

Crystal Engineering mit Sulfonaten früher Hauptgruppenmetalle

Inaugural-Dissertation

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

Vorgelegt von

Felix Freese

aus Wuppertal

Düsseldorf, Dezember 2022

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2023

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2019 bis Dezember 2022 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank.



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Supramolekulare Chemie.....	1
1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen.....	4
1.2.1 Wasserstoffbrückenbindung.....	4
1.2.2 Wasserstoffbrückenbindung, strukturelle Merkmale und eine Definition	4
1.2.3 Konzepte zur Klassifizierung der Bindungsstärke	5
1.2.4 Graph-Set-Analyse nach Etter	7
1.3 Crystal Engineering.....	8
1.4 Alkansulfonsäuren, Alkansulfonate und Strukturmerkmale amphiphiler Substanzen	9
1.4.1 Alkansulfonsäuren.....	9
1.4.2 Alkansulfonate.....	10
1.4.3 Strukturmerkmale amphiphiler Substanzen	10
2 Aufgabenstellung, Motivation und Ziele	13
3 Eigene Ergebnisse.....	14
3.1 Vorbemerkungen zu Problemen bei der Kristallzucht und den Röntgenbeugungsexperimenten	14
3.2 Eigene Ergebnisse I: Systematische Untersuchungen zu ausgewählten Erdalkalimetallalkansulfonaten	15
3.2.1 Stand der Forschung.....	15
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 1-10	16
3.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von 1-10	19
3.2.4 Einkristallstrukturanalyse	24
3.2.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von 1	24
3.2.4.2 Einkristallstrukturbestimmung von 2 und 3	34
3.2.4.3 Einkristallstrukturbestimmung von sieben monohydratisierten Bariumalkansulfonaten (4-10).....	43

3.2.4.4. Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse für Erdalkalimetallalkansulfonate	59
3.3 Eigene Ergebnisse II: Systematische Untersuchungen von Metallalkansulfonaten der dritten Hauptgruppe	61
3.3.1 Stand der Forschung.....	61
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von 11-15	62
3.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von 11-15	65
3.3.4 Einkristallstrukturanalyse	69
3.3.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von 11-13	69
3.3.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von 14	92
3.3.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von 15	97
3.4 Eigene Ergebnisse III: Untersuchungen zu Ammoniumalkansulfonaten	102
3.4.1. Stand der Forschung.....	102
3.4.2. Synthese und Charakterisierung von 16 und 17	102
3.4.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchung von 16 und 17	104
3.4.4 Einkristallstrukturbestimmung von 16 und 17	106
4 Experimenteller Teil.....	113
4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren	113
4.1.1 Verwendete Chemikalien	113
4.1.2 Bildaufnahmen	113
4.1.3 Elementaranalyse	114
4.1.4 Schwingungsspektroskopie.....	114
4.1.5 Röntgenfluoreszenzanalyse	115
4.1.6 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	115
4.1.7 Pulverdiffraktometrie	115
4.1.8 Einkristallstrukturbestimmung	115
4.2 Synthese & Charakterisierung der hergestellten Verbindungen.....	118

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat (1).....	118
4.1.2 Synthese und Charakterisierung von Calciumpropansulfonat-dihydrat (2)	122
4.1.3 Synthese und Charakterisierung von Calciumheptansulfonat-dihydrat (3)	125
4.1.4 Synthese und Charakterisierung von Bariumethansulfonat-monohydrat (4)	128
4.1.5 Synthese und Charakterisierung von Bariumpropansulfonat-monohydrat (5)	131
4.1.6 Synthese und Charakterisierung von Bariumbutansulfonat-monohydrat (6)	134
4.1.7 Synthese und Charakterisierung von Bariumpentansulfonat-monohydrat (7)	137
4.1.8 Synthese und Charakterisierung von Bariumhexansulfonat-monohydrat (8)	141
4.1.9 Synthese und Charakterisierung von Bariumheptansulfonat-monohydrat (9)	144
4.1.10 Synthese und Charakterisierung von Bariumoctansulfonat-monohydrat (10).....	148
4.2.11 Synthese und Charakterisierung von Hexaaquaaluminium(III)- methansulfonat-sulfat (11)	151
4.2.12 Synthese und Charakterisierung von Hexaaquaaluminium(III)- ethansulfonat-sulfat-dihydrat (12)	154
4.2.13 Synthese und Charakterisierung von Tris[hexaaquaaluminium(III)]- pentakis(propansulfonat)bis(sulfat)-pentahydrat (13).....	157
4.2.14 Synthese und Charakterisierung von Pentaquahydroxidogallium(III)- bis(ethansulfonat) (14).....	160
4.2.15 Synthese und Charakterisierung von Indium(III)-ethansulfonat (15)	163
4.2.16 Synthese und Charakterisierung von Ammoniumpropansulfonat (16) ...	166

4.2.17 Synthese und Charakterisierung von Ammoniumbutansulfonat (17)	169
5 Zusammenfassung	171
6 Summary	175
7 Literaturverzeichnis.....	179
8 Anhang	190

Abkürzungsverzeichnis

ATR	<i>attenuated total reflection</i> (dt. abgeschwächte Totalreflexion)
CSD	Cambridge Structural Database
FIR	Ferninfrarot
GooF	<i>goodness of fit</i> (dt. Anpassungsgüte)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUCr	International Union of Crystallography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
KS	Kristallsystem
RG	Raumgruppe

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie ist ein sehr breites Forschungsgebiet, da sie als interdisziplinäres Teilgebiet der Chemie Aspekte der Chemie, Biologie und Physik miteinander verbindet. Sie beschäftigt sich mit der Untersuchung von nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen und der Verwendung dieser in speziell gestalteten Systemen.^[1,2] Grundlegend geprägt hat den Begriff der Supramolekularen Chemie der Nobelpreisträger J.-M. Lehn im Jahre 1978 und sie als „Chemie jenseits des Moleküls“ definiert.^[3] Zusammen mit D.J. Cram und C. Pedersen erhielten er 1987 den Chemie-Nobelpreis für seine Arbeiten auf diesem Gebiet. Mit dem Satz “Supramolecular chemistry is the chemistry of the intermolecular bond, covering the structures and functions of the entities formed by association of two or more chemical species”^[4] aus seinem Nobelvortrag grenzt J.-M. Lehn im Jahre 1988 die Supramolekulare Chemie ab und ordnet das Teilgebiet zwischen der Makromolekularen und Molekularen Chemie ein. Einzelne nicht-kovalente Bindungen, hier Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb- und *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen, sind schwächer als die kovalente Bindung, durch Kumulation entwickeln diese jedoch eine vergleichbare Stärke^[5] und tragen dazu bei, dass komplexe Strukturen wie z. B. Kronenether^[6], Kryptanden, Clathrate^[7], metallorganische Gerüstverbindungen und Membranen entstehen können.^[3,4] Sowohl der fließende Übergang zwischen Molekularer und Supramolekularer Chemie als auch eine gewisse Abgrenzung kann anhand Abbildung 1 verdeutlicht werden.^[4]

Einleitung

Die klassische Molekülchemie ist bestimmt durch die kovalente Bindung und unterscheidet sich daher von der Supramolekularen Chemie, die von der nicht-kovalenten Bindung geprägt ist. Sie wird häufig als „Chemie der nicht-kovalenten Bindung“ bezeichnet.^[7,