,89	1,98	2,868(3)	172
O4-H41 \cdots O3	0,850(2)	1,930(6)	2,759(2)	165(2)
O4-H42 \cdots O1 ^{vi}	0,850(2)	1,948(5)	2,785(2)	168(2)
O5-H51 \cdots O3 ^{vii}	0,850(2)	1,852(4)	2,699(2)	175(2)
O5-H52 \cdots O3 ^{viii}	0,850(2)	1,904(4)	2,750(2)	173(2)

O6-H61...O7 ⁱ	0,850(2)	1,943(5)	2,787(3)	172(2)
O6-H62...O5 ⁱ	0,850(2)	1,923(5)	2,765(2)	170(2)
O7-H71...O2	0,850(2)	1,927(4)	2,768(2)	170(2)
O7-H72...O6	0,850(2)	1,966(8)	2,769(2)	157(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $-x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $-1 + x, y, -1 + z$; (v) $-x, -y, 1 - z$; (vi) $1 + x, y, z$; (vii) $x, y, -1 + z$; (viii) $1 - x, -y, 1 - z$.

In der Kristallstruktur von **22** werden diese Stränge durch mittelstarke, ladungsunterstützte $N^+ - H \cdots O$ - und $O^- \cdots H - O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen verbrückt (Abbildung 64). Die Anordnung der Wassermoleküle, die die Verknüpfung entlang der kristallographischen c -Achse gewährleisten, ähnelt dabei stark der im Festkörper von **21**. Die gebildeten achtgliedrigen Ringmotive sind mit dem *graph set* zweiter Ordnung $R_4^4(8)$ zu klassifizieren.

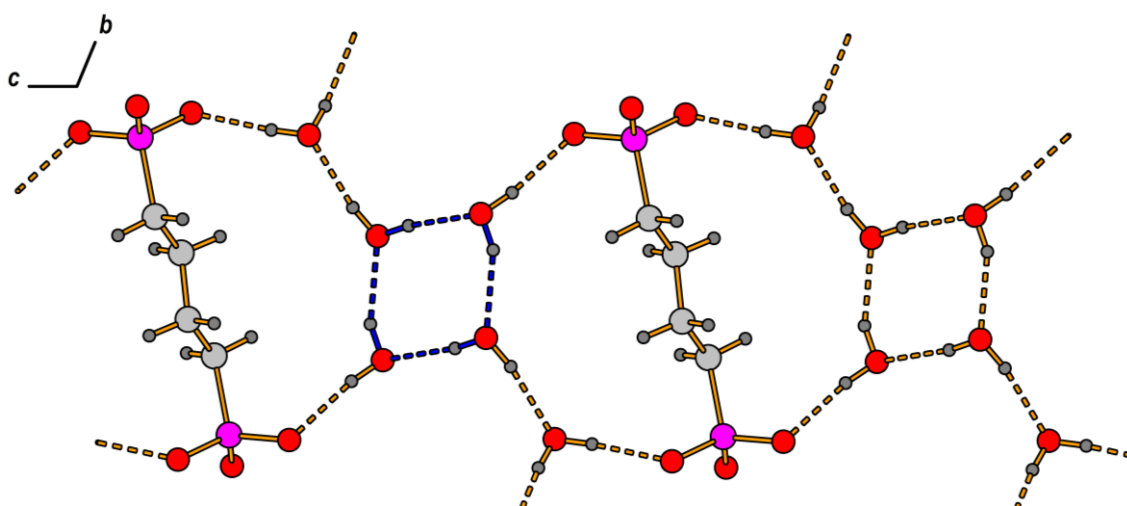


Abbildung 64: Verknüpfung der wasserstoffbrückenbasierten Stränge von **22** entlang der kristallographischen c -Achse durch Wassermoleküle. Das Ringmotiv $R_4^4(8)$ wird durch blaue Bindungen angedeutet.

Die Verknüpfung der wasserstoffbrückenbasierten Stränge aus Anionen und Kationen in Richtung der kristallographischen b -Achse durch Wassermoleküle ergibt ein zweidimensionales Netzwerk, das eine deutliche Analogie zu den zuvor erwähnten Netzwerken aus Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **21** und $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_2[O_3P(CH_2)_4PO_3] \cdot 3H_2O$ ^[88] aufweist (Abbildung 60). Lediglich die Positionen eines Wassermoleküls und eines Sauerstoffatoms einer Phosphonatgruppe sind hier im Vergleich zu den beiden anderen Netzwerken miteinander vertauscht (Abbildung 65). Die vorliegenden acht-, zehn- und zwölfgliedrigen Ringmotive sind

wie bei **21** mit dem *graph set* zweiter Ordnung $R_4^2(8)$, dem *graph set* vierter Ordnung $R_4^4(10)$ und dem *graph set* fünfter Ordnung $R_5^4(12)$ zu beschreiben.

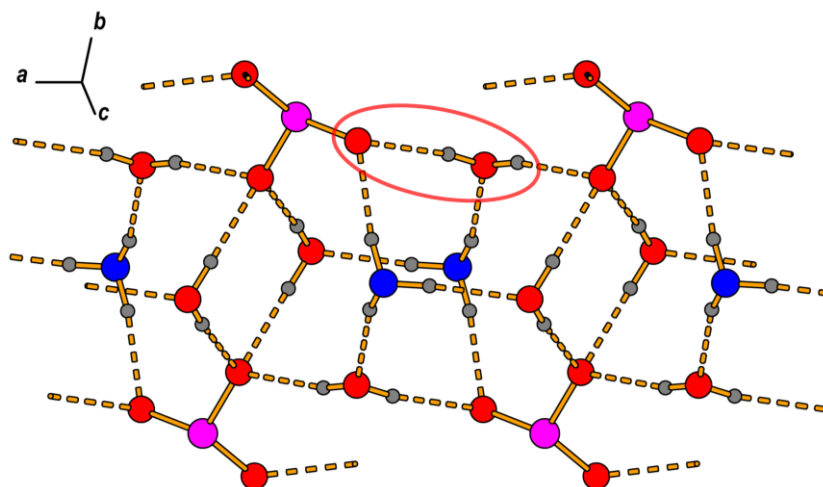


Abbildung 65: Wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in der Kristallstruktur von **22**. Rot umkreist ist der wesentliche Unterschied zur Kristallstruktur von **21**.

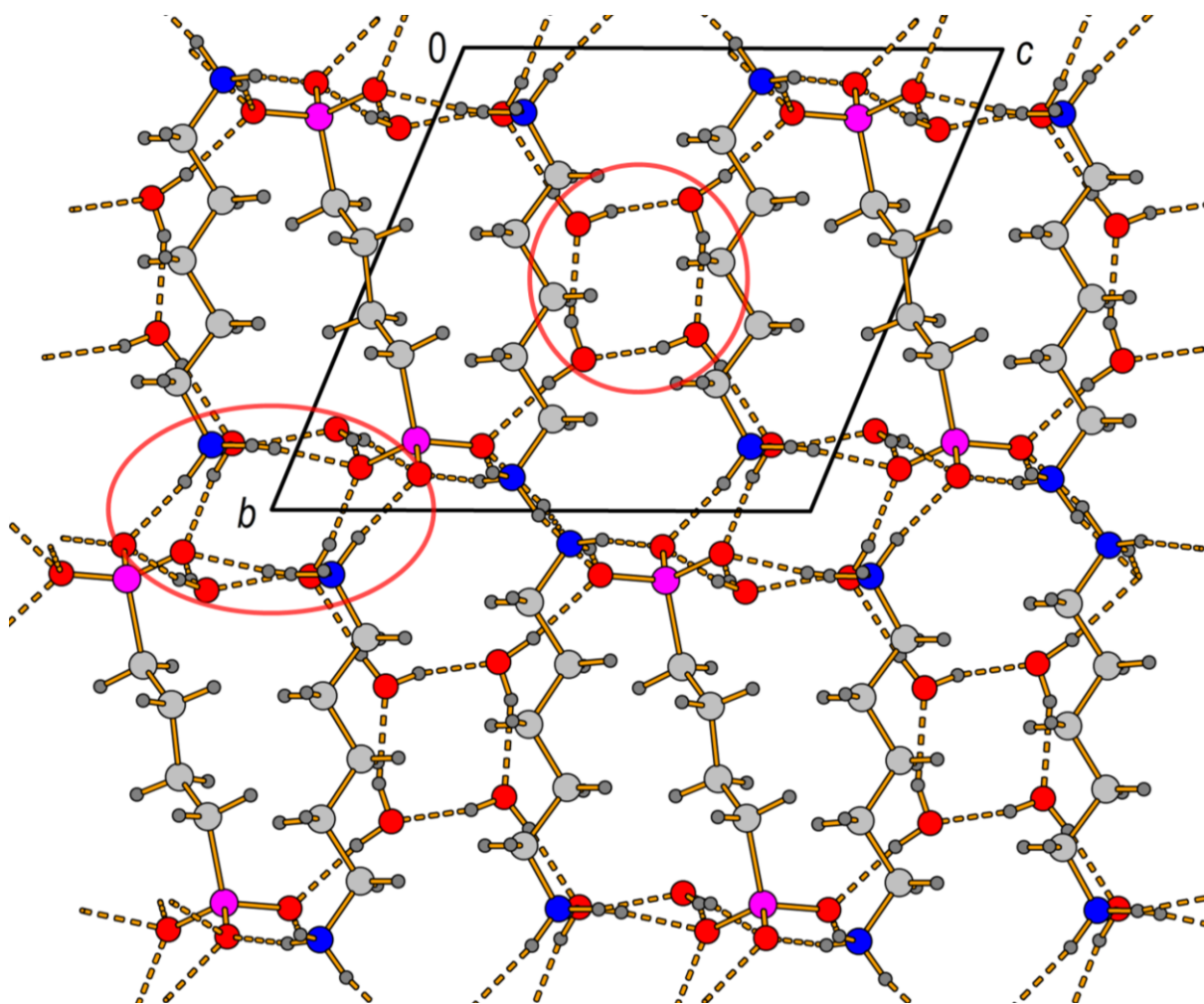


Abbildung 66: Packungsdiagramm von **22**. Die Wasserstoffbrückenverknüpfungen durch die Wassermoleküle entlang kristallographischen *b*- und *c*-Achsen sind rot umkreist.

Durch die Verbindung der $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$ - und $[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3]^{4-}$ -Ionen mit den Wassermolekülen entlang der kristallographischen b - und c -Achsen wird auch hier ein schichtartiges dreidimensionales Netzwerk aufgespannt, das sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche aufweist (Abbildung 66).

Tabelle 28: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **22**.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 6,8356(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 111,554(12)^\circ$
	$b = 10,3293(12) \text{ \AA}$	$\beta = 94,865(12)^\circ$
	$c = 11,0853(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 96,619(10)^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	716,23(18) \AA^3 ; 1	
Berechnete Dichte	1,31 g/cm^3	
Messtemperatur	95 K	
$2\theta_{\text{max}}$	50,00°	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,216 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	310	
Gemessene Reflexe	6278	
Unabhängige Reflexe	2512 [$R_{\text{int}} = 0,0461$]	
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1933	
Vollständigkeit	99,9 %	
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 12$	
Parameter / restraints	180 / 12	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0445, wR_2 = 0,0863$	
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0664, wR_2 = 0,0963$	
Goof	1,032	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-0,38/0,26 e/\AA^3	

Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_4[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_4[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**23**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ (Tabelle 30). Die gewählte asymmetrische Einheit besteht aus vier kristallographisch unabhängigen, vollständigen Pentan-1,5-diaminiumkationen, zwei vollständigen Pentan-1,5-diphosphonatanionen und elf Wassermolekülen (Abbildung 67). In der Kristallstruktur von **23** liegen zwei unterschiedliche Baueinheiten vor, wobei die eine aus zwei Dikationen, einem Tetraanion und einem Wassermolekül aufgebaut ist

und die andere ein zusätzliches Wassermolekül beinhaltet. Mit einer Ausnahme liegen alle kristallographisch unabhängigen Kationen in *all-trans*-Konformationen vor. Beide kristallographisch unabhängigen Anionen hingegen weisen eine deutlich gekrümmte Alkandiyleinheit auf.

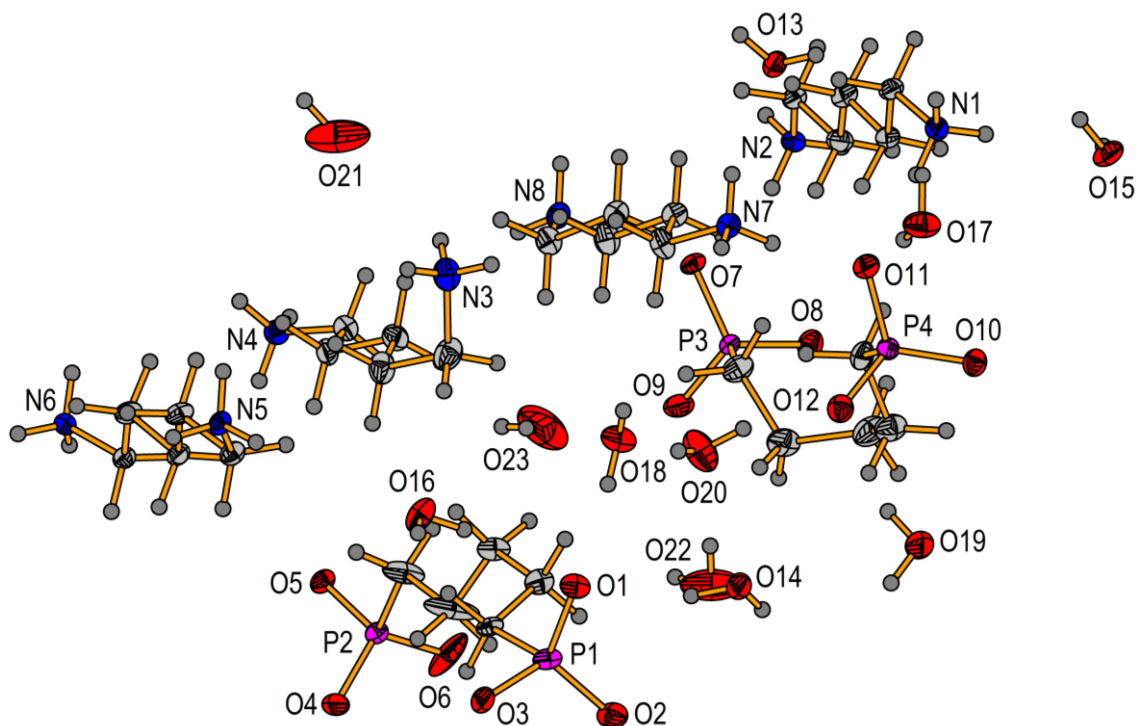


Abbildung 67: Die gewählte asymmetrische Einheit von **23**.

In Richtung der kristallographischen *a*-Achse sind diese Baueinheiten durch mittelstarke, ladungsunterstützte $N^+-H\cdots O$ - und $O\cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Strängen verknüpft, wobei derartige Stränge nur aus jeweils einer Sorte von Baueinheiten bestehen (Tabelle 29; Abbildung 68).

Tabelle 29: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **23**.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N1-H1C \cdots O9 ⁱ	0,89	2,10	2,950(5)	160
N1-H1D \cdots O3 ⁱⁱ	0,89	1,89	2,777(5)	172
N1-H1E \cdots O11	0,89	1,86	2,750(4)	174
N2-H2C \cdots O7	0,89	2,04	2,871(4)	155
N2-H2D \cdots O4 ⁱⁱ	0,89	1,85	2,733(5)	171
N2-H2E \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,89	1,91	2,800(5)	179

N3-H3C...O2 ^{iv}	0,89	1,86	2,732(5)	168
N3-H3D...O22 ^{iv}	0,89	1,94	2,813(5)	166
N3-H3E...O5 ⁱ	0,89	1,85	2,708(5)	160
N4-H4C...O14 ^v	0,89	1,93	2,823(5)	178
N4-H4D...O12 ^v	0,89	1,86	2,734(4)	166
N4-H4E...O6 ^{iv}	0,89	1,89	2,756(5)	165
N5-H5C...O10 ^{vi}	0,89	1,86	2,731(4)	168
N5-H5D...O3 ^{iv}	0,89	1,89	2,766(5)	167
N5-H5E...O7 ^{vii}	0,89	1,89	2,769(4)	172
N6-H6C...O8 ^{vi}	0,89	1,82	2,710(4)	174
N6-H6D...O1 ^v	0,89	1,85	2,731(4)	170
N6-H6E...O4 ^{iv}	0,89	1,83	2,698(4)	165
N7-H7C...O6 ⁱ	0,89	1,94	2,805(5)	162
N7-H7D...O13	0,89	2,09	2,913(5)	154
N7-H7E...O11	0,89	1,93	2,812(4)	171
N8-H8C...O10 ^v	0,89	2,00	2,838(4)	157
N8-H8D...O7	0,89	1,92	2,799(4)	169
N8-H8E...O15 ^v	0,89	1,99	2,860(5)	164
O13-H131...O10 ^{iv}	0,850(4)	2,09(2)	2,867(4)	153(4)
O13-H132...O9 ⁱ	0,850(4)	1,88(2)	2,690(4)	158(4)
O14-H141...O1	0,850(4)	2,03(1)	2,850(4)	164(4)
O14-H142...O5 ^{viii}	0,850(4)	1,99(2)	2,799(4)	159(5)
O15-H151...O8 ⁱ	0,850(4)	2,04(3)	2,813(4)	151(6)
O15-H152...O3 ⁱⁱ	0,850(4)	1,90(1)	2,745(5)	173(5)
O16-H161...O8 ^{vii}	0,851(4)	2,02(1)	2,849(4)	165(5)
O16-H162...O1	0,850(4)	2,19(1)	3,023(4)	168(4)
O17-H171...O11	0,850(4)	1,92(1)	2,771(4)	176(4)
O17-H172...O9 ⁱ	0,851(4)	1,88(1)	2,727(4)	171(4)
O18-H181...O1	0,851(4)	1,94(1)	2,783(4)	174(6)
O18-H182...O6 ⁱ	0,850(4)	2,29(3)	3,067(6)	152(5)
O19-H191...O5 ^{viii}	0,851(4)	1,94(1)	2,778(4)	169(6)
O19-H192...O12	0,851(4)	1,97(2)	2,763(5)	155(5)
O20-H201...O12	0,850(4)	1,97(3)	2,762(4)	154(5)

O20-H202...O18	0,850(4)	1,97(1)	2,818(5)	172(7)
O21-H211...O17 ^v	0,850(4)	1,94(3)	2,749(5)	157(8)
O21-H212...O23 ^{iv}	0,850(4)	2,13(4)	2,866(7)	145(7)
O22-H221...O21 ^{ix}	0,850(4)	2,03(2)	2,848(7)	161(6)
O22-H222...O20	0,850(4)	1,90(1)	2,739(6)	171(6)
O23-H231...O19 ^{viii}	0,850(4)	1,93(2)	2,761(6)	167(10)

Symmetrie-Codierung: (i) $-1 + x, -1 + y, z$; (ii) $x, y, 1 + z$; (iii) $x, 1 + y, 1 + z$; (iv) $-1 + x, y, z$; (v) $x, 1 + y, z$; (vi) $-1 + x, y, -1 + z$; (vii) $-1 + x, -1 + y, -1 + z$; (viii) $x, -1 + y, z$; (ix) $1 + x, y, z$.

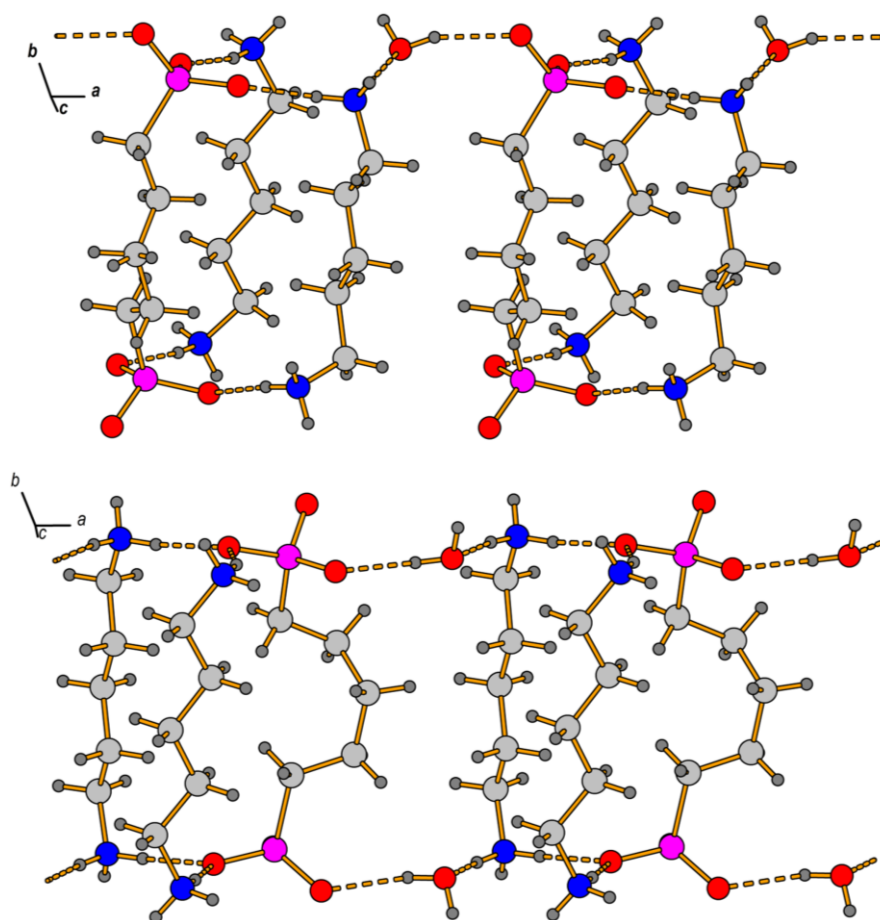


Abbildung 68: Zwei Sorten von Strängen aus wasserstoffbrückenverknüpften Pentan-1,5-diaminiumkationen, Pentan-1,5-diphosphonat anionen und Wassermolekülen in der Kristallstruktur von **23**.

In Richtung der kristallographischen c -Achse werden jeweils zwei der verschiedenartigen Stränge aus Anionen und Kationen durch mittelstarke, ladungsunterstützte $N^+-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Abbildung 71). Über $O \cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen in der Kristallstruktur von **23** werden diese paarweise angeordneten Stränge weiter verbrückt (Abbildung 69). Dabei bilden die Phosphonatgruppen der $[O_3P(CH_2)_5PO_3]^{4-}$ -Ionen mit den

Wassermolekülen zweiunddreißiggliedrige Ringmotive, die mit dem *graph set* elfter Ordnung $R_{14}^{13}(32)$ beschrieben werden können.

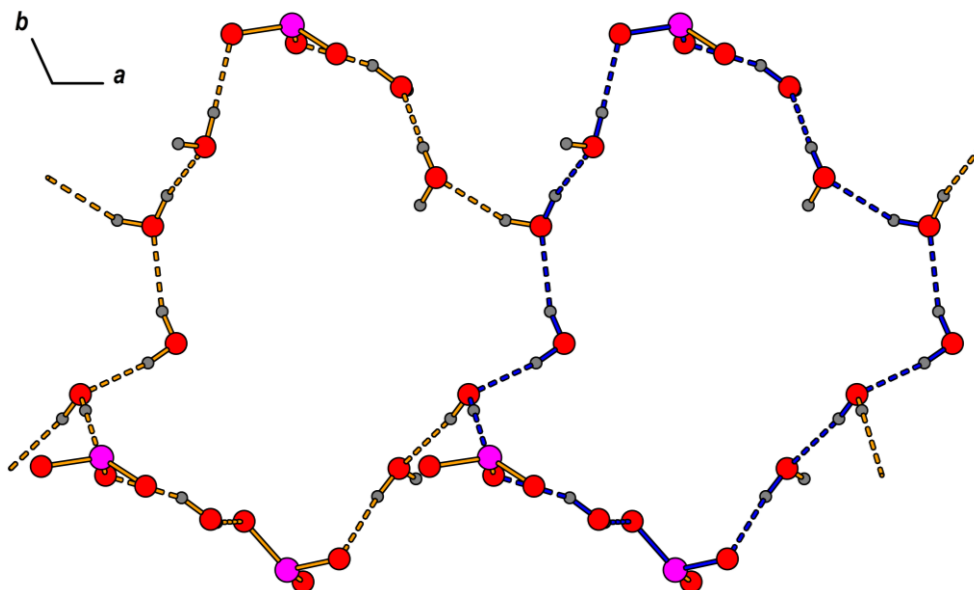


Abbildung 69: Verknüpfung der wasserstoffbrückenbasierten Stränge von **23** in Richtung der kristallographischen *c*-Achse durch Wassermoleküle. Das Ringmotiv $R_{14}^{13}(32)$ wird durch blaue Bindungen kenntlich gemacht.

Die Verknüpfung der wasserstoffbrückenbasierten Stränge entlang der kristallographischen *b*-Achse durch mittelstarke $N^+ \cdots H \cdots O$ - und $O \cdots H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen ergibt ein komplexes zweidimensionales Netzwerk in der *ac*-Ebene, das weitere Wassermoleküle beinhaltet (Abbildung 70).

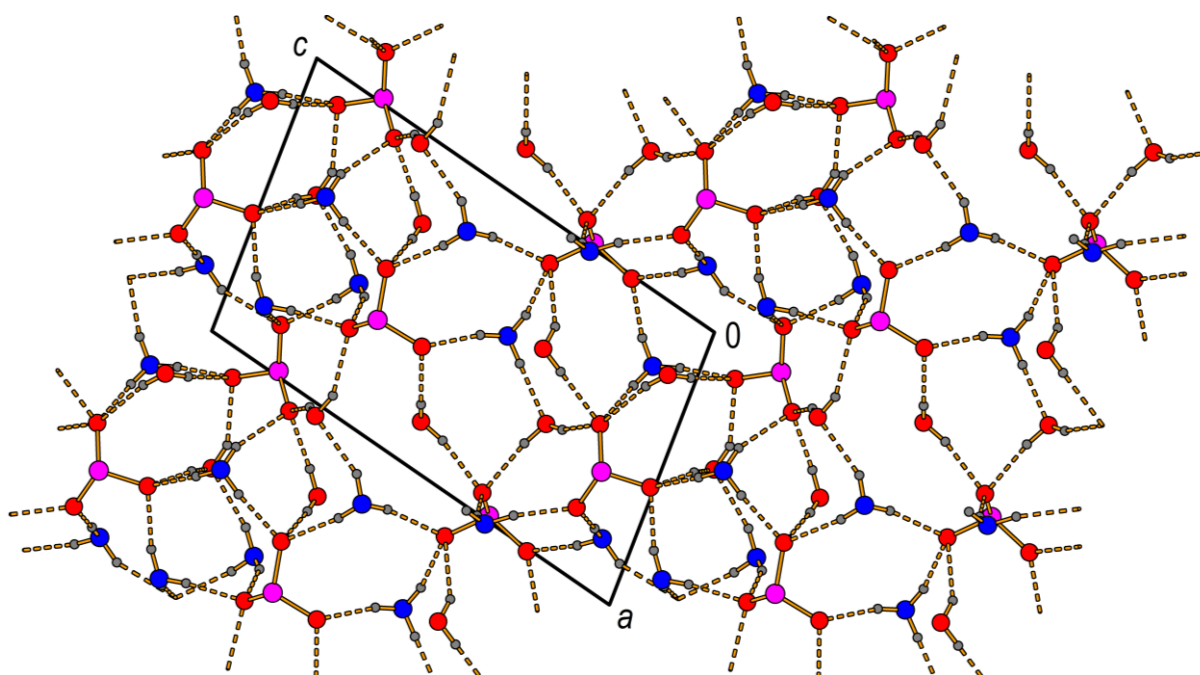


Abbildung 70: Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **23**.

Durch die Verbindung der $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$ - und $[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3]^{4-}$ -Ionen mit den Wassermolekülen entlang der kristallographischen b - und c -Achsen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, das eine schichtartige Struktur mit klar voneinander getrennten hydrophilen und hydrophoben Bereichen aufweist (Abbildung 71).

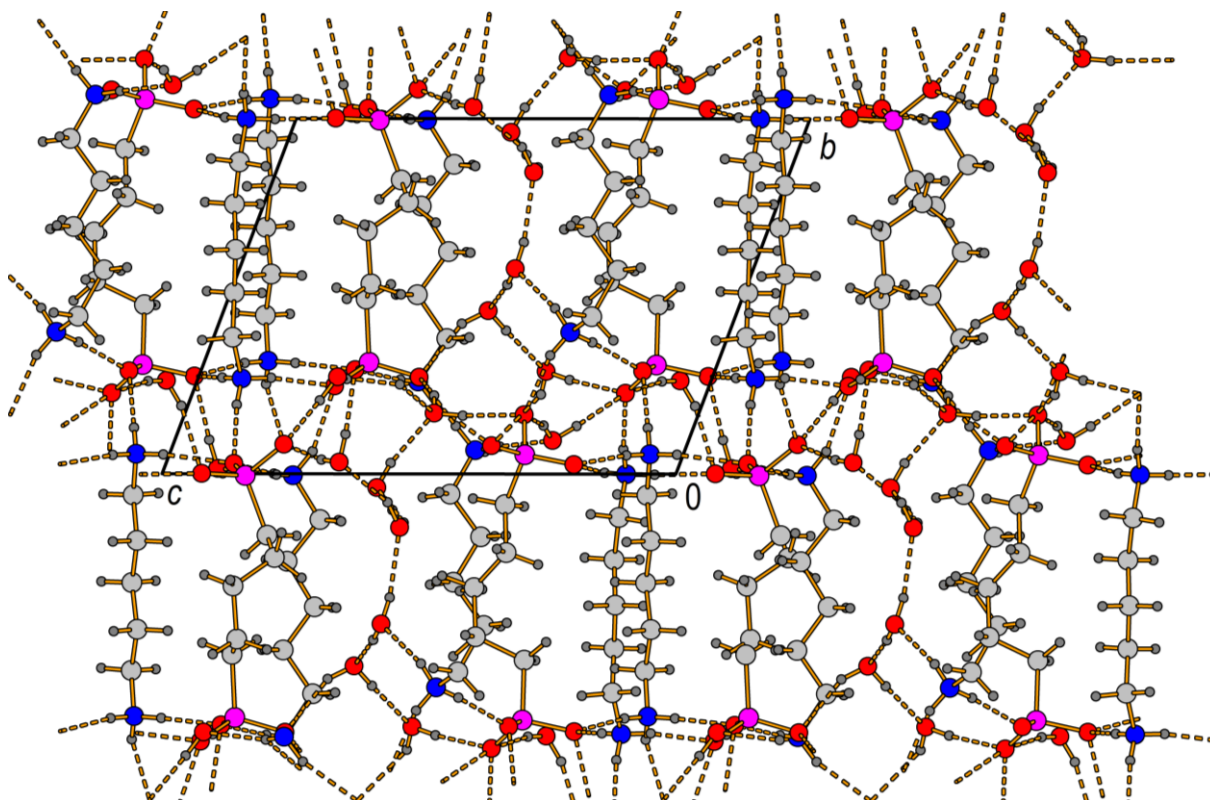


Abbildung 71: Packungsdiagramm von **23**.

Tabelle 30: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **23**.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_4[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P1$	
Gitterparameter	$a = 9,1796(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 106,786(2)^\circ$
	$b = 11,6599(3) \text{ \AA}$	$\beta = 95,823(2)^\circ$
	$c = 14,7464(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 111,544(2)^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	$1366,84(6) \text{ \AA}^3$; 1	
Berechnete Dichte	$1,30 \text{ g/cm}^3$	
Messtemperatur	103 K	
$2\theta_{\text{max}}$	$50,00^\circ$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,216 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	586	

Gemessene Reflexe	13438
Unabhängige Reflexe	13438
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	13294
Vollständigkeit	97,4 %
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$
Parameter / restraints	674 / 36
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0379, wR_2 = 0,0986$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0383, wR_2 = 0,0990$
GooF	1,074
$\Delta\rho_{\min/\max}$	$-0,47/0,67 \text{ e/\AA}^3$
Flack-Parameter	0,434(10)

Kristallstruktur von $[H_3N(CH_2)_6NH_3][(HO)O_2P(CH_2)_6PO_2(OH)]$

$[H_3N(CH_2)_6NH_3][(HO)O_2P(CH_2)_6PO_2(OH)]$ (**24**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Tabelle 32). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Hexan-1,6-diaminiumkation und einem halben Hexan-1,6-bis(hydrogenphosphonat)anion (Abbildung 72). Unter den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkan- α,ω -diaminium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren stellt Verbindung **24** somit einen Sonderfall dar, denn nur hier liegen die Diphosphonsäureeinheiten als zweifach deprotonierte Anionen vor, wodurch sich ein Verhältnis von Kationen zu Anionen von 1:1 ergibt. Außerdem ist **24** die bislang einzige bekannte Verbindung dieser Substanzklasse, die wasserfrei kristallisiert.

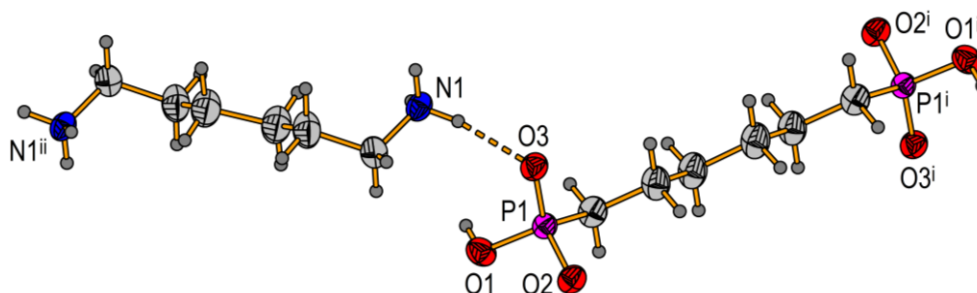


Abbildung 72: Die gewählte asymmetrische Einheit von **24** inklusive der symmetrieäquivalenten Atome der Hexan-1,6-diaminiumkationen und Hexan-1,6-bis(hydrogenphosphonat)anionen. Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $-x, -y, -z$.

In der Kristallstruktur von **24** sind die Hexan-1,6-diaminiumkationen und Hexan-1,6-bis(hydrogenphosphonat)anionen über mittelstarke $N^+ - H \cdots O^-$ und $O - H \cdots O^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Tabelle 31). Durch diese Verknüpfung

entstehen zweidimensionale Netzwerke aus wasserstoffbrückegebundenen Hydrogenphosphonat- und Aminiumgruppen in der *ac*-Ebene (Abbildung 73). Gemäß einer Analyse der vorhandenen *graph sets* sind diese Netzwerke aus zehn- und zwölfgliedrigen Ringmotiven aufgebaut, die mit dem *graph set* dritter Ordnung $R_3^3(10)$ bzw. dem *graph set* vierter Ordnung $R_5^3(12)$ zu klassifizieren sind.

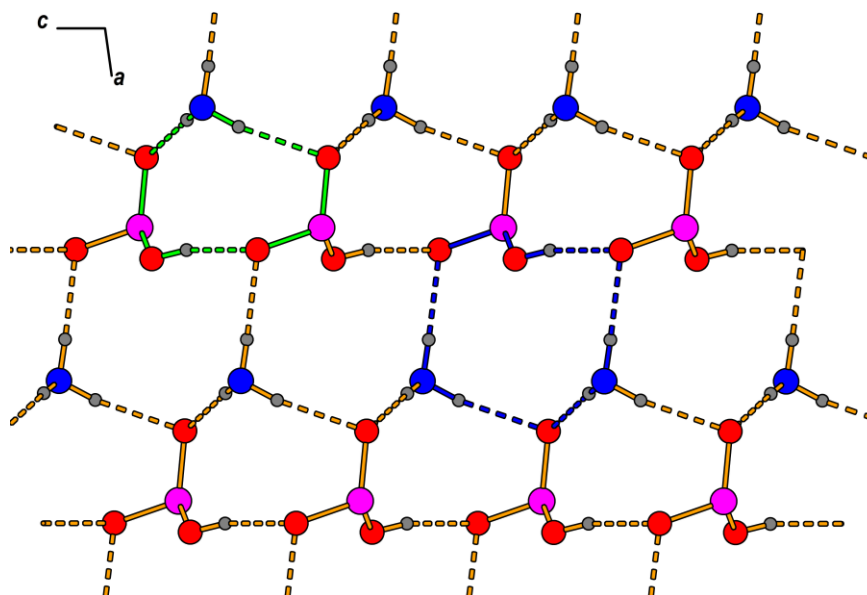


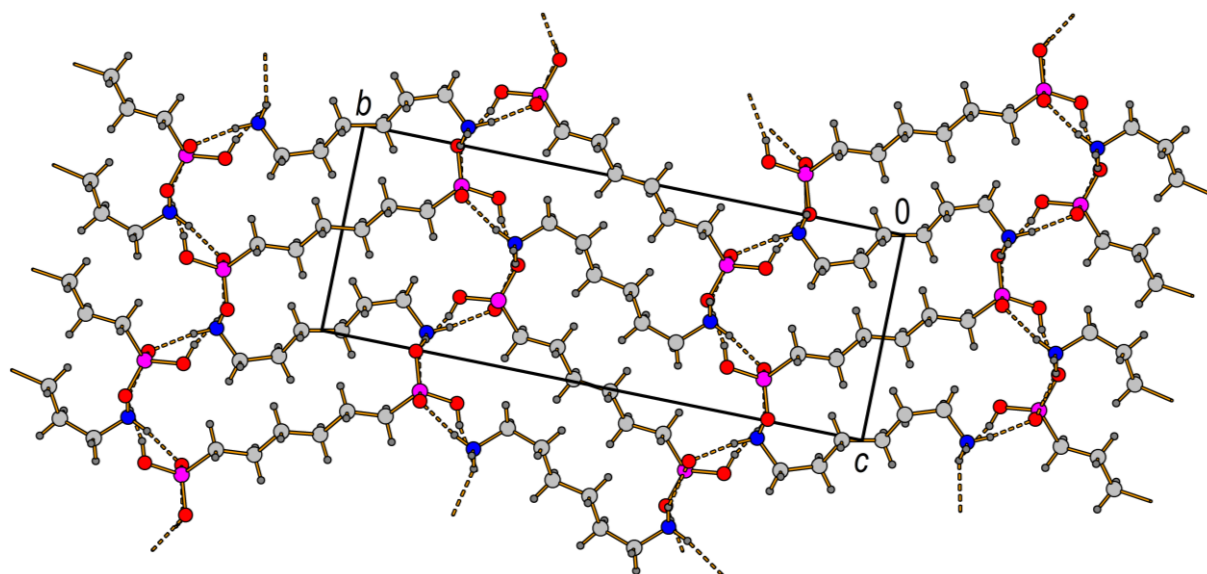
Abbildung 73: Wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in der Kristallstruktur von **24**. Die Ringmotive $R_5^3(12)$ und $R_3^3(10)$ werden durch blaue und grüne Bindungen kenntlich gemacht.

Tabelle 31: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **24**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
N1-H1C...O3	0,89	1,90	2,782(2)	170
N1-H1D...O2 ⁱ	0,89	1,94	2,827(2)	171
N1-H1E...O3 ⁱⁱ	0,89	2,06	2,902(2)	157
O1-H1...O2 ⁱⁱ	0,81	1,77	2,555(2)	162

Symmetrie-Codierung: (i) $-1 + x, 0,5 - y, -0,5 + z$; (ii) $x, 0,5 - y, -0,5 + z$.

In Richtung der kristallographischen *b*-Achse werden die zweidimensionalen, wasserstoffbrückegebundenen Netzwerke durch die Alkandiyleinheiten der Kationen und Anionen zu einem dreidimensionalen Gebilde verknüpft (Abbildung 74). Die daraus resultierende schichtartige Struktur weist sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche auf. Aus der Anordnung benachbarter Schichten zueinander ergibt sich ein Fischgrätmuster, das dem in den Kristallstrukturen der geradzahligen Alkan- α,ω -diphosphonsäuren des Typs 2 sehr ähnlich ist.

Abbildung 74: Packungsdiagramm von **24**.Tabelle 32: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **24**.

Verbindung	[H ₃ N(CH ₂) ₆ NH ₃][(HO)O ₂ P(CH ₂) ₆ PO ₂ (OH)]	
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P2₁/c</i>	
Gitterparameter	<i>a</i> = 5,8824(2) Å	α = 90°
	<i>b</i> = 20,2162(5) Å	β = 98,090(3)°
	<i>c</i> = 7,7574(2) Å	γ = 90°
Elementarzellvolumen; Z	913,33(5) Å ³ ; 2	
Berechnete Dichte	1,32 g/cm ³	
Messtemperatur	294 K	
$2\theta_{\max}$	50,00°	
Absorptionskoeffizient	μ = 0,265 mm ⁻¹	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
<i>F</i> (000)	392	
Gemessene Reflexe	10018	
Unabhängige Reflexe	1601 [<i>R</i> _{int} = 0,0193]	
Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1445	
Vollständigkeit	99,9 %	
Index-Bereich	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	
Parameter / restraints	103 / 0	
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0379, <i>wR</i> ₂ = 0,0941	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0419, <i>wR</i> ₂ = 0,0968	
<i>Goof</i>	1,074	
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-0,21/0,49 e/Å ³	

Kristallstrukturen von $[H_3N(CH_2)_nNH_3]_2[O_3P(CH_2)_nPO_3] \cdot 5H_2O$ ($n = 7$ und 9)

Die Verbindungen $[H_3N(CH_2)_7NH_3]_2[O_3P(CH_2)_7PO_3] \cdot 5H_2O$ (**25**) und $[H_3N(CH_2)_9NH_3]_2[O_3P(CH_2)_9PO_3] \cdot 5H_2O$ (**26**) kristallisieren homöotyp im triklinen Raumgruppentyp $P\bar{1}$ (Tabelle 34). Die asymmetrischen Einheiten wurden so gewählt, dass sie jeweils aus zwei vollständigen, kristallographisch unabhängigen Alkan- α,ω -diaminiumkationen, einem vollständigen Alkan- α,ω -diphosphonatanion und fünf Wassermolekülen bestehen (Abbildung 75).

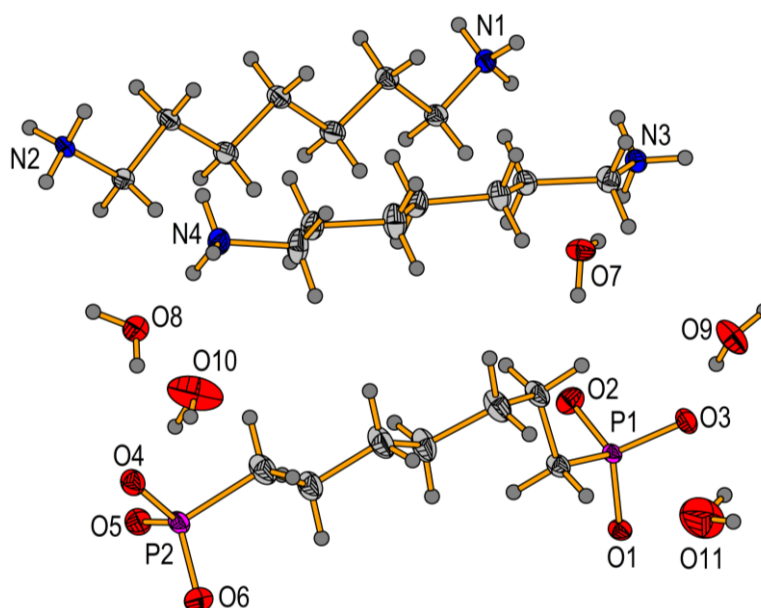


Abbildung 75: Die gewählte asymmetrische Einheit von **25** (**26** entsprechend).

Auch in den Kristallstrukturen von **25** und **26** bilden zwei Dikationen, ein Tetraanion und zwei Wassermoleküle, die durch mittelstarke $N^+H\cdots O$ - und $O\cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, eine grundlegende Baueinheit (Tabelle 33). Dabei liegen die Kationen in *all-trans*-Konformationen vor, wohingegen das Anion eine deutlich gekrümmte Alkandiyleinheit aufweist.

Tabelle 33: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **25**. Wegen eingeschränkter Datenqualität wurde **26** nicht berücksichtigt.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N1-H1A \cdots O1 ⁱ	0,89	1,95	2,816(2)	166
N1-H1B \cdots O5 ⁱⁱ	0,89	1,81	2,684(2)	167
N1-H1C \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0,89	1,97	2,842(2)	167
N2-H2A \cdots O5 ^j	0,89	1,83	2,682(2)	160
N2-H2B \cdots O3 ^{iv}	0,89	1,98	2,873(2)	177

N2-H2C...O2 ⁱⁱ	0,89	1,86	2,751(2)	176
N3-H3A...O4 ^v	0,89	1,85	2,731(2)	173
N3-H3B...O1 ⁱ	0,89	1,89	2,768(2)	168
N3-H3C...O7	0,89	2,00	2,863(2)	164
N4-H4A...O6 ⁱ	0,89	1,88	2,772(2)	177
N4-H4B...O9 ^{vi}	0,89	1,98	2,832(2)	161
N4-H4C...O8	0,89	1,99	2,868(3)	170
O7-H71...O2 ⁱⁱⁱ	0,83(1)	1,98(1)	2,787(2)	166(2)
O7-H72...O2	0,82(1)	2,05(1)	2,823(2)	157(2)
O8-H81...O4	0,82(1)	2,13(2)	2,865(2)	149(3)
O8-H82...O3 ^{iv}	0,84(1)	1,85(1)	2,672(2)	169(3)
O9-H91...O6 ^v	0,82(1)	1,99(1)	2,809(2)	173(3)
O9-H92...O3	0,83(1)	1,96(1)	2,787(2)	173(3)
O10-H101...O4 ^{vii}	0,88(1)	1,97(1)	2,847(2)	177(4)
O10-H102...O4	0,87(1)	1,92(1)	2,777(3)	167(3)
O11-H112...O6 ^{viii}	0,85(1)	2,03(1)	2,868(3)	169(4)

Symmetrie-Codierung: (i) $1 + x, y, z$; (ii) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (iii) $1 - x, 2 - y, -z$; (iv) $x, y, 1 + z$; (v) $1 + x, y, -1 + z$; (vi) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vii) $-x, 1 - y, 2 - z$; (viii) $-x, 1 - y, 1 - z$.

In Richtung der kristallographischen a -Achse werden diese Baueinheiten durch weitere mittelstarke $N^+-H\cdots O$ - und $O\cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Strängen verknüpft, die denen in der Kristallstruktur von **23** sehr ähnlich sind (Abbildung 76).

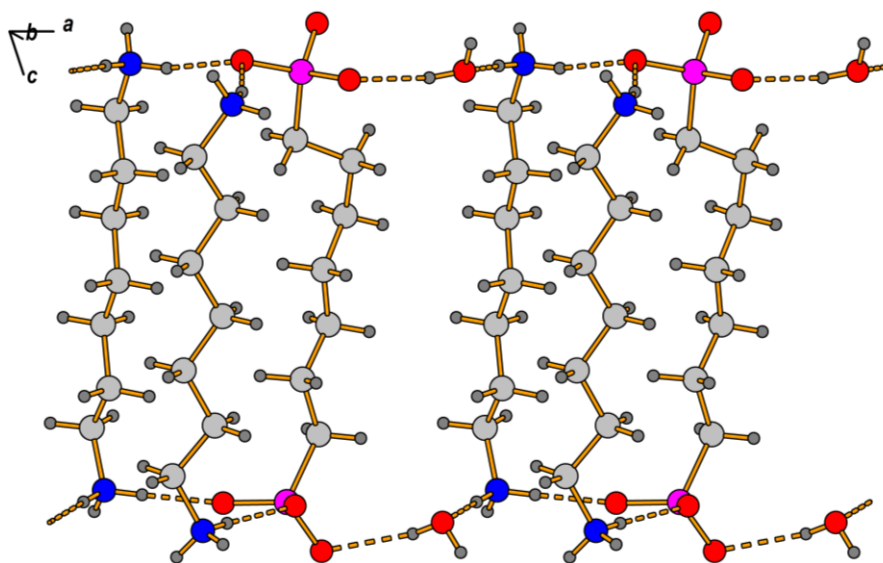


Abbildung 76: Wasserstoffbrückenbasierte Stränge aus Heptan-1,7-diaminiumkationen, Heptan-1,7-diphosphonatanionen und Wassermolekülen in der Kristallstruktur von **25** (**26** entsprechend).

Derartige Stränge werden in den Kristallstrukturen von **25** und **26** sowohl durch $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Anionen und Kationen benachbarter Stränge als auch durch $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen miteinander verknüpft. Aus dieser Verknüpfung ergeben sich komplexe zweidimensionale Netzwerke in der ab -Ebene (Abbildung 77).

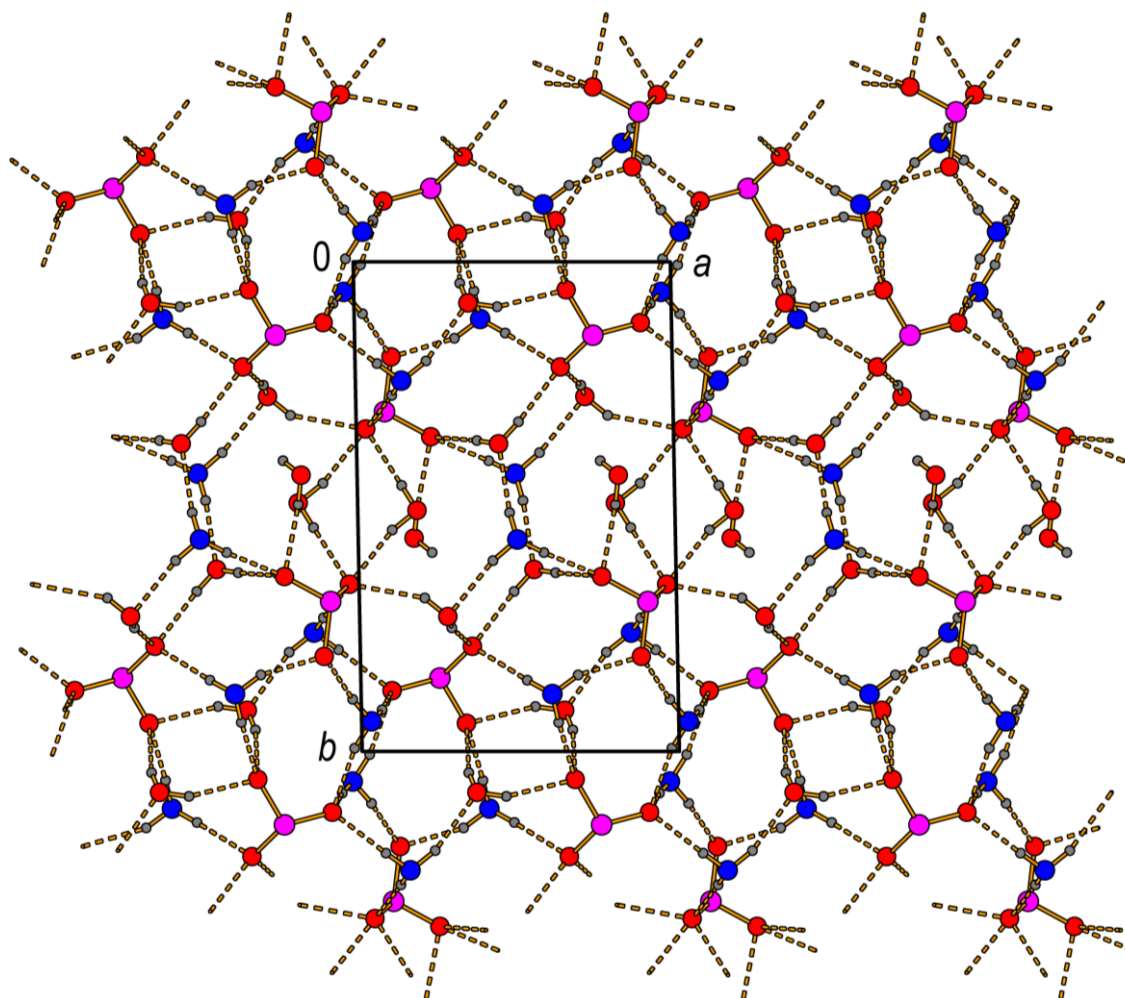


Abbildung 77: Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **25** und **26**.

In Richtung $[0\ 0\ 1]$ werden diese zweidimensionalen Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen durch die Alkandiyleinheiten der $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^{2+}$ -Kationen und $[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3]^{4-}$ -Anionen ($n = 7$ bzw. 9) zu einem dreidimensionalen Gebilde verknüpft (Abbildung 78). Auch hier weist die daraus resultierende schichtartige Struktur klar abgegrenzte hydrophile und hydrophobe Bereiche auf. Anders als in den zuvor beschriebenen Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diaminium-Salze befinden sich zwischen den hydrophoben Bereichen der Kristallstrukturen von **25** und **26** jedoch keine Wassermoleküle, die die einzelnen wasserstoffbrückenbasierten Stränge durch zusätzliche $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbinden würden.

Dies ist wahrscheinlich auf die vergleichsweise große Alkylkettenlänge der Anionen und Kationen und die damit größere Bedeutung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkandiyleinheiten zurückzuführen.

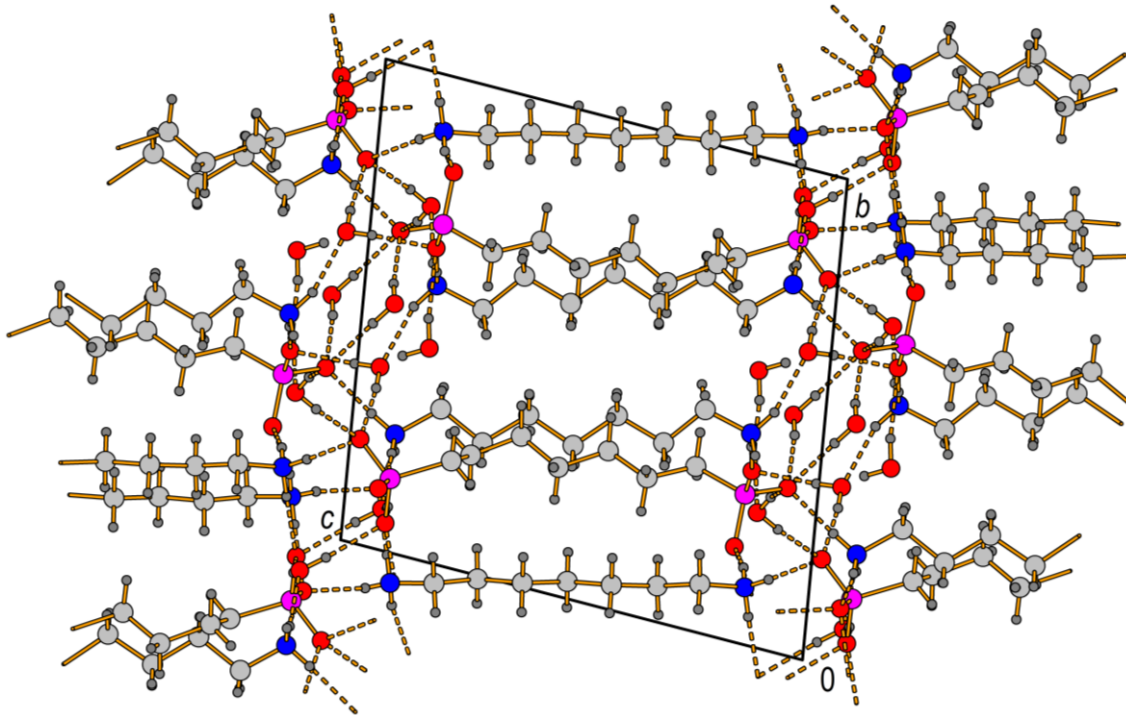


Abbildung 78: Packungsdiagramm von **25** (**26** entsprechend).

Tabelle 34: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **25** und **26**.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_7\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	Triklin; $P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,2435(3) \text{ \AA}$ $b = 13,7416(4) \text{ \AA}$ $c = 14,2676(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 79,900(3)^\circ$ $\beta = 71,301(3)^\circ$ $\gamma = 85,780(3)^\circ$	$a = 9,2060(12) \text{ \AA}$ $b = 13,4896(18) \text{ \AA}$ $c = 16,5319(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 81,672(10)^\circ$ $\beta = 76,305(10)^\circ$ $\gamma = 85,851(11)^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	1689,72(10) \AA^3 ; 2	1972,1(4) \AA^3 ; 2
Berechnete Dichte	1,20 g/cm ³	1,17 g/cm ³
Messtemperatur	109 K	109 K
$2\theta_{\text{max}}$	50,00°	50,00°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,182 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 0,164 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
F(000)	672	768
Gemessene Reflexe	29956	14015
Unabhängige Reflexe	5915 [$R_{\text{int}} = 0,0376$]	6921 [$R_{\text{int}} = 0,0954$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5020	3212
Vollständigkeit	99,8 %	99,8 %
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 16, -15 \leq l \leq 19$
Parameter / restraints	377 / 15	427 / 15
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0432, wR_2 = 0,1178$	$R_1 = 0,1338, wR_2 = 0,2897$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0522, wR_2 = 0,1238$	$R_1 = 0,2363, wR_2 = 0,3590$
Goof	1,045	1,053
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-0,60/0,59 e/ \AA^3	-1,25/1,49 e/ \AA^3

Kristallstruktur von $[H_3N(CH_2)_{10}NH_3]_2[O_3P(CH_2)_9PO_3] \cdot 5H_2O$

$[H_3N(CH_2)_{10}NH_3]_2[O_3P(CH_2)_9PO_3] \cdot 5H_2O$ (**27**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Tabelle 36). Die gewählte asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Decan-1,10-diaminiumkationen, einem Nonan-1,9-diphosphonatanion und fünf Wassermolekülen (Abbildung 79).

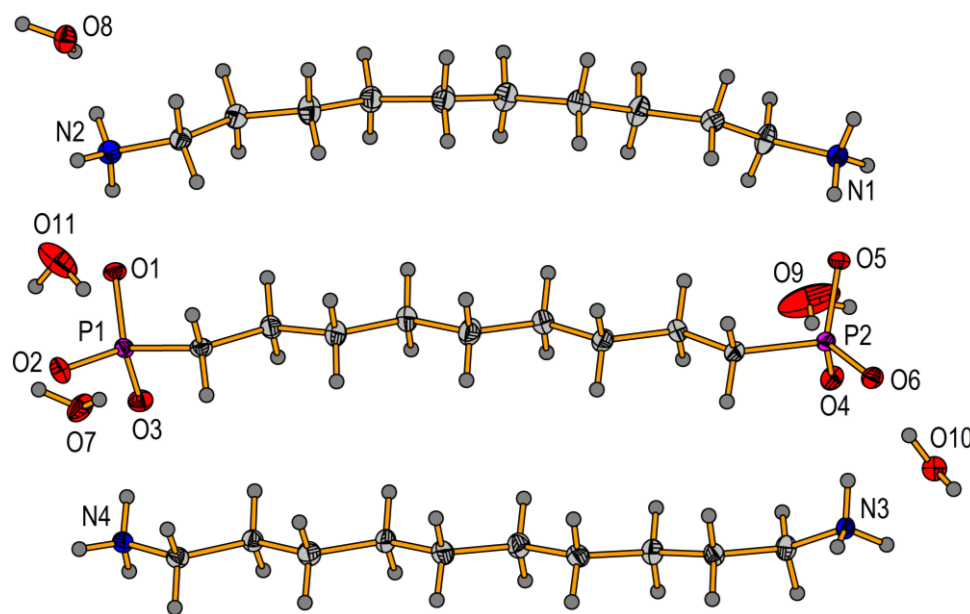


Abbildung 79: Die gewählte asymmetrische Einheit von **27**.

In der Kristallstruktur von **27** beinhaltet die grundlegende Baueinheit zwei Dikationen, ein Tetraanion und vier Wassermoleküle, die durch mittelstarke, ladungsunterstützte $N^+ \cdots H \cdots O^-$ und $O^- \cdots H \cdots O^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden werden (Tabelle 35). In diesem Fall liegen die Anionen in *all-trans*-Konformationen vor und die Kationen sind aufgrund ihrer um eine Methylengruppe größeren Alkylketten leicht gekrümmt. Diese Baueinheiten werden entlang der kristallographischen *a*-Achse durch weitere mittelstarke $N^+ \cdots H \cdots O^-$ und $O^- \cdots H \cdots O^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Strängen verknüpft (Abbildung 80).

Tabelle 35: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **27**.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N1-H1A \cdots O5	0,89	1,90	2,777(3)	166
N1-H1B \cdots O7 ⁱ	0,89	1,87	2,748(3)	167
N1-H1C \cdots O10B ⁱⁱ	0,89	1,86	2,714(4)	161
N2-H2A \cdots O1	0,89	1,85	2,736(3)	176

N2-H2B...O8	0,89	1,93	2,817(3)	173
N2-H2C...O10A ⁱ	0,89	1,94	2,760(5)	153
N3-H3A...O1 ⁱⁱⁱ	0,89	1,89	2,754(3)	165
N3-H3B...O6	0,89	1,98	2,856(3)	169
N3-H3C...O2 ^{iv}	0,89	1,91	2,781(3)	167
N4-H4A...O5 ^v	0,89	1,90	2,777(3)	168
N4-H4B...O3	0,89	1,84	2,726(3)	172
N4-H4C...O6 ^{vi}	0,89	2,10	2,901(3)	149
O7-H71...O3	0,850(2)	1,79(1)	2,633(2)	169(3)
O7-H72...O1 ^{vii}	0,850(2)	2,06(1)	2,886(3)	165(3)
O8-H81...O5 ^{viii}	0,850(2)	1,91(1)	2,751(3)	168(2)
O8-H82...O6 ^{ix}	0,850(2)	1,86(1)	2,700(3)	169(3)
O9-H91...O4	0,851(2)	1,86(1)	2,705(3)	171(3)
O9-H92...O8 ^v	0,851(2)	2,45(3)	3,117(3)	136(4)
O10A-H101...O2 ^{iv}	0,850(2)	1,86(1)	2,674(4)	161(4)
O10A-H102...O4	0,850(2)	1,84(1)	2,655(5)	161(4)
O11-H112...O2	0,850(2)	2,15(4)	2,838(5)	138(5)

Symmetrie-Codierung: (i) $0,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $0,5 + x, 0,5 - y, -0,5 + z$; (iv) $1,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$; (v) $-0,5 + x, 0,5 - y, -0,5 + z$; (vi) $1,5 - x, -0,5 + y, 0,5 - z$; (vii) $1 - x, -y, 1 - z$; (viii) $1,5 - x, -0,5 + y, 1,5 - z$; (ix) $-0,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$.

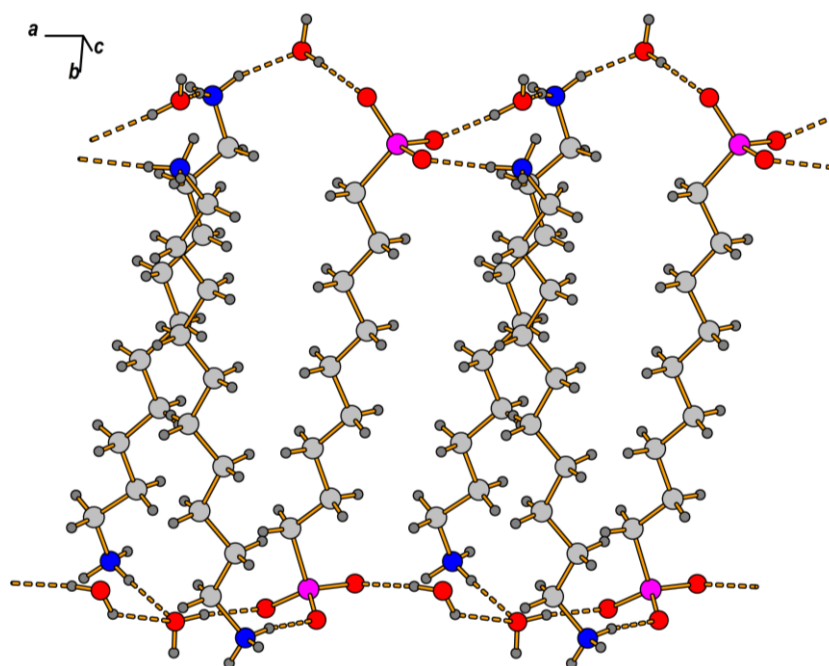


Abbildung 80: Wasserstoffbrückenbasierte Stränge aus Decan-1,10-diaminiumkationen, Nonan-1,9-diphosphonatanionen und Wassermolekülen in der Kristallstruktur von **27**.

Die Verknüpfung derartiger wasserstoffbrückenbasierter Stränge untereinander erfolgt in der Kristallstruktur von **27** sowohl über $N^+-H\cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anionen und Kationen als auch über $O\cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen. Aus dieser Verknüpfung ergeben sich ausgedehnte zweidimensionale Netzwerke in *ac*-Ebene (Abbildung 81).

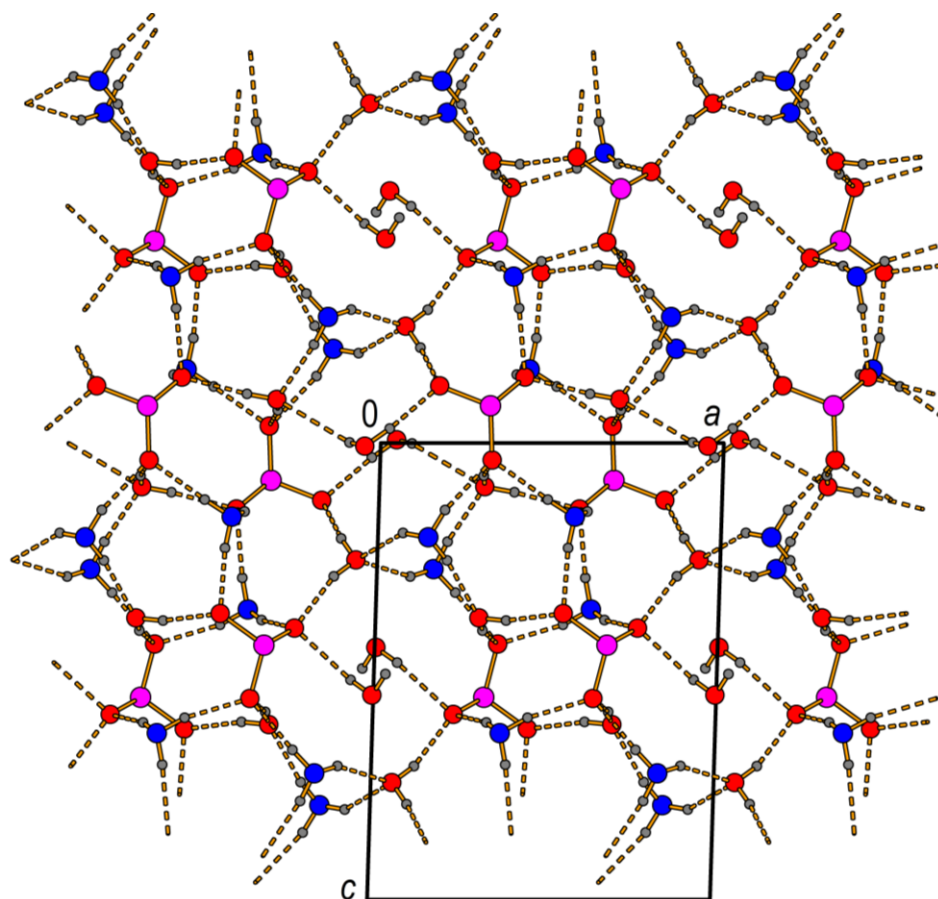


Abbildung 81: Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **27**.

Die zweidimensionalen Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen werden durch die Alkandiyleinheiten der $[H_3N(CH_2)_{10}NH_3]^{2+}$ -Kationen und $[O_3P(CH_2)_9PO_3]^{4-}$ -Anionen in Richtung der kristallographischen *b*-Achse miteinander verknüpft. Das daraus resultierende dreidimensionale Netzwerk ist schichtartig aufgebaut und weist sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche auf (Abbildung 82). Wie in den Kristallstrukturen der beiden homöotypen Verbindungen **25** und **26** befinden sich hier keine Wassermoleküle zwischen den hydrophoben Bereichen der Kristallstruktur. Damit erhärtet sich die Vermutung, dass in den Alkan- α,ω -diaminium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren mit langkettigen Anionen und Kationen den zwischen den Alkandiyleinheiten wirkenden Van-der-Waals-Kräften eine gesteigerte Bedeutung beizumessen ist.

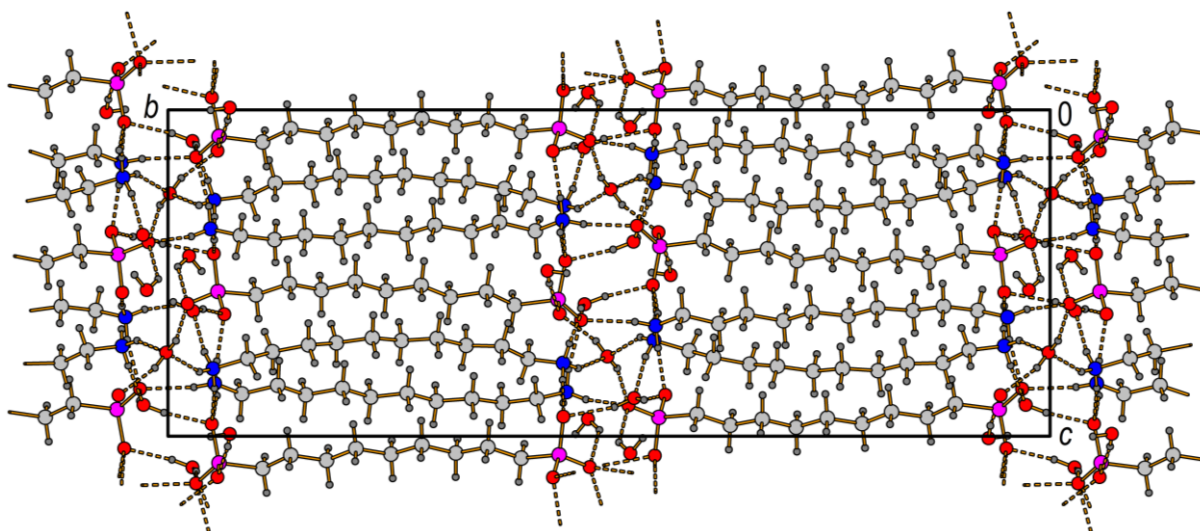


Abbildung 82: Packungsdiagramm von 27.

Tabelle 36: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 27.

Verbindung	[H ₃ N(CH ₂) ₁₀ NH ₃] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₉ PO ₃] ₂ ·5H ₂ O	
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterparameter	<i>a</i> = 9,5030(5) Å	α = 90°
	<i>b</i> = 34,178(2) Å	β = 91,740(5)°
	<i>c</i> = 12,6535(9) Å	γ = 90°
Elementarzellvolumen; Z	4107,9(4) Å ³ ; 2	
Berechnete Dichte	1,15 g/cm ³	
Messtemperatur	111 K	
$2\theta_{\max}$	50,00°	
Absorptionskoeffizient	μ = 0,158 mm ⁻¹	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
<i>F</i> (000)	1580	
Gemessene Reflexe	38554	
Unabhängige Reflexe	7225 [<i>R</i> _{int} = 0,0781]	
Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5259	
Vollständigkeit	99,9 %	
Index-Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -40 ≤ <i>k</i> ≤ 40, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Parameter / restraints	447 / 15	
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0572, <i>wR</i> ₂ = 0,1115	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0871, <i>wR</i> ₂ = 0,1247	
<i>Goof</i>	1,053	
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-0,61/0,69 e/Å ³	

Vergleichende Betrachtung

Wie bereits erwähnt, liegen die Diaminiumkationen in allen bislang bekannten Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diaminium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren in ihrer zweifach protonierten Form vor. Die Diphosphonsäureeinheiten sind mit Ausnahme von **24** in allen Fällen vollständig deprotoniert. Außerdem enthalten diese Verbindungen vier bis acht Wassermoleküle pro Formeleinheit. Der Hydratwassergehalt variiert dabei je nach Kettenlänge der Anionen bzw. Kationen, ohne dass sich eine offensichtliche Gesetzmäßigkeit ergibt. Dies legt die Vermutung nahe, dass individuelle Packungseffekte ursächlich für den jeweiligen Hydratisierungsgrad der kristallinen Phasen sind.

Generell sind die Festkörperstrukturen der Alkan- α,ω -diaminium-Salze aus wasserstoffbrückengebundenen Strängen aufgebaut, die aus Anionen, Kationen und Wassermolekülen bestehen und entlang einer Raumrichtung verlaufen. Entlang der anderen zwei Raumrichtungen werden diese Stränge sowohl durch $N^+ - H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen untereinander als auch durch $O \cdots H - O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Wassermolekülen miteinander verknüpft. Die daraus resultierenden dreidimensionalen Netzwerke weisen eine schichtartige Struktur mit klar voneinander getrennten hydrophilen und hydrophoben Bereichen auf. Dabei ist die

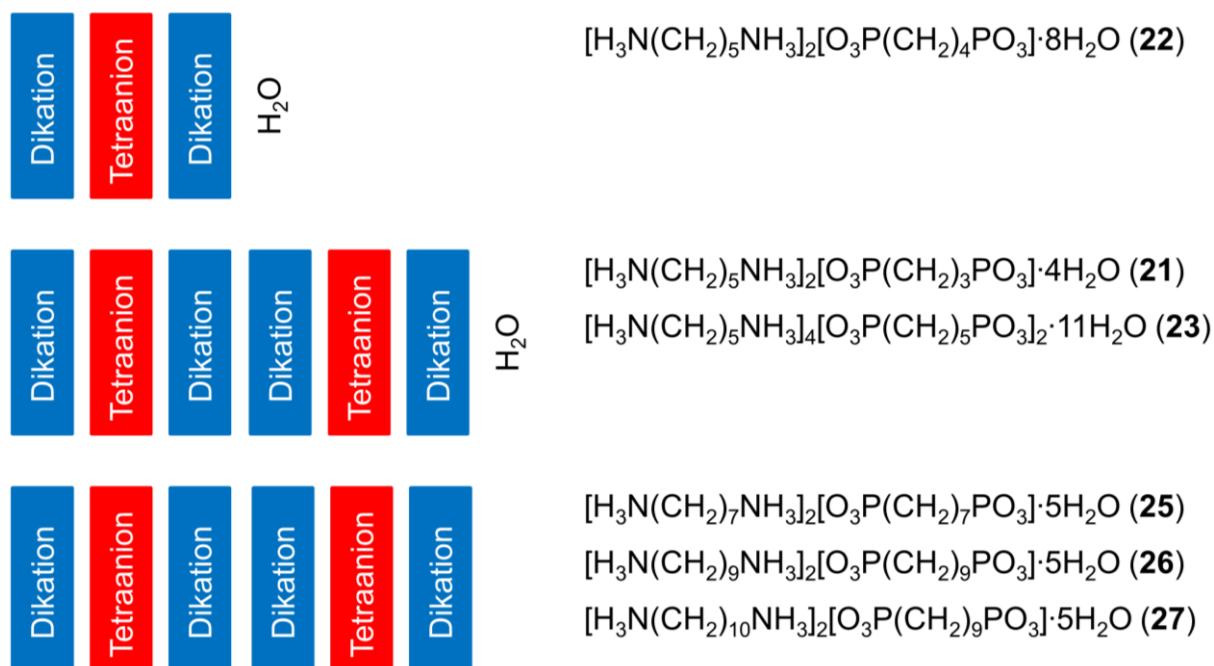
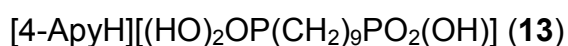


Abbildung 83: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Stapelfolgen von Anionen, Kationen und Wassermolekülen in den Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diaminium-Salze.

Stapelfolge der $[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3]^{4-}$ -Anionen und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^{2+}$ -Kationen innerhalb einer Schicht grundsätzlich sehr ähnlich. Allerdings sind in manchen Kristallstrukturen zusätzliche Wassermoleküle zwischen diesen Stapeln eingebaut, wodurch sich die Anordnung leicht ändert. Eine prinzipielle Skizze dieser Situation ist in Abbildung 83 gezeigt. Einzig in den Verbindungen **25-27** mit den langkettigen Anionen und Kationen scheinen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Alkylenketten eine so große Rolle zu spielen, dass zwischen den hydrophoben Ausschnitten der Kristallstrukturen keinerlei Wassermoleküle vorliegen. Insofern ist zu erwarten, dass für noch länger-kettige Tektone diese Regel erfüllt wird. Für die Herstellung der hydratreifen Verbindungen in diesem System könnte die Kristallzucht bei höheren Temperaturen oder unter hydrothermalen Bedingungen zielführend sein. Bei der Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen wären hydratreichere Phasen zu erwarten.

3.4 4-Aminopyridinium-Salze der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch zwei neue Verbindungen im System 4-Aminopyridin/Alkan- α,ω -diphosphonsäure synthetisiert und mittels Schwingungsspektroskopie (IR und Raman), Elementaranalyse (C, H und N) und Schmelzpunktbestimmung charakterisiert. Mittels Einkristallstrukturanalyse wurden außerdem die Festkörperstrukturen der folgenden 4-Aminopyridinium-Salze untersucht:



In den Kristallstrukturen von **12** und **13** liegen die Aminopyridineinheiten immer als am endocyclischen Stickstoffatom einfach protonierte Kationen vor. Die Protonierung des 4-Aminopyridinmoleküls an ebendieser Position wird durch die Bildung einer Iminform stabilisiert (Abbildung 84).^[114] Eine zusätzliche Protonierung der exocyclischen Aminogruppe würde die Bildung der Iminform verhindern und ist deshalb nur bei 3-Aminopyridinen zu beobachten, wo eine Stabilisierung des Monokations durch die Iminform ohnehin entfällt.^[115-117]

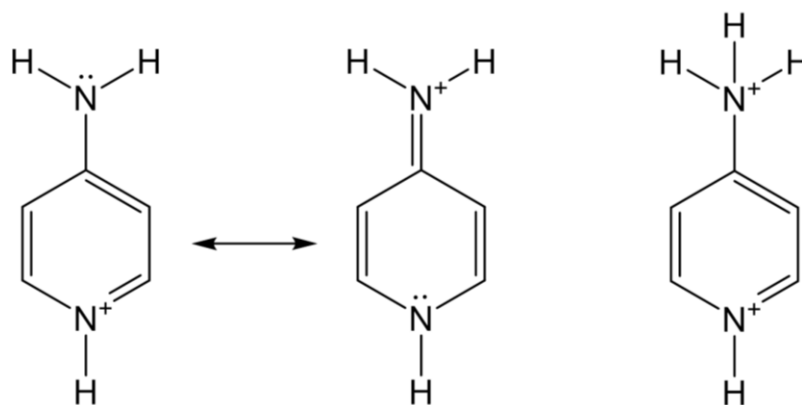


Abbildung 84: Die Enamin- und Iminform des 4-Aminopyridiniummonokations (links) im Vergleich zur Enaminform des 4-Ammoniopyridiniumdikations (rechts).

Die Diphosphonsäureeinheiten hingegen kommen in den hier untersuchten 4-Aminopyridinium-Salzen als einfach deprotonierte Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonatanionen, als zweifach deprotonierte Alkan- α,ω -bis(hydrogenphosphonat)anionen und auch als vierfach deprotonierte Alkan- α,ω -diphosphonatanionen vor. Dementsprechend weisen diese Verbindungen eine große strukturelle Komplexität auf.

Kristallstruktur von $[4\text{-ApyH}]_8[(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$[4\text{-ApyH}]_8[\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**12**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 39). Die asymmetrische Einheit besteht aus vier kristallographisch unabhängigen 4-Aminopyridiniumkationen, zwei halben Ethan-1,2-bis(hydrogenphosphonat)anionen, einem halben Ethan-1,2-diphosphonatanion und fünf Wassermolekülen (Abbildung 85).

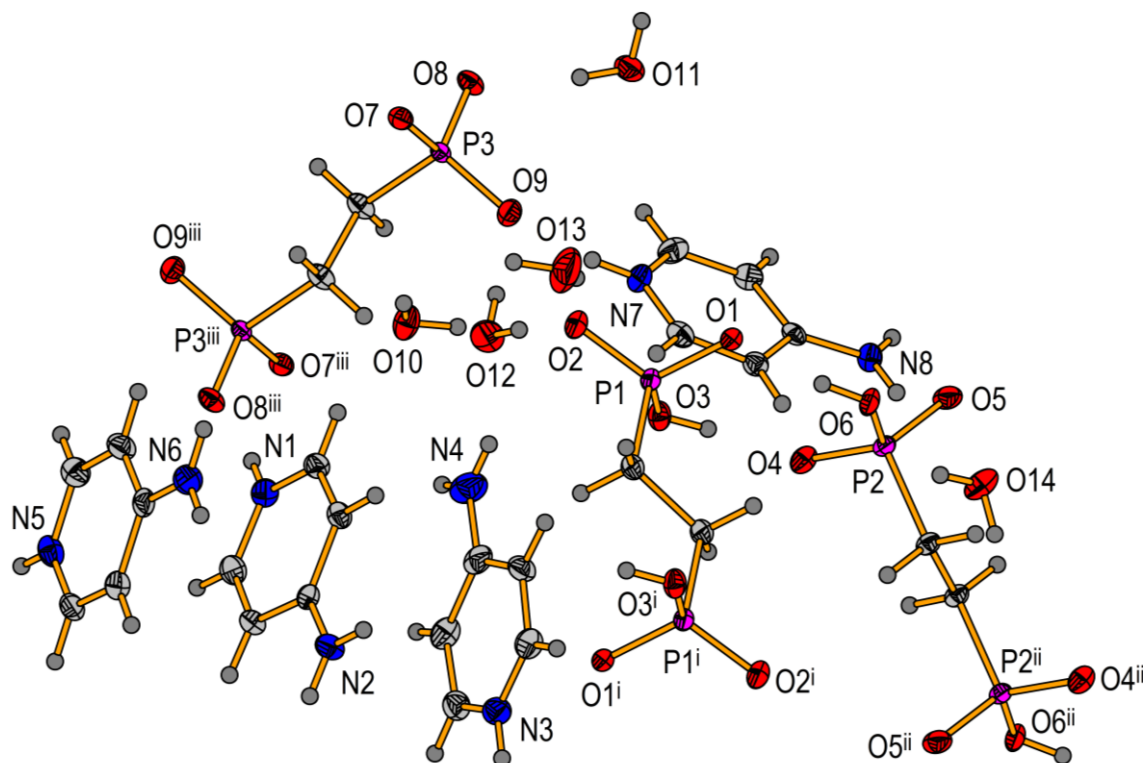


Abbildung 85: Die gewählte asymmetrische Einheit von **12** inklusive der symmetrieäquivalenten Atome der Ethan-1,2-bis(hydrogenphosphonat)- und Ethan-1,2-diphosphonatanionen. Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $1 - x, 1 - y, -z$.

In der Kristallstruktur von **12** bilden die Anionen und Wassermoleküle zusammen mit einem der kristallographisch unabhängigen Kationen ein komplexes dreidimensionales Netzwerk, das annähernd kreisrunde Kanäle aufweist und durch starke bis mittelstarke, ladungsunterstützte $\text{N-H}\cdots\text{O}$ - und $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird (Tabelle 37; Abbildung 86). Innerhalb dieser Kanäle befinden sich 4-Aminopyridiniumkationen, die ähnlich wie bei den 4,4'-Bipyridinium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren in parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen gestapelt sind (Abbildung 86). Dabei ist in jedem Kanal jeweils nur ein einzelner Kationenstapel untergebracht.

Tabelle 37: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **12**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H-A
N1-H1D...O8 ⁱ	0,86	1,82	2,680(2)	173
N2-H2D...O6 ⁱⁱ	0,86	2,08	2,931(2)	168
N2-H2E...O1 ⁱⁱⁱ	0,86	2,07	2,918(2)	167
N3-H3D...O5 ⁱⁱⁱ	0,86	1,94	2,713(2)	150
N4-H4D...O12	0,86	2,06	2,866(3)	156
N4-H4E...O14 ⁱⁱ	0,86	1,84	2,700(4)	173
N5-H5D...O7 ⁱⁱⁱ	0,86	1,82	2,677(2)	176
N6-H6D...O13 ^{iv}	0,86	2,00	2,849(3)	172
N6-H6E...O4 ^v	0,86	2,06	2,901(2)	165
N7-H7D...O9	0,86	1,78	2,620(2)	165
N8-H8D...O10 ^{vi}	0,86	1,96	2,819(2)	173
N8-H8E...O7 ^{vi}	0,86	2,06	2,893(2)	162
O3-H3...O4	0,82	1,73	2,537(2)	170
O6-H6...O1	0,82	1,70	2,499(2)	166
O10-H10A...O5 ^v	0,85(1)	1,97(1)	2,817(2)	179(2)
O10-H10B...O2	0,85(1)	1,93(1)	2,778(2)	173(2)
O11-H11A...O8 ^{vii}	0,85(1)	1,92(1)	2,764(2)	170(2)
O11-H11B...O8	0,85(1)	1,88(1)	2,728(2)	173(2)
O12-H12A...O9	0,85(1)	1,85(1)	2,697(2)	172(2)
O12-H12B...O2	0,85(1)	2,08(1)	2,911(2)	168(2)
O13-H13A...O2	0,85(1)	2,16(1)	2,987(3)	163(3)
O13-H13B...O5 ^v	0,85(1)	1,89(1)	2,735(2)	173(3)
O14-H14A...O7 ^{viii}	0,85(1)	1,91(1)	2,742(4)	165(2)
O14-H14B...O14 ^{ix}	0,85(1)	2,08(1)	2,815(7)	144(1)

Symmetrie-Codierung: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $x, -1 + y, z$; (iv) $-x, 1 - y, 1 - z$; (v) $-1 + x, y, z$; (vi) $1 + x, y, z$; (vii) $1 - x, 2 - y, -z$; (viii) $x, y, 1 + z$; (ix) $-x, 2 - y, 2 - z$.

Das Strukturprinzip derartiger „ π - π -Stapelungen“ von 4-Aminopyridiniumkationen ist unter anderem auch in der Kristallstruktur von Bis(4-aminopyridinium)jodidtriiodid zu finden.^[118] In beiden Fällen sind die Kationen dabei so orientiert, dass deren Amino-
gruppen in unterschiedliche Richtungen zeigen. Die Abstände zwischen den Zentren

der Pyridiniumringe sind in beiden Verbindungen ebenfalls sehr ähnlich (Tabelle 38). Die geometrischen Parameter der „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ zwischen den 4-Aminopyridiniumkationen liegen außerdem in guter Übereinstimmung mit denen der in dieser Arbeit untersuchten 4,4'-Bipyridinium-Salze.

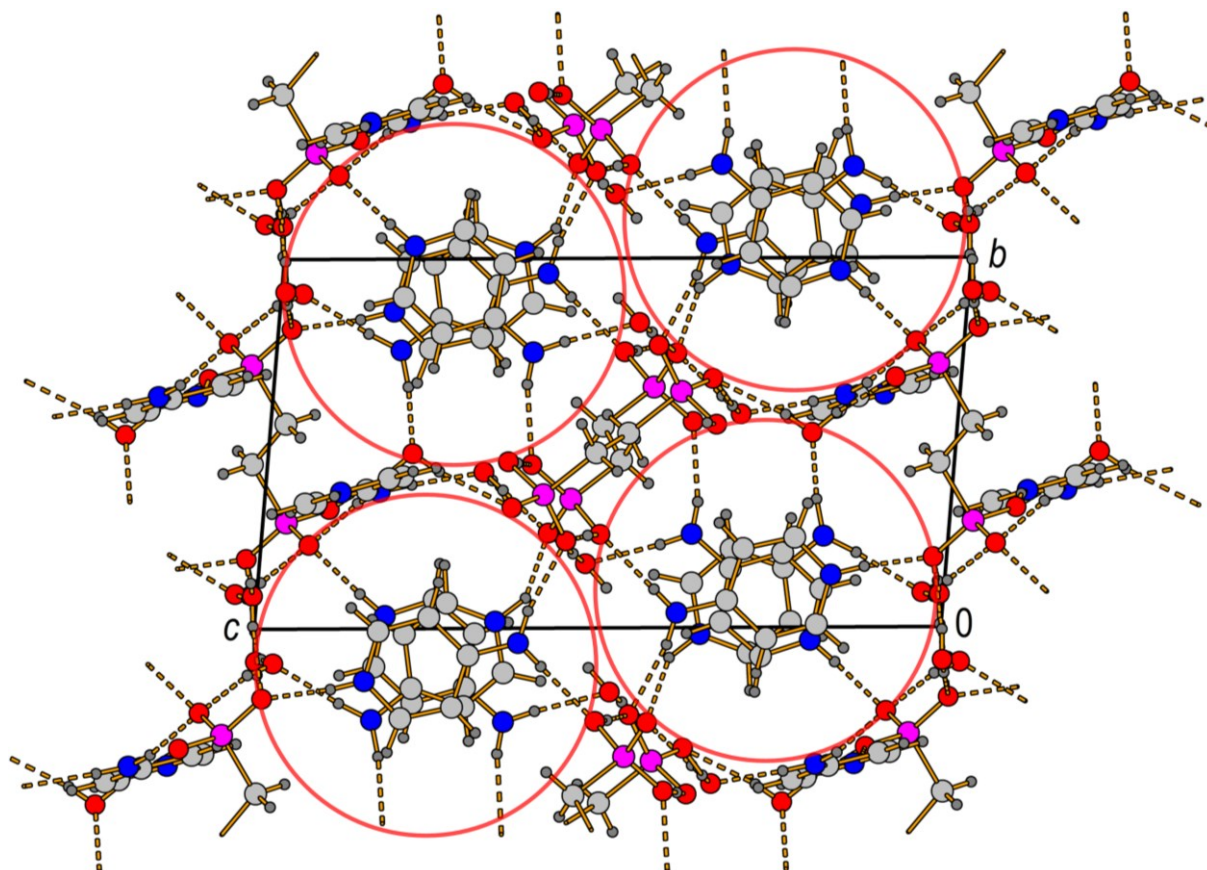


Abbildung 86: Packungsdiagramm von **12**.

Tabelle 38: Geometrische Parameter [\AA , $^\circ$] zu den parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen der $[4\text{-ApyH}]^+$ -Ionen in den Kristallstrukturen von **12** (oben) und Bis(4-aminopyridinium)jodidtriiodid^[118] (unten).

M-M	E-E	Versatz	E-M-M
3,55	3,46	0,79	12,9
3,57	3,43	0,99	16,1
3,75	3,54	1,24	19,3
M-M	E-E	Versatz	E-M-M
3,51	3,43	0,75	12,3
3,50	3,42	0,74	12,2
3,48	3,38	0,82	13,6
3,68	3,47	1,23	19,5

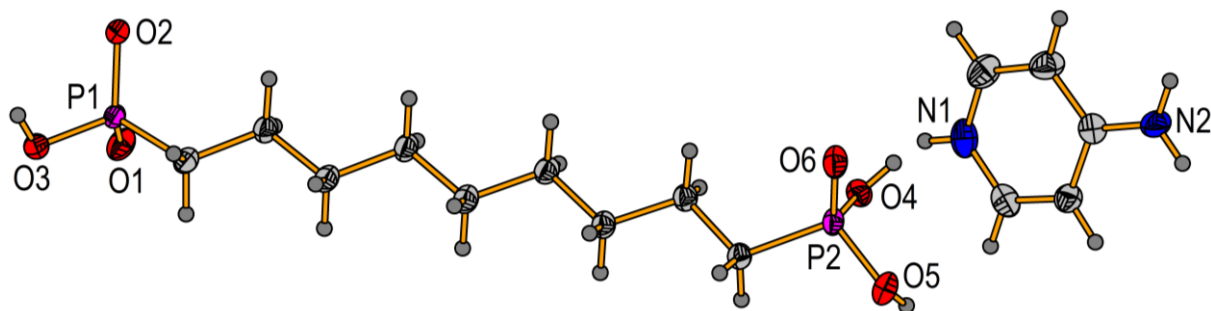
Sowohl in der Kristallstruktur von **12** als auch in der von Bis(4-aminopyridinium)-iodidtriiodid sind die in „ π - π -Stapeln“ angeordneten 4-Aminopyridiniumkationen über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Gegenionen der jeweiligen Verbindung verknüpft (Abbildung 86).

Tabelle 39: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **12**.

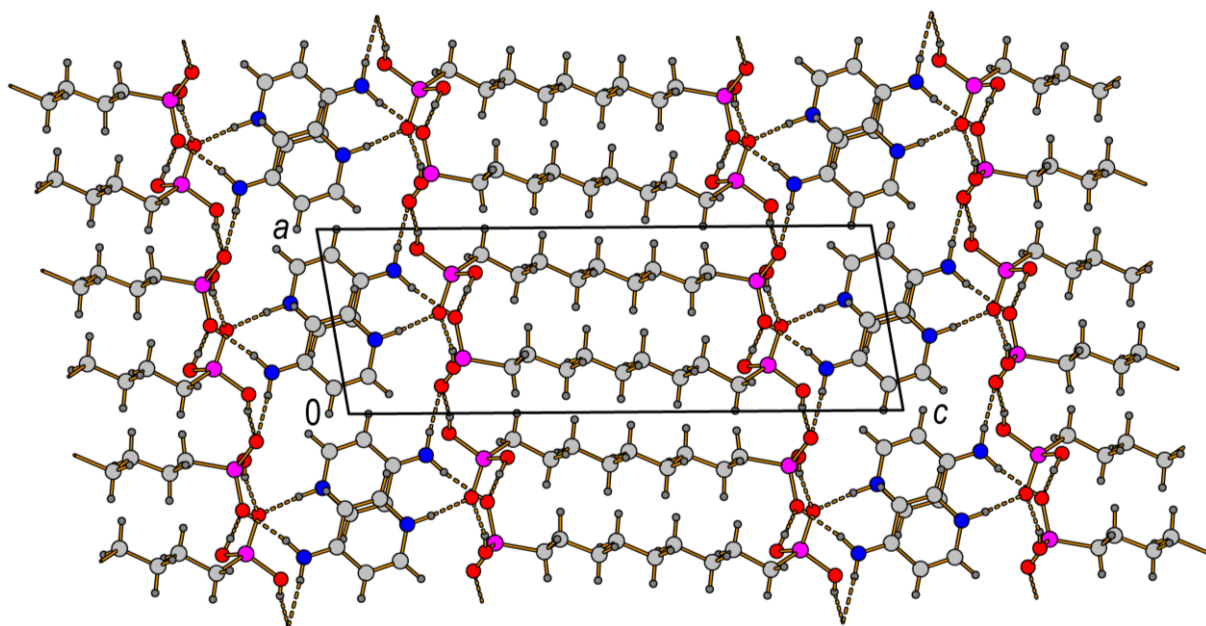
Verbindung	[4-ApyH] ₈ [HO ₃ P(CH ₂) ₂ PO ₃ H] ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₂ PO ₃] ₂ ·10H ₂ O	
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 10,5907(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 88,201(2)^\circ$
	$b = 10,6239(3) \text{ \AA}$	$\beta = 75,799(2)^\circ$
	$c = 18,2795(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 64,247(3)^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	1789,15(9) \AA^3 ; 2	
Berechnete Dichte	1,40 g/cm ³	
Messtemperatur	100 K	
$2\theta_{\text{max}}$	50,00°	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,239 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	794	
Gemessene Reflexe	38526	
Unabhängige Reflexe	6302 [$R_{\text{int}} = 0,0359$]	
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5492	
Vollständigkeit	99,8 %	
Index-Bereich	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 21$	
Parameter / restraints	468 / 17	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0345, wR_2 = 0,0828$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0420, wR_2 = 0,0867$	
Goof	1,027	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-0,55/0,67 e/ \AA^3	

Kristallstruktur von [4-ApyH][$(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})$]

[4-ApyH][$(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})$] (**13**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 42). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem 4-Aminopyridiniumkation und einem Hydrogen(9-phosphonononyl)phosphonatanion (Abbildung 87). Die Kristallstruktur von **13** besitzt bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit den Kristallstrukturen der in dieser Arbeit beschriebenen [4,4'-H₂Bipy]²⁺-Salze.

Abbildung 87: Die gewählte asymmetrische Einheit von **13**.

Wie in den Bipyridinium-Salzen werden die anionischen Substrukturen im Festkörper von **13**, bestehend aus Hydrogen(9-phosphonononyl)phosphonatanionen, durch mittelstarke, ladungsunterstützte $N^+ - H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den 4-Aminopyridiniumkationen in Richtung der kristallographischen c -Achse miteinander verknüpft (Abbildung 88; Tabelle 40).

Abbildung 88: Packungsdiagramm von **13**.Tabelle 40: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **13**.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H-A
N1-H1 \cdots O6	0,86	1,85	2,699(2)	169
N2-H21 \cdots O1 ⁱ	0,86	2,17	2,967(2)	153
N2-H22 \cdots O2 ⁱⁱ	0,86	1,96	2,808(2)	171
O3-H3 \cdots O6 ⁱⁱⁱ	0,82	1,83	2,620(2)	161

O4-H4...O2 ^{iv}	0,82	1,68	2,499(2)	172
O5-H5...O1 ^v	0,82	1,73	2,508(2)	158

Symmetrie-Codierung: (i) $1 + x, -1 + y, 1 + z$; (ii) $x, -1 + y, 1 + z$; (iii) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (iv) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (v) $-x, 1 - y, 1 - z$.

Dabei sind die 4-Aminopyridiniumkationen analog zu den 4,4'-Bipyridindiumkationen in parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen gestapelt. Die geometrischen Parameter dieser „ π - π -Stapelwechselwirkungen“ sind vergleichbar mit denen der [4,4'-H₂Bipy]²⁺-Salze, wobei die parallele Verschiebung der Pyridiniumylgruppen hier etwas stärker ausgeprägt ist (Tabelle 41).

Tabelle 41: Geometrische Parameter [Å, °] zu den parallel verschobenen *face-to-face*-Anordnungen der [4-ApyH]⁺-Ionen in den Kristallstrukturen von **13**.

M-M	E-E	Versatz	E-M-M
4,02	3,25	2,37	36,1
4,11	3,32	2,42	36,1

In der anionischen Substruktur von **13** bilden die -PO₃H₂- und -PO₃H⁻-Gruppen der Hydrogen(9-phosphonononyl)phosphonationen zweidimensionale, wasserstoffbrückenbasierte Netzwerke in der *ab*-Ebene aus (Abbildung 89; Tabelle 40). Diese Netzwerke beinhalten vierundzwanzigliedrige Ringmotive, die mit dem *graph set* dritter Ordnung R₆⁶(24) beschrieben werden können.

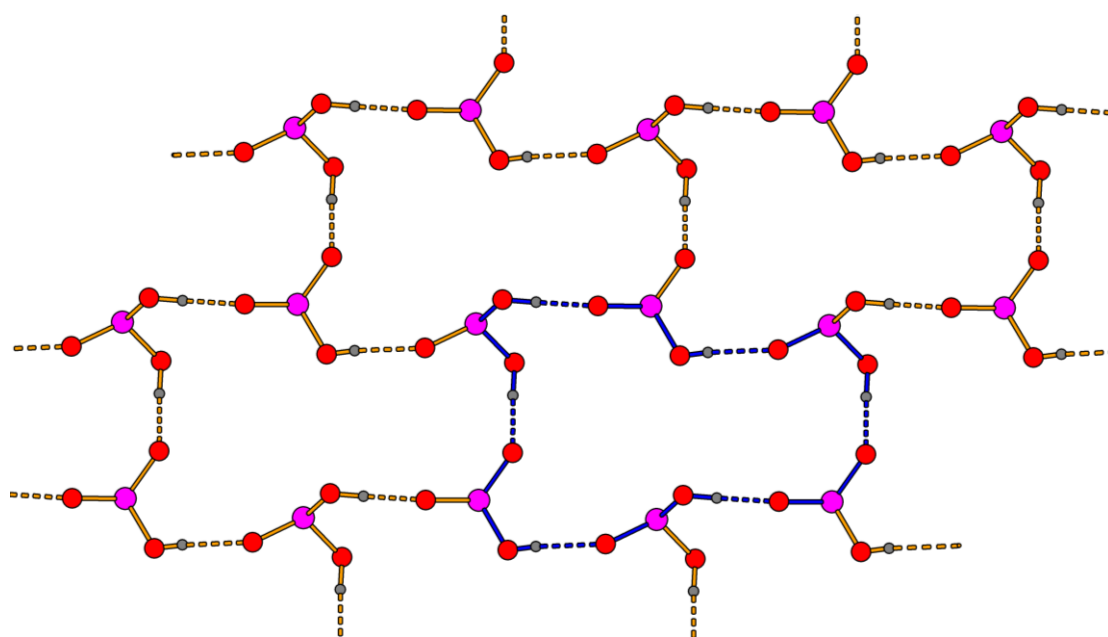


Abbildung 89: Zweidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk in der Festkörperstruktur von **13**. Das Ringmotiv R₆⁶(24) wird durch blaue Bindungen hervorgehoben.

Ein vergleichbares zweidimensionales, wasserstoffbrückenbasiertes Netzwerk ist in der Kristallstruktur von [4,4'-H₂Bipy][[(HO)₂OP(CH₂)₉PO₂(OH)]₂ (**17**) zu finden (Abbildung 55). Durch die Alkandiyleinheiten der Anionen werden jeweils zwei dieser Netzwerke in Richtung der kristallographischen *c*-Achse zu einem dreidimensionalen Gebilde verknüpft. Aufgrund der N⁺-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den anionischen und kationischen Substrukturen von **13** ergibt sich ein schichtartiges, dreidimensionales Netzwerk mit klar abgegrenzten hydrophilen und hydrophoben Bereichen (Abbildung 88).

Tabelle 42: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **13**.

Verbindung	[4-ApyH][[(HO) ₂ OP(CH ₂) ₉ PO ₂ (OH)]	
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 6,7275(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 97,956(4)^\circ$
	$b = 6,8963(4) \text{ \AA}$	$\beta = 98,767(4)^\circ$
	$c = 20,0643(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 94,309(5)^\circ$
Elementarzellvolumen; Z	906,73(9) \AA^3 ; 2	
Berechnete Dichte	1,40 g/cm ³	
Messtemperatur	123 K	
$2\theta_{\max}$	50,00°	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,272 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
$F(000)$	408	
Gemessene Reflexe	6853	
Unabhängige Reflexe	3163 [$R_{\text{int}} = 0,0265$]	
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2837	
Vollständigkeit	99,7 %	
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -23 \leq l \leq 23$	
Parameter / restraints	220 / 0	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0343, wR_2 = 0,0732$	
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0407, wR_2 = 0,0759$	
$Goof$	1,028	
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-0,32/0,44 e/ \AA^3	

4 Experimenteller Teil

4.1 Analytische Methoden

Zur Identifizierung und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen durch spektroskopische, röntgenographische und weitere analytische Methoden werden die im Folgenden aufgeführten Geräte verwendet.

4.1.1 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren werden mit einem Bruker Avance DRX 200 und einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer aufgenommen. Auf dem Bruker Avance DRX 200 Spektrometer beträgt die Messfrequenz für ^1H -Spektren 200,13 MHz und für ^{31}P -Spektren 81,01 MHz. Das Bruker Avance DRX 500 Spektrometer arbeitet mit einer Messfrequenz von 500,13 MHz für ^1H -Spektren, mit 125,77 MHz für ^{13}C -Spektren und mit 202,45 MHz für ^{31}P -Spektren. Zur Aufnahme der Spektren werden die Substanzen in den jeweils angegebenen deuterierten Lösemitteln gelöst. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren werden auf die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel bzw. deren ^{13}C -Signale referenziert (CD_3OD : ^1H 3,31 ppm; ^{13}C 49,00 ppm; D_2O : ^1H 4,79 ppm).^[119] Die ^{31}P -Spektren werden auf 85%ige H_3PO_4 in D_2O (0 ppm) als externen Standard referenziert. Alle NMR-Spektren werden bei 25 °C gemessen. Ausgewertet werden die NMR-Spektren mit Hilfe des Programms MestReNova.^[120] Die Multiplizität der NMR-Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

4.1.2 Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem Digilab Excalibur FTS 3500 Spektrometer der Firma Bio-Rad aufgenommen.^[121] Das Gerät verfügt über einen MIRacle ATR-Zusatz (Attenuated Total Reflection) der Firma Pike Technologies und einen peltiergekühlten DTGS-Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat.^[122] Unter Verwendung der ATR-Technik liegt der Messbereich des Spektrometers zwischen 4000 und 530 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Der ATR-Kristall besteht aus Diamant und der Strahlteiler aus KBr.

Die Raman-Messungen werden bei Raumtemperatur mit einem MultiRAM Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt, das mit einem ungekühlten Indium-Gallium-Arsenid-Detektor und einem diodengepumpten, neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall als Laserquelle ausgerüstet ist.^[123] Die damit erzeugte Strahlung hat eine Wellenlänge von 1064 nm und eine maximale Leistung von 500 mW. Die Raman-Spektren werden in einem Wellenzahlbereich von 70 bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen.

Zur Beschreibung der IR-Banden und Raman-Linien werden folgende Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter, ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung, γ = Deformationsschwingung aus der Ebene, ρ = Schaukelschwingung, τ = Torsionsschwingung und ω = Wippschwingung. Die Zuordnung von Schwingungen zu den jeweiligen Banden bzw. Linien der IR- und Raman-Spektren erfolgt anhand ausgewählter Literatur.^[102, 124-132]

4.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrahlbeugungsexperimente an Einkristallen werden auf einem Oxford Xcalibur E Vierkreisdiffraktometer durchgeführt, das mit einem Eos CCD-Flächenzähler und einer Cryojet XL Kühlvorrichtung ausgestattet ist.^[133] Das Gerät arbeitet mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Datensammlung und Reduktion erfolgen standardmäßig und ergeben eine Vollständigkeit von über 99 % der Reflexe zur Bestimmung einer Laue Klasse. Absorptionskorrekturen werden mit der Multiscan-Methode vorgenommen. Die Strukturlösungen und Verfeinerungen erfolgen mit dem Programmpaket SHELX-2014.^[134-135] Strukturlösungen mittels Direkter Methoden ergeben in der Regel alle Nichtwasserstoffatompositionen. Sekundäre Strukturlösungen und nachfolgende Verfeinerungen der Primärstrukturen durch Minimierung von Fehlerquadratsummen über mehrere Rechenzyklen liefern annähernd komplette Strukturmodelle. In den letzten Verfeinerungsschritten werden für alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt. Die Wasserstoffatome werden frei verfeinert mit U_{iso} -Werten von 1,2 für CH_2 -Gruppen und 1,5 für OH-Gruppen. In manchen Fällen müssen einzelne CH- und OH-Abstände mit Hilfe eines DFIX-Befehls auf einen für die jeweilige Bindungslänge geläufigen Wert festgelegt werden. Die fertig ausver-

feinerten Kristallstrukturen werden mit dem Programm Diamond (Version 3.2q) graphisch dargestellt.^[136]

4.1.4 Pulverdiffraktometrie

Der Großteil der Röntgenstrahlbeugungsexperimente an Pulverproben wird bei Raumtemperatur mit einem STOE StadiP Pulverdiffraktometer durchgeführt, das im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie arbeitet.^[137] Bei der verwendeten Strahlung handelt es sich um $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, die mittels eines Ge(111)-Monochromators erzeugt wird. Aufgezeichnet werden die Pulverdiffraktogramme mit einem linearen PSD Detektor. Andere Messungen werden mit einem G600 Pulverdiffraktometer der Firma Huber durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet im Transmissionsmodus nach dem Guinier-Verfahren. Die verwendete $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung wird mittels eines Quarz(101)-Monochromators erhalten. Detektiert wird die gestreute Röntgenstrahlung mit einem Huber 9910 Zählsystem. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt mit dem Programm PowderCell 2.3.^[138] Auch die aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramme werden mit PowderCell erstellt.

4.1.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts werden mit einem Euro EA 3000 Elementaranalysator der Firma HEKAtech GmbH durchgeführt.^[139] Die Proben werden dazu in einen Zinntiegel eingewogen und bei etwa 1000 °C in Gegenwart von Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid, Stickoxide und Wasser werden anschließend vom Trägergas Helium über Wolframoxid- und Kupferkatalysatoren geleitet, um störende Substanzen abzufangen und die Stickoxide zu elementarem Stickstoff zu reduzieren. Die Detektion der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgt nach gaschromatographischer Trennung mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Zuletzt werden die Detektionssignale über gespeicherte Kalibrierungskurven in Elementgehalte umgerechnet.

4.1.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wird ein Mettler Toledo DSC 1 Differenzkalorimeter verwendet, das mit einem FRS 5 Sensor ausgestattet ist.^[140] Der Messbereich des Geräts liegt zwischen -170 und 600 °C. Die Proben werden in Aluminiumtiegel mit perforierten Deckeln eingewogen und in die mit Stickstoffgas durchströmte Messzelle eingesetzt (Spülrate: 40 ml/min). Es werden lineare Heiz- bzw. Kühlprogramme mit Raten von 5 °C/min verwendet, um Phasenumwandlungen sowie Schmelz- und Kristallisationsvorgänge zu detektieren.

4.1.7 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktmessungen werden mit einem Mettler Toledo MP90 Melting Point System an Pulverproben durchgeführt. Die Proben befinden sich dabei in mit Vinyl-Plastik-Kit verschlossenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt durch automatische Durchlichtmessung (30 % Schwellenwert) bei einer Heizrate von 1 °C/min. Der Schmelzpunkt jeder Substanz wird mehrfach ermittelt und der Mittelwert der jeweiligen Messungen angegeben.

4.2 Kristallisationsmethoden

Ein für die Einkristallstrukturanalyse optimal geeigneter Kristall weist im Allgemeinen eine Größe von 0,2 bis 0,4 mm in mindestens zwei von drei Raumrichtungen auf.^[141] Um diese Bedingung möglichst zu erfüllen, werden bei der Kristallzüchtung drei unterschiedliche Kristallisationsmethoden angewandt.

4.2.1 Isothermale Verdampfung des Lösungsmittels

Die isothermale Verdampfung des Lösungsmittels ist die einfachste Methode zur Kristallzüchtung. Dabei wird eine nahezu gesättigte Lösung der zu kristallisierenden Substanz mit einem geeigneten Lösungsmittel angesetzt. Einige Milliliter dieser Lösung werden in eine saubere und staubfreie Kristallisierschale überführt, um die Anzahl von Nukleationsstellen möglichst gering zu halten. Anschließend wird die Kristallisierschale mit perforiertem Parafilm abgedeckt und an einem ruhigen Ort im Abzug platziert. Durch den Parafilm wird gewährleistet, dass das Lösungsmittel langsam und kontrolliert über einen Zeitraum von mehreren Tagen verdampft. In der dabei entstehenden übersättigten Lösung setzt dann das Kristallwachstum ein.

Eine Ausweitung dieser Methode beinhaltet die Verwendung von zwei miteinander mischbaren Lösungsmitteln. Die zu kristallisierende Substanz ist dabei nur in einem dieser Lösungsmittel gut löslich. Das Lösungsmittel, in dem die Substanz gut löslich ist, muss außerdem leichter flüchtig sein als das zweite. Wenn das leichter flüchtige Lösungsmittel dann langsam verdampft, kann die Substanz nicht mehr in Lösung gehalten werden und beginnt auszukristallisieren.

4.2.2 Kristallisation durch Dampfdiffusion

Für die Kristallisation durch Dampfdiffusion wird ein binäres Lösungsmittelsystem benötigt. Beide gewählte Lösungsmittel müssen dabei gut miteinander mischbar sein. Außerdem sollte die zu kristallisierende Substanz nur im Lösungsmittel mit dem niedrigeren Siedepunkt, dem Solvent, gut löslich sein und annähernd unlöslich in dem Lösungsmittel mit dem höheren Siedepunkt, dem Antisolvent.^[142] Eine Lösung aus Solvent und Substanz wird in ein Schnappdeckelglas gefüllt, das wiederum offen in ein Becherglas gestellt wird. Das Becherglas wird anschließend mit dem Antisolvent auf einen ähnlichen Füllstand wie das innere Gefäß gebracht und

luftdicht verschlossen. Nun stellt sich in der Gasphase ein Gleichgewicht ein und das leichter flüchtige Solvent diffundiert in das Antisolvent, was zu einer kontinuierlichen Konzentrationserhöhung der gelösten Substanz im Schnappdeckelglas führt. Ein synergetischer Effekt ist die vergleichsweise langsame Diffusion des Antisolvent in das Schnappdeckelglas, wodurch die Löslichkeit der zu kristallisierenden Substanz in der Lösung verringert wird. Solvent und Antisolvent sollten so gewählt werden, dass sich das Gleichgewicht möglichst über einen Zeitraum von mehreren Tagen einstellt und anschließend das Kristallwachstum einsetzt. Einige bewährte Lösungsmittelkombinationen sind in Tabelle 43 aufgeführt. Sobald sich erste Kristalle gebildet haben, muss das Antisolvent entfernt werden, um die Kokristallisation von möglicherweise vorliegenden Verunreinigungen zu vermeiden.

Tabelle 43: Empfohlene Lösungsmittelkombinationen für die Kristallisation durch Dampfdiffusion.^[142]

Solvent	Antisolvent
Tetrahydrofuran	Cyclohexan
Dichlormethan	Cyclopentan
Ethanol	Cyclohexan
Methanol	<i>n</i> -Hexan oder Tetrahydrofuran
Acetonitril	Tetrahydropyran
Aceton	Chloroform
Wasser	1,4-Dioxan

4.2.3 Hydrothermale Kristallisation

Bei der hydrothermalen Kristallzüchtung wird eine Substanz bei Temperaturen über 100 °C unter erhöhtem Druck aus einer wässrigen Lösung kristallisiert. Diese Kristallisationsmethode eignet sich vor allem auch für schwerlösliche Substanzen. Dazu wird eine Duranglas-Ampulle (Wandstärke: 3 mm; Innendurchmesser: 5 mm) mit einer Spatelspitze der zu kristallisierenden Substanz sowie etwa 3 ml destilliertem Wasser befüllt. Anschließend wird die Ampulle abgeschmolzen und in einen Röhrenofen überführt, wo sie mehrere Tage lang auf 150 °C erhitzt wird. Bei langsamem Abkühlen (1 °C/h) setzt schließlich das Kristallwachstum ein.

4.3 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Die zur Synthese verwendeten Chemikalien werden von gängigen Anbietern bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Tabelle 44: Liste der verwendeten Chemikalien, ihrer Reinheit und ihrer Anbieter.

Substanz	Reinheit	Anbieter
Triethylphosphit	98 %	Alfa Aesar
1,2-Dibromethan	99 %	Alfa Aesar
1,3-Dibrompropan	99 %	Fluka
1,4-Dibrombutan	99 %	Alfa Aesar
1,5-Dibrompentan	95 %	Riedel-de Haën
1,6-Dibromhexan	97 %	Alfa Aesar
1,7-Dibromheptan	97 %	Sigma-Aldrich
1,8-Dibromoctan	98 %	Alfa Aesar
1,9-Dibromnonan	97 %	Alfa Aesar
1,10-Dibromdecan	97 %	Acros
1,11-Dibromundecan	98 %	Sigma-Aldrich
1,12-Dibromdodecan	98 %	Alfa Aesar
4-Aminopyridin	98 %	Acros
4,4'-Bipyridin	98 %	Alfa Aesar
1,2-Diaminoethan	99 %	Merck
1,3-Diaminopropan	99 %	Janssen
1,5-Diaminopentan	97 %	Fluka
1,6-Diaminohexan	98 %	Lancaster
1,7-Diaminoheptan	98 %	Alfa Aesar
1,9-Diaminononan	98 %	Alfa Aesar
1,10-Diaminodecan	97 %	Sigma-Aldrich
Salzsäure	<i>p. a.</i>	VWR
Methanol	99,8 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	99,90 %	VWR
<i>n</i> -Butanol	99 %	Grüssing
1,4-Dioxan	<i>p. a.</i>	Grüssing

4.4 Synthesen von Alkan- α,ω -diphosphonsäuren

Die Synthesen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren erfolgen in zwei Schritten.^[24] Zuerst wird der entsprechende Tetraethylester in einer Michaelis-Arbusow-Reaktion hergestellt. Dazu werden Triethylphosphit und das jeweilige α,ω -Dibromalkan in einem Rundkolben an einer Destillationsapparatur vorgelegt und unter Rühren auf 160 °C erhitzt.^[143] Ein Triethylphosphit/Dibromalkan-Verhältnis von 4:1 hat sich hierbei als am geeignetsten erwiesen.^[144] Die eingesetzten Eduktmengen werden in den jeweiligen Unterkapiteln von 5.4 aufgeführt. Das bei der Reaktion entstehende Bromethan wird simultan abdestilliert. Nach etwa fünf Stunden ist die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch wird unter reduziertem Druck ($9 \cdot 10^{-3}$ mbar) fraktioniert destilliert, um das überschüssige Triethylphosphit und die möglicherweise entstandenen Nebenprodukte Diethylethylphosphonat und *n*-Bromalkylphosphonat vom Tetraethylester zu trennen. Zur Reaktionskontrolle werden von dem Zwischenprodukt ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Durch saure Hydrolyse wird der Tetraethylester anschließend zur entsprechenden Alkan- α,ω -diphosphonsäure umgesetzt. Dazu wird der Tetraethylester mit 25 ml konzentrierter Salzsäure im Rundkolben bei 120 °C etwa fünf Stunden lang unter Rühren zum Rückfluss erhitzt.^[25] Anschließend wird das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert und die entsprechende Alkan- α,ω -diphosphonsäure bleibt als farbloser Feststoff im Kolben zurück. Die weitere Aufarbeitung der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren wird in den entsprechenden Unterkapiteln beschrieben.

4.4.1 Ethan-1,2-diphosphonsäure (**1**)

Zur Synthese von Ethan-1,2-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}_2$, wird ein Ansatz von 21,98 g (132,3 mmol) Triethylphosphit und 12,44 g (66,2 mmol) 1,2-Dibromethan gewählt. Die Reaktion von Triethylphosphit und 1,2-Dibromethan (Sdp.: 132 °C)^[145] muss bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, wodurch die Reaktionszeit um etwa zwei Stunden verlängert und eine geringere Ausbeute erzielt wird. Alle weiteren Reaktionsschritte werden wie in Kapitel 4.4 beschrieben durchgeführt. **1** wird als farbloses Pulver (4,40 g; 21,6 mmol) in 33%iger Ausbeute erhalten. Ein Teil dieses Pulvers wird zur Umkristallisation in Ethanol gelöst. Durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich innerhalb von einigen Tagen farblose, plättchenförmige Kristalle.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ [ppm]: ^1H : 1,90 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,5$ Hz, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 20,60 (m, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 140,1$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8,3$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 74,2$ Hz, 2C); ^{31}P : 29,2 (t, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,7$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (12,64), H (4,24); gef. C (12,63), H (4,43).

IR [cm^{-1}]: 2942 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2714 (s, br), 2254 (s, br), 1641 (w, br), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1215 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1142 ($\delta(\text{OH})$, m, sh), 1128 ($\delta(\text{OH})$, s), 1113 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 990 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 954 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 925 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 792 ($\nu(\text{PC})$, m), 766 ($\nu(\text{PC})$, m), 752 ($\nu(\text{PC})$, s), 706 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2970 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2934 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1430 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1397 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1337 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1285 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1216 (vw), 1053 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1026 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1000 (vw), 968 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 890 ($\nu(\text{CC})$, vw), 807 ($\nu(\text{PC})$, s), 529 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 475 (w), 435 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 416 (vw), 289 ($\rho(\text{PO}_3)$, m), 166 (vw), 141 (vw), 112 (vw).

Schmelzpunkt [$^\circ\text{C}$]: 217 (220-223)^[24].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,35 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 12H), 2,08 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8,0$ Hz, 4H), 4,17 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,10 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,6$ Hz, 4C), 17,92 (m, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 146,8$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8,6$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 77,7$ Hz, 2C), 63,92 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,2$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 33,2 (s, 2P).

4.4.2 Propan-1,3-diphosphonsäure (**2**)

Zur Synthese von Propan-1,3-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 15,77 g (94,9 mmol) Triethylphosphit und 9,57 g (47,4 mmol) 1,3-Dibrompropan eingesetzt. Dabei wird **2** als farbloses Pulver (6,62 g; 32,44 mmol) in 68%iger Ausbeute erhalten. Ein Teil von **2** wird aus Methanol umkristallisiert, wobei durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels nach etwa einer Woche farblose, plättchenförmige Kristalle entstehen.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ [ppm]: ^1H : 1,75-1,92 (m, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,70 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,2$ Hz, 1C), 27,58 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 134,5$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,0$ Hz, 2C); ^{31}P : 31,1 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,5$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,3$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (17,66), H (4,94); gef. C (17,93), H (5,15).

IR [cm^{-1}]: 2916 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2744 ($\nu(\text{OH})$, s, br), 2281 (s, br), 1614 (w, br), 1461 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1440 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1414 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1366 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1321 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1289 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1255 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1208 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1177 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1131 ($\delta(\text{OH})$, m), 1082 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1038 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1011 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 990 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 961 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 929 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 849 ($\nu(\text{CC})+\nu(\text{OH})$, m), 796 ($\nu(\text{PC})$, m), 780 ($\nu(\text{PC})$, m), 751 ($\nu(\text{PC})$, m), 714 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2952 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2919 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2893 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2806 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 1460 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1413 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1368 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1324 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1288 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1167 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1097 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1059 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1013 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 952 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 825 ($\nu(\text{PC})$, s), 780 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 754 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 519 ($\delta(\text{PO}_3)$, m), 491 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 465 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 442 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 375 (vw), 314 ($\rho(\text{PO}_3)$, w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 170 (170-172)^[146].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,33 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 12H), 1,87 (m, 2H), 2,02 (m, 4H), 4,13 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,02 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,5$ Hz, 1C), 16,33 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,6$ Hz, 4C), 25,08 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 139,5$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15,6$ Hz, 2C), 63,30 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,2$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 31,6 (s, 2P).

4.4.3 Butan-1,4-diphosphonsäure (**3**)

Für die Synthese von Butan-1,4-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 10,38 g (62,5 mmol) Triethylphosphit und 6,74 g (31,2 mmol) 1,4-Dibrombutan zur Reaktion gebracht. Dabei wird **3** als farbloses Pulver (3,09 g; 14,0 mmol) in 45%iger Ausbeute erhalten. Umkristallisiert wird **3** aus Methanol, wobei innerhalb weniger Tage farblose, plättchenförmige Kristalle entstehen.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ [ppm]: ^1H : 1,57-1,71 (m, 4H), 1,78 (dt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16,5$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,5$ Hz, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,43 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,7$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18,0$ Hz, 2C), 26,18 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 134,3$ Hz, 2C); ^{31}P : 32,5 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,8$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,3$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (22,03), H (5,55); gef. C (22,43), H (5,70).

IR [cm^{-1}]: 2948 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2939 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2874 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2741 (s, br), 2305 (s, br), 1651 (w, br), 1460 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1340 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1303

($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1236 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1114 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1095 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1084 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 993 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 939 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 924 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 763 ($\nu(\text{PC})$, m), 713 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 539 ($\delta(\text{PO}_3)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2923 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2878 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2797 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 1454 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1415 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1376 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1317 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1231 (vw), 1055 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1027 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 948 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 807 ($\nu(\text{PC})$, s), 741 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 519 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 477 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 435 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 398 (w), 289 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 252 (w), 111 (w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 215 (217-220)^[24].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_4\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,26 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 12H), 1,70 (m, 4H), 1,91 (dt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 18,0$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,5$ Hz, 4H), 4,00 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,10 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, 4C), 22,76 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,0$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17,2$ Hz, 2C), 23,83 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 138,5$ Hz, 2C), 63,41 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,5$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 32,5 (s, 2P).

4.4.4 Pentan-1,5-diphosphonsäure (4)

Zur Synthese von Pentan-1,5-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3\text{H}_2$, wird ein Ansatz von 14,48 g (87,1 mmol) Triethylphosphit und 10,02 g (43,6 mmol) 1,5-Dibrompentan gewählt. **4** wird als farbloses Pulver (4,71 g; 20,3 mmol) in 47%iger Ausbeute erhalten. Ein Teil dieses Pulvers wird zur Umkristallisation in einer Aceton/Ethanol Mischung (1:1) gelöst. Durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich innerhalb einiger Tage farblose, plättchenförmige Kristalle.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ [ppm]: ^1H : 1,51 (m, 2H), 1,59 (m, 4H), 1,79 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 21,89 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,5$ Hz, 2C), 26,29 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 133,9$ Hz, 2C), 30,89 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,7$ Hz, 1C); ^{31}P : 33,3 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (25,87), H (6,08); gef. C (25,96), H (6,24).

IR [cm^{-1}]: 2949 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2932 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2897 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2871 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2851 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2750 (s, br), 2259 (s, br), 1648 (w, br), 1471 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1410 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1371 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1301 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1272 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1217 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1196 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1105 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1076 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1049 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1028 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 967 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 950 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 928 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 781 ($\nu(\text{PC})$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2949 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2921 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2900 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2876 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2854 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2809 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 1456 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1414 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1373 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1308 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1276 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1180 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1093 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1056 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 947 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 889 ($\nu(\text{CC})$, vw), 852 ($\nu(\text{CC})$, vw), 784 ($\nu(\text{PC})$, s), 726 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 559 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 520 (vw), 485 (vw), 441 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 428 (vw), 393 (vw), 309 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 229 (w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 155 (155)^[24].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_5\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,30 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,48-1,82 (m, 10H), 4,05 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,18 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,7$ Hz, 4C), 21,53 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,5$ Hz, 2C), 24,03 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 138,7$ Hz, 2C), 29,54 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,5$ Hz, 1C), 63,51 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,5$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 32,6 (s, 2P).

4.4.5 Hexan-1,6-diphosphonsäure (**5**)

Bei der Synthese von Hexan-1,6-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 13,92 g (83,8 mmol) Triethylphosphit und 10,22 g (41,9 mmol) 1,6-Dibromhexan eingesetzt. Dabei wird **5** als farbloses Pulver (7,79 g; 31,6 mmol) in 76%iger Ausbeute erhalten. Ein Teil von **5** wird aus Methanol umkristallisiert, wobei durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels nach drei bis vier Tagen farblose, plättchenförmige Kristalle entstehen, die zur Einkristallstrukturbestimmung genutzt werden können.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ [ppm]: ^1H : 1,42 (m, 4H), 1,57 (m, 4H), 1,78 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 22,11 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz, 2C), 26,44 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 133,6$ Hz, 2C), 29,43 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,6$ Hz, 2C); ^{31}P : 33,6 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 18,1$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,9$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (29,28), H (6,55); gef. C (29,48), H (6,31).

IR [cm^{-1}]: 2930 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2905 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2866 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2852 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2768 (s, br), 2304 (s, br), 1653 (w, br), 1466 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1454 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1365 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1296 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1236 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1204 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1145 ($\delta(\text{OH})$, s), 1112 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1084 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1041 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 997 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 947 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 931 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 786 ($\nu(\text{PC})$, m), 748 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 714 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2974 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2925 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2892 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2872 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2853 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1460 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1441 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1409 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1303 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1192 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1064 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1006 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 953 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 896 ($\nu(\text{CC})$, vw), 848 ($\nu(\text{CC})$, vw), 779 ($\nu(\text{PC})$, m), 724 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 543 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 462 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 321 ($\rho(\text{PO}_3)$, w), 286 (vw), 229 (vw), 211 (vw), 134 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 205 (206-208)^[24].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_6\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,29 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,40 (m, 4H), 1,54 (m, 4H), 1,85 (m, 4H), 4,09 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 15,64 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, 4C), 21,09 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,3$ Hz, 2C), 23,51 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 137,3$ Hz, 2C), 28,72 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,1$ Hz, 2C), 62,95 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,5$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 36,9 (s, 2P).

4.4.6 Heptan-1,7-diphosphonsäure (**6**)

Für die Synthese von Heptan-1,7-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_7\text{PO}_3\text{H}_2$, wird ein Ansatz von 4,30 g (25,9 mmol) Triethylphosphit und 1,80 g (7,0 mmol) 1,7-Dibromheptan gewählt. **6** wird als blass gelbes Pulver (1,32 g; 5,1 mmol) in 73%iger Ausbeute erhalten. Umkristallisiert wird **6** aus Methanol, wobei durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels innerhalb einiger Tage farblose, plättchenförmige Kristalle entstehen, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Diese Verbindung wurde in Zusammenarbeit mit Frau Ü. Kökçam im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt.^[147]

NMR $\delta(\text{CD}_3\text{OD})$ [ppm]: ^1H : 1,37 (m, 2H), 1,43 (m, 4H), 1,62 (m, 4H), 1,69 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,86 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,8$ Hz, 2C), 28,02 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 137,3$ Hz, 2C), 29,80 (s, 1C), 31,48 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,7$ Hz, 2C); ^{31}P : 31,5 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,3$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (32,32), H (6,97); gef. C (32,19), H (7,24).

IR [cm^{-1}]: 2927 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2907 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2870 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2849 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2766 (s, br), 2266 (m, br), 1635 (vw, br), 1467 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1411 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1351 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1286 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1267 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1244 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1200 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1117 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1074 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1049 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1001 ($\nu(\text{PO}_3)$, m),

974 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 959 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 935 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 785 ($\nu(\text{PC})$, m), 736 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, w), 723 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2952 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2922 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2878 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2854 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1462 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1440 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1416 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1374 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1299 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1188 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1076 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1027 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 960 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 941 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 788 ($\nu(\text{PC})$, m), 733 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 550 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 455 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 335 ($\rho(\text{PO}_3)$, w), 202 (w), 119 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 155 (153,5-155)^[148].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_7\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,32 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,37 (m 2H), 1,43 (m, 4H), 1,59 (m, 4H), 1,79 (m, 4H), 4,09 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,77 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,0$ Hz, 4C), 23,33 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,2$ Hz, 2C), 25,75 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 140,2$ Hz, 2C), 29,65 (s, 1C), 31,22 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,3$ Hz, 2C), 63,01 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,6$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 34,7 (s, 2P).

4.4.7 Octan-1,8-diphosphonsäure (7)

Zur Synthese von Octan-1,8-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 12,90 g (77,6 mmol) Triethylphosphit und 10,55 g (38,8 mmol) 1,8-Dibromoctan eingesetzt. Dabei wird **7** als farbloses Pulver (5,64 g; 20,6 mmol) in 53%iger Ausbeute erhalten. Durch Umkristallisation von **7** aus Methanol entstehen farblose, plättchenförmige Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse genutzt werden können.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ [ppm]: ^1H : 1,30 (m, 4H), 1,38 (m, 4H), 1,54 (m, 4H), 1,75 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 22,28 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz, 2C), 26,50 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 133,5$ Hz, 2C), 28,21 (s, 2C), 29,95 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,5$ Hz, 2C); ^{31}P : 33,7 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,7$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (35,04), H (7,35); gef. C (35,25), H (7,56).

IR [cm^{-1}]: 2930 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2918 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2898 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2852 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2753 (s, br), 2275 (m, br), 1680 (w, br), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1413 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1404 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1337 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1297 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1259 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1236 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1193 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1175 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1100 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1076 ($\tau(\text{CH}_2)$, m),

1047 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 1005 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 989 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 972 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 937 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 787 ($\nu(\text{PC})$, m), 716 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2911 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2881 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1447 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1409 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1303 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1276 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1196 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1084 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1063 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 950 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 894 ($\nu(\text{CC})$, vw), 792 ($\nu(\text{PC})$, m), 716 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 541 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 459 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 439 (vw), 377 (vw), 316 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 231 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 186 (187-189)^[148].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_8\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,33 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,42 (m, 8H), 1,58 (m, 4H), 1,82 (m, 4H), 4,12 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,27 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, 4C), 22,24 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,3$ Hz, 2C), 24,77 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 139,3$ Hz, 2C), 28,76 (s, 2C), 30,24 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,3$ Hz, 2C), 63,00 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,5$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 36,1 (s, 2P).

4.4.8 Nonan-1,9-diphosphonsäure (**8**)

Bei der Synthese von Nonan-1,9-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 12,30 g (74,0 mmol) Triethylphosphit und 5,72 g (20,0 mmol) 1,9-Dibromnonan zur Reaktion gebracht. Es wird **8** als farbloses Pulver (4,08 g; 14,2 mmol) in 71%iger Ausbeute erhalten. Ein Teil von **8** wird aus Methanol umkristallisiert, wobei durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels nach einigen Tagen farblose, plättchenförmige Kristalle entstehen, die für die Einkristallstrukturbestimmung geeignet sind.

NMR $\delta(\text{CD}_3\text{OD})$ [ppm]: ^1H : 1,34 (m, 6H), 1,42 (m, 4H), 1,61 (m, 4H), 1,68 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,91 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,8$ Hz, 2C), 28,08 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 137,7$ Hz, 2C), 30,22 (s, 2C), 30,27 (s, 1C), 31,72 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,6$ Hz, 2C); ^{31}P : 31,5 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,2$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,5$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (37,51), H (7,69); gef. C (37,55), H (7,80).

IR [cm^{-1}]: 2950 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2928 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2911 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2870 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2844 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2733 (s, br), 2272 (m, br), 1622 (w, br), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1411 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1365 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1312 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1262 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1249 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1225 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1188 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1119 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1069 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1027

($\nu(\text{PO}_3)$, m), 982 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 970 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 939 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 781 ($\nu(\text{PC})$, m), 723 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2952 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2922 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2877 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2844 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1465 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1441 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1416 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1373 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1297 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1182 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1093 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1063 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 989 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 947 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 792 ($\nu(\text{PC})$, w), 725 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 557 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 535 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 425 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 334 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 179 (w), 111 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 160 (172-173)^[148].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,32 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,35 (m, 6H), 1,42 (m, 4H), 1,58 (m, 4H), 1,78 (m, 4H), 4,09 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,77 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,0$ Hz, 4C), 23,37 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,3$ Hz, 2C), 25,80 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 140,2$ Hz, 2C), 30,11 (s, 2C), 30,23 (s, 1C), 31,44 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,2$ Hz, 2C), 62,99 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,6$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 34,8 (s, 2P).

4.4.9 Decan-1,10-diphosphonsäure (**9**)

Für die Synthese von Decan-1,10-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}_3\text{H}_2$, wird ein Ansatz von 12,30 g (74,0 mmol) Triethylphosphit und 6,00 g (20,0 mmol) 1,10-Dibromdecan gewählt. Dabei wird **9** als farbloses Pulver (5,18 g; 17,1 mmol) in 86%iger Ausbeute erhalten. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9** werden sowohl durch hydrothermale Kristallisation in einer abgeschmolzenen Duranglas-Ampulle bei 150 $^{\circ}\text{C}$ als auch durch Umkristallisation aus Methanol/*n*-Butanol (2:1) erhalten.

NMR $\delta(\text{CD}_3\text{OD})$ [ppm]: ^1H : 1,33 (m, 8H), 1,41 (m, 4H), 1,60 (m, 4H), 1,68 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,90 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,8$ Hz, 2C), 28,08 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 137,7$ Hz, 2C), 30,25 (s, 2C), 30,44 (s, 2C), 31,73 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,6$ Hz, 2C); ^{31}P : 31,6 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,5$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,4$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (39,74), H (8,00); gef. C (40,22), H (8,29).

IR [cm^{-1}]: 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2912 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2884 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2864 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2629 (s, br), 2280 (m, br), 1588 (w, br), 1471 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1412 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1356 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1309 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1280 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1243

($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1219 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1194 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1175 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1101 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1073 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1049 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 1029 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 1006 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 994 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 943 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 793 ($\nu(\text{PC})$, m), 763 ($\nu(\text{PC})$, w), 718 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2958 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2915 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2877 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2845 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1464 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1443 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1412 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1374 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1297 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1185 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1095 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 951 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 934 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 794 ($\nu(\text{PC})$, w), 736 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 536 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 451 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 427 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 397 (vw), 313 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 198 (vw), 109 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 201 (204-205)^[148].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,32 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,33 (m, 8H), 1,42 (m, 4H), 1,58 (m, 4H), 1,78 (m, 4H), 4,09 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,78 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,0$ Hz, 4C), 23,37 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,2$ Hz, 2C), 25,81 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 140,2$ Hz, 2C), 30,17 (s, 2C), 30,40 (s, 2C), 31,47 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,2$ Hz, 2C), 62,98 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,6$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 34,7 (s, 2P).

4.4.10 Undecan-1,11-diphosphonsäure (**10**)

Bei der Synthese von Undecan-1,11-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 5,60 g (33,7 mmol) Triethylphosphit und 2,83 g (9,0 mmol) 1,11-Dibromundecan eingesetzt. **10** wird als farbloses Pulver (2,12 g; 6,7 mmol) in 74%iger Ausbeute erhalten. Umkristallisiert wird **10** aus einer Methanol/*n*-Butanol (2:1) Mischung, wobei durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels farblose, plättchenförmige Kristalle entstehen, die zur Einkristallstrukturanalyse genutzt werden können.

NMR $\delta(\text{CD}_3\text{OD})$ [ppm]: ^1H : 1,32 (m, 10H), 1,41 (m, 4H), 1,60 (m, 4H), 1,68 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,92 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz, 2C), 28,09 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 137,7$ Hz, 2C), 30,28 (s, 2C), 30,49 (s, 2C), 30,64 (s, 1C), 31,76 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,2$ Hz, 2C); ^{31}P : 31,5 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,1$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,5$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (41,77), H (8,29); gef. C (41,77), H (8,02).

IR [cm^{-1}]: 2947 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2928 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2913 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2882 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2664 (s, br), 2310 (m, br), 1615 (w, br), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1402 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1342 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1330 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1292 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1267

($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1238 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1220 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1187 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1146 ($\delta(\text{OH})$, m), 1097 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1068 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1043 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1002 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 989 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 943 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 833 ($\nu(\text{CC})+\nu(\text{OH})$, w), 779 ($\nu(\text{PC})$, m), 714 ($\nu(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2905 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2878 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2845 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1455 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1443 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1405 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1372 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1296 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1187 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1100 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1060 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1014 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 965 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 893 ($\nu(\text{CC})$, vw), 783 ($\nu(\text{PC})$, m), 708 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 515 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 463 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 362 (w), 290 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 241 (vw), 180 (vw), 91(w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 171.

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,32 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,36 (m, 10H), 1,42 (m, 4H), 1,58 (m, 4H), 1,78 (m, 4H), 4,09 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,78 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,0$ Hz, 4C), 23,38 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,3$ Hz, 2C), 25,82 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 140,2$ Hz, 2C), 30,19 (s, 2C), 30,47 (s, 2C), 30,59 (s, 1C), 31,48 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,2$ Hz, 2C), 62,98 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,6$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 34,7 (s, 2P).

4.4.11 Dodecan-1,12-diphosphonsäure (**11**)

Zur Synthese von Dodecan-1,12-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{PO}_3\text{H}_2$, werden 12,90 g (77,6 mmol) Triethylphosphit und 10,55 g (38,8 mmol) 1,12-Dibromdodecan eingesetzt. Dabei wird **11** als farbloses Pulver (5,64 g; 20,6 mmol) in 53%iger Ausbeute erhalten. Nach Umkristallisation von **11** aus Methanol/*n*-Butanol (2:1) entstehen, durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels, sehr kleine, farblose Kristalle. Für die Kristallstrukturanalyse besser geeignete Einkristalle können durch hydrothermale Kristallisation in einer abgeschmolzenen Duranglas-Ampulle bei 150 $^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Diese Verbindung wurde in Zusammenarbeit mit Frau Ü. Kökçam im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt.^[147]

NMR $\delta(\text{CD}_3\text{OD})$ [ppm]: ^1H : 1,31 (m, 12H), 1,41 (m, 4H), 1,60 (m, 4H), 1,68 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,92 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz, 2C), 28,10 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 137,6$ Hz, 2C), 30,29 (s, 2C), 30,49 (s, 2C), 30,67 (s, 2C), 31,76 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,7$ Hz, 2C); ^{31}P : 30,0 (tt, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16,8$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,3$ Hz, 2P).

Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (43,64), H (8,54); gef. C (43,78), H (8,51).

IR [cm^{-1}]: 2928 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2913 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2863 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2647 (s, br), 2276 (m, br), 1643 (w, br), 1470 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1412 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1335 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1297 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1285 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1233 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1191 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1177 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1101 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1072 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1047 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 1017 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 999 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 941 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 793 ($\nu(\text{PC})$, m).

Raman [cm^{-1}]: 2915 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2877 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1465 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1444 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1412 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1373 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1295 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1181 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1103 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 944 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 861 ($\nu(\text{CC})$, vw), 793 ($\nu(\text{PC})$, w), 539 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 457 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 402 (vw), 345 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 261 (vw), 178 (vw), 97 (w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 173 (172)^[111].

NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$ von $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{12}\text{PO}(\text{OEt})_2$ [ppm]: ^1H : 1,32 (m, 12H), 1,33 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 12H), 1,42 (m, 4H), 1,59 (m, 4H), 1,78 (m, 4H), 4,09 (m, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 16,81 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,0$ Hz, 4C), 23,38 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,3$ Hz, 2C), 25,84 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 140,3$ Hz, 2C), 30,20 (s, 2C), 30,49 (s, 2C), 30,65 (s, 2C), 31,49 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,2$ Hz, 2C), 62,94 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,6$ Hz, 4C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 34,7 (s, 2P).

4.5 Synthesen von 4-Aminopyridinium- und 4,4'-Bipyridinium-Salzen

Zur Herstellung von 4-Aminopyridinium- bzw. 4,4'-Bipyridinium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren werden äquimolare Mengen von 4-Aminopyridin bzw. 4,4'-Bipyridin und der entsprechenden Alkan- α,ω -diphosphonsäure separat in Methanol gelöst. Anschließend werden beide Lösungen gemischt und unter Normalbedingungen gelagert, wobei durch langsames isothermales Verdampfen des Lösungsmittels dünne, farblose Kristalle entstehen.^[92]

4.5.1 Octakis(4-aminopyridinium)bis(ethan-1,2-bis(hydrogenphosphonat))-ethan-1,2-bis(phosphonat)-decahydrat (**12**)

Chemische Formel: $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]_8[(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{N}_{16}\text{O}_{28}\text{P}_6$) [%]: ber. C (36,76), H (6,17), N (14,91); gef. C (37,27), H (5,99), N (14,82).

IR [cm^{-1}]: 3300 ($\nu(\text{NH}_2)$, s), 3147 ($\nu(\text{CH})$, s), 3090 ($\nu(\text{CH})$, vs), 2915 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2879 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2796 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2744 (m, br), 2674 (m), 2542 (m), 2489 (m), 2270 (w, br), 2076 (w), 1967 (w), 1673 ($\delta(\text{NH}_2)$, m), 1643 ($\delta(\text{NH}_2)$, vs), 1528 ($\nu(\text{CC})$, vs), 1418 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1379 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1270 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1195 (w), 1115 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1092 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1046 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 1021 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 957 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 901 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 826 ($\gamma(\text{CH})$, m), 756 ($\nu(\text{PC})$, w), 742 ($\nu(\text{PC})$, w), 714 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 3090 ($\nu(\text{CH})$, w), 2942 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2909 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 1642 ($\nu(\text{CC})$, m), 1535 ($\nu(\text{CC})$, m), 1436 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1410 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1384 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1285 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1207 (w), 1147 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1123 (vw), 1050 (Ring, s), 1028 (vw), 995 (Ring, s), 848 ($\gamma(\text{CH})$, vs), 831 ($\nu(\text{CC})$, m), 805 ($\nu(\text{PC})$, w), 786 ($\nu(\text{PC})$, vw), 727 (vw), 652 (m), 564 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 527 ($\delta(\text{PO}_3)$, m), 471 (vw), 426 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 275 (vw), 230 (vw), 177 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 79.

4.5.2 4-Aminopyridiniumhydrogen(9-phosphonononyl)phosphonat (**13**)

Chemische Formel: $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]$

Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (43,98), H (7,38), N (7,33); gef. C (43,60), H (7,86), N (7,14).

IR [cm^{-1}]: 3338 ($\nu(\text{NH}_2)$, m), 3199 ($\nu(\text{NH}_2)$, m), 3097 ($\nu(\text{CH})$, s, br), 2925 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2913 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2849 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2693 (m, br), 2260 (m, br), 1687 ($\delta(\text{NH}_2)$, s), 1657 ($\delta(\text{NH}_2)$, s), 1614 ($\nu(\text{CC})$, m), 1549 ($\nu(\text{CC})$, s), 1536 ($\nu(\text{CC})$, m), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1407 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1369 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1305 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1286 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1261 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1130 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1103 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1067 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1049 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1018 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 987 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 944 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 905 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 818 ($\gamma(\text{CH})$, m), 792 ($\nu(\text{PC})$, m), 773 ($\nu(\text{PC})$, m), 740 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, w), 558 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 3108 ($\nu(\text{NH}_2)$, w), 3072 ($\nu(\text{CH})$, w), 2958 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2923 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2914 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2880 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2863 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1650 ($\nu(\text{CC})$, m), 1548 ($\nu(\text{CC})$, m), 1465 ($\delta(\text{CH}_2)$, s), 1451 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1410 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1371 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1315 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1299 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1090 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1051 (Ring, s), 996 (Ring, m), 947 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 848 ($\gamma(\text{CH})$, s), 829 (w), 795 ($\nu(\text{PC})$, m), 776 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 649 (m), 531 ($\delta(\text{PO}_3)$, m), 482 (w), 436 ($\delta(\text{PO}_3)$, m), 330 ($\rho(\text{PO}_3)$, w), 272 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 157.

4.5.3 4,4'-Bipyridiniumhydrogen(3-phosphonopropyl)phosphonat (**14**)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_2(\text{OH})]$

Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (43,34), H (5,04), N (7,78); gef. C (43,70), H (5,17), N (7,01).

IR [cm^{-1}]: 3100 ($\nu(\text{CH})$, w), 3073 ($\nu(\text{CH})$, w), 3045 ($\nu(\text{CH})$, w), 2942 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2924 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2906 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2881 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2710 (m, br), 2165 (w, br), 1630 ($\nu(\text{CC})$, m), 1556 ($\nu(\text{CC})$, w), 1492 ($\nu(\text{CC})$, m), 1462 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1416 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1318 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1260 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1235 ($\delta(\text{CH})$, w), 1197 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1089 ($\delta(\text{CH})$, m), 1061 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1007 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 964 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 937 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 858 ($\gamma(\text{CH})$, m), 814 ($\gamma(\text{CH})$, vs), 749 ($\nu(\text{PC})$, s), 716 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m).

Raman [cm^{-1}]: 3101 ($\nu(\text{CH})$, w), 3074 ($\nu(\text{CH})$, w), 2962 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2926 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2908 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2882 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 1646 ($\nu(\text{CC})$, s), 1527 ($\nu(\text{CC})$, m), 1464 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1418 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1292 ($\nu(\text{CC})$, vs), 1077 ($\nu(\text{CC})$, w), 1008 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 864 ($\nu(\text{CC})$, vw), 817 ($\nu(\text{PC})$, w), 726 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 648 (Ring, w), 569 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 468 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 401 (vw), 315 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 276 (vw), 222 (w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 167.

4.5.4 4,4'-Bipyridindiumbis(hydrogen(6-phosphonohexyl)phosphonat) (**15**)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]_2$

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) [%]: ber. C (40,75), H (6,22), N (4,32); gef. C (40,66), H (6,70), N (4,55).

IR [cm^{-1}]: 3112 ($\nu(\text{CH})$, m), 3055 ($\nu(\text{CH})$, w), 3018 ($\nu(\text{CH})$, w), 2933 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2915 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2898 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2861 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2845 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2641 (m, br), 2208 (w, br), 1639 ($\nu(\text{CC})$, w), 1620 ($\nu(\text{CC})$, m), 1498 ($\nu(\text{CC})$, m), 1465 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1409 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1276 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1255 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1187 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1067 ($\tau(\text{CH}_2)$, s), 1040 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 1004 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 941 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 913 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 877 ($\gamma(\text{CH})$, s), 810 ($\gamma(\text{CH})$, vs), 741 ($\nu(\text{PC})$, m), 712 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, s), 567 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 3099 ($\nu(\text{CH})$, w), 3074 ($\nu(\text{CH})$, vw), 3052 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2916 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2897 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 1633 ($\nu(\text{CC})$, m), 1537 ($\nu(\text{CC})$, w), 1440 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1297 ($\nu(\text{CC})$, s), 1252 (w), 1092 ($\tau(\text{CH}_2)$, vw), 1064 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1011 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 946 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 872 ($\gamma(\text{CH})$, vw), 824 (vw), 777 ($\nu(\text{PC})$, w), 651 (Ring, w), 568 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 503 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 445 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 323 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 183.

4.5.5 4,4'-Bipyridindiumbis(hydrogen(8-phosphonooctyl)phosphonat) (**16**)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_2(\text{OH})]_2$

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) [%]: ber. C (44,32), H (6,87), N (3,98); gef. C (44,45), H (6,83), N (4,01).

IR [cm^{-1}]: 3107 ($\nu(\text{CH})$, w), 3083 ($\nu(\text{CH})$, w), 3058 ($\nu(\text{CH})$, w), 2933 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2922 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2658 (m, br), 2210 (w, br), 1633 ($\nu(\text{CC})$, m), 1491 ($\nu(\text{CC})$, m), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1410 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1389 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1328 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1254 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1240 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1183 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1145 ($\delta(\text{OH})$, w), 1079 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1042 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1001 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 936 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 826 ($\gamma(\text{CH})$, m), 813 ($\gamma(\text{CH})$, m), 779 ($\nu(\text{PC})$, m), 716 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 611 (w).

Raman [cm^{-1}]: 3106 ($\nu(\text{CH})$, w), 3081 ($\nu(\text{CH})$, vw), 3063 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2968 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2923 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2903 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2882 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2863 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2845 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1638 ($\nu(\text{CC})$, m), 1528 ($\nu(\text{CC})$, w), 1469 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1452 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1440 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1427 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1285 ($\nu(\text{CC})$, vs), 1246 (w), 1082 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1067 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1060 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1017 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 782 ($\nu(\text{PC})$, w), 733 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 647 (Ring, w), 568 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 459 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 345 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 184.

4.5.6 4,4'-Bipyridindiumbis(hydrogen(9-phosphonononyl)phosphonat) (17)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]_2$

Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) [%]: ber. C (45,90), H (7,15), N (3,82); gef. C (45,69), H (7,41), N (3,75).

IR [cm^{-1}]: 3100 ($\nu(\text{CH})$, w), 3075 ($\nu(\text{CH})$, w), 3027 ($\nu(\text{CH})$, m), 2921 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2846 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1630 ($\nu(\text{CC})$, w), 1590 ($\nu(\text{CC})$, m), 1531 ($\nu(\text{CC})$, w), 1489 ($\nu(\text{CC})$, w), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1406 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1319 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1263 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1246 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1219 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1185 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1075 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1050 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1011 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 989 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 979 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 939 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 851 ($\gamma(\text{CH})$, w), 806 ($\gamma(\text{CH})$, vs), 781 ($\nu(\text{PC})$, m), 762 ($\nu(\text{PC})$, m), 716 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 607 (m).

Raman [cm^{-1}]: 3089 ($\nu(\text{CH})$, vw), 3052 ($\nu(\text{CH})$, w), 3027 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2969 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2922 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2901 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2875 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2842 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 1647 ($\nu(\text{CC})$, w), 1621 ($\nu(\text{CC})$, m), 1607 ($\nu(\text{CC})$, m), 1528 ($\nu(\text{CC})$, w), 1464 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1423 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1411 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1298 ($\nu(\text{CC})$, s), 1219 (w), 1089 ($\delta(\text{CH})$, w), 1063 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1001 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 865 ($\gamma(\text{CH})$, vw), 784 ($\nu(\text{PC})$, w), 757 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 660 (Ring, w), 573 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 385 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 264 (vw).

Schmelzpunkt [°C]: 184.

4.5.7 4,4'-Bipyridindiiumbis(hydrogen(10-phosphonodecyl)phosphonat) (**18**)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}_2(\text{OH})]_2$

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) [%]: ber. C (47,37), H (7,42), N (3,68); gef. C (46,99), H (7,61), N (3,94).

IR [cm^{-1}]: 3102 ($\nu(\text{CH})$, w), 3084 ($\nu(\text{CH})$, w), 3056 ($\nu(\text{CH})$, w), 2919 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2846 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2592 (m, br), 2191 (w, br), 1634 ($\nu(\text{CC})$, m), 1487 ($\nu(\text{CC})$, w), 1467 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1390 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1325 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1241 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1224 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1206 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1079 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1043 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1001 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 978 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 946 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 869 ($\gamma(\text{CH})$, m), 826 ($\gamma(\text{CH})$, m), 780 ($\nu(\text{PC})$, m), 771 ($\nu(\text{PC})$, m), 723 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 572 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 3104 ($\nu(\text{CH})$, w), 3087 ($\nu(\text{CH})$, vw), 3058 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2962 ($\nu(\text{CH}_2)$, vw), 2934 ($\nu(\text{CH}_2)$, w), 2904 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2882 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2848 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1647 ($\nu(\text{CC})$, m), 1589 ($\nu(\text{CC})$, vw), 1536 ($\nu(\text{CC})$, w), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1445 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1294 ($\nu(\text{CC})$, vs), 1240 (w), 1101 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1085 ($\delta(\text{CH})$, w), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1008 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 954 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 866 ($\gamma(\text{CH})$, vw), 784 ($\nu(\text{PC})$, w), 644 (Ring, w), 566 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 466 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 345 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 261 (vw), 208 (vw).

Schmelzpunkt [°C]: 189.

4.5.8 4,4'-Bipyridindiiumbis(hydrogen(11-phosphonoundecyl)phosphonat) (**19**)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_2(\text{OH})]_2$

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) [%]: ber. C (48,73), H (7,67), N (3,55); gef. C (48,77), H (8,19), N (3,67).

IR [cm^{-1}]: 3103 ($\nu(\text{CH})$, w), 3071 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2914 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2637 (m, br), 2193 (w, br), 1627 ($\nu(\text{CC})$, m), 1494 ($\nu(\text{CC})$, m), 1463 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1404 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1390 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1341 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1291 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1235 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1198 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1184 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1104 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1058 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1043

($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1008 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 994 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 986 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 959 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 922 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 812 ($\gamma(\text{CH})$, s), 777 ($\nu(\text{PC})$, m), 771 ($\nu(\text{PC})$, m), 710 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 611 (Ring, w).

Raman [cm^{-1}]: 3101 ($\nu(\text{CH})$, w), 3081 ($\nu(\text{CH})$, vw), 3072 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2905 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2882 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1636 ($\nu(\text{CC})$, m), 1530 ($\nu(\text{CC})$, w), 1467 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1440 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1403 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1372 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1292 ($\nu(\text{CC})$, s), 1245 (w), 1101 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1081 ($\delta(\text{CH})$, vw), 1063 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1004 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 983 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 887 ($\gamma(\text{CH})$, vw), 860 ($\gamma(\text{CH})$, vw), 774 ($\nu(\text{PC})$, w), 648 (Ring, w), 566 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 465 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 356 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 270 (vw), 234 (vw), 195 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 187.

4.5.9 4,4'-Bipyridiniumhydrogen(12-phosphonododecyl)phosphonat-dodecan-1,12-diphosphonsäure (**20**)

Chemische Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{12}\text{PO}_2(\text{OH})] \cdot (\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_{12}\text{PO}(\text{OH})_2$

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) [%]: ber. C (50,00), H (7,90), N (3,43); gef. C (49,62), H (7,95), N (3,44).

IR [cm^{-1}]: 3105 ($\nu(\text{CH})$, w), 3056 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2916 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2847 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1635 ($\nu(\text{CC})$, m), 1491 ($\nu(\text{CC})$, m), 1467 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1389 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1327 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1281 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1264 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1228 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1182 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1134 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1080 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1050 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1015 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1003 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 938 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 813 ($\gamma(\text{CH})$, m), 781 ($\nu(\text{PC})$, m), 717 ($\gamma(\text{OH})+\rho(\text{CH}_2)$, m), 608 (Ring, w), 569 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 547 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 3105 ($\nu(\text{CH})$, w), 3077 ($\nu(\text{CH})$, vw), 3061 ($\nu(\text{CH})$, vw), 2903 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2880 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2845 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1645 ($\nu(\text{CC})$, m), 1530 ($\nu(\text{CC})$, w), 1469 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1442 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1410 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1294 ($\nu(\text{CC})$, s), 1245 (w), 1106 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1082 ($\delta(\text{CH})$, vw), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1008 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 960 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 864 ($\gamma(\text{CH})$, vw), 782 ($\nu(\text{PC})$, w), 645 (Ring, w), 568 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 470 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 356 ($\rho(\text{PO}_3)$, vw), 267 (vw), 178 (vw), 159 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 191.

4.6 Synthesen von Alkan- α,ω -diaminium-Salzen

Zur Herstellung von Alkan- α,ω -diaminium-Salzen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren werden das entsprechende Alkan- α,ω -diamin und die jeweilige Alkan- α,ω -diphosphonsäure separat in einem molaren Verhältnis von 2:1 in Ethanol gelöst. Anschließend werden beide Lösungen vereinigt, wobei ein farbloser pulveriger Feststoff ausfällt. Zu der so entstandenen Suspension wird Wasser gegeben und zum Rückfluss erhitzt bis sich eine klare Lösung bildet.^[88] Diese Lösung wird unter Normalbedingungen gelagert, wobei durch langsames isothermales Verdampfen des Lösungsmittels innerhalb einiger Tage plättchenförmige Kristalle entstehen. In manchen Fällen erweist sich allerdings die Kristallisation durch Dampfdiffusion als zielführendere Methode, um für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Hierbei wird Wasser als Solvent und 1,4-Dioxan als Antisolvent verwendet.^[142]

4.6.1 Bis(pentan-1,5-diaminium)propan-1,3-bis(phosphonat)-tetrahydrat (**21**)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{13}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2$) [%]: ber. C (32,50), H (9,65), N (11,66); gef. C (31,65), H (9,81), N (11,56).

IR [cm^{-1}]: 2959 ($\nu(\text{NH}_3)$, s), 2934 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2906 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2888 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2876 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2859 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2644 (m, br), 2542 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2166 (w, br), 1628 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1568 ($\delta(\text{NH}_3)$, m), 1474 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1424 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1391 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1332 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1249 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1180 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1157 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1026 ($\nu(\text{CN})$, s), 957 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 819 ($\rho(\text{NH}_3)$, vw), 724 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 546 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2959 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2927 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2906 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2879 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1462 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1446 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1408 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1312 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1157 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1066 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1030 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 984 ($\nu(\text{CN})$, m), 809 ($\nu(\text{PC})$, w), 550 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 496 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 330 ($\rho(\text{PO}_3)$, w), 223 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 307.

4.6.2 Bis(pentan-1,5-diaminium)butan-1,4-bis(phosphonat)-octahydrat (**22**)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_2$) [%]: ber. C (29,68), H (9,96), N (9,89); gef. C (29,73), H (10,75), N (9,62).

IR [cm^{-1}]: 3044 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2989 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2966 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2942 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2900 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2814 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2654 (m, br), 2552 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2187 (w, br), 1633 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1524 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1476 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1407 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1350 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1319 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1208 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1161 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1086 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1018 ($\nu(\text{CN})$, vs), 959 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 934 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 839 ($\rho(\text{NH}_3)$, w), 749 ($\nu(\text{PC})$, w), 567 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2994 ($\nu(\text{NH}_3)$, w), 2953 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2909 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2876 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1674 ($\delta(\text{NH}_3)$, vw), 1625 ($\delta(\text{NH}_3)$, vw), 1493 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1457 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1415 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1353 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1315 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1214 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1163 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1068 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1036 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1011 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 978 ($\nu(\text{CN})$, s), 779 ($\nu(\text{PC})$, m), 551 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 495 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 324 ($\rho(\text{PO}_3)$, m), 233 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 312.

4.6.3 Tetrakis(pentan-1,5-diaminium)bis(pentan-1,5-bis(phosphonat))-undecahydrat (**23**)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_4[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{106}\text{N}_8\text{O}_{23}\text{P}_4$) [%]: ber. C (33,64), H (9,97), N (10,46); gef. C (33,67), H (9,84), N (10,30).

IR [cm^{-1}]: 3015 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2929 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2860 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2810 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2656 (m, br), 2558 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2191 (w, br), 1630 ($\delta(\text{NH}_3)$, m), 1555 ($\delta(\text{NH}_3)$, m), 1475 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1392 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1321 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1212 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1162 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1014 ($\nu(\text{CN})$, vs), 1002 ($\nu(\text{CN})$, vs), 966 ($\nu(\text{PO}_3)$, vs), 819 ($\rho(\text{NH}_3)$, w), 770 ($\nu(\text{PC})$, w), 736 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 718 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 560 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2903 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2864 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 1485 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1452 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1416 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1347 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1308 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1214 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1062 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1047 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 982 ($\nu(\text{CN})$, m), 886 ($\nu(\text{CC})$, vw), 774 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 560 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 495 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 443 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 336 ($\rho(\text{PO}_3)$, w), 229 (vw), 157 (vw).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 254.

4.6.4 Hexan-1,6-diaminiumhexan-1,6-bis(hydrogenphosphonat) (**24**)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3][(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]$

Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$) [%]: ber. C (39,78), H (8,90), N (7,73); gef. C (39,77), H (9,74), N (8,36).

IR [cm^{-1}]: 2933 ($\nu(\text{NH}_3)$, s), 2920 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2895 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2854 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2654 (m, br), 2578 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2211 (w, br), 1644 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1531 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1463 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1396 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1232 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1190 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1141 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1118 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1013 ($\nu(\text{CN})$, s), 970 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 942 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 910 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 829 ($\rho(\text{NH}_3)$, w), 790 ($\nu(\text{PC})$, w), 727 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 549 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2989 ($\nu(\text{NH}_3)$, w), 2959 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2942 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2930 ($\nu(\text{CH}_2)$, m), 2894 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2884 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2862 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1636 ($\delta(\text{NH}_3)$, vw), 1463 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1449 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1418 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1349 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1306 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1295 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1170 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1067 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1006 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 984 ($\nu(\text{CN})$, w), 908 ($\nu(\text{CC})$, w), 777 ($\nu(\text{PC})$, m), 561 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 500 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 328.

4.6.5 Bis(heptan-1,7-diaminium)heptan-1,7-bis(phosphonat)-pentahydrat (**25**)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_7\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$) [%]: ber. C (41,30), H (10,56), N (9,17); gef. C (41,91), H (10,94), N (9,59).

IR [cm^{-1}]: 2922 ($\nu(\text{NH}_3)$, vs), 2853 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2670 (m, br), 2579 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2184 (w, br), 1643 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1567 ($\delta(\text{NH}_3)$, m), 1489 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1464 ($\delta(\text{CH}_2)$, m),

1442 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1389 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1359 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1335 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1301 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1244 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1198 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1156 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1012 ($\nu(\text{CN})$, m), 968 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 817 ($\rho(\text{NH}_3)$, w), 771 ($\nu(\text{PC})$, w), 721 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 563 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2964 ($\nu(\text{NH}_3)$, w), 2890 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2858 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1640 ($\delta(\text{NH}_3)$, vw), 1444 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1299 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1154 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1065 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1014 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 976 ($\nu(\text{CN})$, w), 812 ($\nu(\text{PC})$, vw), 774 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 500 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 301.

4.6.6 Bis(nonan-1,9-diaminium)nonan-1,9-bis(phosphonat)-pentahydrat (26)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{27}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$) [%]: ber. C (46,67), H (11,02), N (8,06); gef. C (47,01), H (11,02), N (8,08).

IR [cm^{-1}]: 2917 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2848 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2675 (m, br), 2583 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2212 (w, br), 1625 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1560 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1468 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1393 ($\delta(\text{CH}_2)$, vw), 1338 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1238 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1176 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1153 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1131 ($\tau(\text{CH}_2)$, m), 1015 ($\nu(\text{CN})$, w), 972 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 921 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 813 ($\rho(\text{NH}_3)$, w), 773 ($\nu(\text{PC})$, w), 723 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 568 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2881 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2849 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1445 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1298 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1173 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1088 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1063 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 975 ($\nu(\text{CN})$, w), 942 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 775 ($\nu(\text{PC})$, w), 727 ($\rho(\text{CH}_2)$, vw), 553 ($\delta(\text{PO}_3)$, w), 497 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 228 (w).

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 375.

4.6.7 Bis(decane-1,10-diaminium)nonan-1,9-bis(phosphonat)-pentahydrat (27)

Chemische Formel: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$) [%]: ber. C (48,18), H (11,15), N (7,75); gef. C (48,17), H (11,18), N (7,81).

IR [cm^{-1}]: 3019 ($\nu(\text{NH}_3)$, w), 2918 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2850 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 2671 (m, br), 2559 ($\nu(\text{NH}_3)$, m), 2195 (w, br), 1627 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1544 ($\delta(\text{NH}_3)$, w), 1473 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1395 ($\delta(\text{CH}_2)$, w), 1346 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1223 ($\omega(\text{CH}_2)$, w), 1171 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 1063 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 1035 ($\nu(\text{PO}_3)$, s), 1009 ($\nu(\text{PO}_3)$, m), 963 ($\nu(\text{CN})$, m), 906 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 773 ($\nu(\text{PC})$, w), 719 ($\rho(\text{CH}_2)$, w), 559 ($\delta(\text{PO}_3)$, w).

Raman [cm^{-1}]: 2884 ($\nu(\text{CH}_2)$, vs), 2851 ($\nu(\text{CH}_2)$, s), 1443 ($\delta(\text{CH}_2)$, m), 1371 ($\omega(\text{CH}_2)$, vw), 1296 ($\omega(\text{CH}_2)$, m), 1184 ($\nu(\text{PO}_3)$, vw), 1091 ($\tau(\text{CH}_2)$, w), 1064 ($\nu(\text{PO}_3)$, w), 976 ($\nu(\text{CN})$, w), 778 ($\nu(\text{PC})$, w), 565 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 471 ($\delta(\text{PO}_3)$, vw), 220 (w).

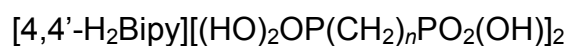
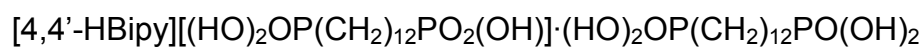
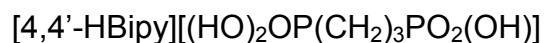
Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]: 330.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Festkörperstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ mit $n = 6-12$ durch Röntgenstrahlbeugungsexperimente am Einkristall bestimmt werden. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Diphosphonsäuren der homologen Reihe von Ethan-1,2-diphosphonsäure bis Dodecan-1,12-diphosphonsäure auf ihre Phasenreinheit untersucht. Dabei bestätigte sich der Befund von Mahmoudkhani und Langer,^[49] dass bei der Kristallisation von Butan-1,4-diphosphonsäure unter den gegebenen Bedingungen zwei nebeneinander vorliegende Polymorphe erhalten werden. Für die Undecan-1,11-diphosphonsäure deutete das aufgenommene Pulverdiffraktogramm ebenfalls auf das Vorhandensein einer zweiten Modifikation hin, deren Struktur anschließend einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnte. Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten können die Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diphosphonsäuren in drei Typen eingruppiert werden, die sich in der Anordnung der Alkylketten und der Verknüpfung der Phosphonsäuregruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden. Die geradzahligen Diphosphonsäuren werden in die Typen 1 und 2 unterschieden, die ungeradzahligen bilden einen Typ 3. Anhand der Kristallstrukturen konnte der ungewöhnliche Verlauf ihrer Schmelzpunkte nachvollzogen und plausibel erklärt werden. Die generell niedrigeren Schmelzpunkte der ungeradzahligen Diphosphonsäuren sind vor allem auf eine weniger dichte Packung der Phosphonsäuregruppen in den hydrophilen Bereichen der Kristallstrukturen zurückzuführen. Der bei geradzahligen und ungeradzahligen Diphosphonsäuren gegenläufige Trend der Schmelztemperaturen mit zunehmender Kettenlänge resultiert offensichtlich aus verschiedenartigen Anordnungen der Alkylketten und somit unterschiedlich stark ausgeprägten Van-der-Waals-Wechselwirkungen in den hydrophoben Bereichen der Festkörperstrukturen. Alle zuvor genannten Alkan- α,ω -diphosphonsäuren wurden außerdem umfassend NMR- und schwingungsspektroskopisch (IR und Raman) sowie elementaranalytisch untersucht. Insbesondere die ^{13}C -NMR-Spektroskopie lieferte dabei interessante Ergebnisse.

Werden die vorgenannten Alkan- α,ω -diphosphonsäuren mit difunktionellen Aminen zur Reaktion gebracht, entstehen Verbindungen, deren Aufbau als hybridartig zu bezeichnen ist. So konnten im Rahmen dieser Arbeit unter anderem sieben neue Salze

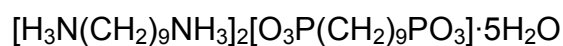
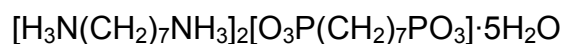
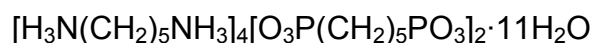
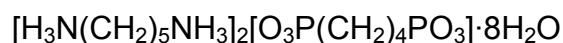
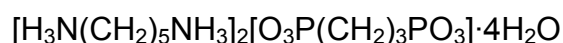
im System 4,4'-Bipyridin/Alkan- α,ω -diphosphonsäure hergestellt und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden:



mit $n = 6, 8, 9, 10$ und 11

Für $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ konnten zwei nebeneinander vorliegende Polymorphe nachgewiesen werden. In den oben genannten Salzen können die 4,4'-Bipyridiniumkationen sowohl einfach als auch zweifach protoniert vorliegen. Die Anionen hingegen sind in allen Fällen Hydrogen(ω -phosphonoalkyl)phosphonate. Das grundlegende Strukturelement aller $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ -Salze in besagtem System ist eine unendliche Kette aus wasserstoffbrückenverknüpften 4,4'-Bipyridiniumkationen. Indes weisen die anionischen Substrukturen dieser Verbindungen beträchtliche Unterschiede auf. Die Kristallstrukturen der entsprechenden $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze können in hauptsächlich zwei verschiedene Typen unterteilt werden. Dabei ist die Stapelung der anionischen, wasserstoffbrückenbasierten Stränge in beiden Typen annähernd identisch, was für das Konzept des *crystal engineering* einen guten Ansatzpunkt darstellt. Allerdings sind die in π - π -Stapeln angeordneten 4,4'-Bipyridindiumkationen entweder kollinear zu den anionischen Substrukturen angeordnet wie im Strukturtyp 1 oder aber senkrecht dazu wie im Strukturtyp 2, wodurch sich ein Fischgrätmuster ergibt. Lediglich die Struktur von $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ ist keinem dieser beiden Typen zuzuordnen. Im Sinne einer gezielten Herstellung von Verbindungen mit vorhersagbarem Aufbau ist dies eine gute Quote.

Im System Alkan- α,ω -diamin/Alkan- α,ω -diphosphonsäure konnten ebenfalls sieben neue Verbindungen hergestellt und strukturanalytisch untersucht werden:



In allen oben genannten Salzen sowie in den zwei literaturbekannten Verbindungen dieser Art liegen die Diaminiumkationen in ihrer zweifach protonierten Form vor.^[88] Die anionischen Diphosphonsäureeinheiten sind mit Ausnahme von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{[(HO)O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]$ in allen Fällen vollständig deprotoniert. Des Weiteren beinhalten diese Verbindungen vier bis acht Wassermoleküle pro Formeleinheit. Die Kristallstrukturen der Alkan- α,ω -diaminium-Salze sind aus wasserstoffbrückenbasierten Strängen bestehend aus Anionen, Kationen und Wassermolekülen aufgebaut, die durch zusätzliche Wassermoleküle entlang der anderen zwei Raumrichtungen miteinander verknüpft werden. Die daraus resultierenden dreidimensionalen Netzwerke weisen klar voneinander getrennte hydrophile und hydrophobe Bereiche auf. Innerhalb einer Schicht ist die Stapelfolge der $[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3]^{4-}$ -Anionen und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^{2+}$ -Kationen grundsätzlich sehr ähnlich. Lediglich in manchen Kristallstrukturen wird die Anordnung durch zusätzliche Wassermoleküle leicht verändert.

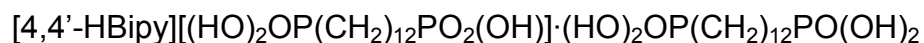
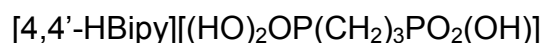
Auch die Verbindungen $[\text{4-ApyH}]_8[(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{4-ApyH}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]$ aus dem System 4-Aminopyridin/Alkan- α,ω -diphosphonsäure konnten im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und strukturanalytisch untersucht werden. In beiden Salzen liegen die Aminopyridineinheiten als am endocyclischen Stickstoffatom einfach protonierte Kationen vor. Derweil sind die Anionen entweder einfach, zweifach oder auch vierfach deprotoniert. Dementsprechend weisen diese Verbindungen eine große strukturelle Komplexität auf. In der Kristallstruktur von $[\text{4-ApyH}]_8[(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist das grundlegende Strukturelement ein säulenförmiger π - π -Stapel von 4-Aminopyridiniumkationen wie er unter anderem auch in der Kristallstruktur von Bis(4-aminopyridinium)-iodidtriiodid^[118] vorkommt. Die Struktur von $[\text{4-ApyH}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]$ hingegen weist eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu den Kristallstrukturen der in dieser Arbeit beschriebenen $[\text{4,4}'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ -Salze auf.

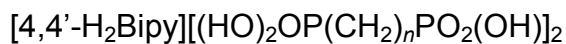
Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Salze von Alkan- α,ω -diphosphonsäuren wurden zudem mittels Schwingungsspektroskopie (IR und Raman), Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung charakterisiert.

6 Summary

Within this work, the solid state structures of the alkane- α,ω -diphosphonic acids $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ with $n = 6-12$ have been determined by single crystal X-ray diffraction. Using powder diffraction, the diphosphonic acids within the homologous series ranging from ethane-1,2-diphosphonic acid to dodecane-1,12-diphosphonic acid were investigated regarding their phase purity. Thereby, the finding reported by Mahmoudkhani and Langer^[49] that two concomitant polymorphs are obtained by the crystallisation of butane-1,4-diphosphonic acid under the given conditions has been confirmed. For undecane-1,11-diphosphonic acid, the recorded powder pattern also indicated the existence of a second modification whose structure could subsequently be determined by single crystal X-ray diffraction. On the basis of structural similarities, the crystal structures of the alkane- α,ω -diphosphonic acids can be classified into three types which differ in the arrangement of the alkylene chains and the combination of the phosphonic acid moieties *via* hydrogen bonding. The even-numbered diphosphonic acids are differentiated into type 1 and type 2 whereas the odd-numbered constitute type 3. As a result of these structural investigations, the unusual progression of their melting points could be comprehended and explained in a plausible way. The overall lower melting points of the odd-numbered diphosphonic acids are mainly related to a looser packing of the phosphonic acid moieties within the hydrophilic regions of the crystal structures. The opposing trends regarding the melting points of even- and odd-numbered diphosphonic acids with increasing chain length apparently result from different arrangements of the alkylene chains and consequently unequally strong *van der Waals* interactions within the hydrophobic regions. All aforementioned alkane- α,ω -diphosphonic acids were also extensively investigated by NMR and vibrational spectroscopy (IR and Raman) as well as elemental analysis.

By the reaction of alkane- α,ω -diphosphonic acids with bifunctional amines, compounds with a hybrid-like character are formed. This way, seven new salts within the 4,4'-bipyridine/alkane- α,ω -diphosphonic acid system have been prepared and investigated by single crystal X-ray diffraction in the scope of this work:

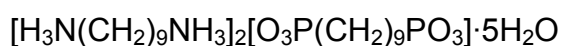
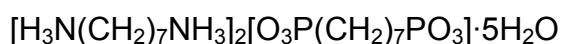
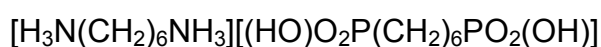
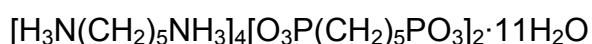
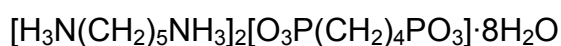
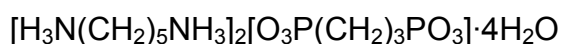




with $n = 6, 8, 9, 10$ and 11

For $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]_2$, two concomitant polymorphs have been found. The 4,4'-bipyridinium cations within the abovementioned salts can be mono- as well as diprotonated. However, the anions are hydrogen (ω -phosphonoalkyl)-phosphonates in each case. The basic structural element of the $[4,4'\text{-HBipy}]^+$ salts is an infinite chain of hydrogen bonded 4,4'-bipyridinium cations. Nevertheless, the anionic substructures of these compounds show considerable differences. The crystal structures of the corresponding $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ salts can be classified into mainly two different types. In both types, the stacking of the anionic, hydrogen bonded strands is nearly identical which is a good starting point for the concept of crystal engineering. However, the π - π -stacked 4,4'-bipyridinium cations are either arranged collinearly to the anionic substructures as in type 1 or perpendicularly as in type 2. The arrangement of type 2 results in a herringbone pattern. Solely the structure of $[4,4'\text{-H}_2\text{Bipy}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]_2$ is not assignable to one of these two types. In terms of the specific preparation of compounds featuring a predictable structure, this is a decent rate.

In the system alkane- α,ω -diamine/alkane- α,ω -diphosphonic acid, seven new compounds could be prepared and structurally investigated:



Within the abovementioned salts as well as in the two literature known compounds of this kind, the diaminium cations are always doubly protonated.^[88] With the exception of $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3][(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_2(\text{OH})]$, the anionic diphosphonic acid units are completely deprotonated in all cases. Furthermore, these compounds contain four to eight water molecules per formula unit. The crystal structures of the alkane- α,ω -diaminium salts are built up from hydrogen bonded strands consisting of anions,

cations and water molecules which are connected with each other by additional water molecules along the two remaining spatial directions. The resulting three-dimensional networks exhibit a layered structure with clearly separated hydrophilic and hydrophobic areas. Within a single layer, the stacking order of the $[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3]^{4-}$ anions and $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^{2+}$ cations is basically very similar. Solely in some crystal structures, the arrangement is slightly altered due to additional water molecules.

Also the compounds $[\text{4-ApyH}]_8[(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{4-ApyH}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]$ within the system 4-aminopyridine/alkane- α,ω -diphosphonic acid have been prepared and structurally investigated in the scope of this work. In both salts, only the endocyclic nitrogen atoms of the cationic aminopyridinium units are protonated. However, the anions are either mono-, di- or tetradeprotonated. Accordingly, these compounds show a large structural diversity. Within the crystal structure of $[\text{4-ApyH}]_8[(\text{HO})\text{O}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, the basic structural element is a pillared π - π -stacking of 4-aminopyridinium cations which for instance similarly occurs in the crystal structure of bis(4-aminopyridinium)iodide-triiodide^[118]. The structure of $[\text{4-ApyH}][(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_2(\text{OH})]$ on the other hand exhibits a remarkable similarity to the crystal structures of the $[\text{4,4}'\text{-H}_2\text{Bipy}]^{2+}$ salts shown in this work.

The salts of alkane- α,ω -diphosphonic acids which have been prepared in the scope of this work were also characterised by vibrational spectroscopy (IR and Raman), elemental analysis and melting point determination.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89-112; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91-116.
- [3] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VHC, Weinheim, **2009**.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400-2403.
- [6] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem* **1971**, 27, 647-678.
- [7] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [8] C. J. Adams, M. F. Haddow, M. Lusi, A. G. Orpen, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, 107, 16033-16038.
- [9] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, 412, 397-400.
- [10] C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397-407.
- [11] G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 8342-8356; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8492-8508.
- [12] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 48-76; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50-80.
- [13] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [14] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **1990**, B46, 256-262.
- [15] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1555-1573; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689-1708.
- [16] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Acta Crystallogr.* **1999**, B55, 1030-1043.
- [17] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Crystallogr. Rev.* **2002**, 8, 1-56.
- [18] S. Grimme, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 3430-3434; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3478-3483.
- [19] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [20] A. W. Hofmann, *Ber.Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 104-112.
- [21] A. E. Arbusow, *Chem. Zentr.* **1906**, 2, 1639-1641.

- [22] A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048-1055.
- [23] B. A. Arbusow, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307-336.
- [24] K. Moedritzer, R. R. Irani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *22*, 297-304.
- [25] G. Schwarzenbach, J. Zurc, *Monatsh. Chem.* **1950**, *81*, 202-212.
- [26] S. R. Landauer, H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2224-2234.
- [27] W. Gerrard, W. J. Green, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2550-2553.
- [28] R. Boese, H.-C. Weiss, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 988-992; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1042-1045.
- [29] V. R. Thalladi, R. Boese, H.-C. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 918-922; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 942-946.
- [30] R. R. Irani, K. Moedritzer, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1349-1353.
- [31] G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, *Helv. Chim. Acta* **1949**, *32*, 1175-1186.
- [32] H. Fleisch, R. Russell, B. Simpson, R. Mühlbauer, *Nature* **1969**, *223*, 211-212.
- [33] P. Meunier, C. Alexandre, C. Edouard, L. Mathieu, M. Chapuy, C. Bressot, E. Vignon, U. Trechsel, *Lancet* **1979**, *314*, 489-492.
- [34] R. Schenk, W. Merz, R. Mühlbauer, R. Russell, H. Fleisch, *Calcif. Tissue Res.* **1973**, *11*, 196-214.
- [35] H. Hayes, Patent US4575456, **1986**.
- [36] A. Gaffar, Patent US4436721, **1984**.
- [37] R. L. Carroll, M. M. Crutchfield, Patent US3544509, **1970**.
- [38] B. Schartel, *Materials* **2010**, *3*, 4710-4745.
- [39] E. N. Rizkalla, *Rev. Inorg. Chem.* **1983**, *5*, 223-304.
- [40] E. Valsami-Jones, *Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications.*, IWA Publishing, London, **2004**.
- [41] C. Janiak, *Nichtmetallchemie - Grundlagen und Anwendungen*, Shaker Verlag, Aachen, **2012**.
- [42] K. L. Nash, *Radiochim. Acta*, **1991**, *54*, 171-179.
- [43] K. L. Nash, E. P. Horwitz, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 245-252.
- [44] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, P. G. Rickert, A. W. Herlinger, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 773-792.
- [45] S. O. Duke, S. B. Powles, *Pest Manag. Sci.* **2008**, *64*, 319-325.
- [46] <http://www.glyphosat.de/glyphosat-grundlagen/wie-glyphosat-wirkt>, **2013**,
zugegriffen: 14. Januar 2016.

- [47] S. Peterson, E. Gebert, A. Reis Jr, M. Druyan, G. Mason, D. Peppard, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 466-471.
- [48] E. Gebert, A. Reis Jr, M. Druyan, S. Peterson, G. Mason, D. Peppard, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 471-475.
- [49] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *2*, 21-25.
- [50] C. C. McLauchlan, A. J. Ziegler, A. W. Herlinger, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o1359-o1361.
- [51] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [52] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *J. Mol. Struct.* **2002**, *609*, 97-108.
- [53] S. Cheng, A. Clearfield, *Appl. Catal., A* **1986**, *26*, 91-101.
- [54] C. Maillet, P. Janvier, M. Pipelier, T. Praveen, Y. Andres, B. Bujoli, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2879-2884.
- [55] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395-10396.
- [56] H. L. Ngo, A. Hu, W. Lin, *J. Mol. Catal.* **2004**, *A215*, 177-186.
- [57] B. Zhang, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2751-2752.
- [58] J. Wu, H. Hou, H. Han, Y. Fan, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7960-7970.
- [59] M. Plabst, L. B. McCusker, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18112-18118.
- [60] D. Grohol, M. Subramanian, D. M. Poojary, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5264-5271.
- [61] G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics* **1997**, *97*, 177-186.
- [62] J. M. Taylor, R. K. Mah, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan, G. K. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14055-14057.
- [63] S. Kim, K. W. Dawson, B. S. Gelfand, J. M. Taylor, G. K. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 963-966.
- [64] G. Cao, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1434-1438.
- [65] A. Clearfield, C. V. K. Sharma, B. Zhang, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3099-3112.
- [66] S.-F. Tang, X.-B. Pan, X.-X. Lv, S.-H. Yan, X.-R. Xu, L.-J. Li, X.-B. Zhao, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1860-1873.
- [67] M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco, A. Comotti, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1315-1317.
- [68] D. Rong, H.-G. Hong, Y. I. Kim, J. S. Krueger, J. E. Mayer, T. E. Mallouk, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 237-248.

- [69] L. A. Vermeulen, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 77-81.
- [70] H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K. P. Reis, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2239-2246.
- [71] T.-Y. Ma, X.-J. Zhang, G.-S. Shao, J.-L. Cao, Z.-Y. Yuan, *J. Phys. Chem.* **2008**, *C112*, 3090-3096.
- [72] H. Tian, Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun, F. Tong, J. Zhu, W. Chu, S.-H. Sun, M.-J. Zheng, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 212-219.
- [73] M.-J. Zheng, Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun, J. Zhu, C.-Q. Jiao, W. Chu, S.-H. Sun, H. Tian, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1445-1453.
- [74] W. Chu, Z.-G. Sun, C.-Q. Jiao, Y.-Y. Zhu, S.-H. Sun, H. Tian, M.-J. Zheng, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8009-8017.
- [75] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113-1117.
- [76] G. Cao, H. Lee, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781-2785.
- [77] G. Alberti, R. Vivani, S. Murcia Mascarós, *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 81-92.
- [78] H. P. Perry, J. Law, J. Zon, A. Clearfield, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 172-180.
- [79] P. O. Adelani, T. E. Albrecht-Schmitt, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4227-4237.
- [80] R.-B. Fu, X.-T. Wu, S.-M. Hu, J.-J. Zhang, Z.-Y. Fu, W.-X. Du, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 827-829.
- [81] M. Taddei, F. Costantino, V. Manuali, R. Vivani, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10835-10843.
- [82] R.-B. Fu, X.-T. Wu, S.-M. Hu, J.-J. Zhang, Z.-Y. Fu, W.-X. Du, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2739-2744.
- [83] K. D. Demadis, A. Panera, Z. Anagnostou, D. Varouhas, A. M. Kirillov, I. Císařová, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4480-4489.
- [84] J. Zoń, D. Kong, K. Gagnon, H. Perry, L. Holliness, A. Clearfield, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11008-11018.
- [85] M. J. Bialek, J. Janczak, J. Zoń, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 390-399.
- [86] M. Dines, R. Cooksey, P. Griffith, R. H. Lane, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1003-1004.

- [87] A. Clearfield, K. Demadis, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2012**.
- [88] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 2941-2951.
- [89] M. Plabst, N. Stock, T. Bein, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5049-5060.
- [90] G. Ferguson, C. Glidewell, R. Gregson, P. Meehan, *Acta Crystallogr.* **1998**, *B54*, 129-138.
- [91] R. M. Gregson, C. Glidewell, G. Ferguson, A. J. Lough, *Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 39-57.
- [92] P. S. Wheatley, A. J. Lough, G. Ferguson, C. J. Burchell, C. Glidewell, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 95-102.
- [93] J. Fuller, N. E. Heimer, *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25*, 129-136.
- [94] C. Glidewell, G. Ferguson, A. J. Lough, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 855-858.
- [95] W.-Q. Kan, J.-F. Ma, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2011**, *226*, 73-74.
- [96] C. V. K. Sharma, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4394-4402.
- [97] W. Rui-Biao, F. Xin-Tao, H. Sheng-Min, D. Jian-Jun, Z. Wen-Xin, *Chin. J. Struct. Chem.* **2004**, *23*, 855-861.
- [98] J. K. Zaręba, M. J. Białek, J. Janczak, J. Zoń, A. Dobosz, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6143-6153.
- [99] J. Beckmann, R. Rüttinger, T. Schwich, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3271-3276.
- [100] A. C. Schaap, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2011**.
- [101] G. Förster, A. Meister, A. Blume, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 294-302.
- [102] L. van Haverbeke, H. O. Desseyne, M. A. Herman, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1972**, *81*, 547-553.
- [103] M. F. Claydon, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1431-1433.
- [104] S. Detoni, D. Hadži, *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 949-955.
- [105] D. Hadži, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 435-453.
- [106] G. Facey, <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2011/08/virtual-coupling.html>, **2011**, zugegriffen: 14. Januar 2016.
- [107] N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

- [108] R. Radeaglia, *Journal f. prakt. Chemie* **1989**, 331, 863-866.
- [109] E. T. Haupt, J. Kopf, J. Petrova, V. Arabadzhiev, S. Momchilova, *Heteroat. Chem* **2006**, 17, 36-46.
- [110] H. Beckmann, G. Grossmann, G. Ohms, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 30, 860-864.
- [111] D. Meziane, J. Hardouin, A. Elias, E. Guénin, M. Lecouvey, *Heteroat. Chem* **2009**, 20, 369-377.
- [112] D. Villemin, B. Moreau, M. Kaid, M. A. Didi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, 185, 1583-1586.
- [113] M. van Megen, W. Frank, G. J. Reiß, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2015**, 230, 485-494.
- [114] B. B. Koleva, T. Kolev, R. W. Seidel, T. Tsanev, H. Mayer-Figge, M. Spittler, W. S. Sheldrick, *Spectrochim. Acta* **2008**, A71, 695-702.
- [115] G. J. Reiß, P. B. Leske, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2014**, 229, 239-240.
- [116] A. S. Rao, U. Baruah, S. K. Das, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 372, 206-212.
- [117] R. Willett, H. Place, M. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8639-8650.
- [118] G. J. Reiß, P. B. Leske, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2014**, 229, 452-454.
- [119] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- [120] C. Cobas, S. Domínguez, N. Larin, I. Iglesias, C. Geada, F. Seoane, M. Sordo, P. Monje, S. Fraga, R. Cobas, C. Peng, D. Fraga, J. A. García, M. Goebel, E. Vaz, O. Ovchinnikov, A. Barba, S. L. Ponte, R. Mistry, M. Wainwright, J. Seymour, S. Sýkora, *MestReNova 7.0.1-8414*, Mestrelab Research, Santiago de Compostela, **2011**.
- [121] *Win-IR Pro 2.97*, Bio-Rad, Hercules, **1993**.
- [122] M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec, Illerkirchberg, **1999**.
- [123] *Opus 6.5*, Bruker, Billerica, **2009**.
- [124] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [125] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- [126] M. R. Jakupca, P. K. Dutta, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 953-957.
- [127] P. Román, J. Sertucha, A. Luque, L. Lezama, T. Rojo, *Polyhedron* **1996**, 15, 1253-1262.

- [128] G. S. B. Meoni, S. A. Brandán, A. B. Altabef, N. E. Katz, *Monatsh. Chem.* **1986**, *117*, 1263-1269.
- [129] Z. Zhuang, J. Cheng, X. Wang, B. Zhao, X. Han, Y. Luo, *Spectrochim. Acta* **2007**, *A67*, 509-516.
- [130] L. A. E. Batista de Carvalho, L. E. Lourenço, M. P. M. Marques, *J. Mol. Struct.* **1999**, *483*, 639-646.
- [131] S. A. S. Ghazanfar, J. T. Edsall, D. V. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 559-564.
- [132] H. W. Smith, W. J. Stratton, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1640-1645.
- [133] *CrysAlisPro 1.171.33.42*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, **2009**.
- [134] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [135] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3-8.
- [136] K. Brandenburg, *Diamond 3.2q*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.
- [137] *WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2003**.
- [138] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows 2.3*, Berlin, **1999**.
- [139] *Callidus 2E3*, HEKAtech, Wegberg, **1998**.
- [140] *STARe 9.20*, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, **2007**.
- [141] P. D. Boyle, <http://crystallography.usc.edu/growingcrystals.pdf>, **2010**, zugegriffen: 14. Januar 2016.
- [142] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 751-757.
- [143] A. H. Ford-Moore, J. H. Williams, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1465-1467.
- [144] J. A. Griffith, D. J. McCauley, R. E. Barrans, A. W. Herlinger, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 4317-4323.
- [145] J. M. Sanchez, R. D. Sacks, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3046-3054.
- [146] P. Nylén, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 1119-1128.
- [147] Ü. Kökçam, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- [148] G. M. Kosolapoff, A. D. Brown, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 757-759.

8 Anhang

Die kristallographischen Daten der bereits veröffentlichten Verbindungen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt und können über die CCDC-Nummern 1049024 (**5**), 1049033 (**6**), 1048928 (**8**), 1049034 (**9**), 1049039 (**10a**), 1049027 (**10b**), 1049040 (**11**), 1433066 (**14**), 1004560 (**15a**), 1433181 (**15b**), 1433067 (**16**), 1433068 (**17**), 1433279 (**18**), 1433280 (**19**) und 1433281 (**20**) kostenlos unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) bezogen werden.

8.1 Anhang zu $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{O}_3\text{H}_2$ (**7**)

Tabelle 45: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **7**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,6869(2)	1,2517(4)	0,3093(2)	0,030(1)
P2	0,0610(2)	0,2000(5)	0,6847(1)	0,034(1)
O1	0,8043(8)	1,1040(20)	0,3200(5)	0,064(3)
O2	0,7234(12)	1,5158(18)	0,3106(6)	0,082(4)
O3	0,6218(8)	1,2017(15)	0,2510(4)	0,042(2)
O4	0,1315(8)	0,2367(14)	0,7458(4)	0,036(2)
O5	0,0223(9)	-0,0630(15)	0,6770(5)	0,056(2)
O6	-0,0584(6)	0,3320(2)	0,6775(5)	0,055(2)
C1	0,5934(11)	1,2316(18)	0,3818(6)	0,033(3)
C2	0,5495(11)	0,9830(20)	0,3943(6)	0,041(3)
C3	0,4605(12)	0,9830(20)	0,4538(6)	0,044(3)
C4	0,4181(12)	0,7370(20)	0,4692(8)	0,041(3)
C5	0,3303(13)	0,7370(20)	0,5244(7)	0,038(3)
C6	0,2865(10)	0,4950(20)	0,5467(5)	0,037(2)
C7	0,1987(11)	0,4880(20)	0,6041(6)	0,040(2)
C8	0,1514(11)	0,2380(20)	0,6183(6)	0,037(3)
H1A	0,6423	1,2850	0,4180	0,040

H1B	0,5217	1,3332	0,3779	0,040
H2A	0,6204	0,8828	0,4025	0,049
H2B	0,5059	0,9237	0,3570	0,049
H3A	0,5035	1,0484	0,4905	0,053
H3B	0,3886	1,0800	0,4449	0,053
H4A	0,3774	0,6696	0,4320	0,049
H4B	0,4898	0,6410	0,4794	0,049
H5A	0,2578	0,8287	0,5128	0,046
H5B	0,3702	0,8152	0,5602	0,046
H6A	0,2455	0,4197	0,5110	0,044
H6B	0,3596	0,4036	0,5571	0,044
H7A	0,1281	0,5884	0,5958	0,048
H7B	0,2417	0,5472	0,6415	0,048
H8A	0,2233	0,1365	0,6223	0,044
H8B	0,1044	0,1847	0,5815	0,044

Tabelle 46: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von 7.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,030(1)	0,038(1)	0,023(1)	0,001(1)	0,010(1)	-0,008(1)
P2	0,030(2)	0,046(1)	0,025(2)	0,004(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
O1	0,054(5)	0,081(7)	0,056(6)	-0,010(5)	-0,006(4)	0,015(5)
O2	0,108(8)	0,048(5)	0,090(9)	-0,019(6)	0,045(8)	-0,036(6)
O3	0,047(5)	0,051(5)	0,028(4)	0,009(4)	0,002(3)	0,017(4)
O4	0,040(5)	0,039(4)	0,028(4)	-0,002(3)	-0,011(3)	-0,001(3)
O5	0,070(5)	0,042(4)	0,057(6)	-0,003(4)	0,022(5)	-0,015(4)
O6	0,031(4)	0,089(7)	0,046(6)	-0,010(5)	0,003(3)	0,004(4)
C1	0,023(5)	0,048(7)	0,028(6)	-0,002(4)	0,015(5)	-0,003(4)
C2	0,042(6)	0,047(6)	0,034(6)	0,001(5)	0,005(4)	-0,001(5)

C3	0,056(6)	0,039(6)	0,038(6)	-0,008(5)	0,008(5)	-0,022(5)
C4	0,038(6)	0,049(7)	0,036(7)	0,001(5)	0,019(6)	-0,011(4)
C5	0,044(7)	0,042(6)	0,028(6)	-0,014(4)	0,005(6)	-0,004(5)
C6	0,034(5)	0,042(6)	0,034(6)	0,003(4)	0,009(4)	-0,010(5)
C7	0,049(6)	0,038(6)	0,034(5)	0,002(5)	0,009(5)	0,004(5)
C8	0,033(6)	0,043(6)	0,033(6)	0,004(4)	0,000(5)	-0,005(4)

8.2 Anhang zu [4-ApyH]₈[HO₃P(CH₂)₂PO₃H]₂[O₃P(CH₂)₂PO₃]₂·10H₂O (**12**)Tabelle 47: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **12**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,4688(1)	0,6392(1)	0,4055(1)	0,014(1)
P2	0,8352(1)	0,6516(1)	0,4460(1)	0,013(1)
P3	0,4669(1)	0,7130(1)	0,0345(1)	0,011(1)
N1	0,4556(2)	0,1419(2)	0,1664(1)	0,020(1)
N2	0,3953(2)	0,0403(2)	0,3863(1)	0,020(1)
N3	0,7886(2)	-0,0174(2)	0,3502(1)	0,022(1)
N4	0,7225(2)	0,2466(2)	0,1816(1)	0,033(1)
N5	0,1836(2)	-0,0346(2)	0,1889(1)	0,021(1)
N6	-0,0210(2)	0,2535(2)	0,3737(1)	0,025(1)
N7	0,8050(2)	0,6312(2)	0,1105(1)	0,020(1)
N8	1,1579(2)	0,6297(2)	0,1666(1)	0,017(1)
O1	0,4684(1)	0,7646(1)	0,4437(1)	0,016(1)
O2	0,3580(2)	0,6738(2)	0,3612(1)	0,025(1)
O3	0,6228(2)	0,5498(1)	0,3506(1)	0,018(1)
O4	0,8373(1)	0,5577(1)	0,3850(1)	0,018(1)
O5	0,9101(1)	0,7431(2)	0,4170(1)	0,021(1)
O6	0,6756(1)	0,7471(1)	0,4927(1)	0,017(1)
O7	0,3029(1)	0,7738(1)	0,0699(1)	0,016(1)

O8	0,5057(1)	0,8109(1)	-0,0195(1)	0,017(1)
O9	0,5493(1)	0,6767(1)	0,0954(1)	0,019(1)
O10	0,1807(2)	0,5780(2)	0,3161(1)	0,024(1)
O11	0,6972(2)	0,9110(2)	-0,0061(1)	0,026(1)
O12	0,4943(2)	0,5272(2)	0,2104(1)	0,030(1)
O13	0,0760(2)	0,8288(2)	0,4764(1)	0,050(1)
O14A	0,1521(4)	0,9395(4)	0,9732(2)	0,027(1)
O14B	0,1469(4)	0,8667(4)	0,9628(2)	0,027(1)
C1	0,4422(2)	0,5266(2)	0,4775(1)	0,017(1)
C2	0,9183(2)	0,5466(2)	0,5153(1)	0,014(1)
C3	0,5177(2)	0,5549(2)	-0,0222(1)	0,018(1)
C4	0,3999(2)	0,2432(2)	0,2234(1)	0,019(1)
C5	0,3782(2)	0,2132(2)	0,2969(1)	0,017(1)
C6	0,4139(2)	0,0731(2)	0,3150(1)	0,016(1)
C7	0,4699(2)	-0,0299(2)	0,2533(1)	0,018(1)
C8	0,4896(2)	0,0071(2)	0,1812(1)	0,020(1)
C9	0,8427(2)	-0,0683(2)	0,2775(1)	0,023(1)
C10	0,8239(2)	0,0144(2)	0,2195(1)	0,023(1)
C11	0,7443(2)	0,1617(2)	0,2358(1)	0,024(1)
C12	0,6898(2)	0,2119(2)	0,3144(1)	0,022(1)
C13	0,7135(2)	0,1205(2)	0,3682(1)	0,023(1)
C14	0,1283(2)	0,1031(2)	0,1790(1)	0,022(1)
C15	0,0606(2)	0,2012(2)	0,2390(1)	0,023(1)
C16	0,0461(2)	0,1604(2)	0,3135(1)	0,020(1)
C17	0,1074(2)	0,0146(2)	0,3216(1)	0,022(1)
C18	0,1741(2)	-0,0779(2)	0,2591(1)	0,022(1)
C19	0,9009(2)	0,6623(2)	0,0596(1)	0,022(1)
C20	1,0205(2)	0,6599(2)	0,0757(1)	0,019(1)

C21	1,0465(2)	0,6253(2)	0,1474(1)	0,015(1)
C22	0,9456(2)	0,5888(2)	0,1988(1)	0,016(1)
C23	0,8279(2)	0,5946(2)	0,1789(1)	0,018(1)
H3	0,6849	0,5581	0,3666	0,028
H6	0,6183	0,7439	0,4705	0,025
H1A	0,3477	0,5776	0,5125	0,020
H1B	0,4419	0,4465	0,4537	0,020
H2A	0,9032	0,6081	0,5579	0,017
H2B	0,8706	0,4876	0,5336	0,017
H3A	0,4682	0,5788	-0,0624	0,021
H3B	0,6212	0,5142	-0,0456	0,021
H10A	0,0995(10)	0,6270(20)	0,3470(10)	0,036
H10B	0,2408(15)	0,6000(20)	0,3288(12)	0,036
H11A	0,6429(17)	0,9988(4)	-0,0017(15)	0,039
H11B	0,6427(17)	0,8730(17)	-0,0096(15)	0,039
H12A	0,5060(30)	0,5814(17)	0,1769(8)	0,044
H12B	0,4620(30)	0,5765(18)	0,2524(5)	0,044
H13A	0,1570(15)	0,8010(30)	0,4436(11)	0,074
H13B	0,0230(20)	0,8080(30)	0,4558(13)	0,074
H14A	0,1939(18)	0,8778(19)	1,0010(11)	0,040
H14B	0,0692(3)	0,9412(8)	0,9794(11)	0,040
H1D	0,4696	0,1629	0,1202	0,023
H4C	0,3758	0,3355	0,2122	0,023
H5C	0,3397	0,2848	0,3355	0,021
H2D	0,3611	0,1047	0,4227	0,024
H2E	0,4174	-0,0454	0,3959	0,024
H7C	0,4932	-0,1231	0,2622	0,022
H8C	0,5274	-0,0616	0,1412	0,024

H3D	0,8022	-0,0738	0,3854	0,026
H9C	0,8955	-0,1648	0,2663	0,028
H10C	0,8628	-0,0248	0,1696	0,027
H4D	0,6738	0,3357	0,1927	0,040
H4E	0,7568	0,2132	0,1349	0,040
H12C	0,6379	0,3078	0,3283	0,026
H13C	0,6767	0,1545	0,4189	0,028
H5D	0,2252	-0,0953	0,1502	0,026
H14C	0,1367	0,1316	0,1301	0,027
H15C	0,0236	0,2959	0,2309	0,028
H6D	-0,0282	0,2254	0,4185	0,030
H6E	-0,0571	0,3418	0,3679	0,030
H17C	0,1020	-0,0177	0,3696	0,026
H18C	0,2142	-0,1735	0,2649	0,026
H7D	0,7293	0,6349	0,0993	0,024
H19C	0,8848	0,6859	0,0122	0,027
H20C	1,0853	0,6812	0,0394	0,023
H8D	1,1715	0,6081	0,2107	0,021
H8E	1,2163	0,6541	0,1349	0,021
H22C	0,9602	0,5610	0,2460	0,020
H23C	0,7614	0,5726	0,2135	0,022

Tabelle 48: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **12**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,016(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,005(1)	-0,008(1)	-0,010(1)
P2	0,011(1)	0,014(1)	0,013(1)	0,003(1)	-0,005(1)	-0,005(1)
P3	0,0148(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,001(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
N1	0,023(1)	0,024(1)	0,014(1)	0,004(1)	-0,004(1)	-0,013(1)

N2	0,029(1)	0,016(1)	0,014(1)	0,001(1)	-0,004(1)	-0,010(1)
N3	0,022(1)	0,022(1)	0,022(1)	0,005(1)	-0,006(1)	-0,011(1)
N4	0,033(1)	0,038(1)	0,031(1)	0,016(1)	-0,012(1)	-0,017(1)
N5	0,016(1)	0,018(1)	0,026(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	-0,007(1)
N6	0,028(1)	0,019(1)	0,025(1)	-0,004(1)	-0,009(1)	-0,006(1)
N7	0,016(1)	0,023(1)	0,023(1)	0,002(1)	-0,009(1)	-0,009(1)
N8	0,017(1)	0,023(1)	0,014(1)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,012(1)
O1	0,015(1)	0,015(1)	0,021(1)	0,004(1)	-0,009(1)	-0,007(1)
O2	0,029(1)	0,027(1)	0,032(1)	0,010(1)	-0,021(1)	-0,017(1)
O3	0,022(1)	0,023(1)	0,014(1)	0,000(1)	-0,005(1)	-0,013(1)
O4	0,015(1)	0,022(1)	0,014(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
O5	0,018(1)	0,022(1)	0,029(1)	0,013(1)	-0,010(1)	-0,011(1)
O6	0,013(1)	0,019(1)	0,018(1)	-0,003(1)	-0,007(1)	-0,005(1)
O7	0,014(1)	0,013(1)	0,018(1)	0,002(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
O8	0,023(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,011(1)
O9	0,020(1)	0,024(1)	0,018(1)	0,006(1)	-0,008(1)	-0,013(1)
O10	0,022(1)	0,037(1)	0,018(1)	0,003(1)	-0,005(1)	-0,017(1)
O11	0,023(1)	0,018(1)	0,041(1)	0,009(1)	-0,012(1)	-0,012(1)
O12	0,046(1)	0,032(1)	0,017(1)	0,009(1)	-0,011(1)	-0,023(1)
O13	0,054(1)	0,076(1)	0,053(1)	0,029(1)	-0,034(1)	-0,050(1)
O14A	0,018(1)	0,034(2)	0,024(1)	0,004(1)	-0,008(1)	-0,005(1)
O14B	0,018(1)	0,034(1)	0,024(1)	0,004(1)	-0,008(1)	-0,005(1)
C1	0,017(1)	0,018(1)	0,019(1)	0,004(1)	-0,005(1)	-0,011(1)
C2	0,014(1)	0,018(1)	0,012(1)	0,004(1)	-0,005(1)	-0,007(1)
C3	0,022(1)	0,014(1)	0,015(1)	-0,001(1)	0,000(1)	-0,009(1)
C4	0,018(1)	0,017(1)	0,024(1)	0,004(1)	-0,006(1)	-0,009(1)
C5	0,018(1)	0,016(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,007(1)
C6	0,013(1)	0,018(1)	0,017(1)	0,002(1)	-0,005(1)	-0,007(1)

C7	0,020(1)	0,014(1)	0,020(1)	0,001(1)	-0,005(1)	-0,008(1)
C8	0,022(1)	0,020(1)	0,019(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,010(1)
C9	0,022(1)	0,020(1)	0,026(1)	-0,002(1)	-0,007(1)	-0,008(1)
C10	0,020(1)	0,028(1)	0,016(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	-0,008(1)
C11	0,018(1)	0,032(1)	0,032(1)	0,014(1)	-0,012(1)	-0,016(1)
C12	0,021(1)	0,014(1)	0,029(1)	0,000(1)	-0,007(1)	-0,006(1)
C13	0,020(1)	0,026(1)	0,024(1)	0,002(1)	-0,006(1)	-0,010(1)
C14	0,021(1)	0,022(1)	0,024(1)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,010(1)
C15	0,022(1)	0,015(1)	0,031(1)	0,001(1)	-0,007(1)	-0,007(1)
C16	0,014(1)	0,020(1)	0,027(1)	-0,002(1)	-0,007(1)	-0,007(1)
C17	0,021(1)	0,022(1)	0,027(1)	0,003(1)	-0,009(1)	-0,011(1)
C18	0,020(1)	0,016(1)	0,033(1)	0,000(1)	-0,009(1)	-0,011(1)
C19	0,024(1)	0,023(1)	0,018(1)	0,005(1)	-0,008(1)	-0,008(1)
C20	0,018(1)	0,020(1)	0,017(1)	0,003(1)	-0,001(1)	-0,009(1)
C21	0,014(1)	0,009(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,004(1)
C22	0,018(1)	0,016(1)	0,015(1)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,008(1)
C23	0,018(1)	0,016(1)	0,021(1)	0,001(1)	-0,002(1)	-0,008(1)

8.3 Anhang zu [4-ApyH][H₂O₃P(CH₂)₉PO₃H] (**13**)Tabelle 49: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **13**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,2966(1)	1,1593(1)	0,2232(1)	0,016(1)
P2	0,2476(1)	0,2901(1)	0,7708(1)	0,016(1)
N1	0,5997(3)	0,2835(3)	0,9296(1)	0,026(1)
N2	0,7738(3)	0,1859(3)	1,1257(1)	0,025(1)
O1	0,1467(2)	1,0093(2)	0,1755(1)	0,023(1)
O2	0,5180(2)	1,1362(2)	0,2216(1)	0,020(1)
O3	0,2483(2)	1,3659(2)	0,2029(1)	0,024(1)

O4	0,2409(2)	0,0834(2)	0,7279(1)	0,018(1)
O5	0,1086(2)	0,2761(2)	0,8258(1)	0,021(1)
O6	0,4566(2)	0,3729(2)	0,8055(1)	0,022(1)
C1	0,2471(3)	1,1615(3)	0,3088(1)	0,018(1)
C2	0,3143(3)	0,9828(3)	0,3409(1)	0,019(1)
C3	0,2307(3)	0,9668(3)	0,4068(1)	0,019(1)
C4	0,3028(3)	0,7975(3)	0,4424(1)	0,019(1)
C5	0,2124(3)	0,7822(3)	0,5071(1)	0,020(1)
C6	0,2805(3)	0,6152(3)	0,5449(1)	0,018(1)
C7	0,1838(3)	0,6072(3)	0,6087(1)	0,018(1)
C8	0,2527(3)	0,4476(3)	0,6504(1)	0,018(1)
C9	0,1434(3)	0,4432(3)	0,7121(1)	0,017(1)
C10	0,7971(3)	0,2768(3)	0,9533(1)	0,028(1)
C11	0,8601(3)	0,2471(3)	1,0187(1)	0,027(1)
C12	0,7190(3)	0,2236(3)	1,0631(1)	0,020(1)
C13	0,5130(3)	0,2383(3)	1,0365(1)	0,021(1)
C14	0,4604(3)	0,2661(3)	0,9708(1)	0,024(1)
H1	0,5621	0,2991	0,8879	0,031
H3	0,3537	1,4382	0,2080	0,035
H4	0,3233	0,0195	0,7473	0,028
H5	0,0296	0,1763	0,8148	0,032
H10	0,8917	0,2926	0,9247	0,033
H11	0,9969	0,2424	1,0342	0,032
H13	0,4147	0,2289	1,0642	0,025
H14	0,3251	0,2733	0,9537	0,029
H21	0,8987	0,1749	1,1406	0,030
H22	0,6846	0,1723	1,1516	0,030
H1A	0,3162	1,2802	0,3371	0,021

H1B	0,1032	1,1663	0,3086	0,021
H2A	0,2686	0,8640	0,3085	0,023
H2B	0,4607	0,9930	0,3506	0,023
H3A	0,2699	1,0891	0,4379	0,023
H3B	0,0842	0,9502	0,3964	0,023
H4A	0,4490	0,8157	0,4542	0,023
H4B	0,2665	0,6752	0,4112	0,023
H5A	0,2480	0,9056	0,5378	0,023
H5B	0,0663	0,7646	0,4950	0,023
H6A	0,4264	0,6328	0,5579	0,022
H6B	0,2452	0,4911	0,5146	0,022
H7A	0,0383	0,5855	0,5951	0,021
H7B	0,2144	0,7340	0,6377	0,021
H8A	0,3973	0,4717	0,6661	0,021
H8B	0,2261	0,3205	0,6215	0,021
H9A	0,0023	0,3967	0,6959	0,021
H9B	0,1491	0,5762	0,7360	0,021

Tabelle 50: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **13**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,013(1)	0,020(1)	0,016(1)	0,007(1)	0,002(1)	0,000(1)
P2	0,018(1)	0,016(1)	0,013(1)	0,005(1)	0,001(1)	0,000(1)
N1	0,037(1)	0,023(1)	0,016(1)	0,004(1)	-0,001(1)	0,001(1)
N2	0,017(1)	0,040(1)	0,019(1)	0,009(1)	0,003(1)	0,003(1)
O1	0,022(1)	0,028(1)	0,016(1)	0,004(1)	0,002(1)	-0,005(1)
O2	0,016(1)	0,024(1)	0,022(1)	0,011(1)	0,006(1)	0,004(1)
O3	0,014(1)	0,027(1)	0,033(1)	0,016(1)	0,004(1)	0,002(1)
O4	0,018(1)	0,020(1)	0,018(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)

O5	0,028(1)	0,019(1)	0,017(1)	0,004(1)	0,007(1)	-0,003(1)
O6	0,022(1)	0,022(1)	0,020(1)	0,009(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
C1	0,017(1)	0,020(1)	0,016(1)	0,004(1)	0,004(1)	-0,001(1)
C2	0,018(1)	0,023(1)	0,016(1)	0,006(1)	0,003(1)	0,001(1)
C3	0,018(1)	0,023(1)	0,017(1)	0,006(1)	0,004(1)	0,000(1)
C4	0,019(1)	0,023(1)	0,016(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,000(1)
C5	0,020(1)	0,022(1)	0,017(1)	0,006(1)	0,003(1)	0,000(1)
C6	0,018(1)	0,022(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,004(1)	0,000(1)
C7	0,018(1)	0,019(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,001(1)
C8	0,018(1)	0,019(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,002(1)
C9	0,017(1)	0,019(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,002(1)
C10	0,030(1)	0,033(1)	0,021(1)	0,002(1)	0,008(1)	0,000(1)
C11	0,019(1)	0,038(1)	0,022(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,002(1)
C12	0,023(1)	0,018(1)	0,018(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
C13	0,021(1)	0,020(1)	0,024(1)	0,004(1)	0,005(1)	0,001(1)
C14	0,024(1)	0,020(1)	0,026(1)	0,005(1)	-0,002(1)	0,002(1)

8.4 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**)Tabelle 51: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **21**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	1,0624(1)	0,0499(1)	0,1801(1)	0,014(1)
P2	0,7840(1)	0,4999(1)	0,3468(1)	0,015(1)
N1	0,3985(3)	0,1750(2)	0,0078(1)	0,026(1)
N2	0,229(3)	0,7082(2)	0,2577(1)	0,025(1)
N3	0,2625(3)	0,4938(2)	0,4429(1)	0,022(1)
N4A	0,6519(5)	-0,1518(3)	0,3044(2)	0,018(1)
N4B	0,5702(5)	-0,1551(3)	0,3876(2)	0,018(1)
O1	1,0527(3)	-0,0347(1)	0,2566(1)	0,029(1)

O2	1,2799(2)	0,0683(1)	0,1505(1)	0,025(1)
O3	0,9666(2)	-0,0018(1)	0,1194(1)	0,019(1)
O4	0,7727(2)	0,4053(1)	0,4193(1)	0,019(1)
O5	0,5834(2)	0,6016(1)	0,3427(1)	0,020(1)
O6	0,9699(2)	0,5639(1)	0,3406(1)	0,024(1)
O7	0,9241(2)	-0,0565(2)	0,4079(1)	0,023(1)
O8	0,7906(3)	0,1613(1)	0,4888(1)	0,028(1)
O9	0,1753(2)	0,8483(2)	0,0057(1)	0,026(1)
O10	0,6314(2)	0,8952(2)	0,1368(1)	0,031(1)
C1	0,9039(3)	0,2087(2)	0,1942(1)	0,015(1)
C2	0,9452(3)	0,2778(2)	0,2599(1)	0,016(1)
C3	0,8013(3)	0,4109(2)	0,2635(1)	0,016(1)
C4	0,3006(3)	0,3143(2)	0,0107(1)	0,027(1)
C5	0,3586(3)	0,3638(2)	0,0797(1)	0,026(1)
C6	0,2544(4)	0,5033(2)	0,0915(1)	0,028(1)
C7	0,3046(4)	0,5419(2)	0,1658(1)	0,028(1)
C8	0,2212(4)	0,6836(2)	0,1771(1)	0,030(1)
C9	0,2892(3)	0,3507(2)	0,4605(1)	0,022(1)
C10	0,3597(3)	0,2837(2)	0,3880(1)	0,020(1)
C11	0,3626(3)	0,1388(2)	0,4001(1)	0,020(1)
C12A	0,4827(3)	0,0713(2)	0,3319(1)	0,019(1)
C12B	0,4827(3)	0,0713(2)	0,3319(1)	0,019(1)
C13A	0,4927(9)	-0,0757(5)	0,3592(3)	0,017(1)
C13B	0,4881(9)	-0,0684(5)	0,3236(3)	0,017(1)
H1A	0,9202	0,2646	0,1466	0,018
H1B	0,7607	0,1996	0,2028	0,018
H2A	1,0874	0,2886	0,2523	0,020
H2B	0,9247	0,2250	0,3085	0,020

H3A	0,6633	0,3995	0,2588	0,019
H3B	0,8420	0,4661	0,2183	0,019
H4A	0,1518	0,3246	0,0142	0,032
H4B	0,3462	0,3643	-0,0361	0,032
H5A	0,5070	0,3572	0,0740	0,031
H5B	0,3230	0,3082	0,1255	0,031
H6A	0,3004	0,5608	0,0483	0,034
H6B	0,1062	0,5126	0,0930	0,034
H7A	0,2479	0,4887	0,2090	0,034
H7B	0,4533	0,5240	0,1660	0,034
H8A	0,3045	0,7367	0,1431	0,036
H8B	0,0811	0,7081	0,1635	0,036
H9A	0,1594	0,3289	0,4841	0,027
H9B	0,3903	0,3206	0,4969	0,027
H10A	0,4973	0,2972	0,3685	0,024
H10B	0,2687	0,3235	0,3493	0,024
H11A	0,4253	0,1016	0,4465	0,023
H11B	0,2222	0,1246	0,4067	0,023
H12A	0,6199	0,0907	0,3210	0,023
H12B	0,4115	0,0972	0,2862	0,023
H12C	0,4315	0,1211	0,2859	0,023
H12D	0,6248	0,0803	0,3306	0,023
H13A	0,5310	-0,0954	0,4112	0,020
H13B	0,3592	-0,0978	0,3586	0,020
H13C	0,3494	-0,0796	0,3199	0,020
H13D	0,5723	-0,0916	0,2762	0,020
H11	0,3660	0,1468	-0,0336	0,038
H12	0,3531	0,1291	0,0500	0,038

H13	0,5349	0,1658	0,0050	0,038
H21	0,3495	0,6797	0,2715	0,037
H22	0,1352	0,6666	0,2884	0,037
H23	0,1851	0,7929	0,2617	0,037
H31	0,3766	0,5133	0,4159	0,033
H32	0,2386	0,5309	0,4867	0,033
H33	0,1562	0,5231	0,4155	0,033
H4A1	0,6173	-0,1312	0,2567	0,026
H4A2	0,6581	-0,2362	0,3177	0,026
H4A3	0,7746	-0,1328	0,3066	0,026
H4B1	0,6871	-0,1353	0,3968	0,026
H4B2	0,5949	-0,2366	0,3760	0,026
H4B3	0,4789	-0,1466	0,4294	0,026
H71	0,9810(30)	-0,0420(20)	0,3624(5)	0,034
H72	1,0210(20)	-0,0960(20)	0,4339(9)	0,034
H81	0,7970(40)	0,2340(9)	0,4629(10)	0,042
H82	0,8370(40)	0,1051(14)	0,4572(9)	0,042
H91	0,1190(40)	0,8939(18)	0,0421(7)	0,039
H92	0,1330(40)	0,8922(18)	-0,0350(6)	0,039
H101	0,5233(18)	0,9541(15)	0,1410(17)	0,046
H102	0,7310(20)	0,9339(18)	0,1351(17)	0,046

Tabelle 52: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **21**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,017(1)	0,014(1)	0,012(1)	-0,004(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
P2	0,014(1)	0,011(1)	0,020(1)	-0,004(1)	0,001(1)	-0,004(1)
N1	0,022(1)	0,026(1)	0,029(1)	-0,009(1)	0,000(1)	-0,003(1)
N2	0,029(1)	0,017(1)	0,028(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,006(1)

N3	0,019(1)	0,027(1)	0,023(1)	-0,014(1)	0,005(1)	-0,009(1)
N4A	0,014(1)	0,013(1)	0,025(1)	-0,005(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
N4B	0,014(1)	0,013(1)	0,025(1)	-0,005(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
O1	0,052(1)	0,017(1)	0,013(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,005(1)
O2	0,015(1)	0,027(1)	0,035(1)	-0,011(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
O3	0,019(1)	0,024(1)	0,016(1)	-0,009(1)	-0,001(1)	-0,004(1)
O4	0,026(1)	0,016(1)	0,017(1)	-0,005(1)	-0,001(1)	-0,006(1)
O5	0,018(1)	0,014(1)	0,028(1)	-0,006(1)	0,000(1)	-0,001(1)
O6	0,019(1)	0,021(1)	0,036(1)	-0,006(1)	0,001(1)	-0,010(1)
O7	0,020(1)	0,029(1)	0,019(1)	0,003(1)	-0,004(1)	-0,006(1)
O8	0,037(1)	0,016(1)	0,031(1)	0,002(1)	-0,010(1)	-0,002(1)
O9	0,027(1)	0,030(1)	0,016(1)	-0,007(1)	-0,001(1)	0,005(1)
O10	0,018(1)	0,030(1)	0,043(1)	-0,005(1)	-0,002(1)	-0,004(1)
C1	0,015(1)	0,016(1)	0,014(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
C2	0,016(1)	0,015(1)	0,018(1)	-0,004(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
C3	0,017(1)	0,015(1)	0,016(1)	-0,002(1)	0,000(1)	-0,002(1)
C4	0,023(1)	0,025(1)	0,030(1)	-0,004(1)	0,000(1)	0,000(1)
C5	0,026(1)	0,021(1)	0,029(1)	-0,006(1)	0,001(1)	-0,001(1)
C6	0,031(1)	0,022(1)	0,028(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
C7	0,035(1)	0,020(1)	0,029(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
C8	0,041(1)	0,021(1)	0,027(1)	-0,001(1)	-0,009(1)	-0,003(1)
C9	0,021(1)	0,027(1)	0,022(1)	-0,010(1)	0,003(1)	-0,008(1)
C10	0,021(1)	0,021(1)	0,019(1)	-0,008(1)	0,001(1)	-0,007(1)
C11	0,021(1)	0,022(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,010(1)
C12A	0,018(1)	0,014(1)	0,025(1)	-0,004(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
C12B	0,018(1)	0,014(1)	0,025(1)	-0,004(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
C13A	0,021(1)	0,016(1)	0,015(3)	-0,005(2)	-0,003(2)	-0,003(1)
C13B	0,021(1)	0,016(1)	0,015(3)	-0,005(2)	-0,003(2)	-0,003(1)

8.5 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**22**)Tabelle 53: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **22**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,3096(1)	0,1504(1)	0,7851(1)	0,008(1)
N1	0,2372(3)	0,9283(2)	0,4206(2)	0,011(1)
N2	0,0126(3)	0,1402(2)	0,1613(2)	0,012(1)
O1	0,0917(2)	0,0780(2)	0,7536(2)	0,010(1)
O2	0,3974(2)	0,1392(2)	0,6596(2)	0,010(1)
O3	0,4360(2)	0,0924(2)	0,8682(2)	0,011(1)
O4	0,8409(3)	0,1744(2)	0,9419(2)	0,015(1)
O5	0,4231(3)	0,1437(2)	0,1242(2)	0,015(1)
O6	0,4383(3)	0,6192(2)	0,6524(2)	0,023(1)
O7	0,3621(3)	0,3277(2)	0,5377(2)	0,021(1)
C1	0,3100(4)	0,3363(2)	0,8818(2)	0,011(1)
C2	0,5063(4)	0,4219(2)	0,9650(2)	0,011(1)
C3	0,1719(4)	0,8020(2)	0,4507(2)	0,012(1)
C4	0,1578(4)	0,6681(2)	0,3304(2)	0,011(1)
C5	0,0881(4)	0,5380(2)	0,3583(2)	0,012(1)
C6	0,0742(4)	0,4019(2)	0,2387(2)	0,012(1)
C7	0,0112(4)	0,2755(2)	0,2734(2)	0,012(1)
H1A	0,3445	0,9158	0,3800	0,016
H1B	0,2663	1,0041	0,4948	0,016
H1C	0,1398	0,9404	0,3691	0,016
H2A	-0,0613	0,1390	0,0908	0,018
H2B	-0,0368	0,0683	0,1815	0,018
H2C	0,1369	0,1325	0,1449	0,018
H1D	0,2694	0,3808	0,8226	0,013
H1E	0,2098	0,3426	0,9398	0,013

H2D	0,5434	0,3832	1,0297	0,014
H2E	0,6098	0,4127	0,9090	0,014
H3A	0,0432	0,8084	0,4813	0,014
H3B	0,2661	0,7993	0,5200	0,014
H4A	0,2871	0,6614	0,3008	0,013
H4B	0,0655	0,6719	0,2608	0,013
H5A	-0,0414	0,5449	0,3877	0,014
H5B	0,1800	0,5350	0,4286	0,014
H6A	-0,0219	0,4023	0,1692	0,014
H6B	0,2023	0,3955	0,2073	0,014
H7A	0,1009	0,2801	0,3481	0,014
H7B	-0,1215	0,2784	0,2981	0,014
H41	0,7197(8)	0,1540(30)	0,9078(17)	0,023
H42	0,9070(20)	0,1490(30)	0,8777(12)	0,023
H51	0,4250(40)	0,1330(20)	0,0444(7)	0,023
H52	0,4730(40)	0,0751(16)	0,1322(18)	0,023
H61	0,4990(40)	0,6440(20)	0,5985(16)	0,034
H62	0,4740(40)	0,6868(18)	0,7261(10)	0,034
H71	0,3750(40)	0,2781(17)	0,5836(16)	0,032
H72	0,3850(40)	0,4126(7)	0,5923(15)	0,032

Tabelle 54: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **22**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,008(1)	0,007(1)	0,008(1)	0,002(1)	0,000(1)	0,001(1)
N1	0,012(1)	0,011(1)	0,009(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)
N2	0,012(1)	0,012(1)	0,013(1)	0,006(1)	0,002(1)	0,002(1)
O1	0,008(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,005(1)	0,000(1)	0,000(1)
O2	0,010(1)	0,010(1)	0,009(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,000(1)

O3	0,011(1)	0,010(1)	0,011(1)	0,004(1)	-0,001(1)	0,002(1)
O4	0,009(1)	0,023(1)	0,012(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)
O5	0,020(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,006(1)
O6	0,022(1)	0,023(1)	0,017(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,000(1)
O7	0,023(1)	0,021(1)	0,021(1)	0,012(1)	-0,002(1)	0,003(1)
C1	0,010(2)	0,011(1)	0,012(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,001(1)
C2	0,011(2)	0,009(1)	0,012(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)
C3	0,012(2)	0,011(1)	0,014(1)	0,006(1)	0,002(1)	0,001(1)
C4	0,009(1)	0,013(1)	0,010(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)
C5	0,010(2)	0,014(1)	0,013(1)	0,006(1)	0,002(1)	0,002(1)
C6	0,011(2)	0,012(1)	0,012(1)	0,004(1)	0,000(1)	0,001(1)
C7	0,014(2)	0,010(1)	0,010(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)

8.6 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_4[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PO}_3]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**23**)Tabelle 55: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **23**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,6304(1)	0,3074(1)	0,1178(1)	0,017(1)
P2	0,9828(1)	1,0540(1)	0,3080(1)	0,014(1)
P3	0,9830(1)	0,9953(1)	0,8368(1)	0,014(1)
P4	0,6369(1)	0,3144(1)	0,6791(1)	0,015(1)
N1	0,3846(4)	0,3181(3)	0,8763(2)	0,019(1)
N2	0,8225(4)	1,0557(3)	1,0649(2)	0,019(1)
N3	0,0145(5)	0,3993(4)	0,3097(3)	0,025(1)
N4	0,4241(4)	1,0667(3)	0,4081(2)	0,019(1)
N5	-0,1775(4)	0,2686(3)	-0,0849(2)	0,015(1)
N6	0,2219(4)	0,9993(3)	0,0964(2)	0,014(1)
N7	0,2020(4)	0,2602(3)	0,5693(2)	0,016(1)
N8	0,5691(4)	0,9958(3)	0,7439(2)	0,018(1)

O1	0,4956(4)	0,2278(3)	0,1572(2)	0,020(1)
O2	0,7841(3)	0,2899(3)	0,1400(2)	0,024(1)
O3	0,5777(4)	0,2753(3)	0,0087(2)	0,026(1)
O4	1,0097(4)	1,0267(3)	0,2054(2)	0,025(1)
O5	0,9292(3)	1,1666(3)	0,3386(2)	0,018(1)
O6	1,1301(5)	1,0799(4)	0,3799(2)	0,052(1)
O7	0,8451(3)	1,0290(3)	0,8677(2)	0,016(1)
O8	1,0944(4)	1,0011(3)	0,9231(2)	0,024(1)
O9	1,0771(4)	1,0831(3)	0,7847(2)	0,028(1)
O10	0,7172(3)	0,2480(3)	0,7287(2)	0,020(1)
O11	0,4714(3)	0,2937(3)	0,7009(2)	0,021(1)
O12	0,6265(4)	0,2730(3)	0,5707(2)	0,022(1)
O13	0,0402(4)	0,2734(3)	0,7296(2)	0,022(1)
O14	0,6026(4)	0,0944(3)	0,2647(2)	0,021(1)
O15	0,3985(4)	0,0155(3)	0,8955(2)	0,025(1)
O16	0,2167(4)	0,2628(3)	0,0600(2)	0,029(1)
O17	0,2692(4)	0,0329(3)	0,6636(2)	0,030(1)
O18	0,3902(4)	0,2889(4)	0,3279(2)	0,035(1)
O19	0,8451(4)	0,1711(4)	0,5150(2)	0,032(1)
O20	0,6569(5)	0,4599(4)	0,4853(3)	0,043(1)
O21	0,0413(5)	0,8494(5)	0,4984(3)	0,066(2)
O22	0,9633(5)	0,5780(4)	0,4636(3)	0,059(1)
O23	0,8282(9)	0,9618(5)	0,5720(4)	0,084(2)
C1A	0,6463(11)	0,4760(8)	0,1584(6)	0,015(1)
C1B	0,7057(11)	0,4779(8)	0,2010(6)	0,015(1)
C2A	0,7013(11)	0,5421(8)	0,2703(6)	0,021(1)
C2B	0,5812(10)	0,5312(8)	0,1972(6)	0,021(1)
C3A	0,7078(12)	0,6805(9)	0,3094(7)	0,020(2)

C3B	0,6381(12)	0,6736(9)	0,2693(7)	0,020(2)
C4	0,8201(9)	0,7788(5)	0,2725(5)	0,050(2)
C5	0,8151(7)	0,9141(4)	0,3099(4)	0,032(1)
C6	0,8902(6)	0,8272(4)	0,7505(3)	0,025(1)
C7	1,0064(6)	0,7645(4)	0,7198(3)	0,028(1)
C8	1,0381(6)	0,6845(5)	0,7792(4)	0,030(1)
C9	0,9375(6)	0,5352(4)	0,7331(3)	0,027(1)
C10	0,7593(5)	0,4920(4)	0,7309(3)	0,021(1)
C11	0,3731(5)	0,4464(4)	0,9151(3)	0,018(1)
C12	0,5342(5)	0,5624(4)	0,9341(3)	0,018(1)
C13	0,5243(4)	0,6935(4)	0,9784(3)	0,022(1)
C14	0,6819(5)	0,8121(4)	0,9995(3)	0,021(1)
C15	0,6658(5)	0,9402(4)	1,0404(3)	0,018(1)
C16	0,1684(6)	0,4432(5)	0,2791(4)	0,029(1)
C17	0,2084(6)	0,5736(4)	0,2625(3)	0,026(1)
C18	0,2824(6)	0,6954(4)	0,3536(3)	0,023(1)
C19	0,3190(5)	0,8234(4)	0,3336(3)	0,021(1)
C20	0,4077(5)	0,9432(4)	0,4245(3)	0,021(1)
C21	-0,0212(5)	0,3847(4)	-0,0373(3)	0,017(1)
C22	-0,0459(5)	0,5099(4)	-0,0077(3)	0,018(1)
C23	0,1125(5)	0,6313(4)	0,0215(3)	0,016(1)
C24	0,0911(5)	0,7591(4)	0,0570(3)	0,017(1)
C25	0,2489(5)	0,8779(4)	0,0787(3)	0,015(1)
C26	0,2412(6)	0,3815(4)	0,5452(3)	0,021(1)
C27	0,3167(5)	0,5045(4)	0,6349(3)	0,018(1)
C28	0,3625(6)	0,6260(4)	0,6057(3)	0,024(1)
C29	0,4434(5)	0,7540(4)	0,6922(3)	0,018(1)
C30	0,4903(5)	0,8712(4)	0,6589(3)	0,020(1)

H1A	0,7228	0,5272	0,1290	0,018
H1B	0,5425	0,4752	0,1367	0,018
H1C	0,2878	0,2526	0,8635	0,028
H1D	0,4528	0,3123	0,9203	0,028
H1E	0,4200	0,3125	0,8219	0,028
H1F	0,7385	0,4821	0,2670	0,018
H1G	0,7996	0,5322	0,1841	0,018
H2A	0,6283	0,4871	0,2992	0,025
H2B	0,8075	0,5464	0,2910	0,025
H2C	0,8605	1,0543	1,0116	0,028
H2D	0,8922	1,0527	1,1097	0,028
H2E	0,8087	1,1295	1,0881	0,028
H2F	0,4858	0,4745	0,2115	0,025
H2G	0,5512	0,5294	0,1316	0,025
H3A	0,6001	0,6753	0,2923	0,024
H3B	0,7409	0,7131	0,3800	0,024
H3C	-0,0673	0,3709	0,2591	0,038
H3D	0,0127	0,4664	0,3568	0,038
H3E	0,0056	0,3341	0,3318	0,038
H3F	0,6359	0,6704	0,3342	0,024
H3G	0,5613	0,7077	0,2530	0,024
H4A	0,7908	0,7451	0,2018	0,039(15)
H4B	0,9292	0,7887	0,2928	0,110(30)
H4C	0,4800	1,0769	0,3629	0,028
H4D	0,4754	1,1349	0,4635	0,028
H4E	0,3268	1,0623	0,3881	0,028
H5A	0,8034	0,9310	0,3766	0,038
H5B	0,7187	0,9086	0,2718	0,038

H5C	-0,2173	0,2705	-0,1418	0,023
H5D	-0,2464	0,2707	-0,0467	0,023
H5E	-0,1627	0,1951	-0,0946	0,023
H6A	0,8152	0,7728	0,7788	0,030
H6B	0,8283	0,8257	0,6925	0,030
H6C	0,1727	0,9981	0,0406	0,021
H6D	0,3161	1,0693	0,1199	0,021
H6E	0,1605	1,0034	0,1392	0,021
H7A	0,9636	0,7073	0,6520	0,034
H7B	1,1086	0,8340	0,7241	0,034
H7C	0,1673	0,1905	0,5146	0,024
H7D	0,1255	0,2519	0,6026	0,024
H7E	0,2898	0,2653	0,6052	0,024
H8A	1,0170	0,7156	0,8428	0,036
H8B	1,1512	0,7014	0,7890	0,036
H8C	0,5960	1,0638	0,7234	0,027
H8D	0,6572	0,9978	0,7770	0,027
H8E	0,5013	1,0006	0,7824	0,027
H9A	0,9496	0,5055	0,6668	0,032
H9B	0,9801	0,4922	0,7689	0,032
H10A	0,7167	0,5338	0,6937	0,025
H10B	0,7479	0,5242	0,7970	0,025
H11A	0,3372	0,4531	0,9753	0,021
H11B	0,2936	0,4500	0,8687	0,021
H12A	0,6150	0,5565	0,9781	0,022
H12B	0,5675	0,5581	0,8734	0,022
H13A	0,4434	0,6989	0,9340	0,027
H13B	0,4892	0,6966	1,0386	0,027

H14A	0,7623	0,8090	1,0457	0,025
H14B	0,7190	0,8084	0,9398	0,025
H15A	0,5891	0,9452	0,9930	0,022
H15B	0,6244	0,9424	1,0985	0,022
H16A	0,1612	0,3764	0,2194	0,035
H16B	0,2545	0,4533	0,3288	0,035
H17A	0,2821	0,5809	0,2196	0,031
H17B	0,1102	0,5714	0,2291	0,031
H18A	0,3816	0,6989	0,3868	0,028
H18B	0,2094	0,6886	0,3969	0,028
H19A	0,3836	0,8268	0,2855	0,025
H19B	0,2188	0,8245	0,3068	0,025
H20A	0,3502	0,9341	0,4755	0,026
H20B	0,5140	0,9484	0,4464	0,026
H21A	0,0496	0,3884	-0,0820	0,021
H21B	0,0298	0,3761	0,0197	0,021
H22A	-0,0976	0,5141	0,0466	0,022
H22B	-0,1168	0,5091	-0,0615	0,022
H23A	0,1612	0,6292	-0,0340	0,019
H23B	0,1855	0,6292	0,0728	0,019
H24A	0,0128	0,7590	0,0076	0,021
H24B	0,0500	0,7647	0,1154	0,021
H25A	0,3211	0,8869	0,1357	0,018
H25B	0,2994	0,8653	0,0241	0,018
H26A	0,1435	0,3787	0,5107	0,025
H26B	0,3148	0,3845	0,5023	0,025
H27A	0,4120	0,5061	0,6714	0,021
H27B	0,2413	0,5048	0,6764	0,021

H28A	0,4348	0,6230	0,5623	0,029
H28B	0,2663	0,6240	0,5702	0,029
H29A	0,3703	0,7591	0,7348	0,022
H29B	0,5387	0,7560	0,7288	0,022
H30A	0,5636	0,8663	0,6164	0,024
H30B	0,3951	0,8694	0,6223	0,024
H131	-0,0539(19)	0,2670(40)	0,7100(30)	0,034
H132	0,0260(40)	0,2070(30)	0,7470(30)	0,034
H141	0,5870(40)	0,1350(40)	0,2280(30)	0,032
H142	0,7019(15)	0,1360(40)	0,2930(30)	0,032
H151	0,2998(17)	0,0010(50)	0,8820(40)	0,070(20)
H152	0,4470(50)	0,0956(16)	0,9330(30)	0,032(15)
H161	0,1800(60)	0,1910(30)	0,0120(20)	0,043
H162	0,2940(40)	0,2610(40)	0,0950(30)	0,043
H171	0,3320(50)	0,1117(15)	0,6720(40)	0,045
H172	0,2040(50)	0,0400(40)	0,7000(30)	0,045
H181	0,4220(50)	0,2650(50)	0,2760(20)	0,053
H182	0,3020(40)	0,2240(30)	0,3210(30)	0,053
H191	0,8570(70)	0,1640(50)	0,4574(16)	0,048
H192	0,7960(60)	0,2210(40)	0,5280(30)	0,048
H201	0,6510(70)	0,4230(40)	0,5270(30)	0,064
H202	0,5820(60)	0,4040(40)	0,4360(20)	0,064
H211	0,1140(50)	0,9200(40)	0,5400(50)	0,099
H212	-0,0430(40)	0,8630(60)	0,4940(60)	0,099
H221	0,9650(70)	0,6520(30)	0,4660(60)	0,089
H222	0,8680(30)	0,5330(50)	0,4670(60)	0,089
H231	0,8300(110)	1,0310(40)	0,5630(60)	0,126
H232	0,7550(90)	0,8980(40)	0,5250(50)	0,126

Tabelle 56: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **23**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,018(1)	0,008(1)	0,024(1)	0,003(1)	0,010(1)	0,004(1)
P2	0,013(1)	0,012(1)	0,015(1)	0,002(1)	0,003(1)	0,005(1)
P3	0,014(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,007(1)	0,006(1)	0,009(1)
P4	0,012(1)	0,014(1)	0,018(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,004(1)
N1	0,017(2)	0,022(2)	0,022(2)	0,012(2)	0,006(2)	0,009(2)
N2	0,021(2)	0,024(2)	0,017(2)	0,009(2)	0,009(2)	0,013(2)
N3	0,029(2)	0,019(2)	0,025(2)	0,007(2)	0,002(2)	0,008(2)
N4	0,019(2)	0,020(2)	0,016(2)	0,005(1)	0,004(1)	0,008(2)
N5	0,018(2)	0,010(2)	0,020(2)	0,005(1)	0,005(1)	0,008(1)
N6	0,014(2)	0,013(2)	0,013(2)	0,004(1)	0,003(1)	0,004(1)
N7	0,016(2)	0,013(2)	0,016(2)	0,002(1)	0,001(1)	0,005(1)
N8	0,014(2)	0,015(2)	0,025(2)	0,009(2)	0,003(1)	0,005(1)
O1	0,019(2)	0,012(1)	0,024(2)	0,005(1)	0,008(1)	0,001(1)
O2	0,015(2)	0,031(2)	0,022(1)	0,007(1)	0,003(1)	0,006(1)
O3	0,019(2)	0,037(2)	0,036(2)	0,024(2)	0,011(1)	0,016(1)
O4	0,031(2)	0,030(2)	0,029(2)	0,017(1)	0,019(1)	0,021(1)
O5	0,017(1)	0,012(1)	0,026(2)	0,008(1)	0,007(1)	0,008(1)
O6	0,052(2)	0,071(3)	0,026(2)	-0,021(2)	-0,017(2)	0,053(2)
O7	0,016(2)	0,015(1)	0,021(1)	0,005(1)	0,007(1)	0,009(1)
O8	0,020(2)	0,027(2)	0,023(2)	0,008(1)	0,000(1)	0,010(1)
O9	0,031(2)	0,028(2)	0,040(2)	0,020(2)	0,023(2)	0,020(2)
O10	0,019(2)	0,017(2)	0,024(2)	0,009(1)	0,003(1)	0,007(1)
O11	0,018(2)	0,023(2)	0,023(1)	0,009(1)	0,006(1)	0,010(1)
O12	0,020(2)	0,022(2)	0,024(2)	0,009(1)	0,004(1)	0,008(1)
O13	0,021(2)	0,025(2)	0,029(2)	0,014(1)	0,008(1)	0,014(1)
O14	0,018(2)	0,024(2)	0,024(2)	0,011(1)	0,005(1)	0,010(1)

O15	0,016(2)	0,031(2)	0,029(2)	0,008(2)	0,005(1)	0,013(1)
O16	0,024(2)	0,022(2)	0,040(2)	0,008(1)	0,002(1)	0,013(1)
O17	0,030(2)	0,023(2)	0,037(2)	0,009(1)	0,018(2)	0,009(1)
O18	0,032(2)	0,046(2)	0,037(2)	0,022(2)	0,019(2)	0,017(2)
O19	0,038(2)	0,046(2)	0,024(2)	0,014(2)	0,012(2)	0,029(2)
O20	0,053(3)	0,034(2)	0,036(2)	0,020(2)	0,008(2)	0,009(2)
O21	0,035(2)	0,064(3)	0,055(3)	-0,019(2)	0,016(2)	0,002(2)
O22	0,049(3)	0,040(2)	0,061(3)	-0,010(2)	0,030(2)	0,004(2)
O23	0,161(6)	0,067(3)	0,083(3)	0,054(3)	0,082(4)	0,074(4)
C1A	0,013(4)	0,011(2)	0,020(4)	0,002(3)	0,007(3)	0,005(3)
C1B	0,013(4)	0,011(2)	0,020(4)	0,002(3)	0,007(3)	0,005(3)
C2A	0,019(3)	0,015(3)	0,026(3)	0,006(2)	0,007(3)	0,005(2)
C2B	0,019(3)	0,015(3)	0,026(3)	0,006(2)	0,007(3)	0,005(2)
C3A	0,022(5)	0,007(2)	0,027(5)	0,002(3)	0,012(3)	0,003(3)
C3B	0,022(5)	0,007(2)	0,027(5)	0,002(3)	0,012(3)	0,003(3)
C4	0,079(5)	0,011(2)	0,071(4)	0,015(2)	0,066(4)	0,017(3)
C5	0,045(3)	0,010(2)	0,044(3)	0,011(2)	0,034(2)	0,009(2)
C6	0,025(2)	0,020(2)	0,028(2)	0,004(2)	0,007(2)	0,012(2)
C7	0,037(3)	0,019(2)	0,034(2)	0,009(2)	0,017(2)	0,015(2)
C8	0,022(2)	0,024(2)	0,045(3)	0,012(2)	0,010(2)	0,009(2)
C9	0,027(2)	0,020(2)	0,036(2)	0,009(2)	0,013(2)	0,011(2)
C10	0,024(2)	0,018(2)	0,024(2)	0,007(2)	0,004(2)	0,012(2)
C11	0,014(2)	0,021(2)	0,019(2)	0,006(2)	0,005(2)	0,009(2)
C12	0,014(2)	0,021(2)	0,021(2)	0,010(2)	0,006(2)	0,007(2)
C13	0,017(2)	0,028(2)	0,027(2)	0,012(2)	0,008(2)	0,012(2)
C14	0,018(2)	0,026(2)	0,018(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,009(2)
C15	0,016(2)	0,025(2)	0,018(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,011(2)
C16	0,021(2)	0,025(2)	0,043(3)	0,016(2)	0,005(2)	0,009(2)

C17	0,022(2)	0,022(2)	0,033(2)	0,015(2)	0,003(2)	0,006(2)
C18	0,021(2)	0,026(2)	0,026(2)	0,015(2)	0,008(2)	0,009(2)
C19	0,017(2)	0,025(2)	0,024(2)	0,016(2)	0,005(2)	0,008(2)
C20	0,023(2)	0,025(2)	0,019(2)	0,010(2)	0,006(2)	0,012(2)
C21	0,014(2)	0,015(2)	0,022(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,006(2)
C22	0,011(2)	0,013(2)	0,027(2)	0,006(2)	0,006(2)	0,003(2)
C23	0,014(2)	0,018(2)	0,021(2)	0,008(2)	0,005(2)	0,009(2)
C24	0,016(2)	0,013(2)	0,022(2)	0,004(2)	0,006(2)	0,006(2)
C25	0,015(2)	0,015(2)	0,018(2)	0,007(2)	0,005(2)	0,007(2)
C26	0,028(2)	0,016(2)	0,016(2)	0,005(2)	0,002(2)	0,006(2)
C27	0,018(2)	0,015(2)	0,018(2)	0,003(2)	0,003(2)	0,006(2)
C28	0,028(2)	0,017(2)	0,023(2)	0,007(2)	0,002(2)	0,007(2)
C29	0,015(2)	0,015(2)	0,022(2)	0,006(2)	0,003(2)	0,005(2)
C30	0,024(2)	0,012(2)	0,020(2)	0,004(2)	0,004(2)	0,005(2)

8.7 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3][\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PO}_3\text{H}]$ (**24**)Tabelle 57: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **24**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,4004(1)	0,3034(1)	0,3080(1)	0,029(1)
N1	-0,0384(3)	0,1874(1)	0,0895(2)	0,034(1)
O1	0,5148(3)	0,2335(1)	0,2871(2)	0,040(1)
O2	0,4820(3)	0,3249(1)	0,4926(2)	0,037(1)
O3	0,1448(2)	0,3000(1)	0,2628(2)	0,037(1)
C1	0,5247(4)	0,3554(1)	0,1593(3)	0,039(1)
C2	0,4345(4)	0,4252(1)	0,1453(3)	0,043(1)
C3	0,5438(5)	0,4652(1)	0,0113(3)	0,047(1)
C4	0,0199(4)	0,1341(1)	0,2197(3)	0,046(1)
C5	-0,0706(5)	0,0668(1)	0,1604(4)	0,052(1)

C6	0,0419(5)	0,0357(1)	0,0198(4)	0,056(1)
H1	0,4830(40)	0,2210(8)	0,1880(40)	0,060
H1A	0,6894	0,3570	0,1950	0,046
H1B	0,4983	0,3353	0,0446	0,046
H1C	0,0073	0,2262	0,1365	0,051
H1D	-0,1895	0,1881	0,0568	0,051
H1E	0,0321	0,1798	-0,0028	0,051
H2A	0,4665	0,4465	0,2581	0,052
H2B	0,2693	0,4242	0,1120	0,052
H3A	0,7086	0,4665	0,0465	0,057
H3B	0,5153	0,4427	-0,1001	0,057
H4A	-0,0412	0,1459	0,3254	0,055
H4B	0,1856	0,1316	0,2479	0,055
H5A	-0,0527	0,0374	0,2602	0,063
H5B	-0,2336	0,0707	0,1197	0,063
H6A	0,2069	0,0354	0,0546	0,067
H6B	0,0097	0,0621	-0,0852	0,067

Tabelle 58: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **24**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,030(1)	0,029(1)	0,027(1)	0,002(1)	0,006(1)	-0,004(1)
N1	0,029(1)	0,034(1)	0,040(1)	-0,007(1)	0,009(1)	-0,004(1)
O1	0,046(1)	0,041(1)	0,033(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,010(1)
O2	0,042(1)	0,040(1)	0,029(1)	0,000(1)	0,005(1)	-0,007(1)
O3	0,032(1)	0,035(1)	0,043(1)	-0,002(1)	0,005(1)	-0,003(1)
C1	0,044(1)	0,040(1)	0,033(1)	0,002(1)	0,011(1)	-0,006(1)
C2	0,055(1)	0,038(1)	0,039(1)	0,004(1)	0,014(1)	-0,006(1)
C3	0,064(2)	0,040(1)	0,041(1)	0,004(1)	0,016(1)	-0,011(1)

C4	0,048(1)	0,034(1)	0,054(2)	0,000(1)	0,003(1)	0,000(1)
C5	0,054(2)	0,036(1)	0,069(2)	0,001(1)	0,014(1)	-0,003(1)
C6	0,052(2)	0,042(2)	0,075(2)	-0,007(1)	0,013(1)	-0,005(1)

8.8 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_7\text{PO}_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**25**)Tabelle 59: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **25**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,2490(1)	0,8501(1)	0,0924(1)	0,013(1)
P2	-0,0906(1)	0,6940(1)	0,8459(1)	0,018(1)
N1	0,9686(2)	1,0614(1)	0,1130(1)	0,017(1)
N2	0,6026(2)	0,8831(1)	0,8634(1)	0,016(1)
N3	0,8550(2)	0,7573(1)	0,0940(1)	0,019(1)
N4	0,5013(2)	0,5674(1)	0,8467(1)	0,021(1)
O1	0,0978(2)	0,8760(1)	0,0698(1)	0,017(1)
O2	0,3304(2)	0,9428(1)	0,0906(1)	0,024(1)
O3	0,3533(2)	0,7853(1)	0,0211(1)	0,022(1)
O4	-0,0303(2)	0,6586(1)	0,9347(1)	0,023(1)
O5	-0,1142(2)	0,8060(1)	0,8339(1)	0,024(1)
O6	-0,2344(2)	0,6428(1)	0,8560(1)	0,031(1)
O7	0,6406(2)	0,9162(1)	0,0802(1)	0,022(1)
O8	0,2777(2)	0,7248(1)	0,8752(1)	0,029(1)
O9	0,5520(2)	0,6284(1)	0,0488(1)	0,031(1)
O10	0,1870(2)	0,5076(2)	0,9329(2)	0,063(1)
O11	0,1764(3)	0,5644(2)	0,1494(2)	0,064(1)
C1	0,2021(2)	0,7815(2)	0,2183(2)	0,018(1)
C2	0,3375(3)	0,7596(2)	0,2583(2)	0,024(1)
C3	0,2972(3)	0,6945(2)	0,3612(2)	0,029(1)
C4	0,1807(3)	0,7379(2)	0,4458(2)	0,028(1)

C5	0,1692(3)	0,6779(2)	0,5484(2)	0,031(1)
C6	0,0451(3)	0,7122(2)	0,6356(2)	0,026(1)
C7	0,0581(3)	0,6636(2)	0,7363(2)	0,030(1)
C8	0,8366(2)	1,0391(2)	0,2057(2)	0,018(1)
C9	0,8894(2)	1,0070(2)	0,2968(2)	0,018(1)
C10	0,7552(2)	0,9914(2)	0,3926(2)	0,021(1)
C11	0,8017(2)	0,9649(2)	0,4872(2)	0,020(1)
C12	0,6642(2)	0,9484(2)	0,5816(2)	0,021(1)
C13	0,7050(2)	0,9266(2)	0,6783(2)	0,019(1)
C14	0,5650(2)	0,8998(2)	0,7683(2)	0,019(1)
C15	0,8082(3)	0,6818(2)	0,1860(2)	0,021(1)
C16	0,7589(2)	0,7281(2)	0,2805(2)	0,020(1)
C17	0,7242(3)	0,6478(2)	0,3728(2)	0,024(1)
C18	0,6677(3)	0,6858(2)	0,4727(2)	0,023(1)
C19	0,6248(3)	0,6016(2)	0,5606(2)	0,028(1)
C20	0,5751(3)	0,6325(2)	0,6637(2)	0,022(1)
C21	0,5309(3)	0,5431(2)	0,7451(2)	0,027(1)
H1A	1,0235	1,0064	0,1010	0,025
H1B	1,0266	1,1062	0,1210	0,025
H1C	0,9347	1,0851	0,0615	0,025
H1D	0,1253	0,8186	0,2629	0,022
H1E	0,1575	0,7193	0,2196	0,022
H2A	0,6850	0,8438	0,8572	0,025
H2B	0,5243	0,8547	0,9128	0,025
H2C	0,6212	0,9408	0,8771	0,025
H2D	0,3769	0,8216	0,2626	0,029
H2E	0,4179	0,7270	0,2111	0,029
H3A	0,8860	0,7273	0,0403	0,028

H3B	0,9310	0,7923	0,0958	0,028
H3C	0,7759	0,7974	0,0910	0,028
H3D	0,2587	0,6325	0,3560	0,035
H3E	0,3903	0,6795	0,3788	0,035
H4A	0,5842	0,5939	0,8500	0,031
H4B	0,4785	0,5125	0,8917	0,031
H4C	0,4233	0,6104	0,8594	0,031
H4D	0,0815	0,7407	0,4357	0,034
H4E	0,2087	0,8050	0,4441	0,034
H5A	0,1512	0,6095	0,5472	0,037
H5B	0,2667	0,6799	0,5600	0,037
H6A	0,0506	0,7833	0,6300	0,031
H6B	-0,0538	0,6977	0,6318	0,031
H7A	0,1554	0,6812	0,7403	0,035
H7B	0,0600	0,5925	0,7389	0,035
H8A	0,7774	0,9869	0,1987	0,022
H8B	0,7710	1,0974	0,2149	0,022
H9A	0,9549	1,0571	0,3009	0,022
H9B	0,9488	0,9460	0,2898	0,022
H10A	0,6932	0,9389	0,3893	0,025
H10B	0,6926	1,0513	0,3968	0,025
H11A	0,8621	1,0178	0,4915	0,023
H11B	0,8651	0,9054	0,4831	0,023
H12A	0,5984	1,0068	0,5833	0,026
H12B	0,6066	0,8936	0,5781	0,026
H13A	0,7789	0,8723	0,6745	0,023
H13B	0,7517	0,9842	0,6864	0,023
H14A	0,4892	0,9527	0,7702	0,023

H14B	0,5212	0,8403	0,7616	0,023
H15A	0,8930	0,6362	0,1872	0,025
H15B	0,7243	0,6445	0,1842	0,025
H16A	0,6687	0,7694	0,2825	0,024
H16B	0,8396	0,7695	0,2805	0,024
H17A	0,6474	0,6049	0,3698	0,028
H17B	0,8160	0,6080	0,3703	0,028
H18A	0,7471	0,7242	0,4790	0,028
H18B	0,5794	0,7290	0,4744	0,028
H19A	0,7118	0,5566	0,5555	0,034
H19B	0,5424	0,5655	0,5549	0,034
H20A	0,6580	0,6661	0,6717	0,026
H20B	0,4887	0,6782	0,6697	0,026
H21A	0,4400	0,5147	0,7419	0,033
H21B	0,6125	0,4937	0,7330	0,033
H71	0,6650(20)	0,9563(16)	0,0275(12)	0,033
H72	0,5486(12)	0,9083(18)	0,0931(17)	0,033
H81	0,2060(20)	0,6867(18)	0,9009(18)	0,044
H82	0,2900(30)	0,7480(19)	0,9223(14)	0,044
H91	0,6200(20)	0,6350(20)	-0,0057(13)	0,047
H92	0,4880(20)	0,6733(16)	0,0450(20)	0,047
H101	0,1400(40)	0,4567(18)	0,9750(30)	0,094
H102	0,1080(30)	0,5480(20)	0,9390(30)	0,094
H111	0,2320(40)	0,5940(20)	0,0945(18)	0,096
H112	0,1870(50)	0,5043(10)	0,1420(30)	0,096

Tabelle 60: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **25**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,012(1)	0,017(1)	0,010(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,000(1)
P2	0,015(1)	0,025(1)	0,013(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	0,001(1)
N1	0,018(1)	0,021(1)	0,013(1)	-0,003(1)	-0,007(1)	0,003(1)
N2	0,013(1)	0,021(1)	0,014(1)	-0,005(1)	0,000(1)	0,000(1)
N3	0,018(1)	0,025(1)	0,012(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
N4	0,024(1)	0,024(1)	0,013(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	-0,003(1)
O1	0,014(1)	0,022(1)	0,015(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	0,002(1)
O2	0,028(1)	0,022(1)	0,024(1)	0,000(1)	-0,010(1)	-0,007(1)
O3	0,018(1)	0,032(1)	0,016(1)	-0,008(1)	-0,005(1)	0,007(1)
O4	0,022(1)	0,028(1)	0,018(1)	-0,004(1)	-0,006(1)	0,002(1)
O5	0,024(1)	0,027(1)	0,023(1)	-0,004(1)	-0,008(1)	0,003(1)
O6	0,023(1)	0,043(1)	0,031(1)	-0,011(1)	-0,008(1)	-0,006(1)
O7	0,017(1)	0,027(1)	0,020(1)	0,004(1)	-0,007(1)	-0,003(1)
O8	0,023(1)	0,042(1)	0,025(1)	-0,011(1)	-0,007(1)	-0,002(1)
O9	0,030(1)	0,030(1)	0,022(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,010(1)
O10	0,036(1)	0,042(1)	0,094(2)	0,012(1)	-0,012(1)	-0,001(1)
O11	0,052(2)	0,044(1)	0,093(2)	-0,024(1)	-0,013(1)	0,006(1)
C1	0,016(1)	0,023(1)	0,013(1)	0,000(1)	-0,003(1)	0,001(1)
C2	0,019(1)	0,037(1)	0,013(1)	-0,003(1)	-0,004(1)	0,007(1)
C3	0,028(1)	0,041(1)	0,015(1)	-0,002(1)	-0,007(1)	0,014(1)
C4	0,033(1)	0,032(1)	0,016(1)	-0,004(1)	-0,005(1)	0,009(1)
C5	0,029(1)	0,044(2)	0,018(1)	-0,006(1)	-0,005(1)	0,013(1)
C6	0,026(1)	0,033(1)	0,017(1)	-0,004(1)	-0,005(1)	0,003(1)
C7	0,026(1)	0,043(2)	0,018(1)	-0,004(1)	-0,006(1)	0,010(1)
C8	0,015(1)	0,023(1)	0,017(1)	-0,003(1)	-0,006(1)	0,001(1)
C9	0,016(1)	0,023(1)	0,015(1)	-0,002(1)	-0,005(1)	0,002(1)

C10	0,016(1)	0,026(1)	0,019(1)	-0,002(1)	-0,005(1)	0,001(1)
C11	0,016(1)	0,026(1)	0,016(1)	-0,003(1)	-0,004(1)	0,002(1)
C12	0,016(1)	0,031(1)	0,018(1)	-0,004(1)	-0,005(1)	0,001(1)
C13	0,013(1)	0,027(1)	0,015(1)	-0,004(1)	-0,002(1)	0,001(1)
C14	0,014(1)	0,028(1)	0,015(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
C15	0,023(1)	0,022(1)	0,015(1)	0,000(1)	-0,003(1)	-0,003(1)
C16	0,020(1)	0,023(1)	0,016(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	-0,002(1)
C17	0,029(1)	0,026(1)	0,014(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
C18	0,028(1)	0,024(1)	0,017(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	-0,003(1)
C19	0,041(1)	0,025(1)	0,014(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	-0,002(1)
C20	0,028(1)	0,022(1)	0,015(1)	-0,002(1)	-0,005(1)	-0,003(1)
C21	0,042(1)	0,024(1)	0,014(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,006(1)

8.9 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**26**)Tabelle 61: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **26**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,2616(2)	0,8489(2)	0,0753(1)	0,023(1)
P2	-0,1156(2)	0,6845(2)	0,8651(1)	0,030(1)
N1	0,9889(7)	1,0644(5)	0,0920(4)	0,027(2)
N2	0,5835(7)	0,8875(5)	0,8786(4)	0,025(2)
N3	0,8727(8)	0,7435(6)	0,0752(4)	0,041(2)
N4	0,4849(9)	0,5701(5)	0,8677(4)	0,042(2)
O1	0,1113(7)	0,8634(5)	0,0537(4)	0,049(2)
O2	0,3278(12)	0,9463(6)	0,0722(4)	0,104(4)
O3	0,3647(8)	0,7832(6)	0,0190(4)	0,073(3)
O4	-0,0730(16)	0,6391(10)	0,9400(5)	0,197(8)
O5	-0,1030(19)	0,7900(9)	0,8617(5)	0,224(9)
O6	-0,2593(8)	0,6636(10)	0,8635(5)	0,130(5)

O7	0,6563(7)	0,9024(5)	0,0628(4)	0,041(2)
O8	0,2635(7)	0,7213(6)	0,8906(4)	0,050(2)
O9	0,5702(7)	0,6221(5)	0,0416(4)	0,040(2)
O10	0,1542(16)	0,5179(12)	0,9576(11)	0,173(6)
O11	0,2056(9)	0,5719(5)	0,1173(5)	0,064(2)
C1	0,2314(8)	0,7867(6)	0,1829(5)	0,026(2)
C2	0,3696(9)	0,7660(7)	0,2176(5)	0,033(2)
C3	0,3384(11)	0,7032(8)	0,3031(5)	0,049(3)
C4	0,2366(10)	0,7476(7)	0,3747(5)	0,037(2)
C5	0,2181(11)	0,6821(8)	0,4586(6)	0,048(3)
C6	0,1144(12)	0,7215(7)	0,5326(6)	0,048(3)
C7	0,1073(12)	0,6594(9)	0,6163(5)	0,060(3)
C8	0,0019(10)	0,6979(6)	0,6914(5)	0,036(2)
C9	0,0083(13)	0,6419(12)	0,7738(5)	0,091(5)
C10	0,8646(9)	1,0373(7)	0,1661(5)	0,032(2)
C11	0,9197(9)	1,0141(6)	0,2468(5)	0,026(2)
C12	0,7921(9)	1,0044(6)	0,3231(5)	0,027(2)
C13	0,8431(9)	0,9840(6)	0,4054(5)	0,026(2)
C14	0,7129(9)	0,9783(6)	0,4820(5)	0,030(2)
C15	0,7596(9)	0,9604(6)	0,5656(5)	0,027(2)
C16	0,6288(8)	0,9512(6)	0,6412(5)	0,028(2)
C17	0,6719(8)	0,9312(6)	0,7251(5)	0,025(2)
C18	0,5375(9)	0,9097(6)	0,7977(5)	0,028(2)
C19	0,8366(10)	0,6751(7)	0,1549(5)	0,041(2)
C20	0,7961(10)	0,7274(7)	0,2310(5)	0,038(2)
C21	0,7686(10)	0,6575(6)	0,3120(5)	0,034(2)
C22	0,7180(10)	0,7043(6)	0,3912(5)	0,034(2)
C23	0,6806(11)	0,6295(7)	0,4710(5)	0,040(2)

C24	0,6235(11)	0,6719(6)	0,5525(5)	0,037(2)
C25	0,5888(12)	0,5904(7)	0,6278(5)	0,043(2)
C26	0,5400(10)	0,6273(6)	0,7133(5)	0,034(2)
C27	0,5052(13)	0,5405(6)	0,1549(5)	0,041(2)
H1A	0,1611	0,8279	0,2188	0,032
H1B	0,1851	0,7235	0,1859	0,032
H1C	0,9528	1,0775	0,0460	0,040
H1D	1,0322	1,1183	0,0991	0,040
H1E	1,0560	1,0134	0,0864	0,040
H2A	0,4093	0,8292	0,2219	0,040
H2B	0,4451	0,7313	0,1789	0,040
H2C	0,5031	0,8752	0,9202	0,037
H2D	0,6463	0,8341	0,8773	0,037
H2E	0,6289	0,9400	0,8869	0,037
H3A	0,2965	0,6412	0,2977	0,059
H3B	0,4336	0,6856	0,3182	0,059
H3C	0,8958	0,7078	0,0324	0,061
H3D	0,7938	0,7842	0,0705	0,061
H3E	0,9501	0,7796	0,0748	0,061
H4A	0,1389	0,7614	0,3620	0,044
H4B	0,2752	0,8111	0,3793	0,044
H4C	0,4647	0,5164	0,9061	0,063
H4D	0,5683	0,5964	0,8719	0,063
H4E	0,4094	0,6153	0,8763	0,063
H5A	0,1827	0,6180	0,4529	0,057
H5B	0,3160	0,6695	0,4712	0,057
H6A	0,0144	0,7285	0,5224	0,058
H6B	0,1446	0,7880	0,5357	0,058

H7A	0,2072	0,6529	0,6266	0,071
H7B	0,0782	0,5927	0,6129	0,071
H8A	0,0237	0,7671	0,6915	0,043
H8B	-0,0996	0,6971	0,6843	0,043
H9A	0,1100	0,6428	0,7805	0,109
H9B	-0,0125	0,5726	0,7730	0,109
H10A	0,8164	0,9793	0,1577	0,039
H10B	0,7908	1,0925	0,1713	0,039
H11A	0,9798	0,9520	0,2456	0,031
H11B	0,9828	1,0671	0,2503	0,031
H12A	0,7307	0,9502	0,3199	0,033
H12B	0,7304	1,0658	0,3230	0,033
H13A	0,9014	0,9212	0,4067	0,031
H13B	0,9074	1,0368	0,4079	0,031
H14A	0,6500	0,9245	0,4798	0,036
H14B	0,6532	1,0405	0,4795	0,036
H15A	0,8221	0,8995	0,5674	0,032
H15B	0,819	1,0155	0,5689	0,032
H16A	0,5676	1,0128	0,6397	0,034
H16B	0,5680	0,8973	0,6370	0,034
H17A	0,7209	0,9890	0,7333	0,030
H17B	0,7427	0,8743	0,7247	0,030
H18A	0,4678	0,9673	0,7995	0,033
H18B	0,4867	0,8529	0,7891	0,033
H19A	0,9223	0,6299	0,1587	0,049
H19B	0,7539	0,6349	0,1541	0,049
H20A	0,7066	0,7695	0,2290	0,046
H20B	0,8762	0,7708	0,2300	0,046

H21A	0,6939	0,6111	0,3103	0,041
H21B	0,8604	0,6184	0,3147	0,041
H22A	0,6300	0,7473	0,3874	0,041
H22B	0,7960	0,7464	0,3958	0,041
H23A	0,6060	0,5857	0,4648	0,048
H23B	0,7699	0,5882	0,4752	0,048
H24A	0,5335	0,7130	0,5495	0,044
H24B	0,6979	0,7147	0,5603	0,044
H25A	0,5103	0,5504	0,6207	0,051
H25B	0,6772	0,5466	0,6275	0,051
H26A	0,6190	0,6652	0,7224	0,041
H26B	0,4518	0,6716	0,7145	0,041
H27A	0,4147	0,5105	0,7792	0,056
H27B	0,5861	0,4901	0,7744	0,056
H71	0,5710(40)	0,8820(60)	0,0720(60)	0,062
H72	0,6580(90)	0,9540(40)	0,0280(50)	0,062
H81	0,1720(20)	0,7270(80)	0,8960(60)	0,075
H82	0,2790(90)	0,7440(80)	0,9320(40)	0,075
H91	0,6280(80)	0,6350(60)	-0,0050(30)	0,060
H92	0,5060(70)	0,6690(50)	0,0450(50)	0,060
H101	0,1200(200)	0,4720(140)	1,0010(80)	0,259
H102	0,0770(120)	0,5550(170)	0,9520(140)	0,259
H111	0,1620(120)	0,5200(50)	0,1160(70)	0,096
H112	0,1900(150)	0,6090(60)	0,0730(40)	0,096

Tabelle 62: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **26**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,021(1)	0,28(1)	0,19(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
P2	0,020(1)	0,048(1)	0,017(1)	-0,004(1)	0,001(1)	0,001(1)
N1	0,029(4)	0,026(4)	0,023(4)	-0,004(3)	-0,003(3)	-0,001(3)
N2	0,019(4)	0,028(4)	0,025(4)	-0,007(3)	0,000(3)	0,004(3)
N3	0,018(4)	0,077(6)	0,025(4)	-0,001(4)	-0,003(3)	-0,005(4)
N4	0,059(5)	0,045(5)	0,023(4)	-0,014(4)	-0,013(4)	0,027(4)
O1	0,025(3)	0,082(5)	0,031(4)	0,019(3)	-0,009(3)	-0,001(3)
O2	0,217(11)	0,073(6)	0,036(4)	0,018(4)	-0,048(6)	-0,093(7)
O3	0,068(5)	0,113(6)	0,022(4)	-0,007(4)	-0,002(3)	0,060(5)
O4	0,272(15)	0,258(14)	0,017(4)	-0,021(6)	-0,018(6)	0,243(13)
O5	0,440(20)	0,172(11)	0,037(5)	-0,067(6)	0,085(9)	-0,250(9)
O6	0,028(5)	0,311(15)	0,071(6)	-0,122(8)	0,016(4)	-0,035(7)
O7	0,038(4)	0,54(4)	0,028(4)	0,003(3)	-0,001(3)	-0,016(3)
O8	0,033(4)	0,081(5)	0,044(4)	-0,033(4)	-0,017(3)	0,023(4)
O9	0,030(4)	0,056(4)	0,028(4)	-0,008(3)	0,007(3)	-0,001(3)
O10	0,163(13)	0,133(12)	0,200(15)	0,050(11)	-0,037(9)	-0,022(9)
O11	0,053(5)	0,045(4)	0,097(7)	-0,022(4)	-0,014(5)	-0,005(4)
C1	0,015(4)	0,036(5)	0,027(5)	-0,006(4)	-0,002(3)	0,002(4)
C2	0,026(5)	0,057(6)	0,014(4)	-0,003(4)	-0,004(4)	0,001(4)
C3	0,040(6)	0,079(7)	0,27(5)	-0,011(5)	-0,006(4)	0,018(5)
C4	0,045(6)	0,041(5)	0,021(5)	-0,007(4)	0,000(4)	0,003(4)
C5	0,035(6)	0,074(7)	0,033(5)	-0,016(5)	-0,004(4)	0,016(5)
C6	0,066(7)	0,035(5)	0,034(6)	-0,010(5)	0,006(5)	0,008(5)
C7	0,056(7)	0,100(9)	0,013(5)	-0,005(5)	0,002(5)	0,021(6)
C8	0,040(6)	0,036(5)	0,029(5)	-0,012(4)	0,004(4)	-0,007(4)
C9	0,057(7)	0,192(14)	0,007(5)	-0,018(7)	0,002(5)	0,081(9)

C10	0,023(5)	0,044(5)	0,028(5)	0,002(4)	-0,008(4)	0,002(4)
C11	0,024(5)	0,026(4)	0,029(5)	-0,010(4)	-0,006(4)	-0,003(4)
C12	0,020(4)	0,034(5)	0,027(5)	0,003(4)	-0,007(4)	-0,010(4)
C13	0,020(4)	0,024(4)	0,031(5)	0,000(4)	-0,003(4)	-0,002(3)
C14	0,030(5)	0,031(5)	0,027(5)	-0,004(4)	-0,004(4)	-0,001(4)
C15	0,020(4)	0,030(4)	0,028(5)	-0,006(4)	0,000(4)	0,005(4)
C16	0,009(4)	0,039(5)	0,037(5)	-0,005(4)	-0,004(4)	-0,001(4)
C17	0,017(4)	0,031(4)	0,027(5)	-0,012(4)	-0,003(3)	0,008(3)
C18	0,028(5)	0,033(5)	0,025(5)	-0,010(4)	-0,007(4)	-0,002(4)
C19	0,030(5)	0,070(7)	0,018(5)	0,001(5)	0,003(4)	-0,017(5)
C20	0,028(5)	0,061(6)	0,025(5)	-0,003(5)	-0,006(4)	-0,013(5)
C21	0,039(5)	0,039(5)	0,025(5)	-0,007(4)	-0,008(4)	-0,002(4)
C22	0,035(5)	0,041(5)	0,025(5)	-0,001(4)	-0,004(4)	-0,001(4)
C23	0,054(6)	0,045(6)	0,019(5)	-0,001(4)	-0,007(4)	-0,001(5)
C24	0,051(6)	0,038(5)	0,021(5)	0,003(4)	-0,013(4)	0,004(4)
C25	0,062(7)	0,035(5)	0,034(6)	-0,010(5)	0,006(5)	0,008(5)
C26	0,042(6)	0,033(5)	0,028(5)	-0,008(4)	-0,008(4)	-0,002(4)
C27	0,092(8)	0,032(5)	0,015(5)	-0,004(4)	-0,014(5)	0,016(5)

8.10 Anhang zu $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3]_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**27**)Tabelle 63: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **27**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
P1	0,6775(1)	0,0566(1)	0,4430(1)	0,014(1)
P2	0,8165(1)	0,4422(1)	0,4182(1)	0,014(1)
N1	0,6470(2)	0,4490(1)	0,7067(2)	0,017(1)
N2	0,8354(2)	0,0522(1)	0,7238(2)	0,019(1)
N3	0,8728(2)	0,4516(1)	0,1354(2)	0,015(1)
N4	0,5723(2)	0,0528(1)	0,1615(2)	0,016(1)

O1	0,6412(2)	0,0519(1)	0,5596(1)	0,017(1)
O2	0,7646(2)	0,0221(1)	0,4055(2)	0,019(1)
O3	0,5470(2)	0,0637(1)	0,3736(2)	0,019(1)
O4	0,6668(2)	0,4439(1)	0,3746(2)	0,019(1)
O5	0,8264(2)	0,4504(1)	0,5376(1)	0,015(1)
O6	0,9147(2)	0,4683(1)	0,3553(1)	0,017(1)
O7	0,3015(2)	0,0284(1)	0,3833(2)	0,026(1)
O8	0,6929(2)	0,0277(1)	0,9043(2)	0,022(1)
O9	0,4539(3)	0,4301(1)	0,5068(2)	0,070(1)
O10A	0,5620(4)	0,4980(1)	0,2439(3)	0,021(1)
O10B	0,5980(4)	0,5107(1)	0,2816(3)	0,021(1)
O11	0,9962(5)	0,0241(2)	0,5524(4)	0,043(1)
C1	0,7853(3)	0,0997(1)	0,4327(2)	0,016(1)
C2	0,7143(3)	0,1375(1)	0,4667(2)	0,019(1)
C3	0,8026(3)	0,1737(1)	0,4480(2)	0,022(1)
C4	0,7296(3)	0,2121(1)	0,4728(2)	0,023(1)
C5	0,8180(3)	0,2474(1)	0,4448(2)	0,024(1)
C6	0,7497(3)	0,2869(1)	0,4619(2)	0,024(1)
C7	0,8417(3)	0,3203(1)	0,4259(2)	0,021(1)
C8	0,7827(3)	0,3608(1)	0,4421(2)	0,020(1)
C9	0,8785(3)	0,3927(1)	0,4012(2)	0,018(1)
C10	0,5995(3)	0,4094(1)	0,7380(2)	0,022(1)
C11	0,7201(3)	0,3816(1)	0,7586(2)	0,019(1)
C12	0,6659(3)	0,3406(1)	0,7794(3)	0,025(1)
C13	0,7780(3)	0,3091(1)	0,7856(2)	0,023(1)
C14	0,7166(3)	0,2685(1)	0,8012(3)	0,025(1)
C15	0,8224(3)	0,2354(1)	0,7927(3)	0,025(1)
C16	0,7565(3)	0,1950(1)	0,7995(2)	0,022(1)

C17	0,8585(3)	0,1621(1)	0,7781(3)	0,024(1)
C18	0,7942(3)	0,1215(1)	0,7756(2)	0,020(1)
C19	0,8982(3)	0,0918(1)	0,7365(2)	0,018(1)
C20	0,7760(3)	0,4179(1)	0,1150(2)	0,018(1)
C21	0,8522(3)	0,3792(1)	0,1021(2)	0,018(1)
C22	0,7527(3)	0,3445(1)	0,1154(2)	0,021(1)
C24	0,7189(3)	0,2710(1)	0,1320(2)	0,022(1)
C25	0,7784(3)	0,2299(1)	0,1196(2)	0,022(1)
C26	0,6747(3)	0,1976(1)	0,1468(2)	0,020(1)
C27	0,7263(3)	0,1562(1)	0,1267(2)	0,021(1)
C28	0,6212(3)	0,1244(1)	0,1556(2)	0,017(1)
C29	0,6730(3)	0,0836(1)	0,1293(2)	0,017(1)
H1A	0,6933	0,4473	0,6467	0,026
H1B	0,7036	0,4588	0,7573	0,026
H1C	0,5726	0,4645	0,6972	0,026
H1D	0,8704	0,0961	0,4758	0,020
H1E	0,8129	0,1025	0,3599	0,020
H2A	0,7696	0,0527	0,6722	0,029
H2B	0,7967	0,0450	0,7840	0,029
H2C	0,9022	0,0351	0,7076	0,029
H2D	0,6251	0,1402	0,4281	0,023
H2E	0,6946	0,1358	0,5413	0,023
H3A	0,9526	0,4478	0,1018	0,023
H3B	0,8916	0,4536	0,2045	0,023
H3C	0,8320	0,4736	0,1121	0,023
H3D	0,8290	0,1740	0,3746	0,026
H3E	0,884	0,1719	0,4912	0,026
H4A	0,4921	0,0553	0,1240	0,025

H4B	0,5555	0,0554	0,2300	0,025
H4C	0,6092	0,0293	0,1500	0,025
H4D	0,6404	0,2134	0,4336	0,028
H4E	0,7100	0,2130	0,5475	0,028
H5A	0,8420	0,2453	0,3710	0,029
H5B	0,9052	0,2464	0,4866	0,029
H6A	0,6602	0,2878	0,4231	0,029
H6B	0,7314	0,2901	0,5364	0,029
H7A	0,9320	0,3185	0,4635	0,025
H7B	0,8586	0,3168	0,3513	0,025
H8A	0,7691	0,3649	0,5169	0,024
H8B	0,6915	0,3627	0,4060	0,024
H9A	0,8917	0,3882	0,3264	0,021
H9B	0,9698	0,3902	0,4369	0,021
H10A	0,5382	0,3989	0,6823	0,027
H10B	0,5450	0,4116	0,8013	0,027
H11A	0,7761	0,3905	0,8193	0,022
H11B	0,7800	0,3811	0,6979	0,022
H12A	0,6167	0,3408	0,8455	0,030
H12B	0,5979	0,3338	0,7237	0,030
H13A	0,8434	0,3149	0,8438	0,028
H13B	0,8302	0,3094	0,7209	0,028
H14A	0,6756	0,2673	0,8704	0,030
H14B	0,6414	0,2644	0,7489	0,030
H15A	0,8692	0,2376	0,7259	0,030
H15B	0,8934	0,2381	0,8489	0,030
H16A	0,7197	0,1915	0,8695	0,027
H16B	0,6780	0,1934	0,7489	0,027

H17A	0,9331	0,1627	0,8321	0,029
H17B	0,9012	0,1670	0,7107	0,029
H18A	0,7659	0,1144	0,8460	0,024
H18B	0,7108	0,1215	0,7294	0,024
H19A	0,9329	0,1004	0,6690	0,021
H19B	0,9779	0,0903	0,7861	0,021
H20A	0,7198	0,4231	0,0531	0,021
H20B	0,7124	0,4157	0,1732	0,021
H21A	0,9288	0,3774	0,1543	0,021
H21B	0,8922	0,3781	0,0326	0,021
H22A	0,7102	0,3466	0,1839	0,025
H22B	0,6776	0,3464	0,0620	0,025
H23A	0,9008	0,3030	0,1558	0,025
H23B	0,8537	0,3008	0,0362	0,025
H24A	0,6891	0,2741	0,2041	0,026
H24B	0,6359	0,2735	0,0859	0,026
H25A	0,8064	0,2264	0,0471	0,026
H25B	0,8620	0,2273	0,1649	0,026
H26A	0,6528	0,2000	0,2209	0,024
H26B	0,5881	0,2018	0,1058	0,024
H27A	0,8133	0,1520	0,1672	0,025
H27B	0,7471	0,1536	0,0524	0,025
H28A	0,6042	0,1259	0,2307	0,020
H28B	0,5325	0,1291	0,1178	0,020
H29A	0,6864	0,0817	0,0537	0,020
H29B	0,7634	0,0792	0,1650	0,020
H71	0,3813(12)	0,0319(7)	0,3890(20)	0,039
H72	0,3130(20)	0,0060(4)	0,4110(20)	0,039

H81	0,6970(20)	0,0045(3)	0,9280(20)	0,034
H82	0,6058(7)	0,0319(7)	0,8920(20)	0,034
H91	0,5250(30)	0,4322(11)	0,4680(30)	0,105
H92	0,4090(30)	0,4516(6)	0,4990(40)	0,105
H101	0,6250(30)	0,5090(11)	0,2080(30)	0,105
H102	0,6070(30)	0,4850(10)	0,2910(20)	0,105
H111	1,0340(50)	0,0381(14)	0,5060(30)	0,065
H112	0,9330(40)	0,0111(13)	0,5060(30)	0,065

Tabelle 64: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **27**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0,015(1)	0,013(1)	0,013(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)
P2	0,015(1)	0,013(1)	0,013(1)	0,001(1)	0,000(1)	-0,001(1)
N1	0,018(1)	0,016(1)	0,018(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,002(1)
N2	0,019(1)	0,020(1)	0,020(1)	0,000(1)	0,001(1)	0,001(1)
N3	0,017(1)	0,012(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,004(1)	0,001(1)
N4	0,018(1)	0,016(1)	0,016(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,000(1)
O1	0,019(1)	0,019(1)	0,012(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,003(1)
O2	0,018(1)	0,015(1)	0,024(1)	-0,006(1)	0,003(1)	0,000(1)
O3	0,017(1)	0,022(1)	0,017(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
O4	0,016(1)	0,019(1)	0,021(1)	0,004(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
O5	0,017(1)	0,018(1)	0,011(1)	-0,001(1)	0,000(1)	-0,001(1)
O6	0,019(1)	0,017(1)	0,016(1)	0,002(1)	0,003(1)	-0,004(1)
O7	0,024(1)	0,024(1)	0,029(1)	0,010(1)	-0,006(1)	-0,009(1)
O8	0,021(1)	0,018(1)	0,027(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,001(1)
O9	0,028(1)	0,143(3)	0,039(2)	0,033(2)	0,009(1)	0,008(2)
O11	0,028(3)	0,054(3)	0,048(3)	-0,029(3)	-0,006(2)	0,005(2)
C1	0,019(1)	0,018(2)	0,013(2)	0,001(1)	0,001(1)	-0,003(1)

C2	0,023(2)	0,016(2)	0,019(2)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
C3	0,026(2)	0,016(2)	0,024(2)	0,002(1)	0,001(1)	-0,003(1)
C4	0,031(2)	0,016(2)	0,023(2)	0,000(1)	0,002(1)	-0,002(1)
C5	0,028(2)	0,018(2)	0,028(2)	0,003(1)	-0,004(1)	-0,004(1)
C6	0,033(2)	0,017(2)	0,022(2)	-0,001(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
C7	0,026(2)	0,017(2)	0,020(2)	0,003(1)	-0,005(1)	-0,003(1)
C8	0,028(2)	0,014(2)	0,018(2)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
C9	0,023(2)	0,015(1)	0,015(2)	0,002(1)	0,002(1)	0,001(1)
C10	0,018(2)	0,018(2)	0,032(2)	0,008(1)	0,006(1)	0,000(1)
C11	0,017(1)	0,020(2)	0,019(2)	0,001(1)	0,000(1)	0,001(1)
C12	0,024(2)	0,020(2)	0,032(2)	0,007(1)	0,007(1)	0,002(1)
C13	0,026(2)	0,020(2)	0,024(2)	0,001(1)	0,000(1)	0,002(1)
C14	0,026(2)	0,021(2)	0,029(2)	0,003(1)	0,002(1)	0,002(1)
C15	0,027(2)	0,019(2)	0,028(2)	0,001(1)	-0,001(1)	0,002(1)
C16	0,025(2)	0,018(2)	0,024(2)	0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
C17	0,022(2)	0,019(2)	0,033(2)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,002(1)
C18	0,019(2)	0,019(2)	0,022(2)	0,001(1)	-0,001(1)	0,000(1)
C19	0,016(1)	0,017(2)	0,019(2)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,002(1)
C20	0,015(1)	0,016(2)	0,023(2)	0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)
C21	0,020(1)	0,015(1)	0,018(2)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,003(1)
C22	0,022(2)	0,017(2)	0,023(2)	0,001(1)	0,001(1)	-0,001(1)
C23	0,025(2)	0,018(2)	0,018(2)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,003(1)
C24	0,024(2)	0,018(2)	0,024(2)	0,000(1)	-0,002(1)	-0,003(1)
C25	0,027(2)	0,018(2)	0,021(2)	-0,001(1)	0,000(1)	-0,005(1)
C26	0,024(2)	0,015(2)	0,020(2)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
C27	0,021(2)	0,019(2)	0,021(2)	-0,001(1)	0,002(1)	0,000(1)
C28	0,017(1)	0,016(2)	0,017(2)	0,000(1)	0,002(1)	0,001(1)
C29	0,017(1)	0,018(2)	0,016(2)	0,000(1)	0,002(1)	-0,002(1)

Danksagung

Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen, die mich in irgendeiner Weise während meines Promotionsstudiums unterstützt und bei der Fertigstellung dieser Arbeit geholfen haben.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Düsseldorf, den 22. Februar 2016

Martin van Megen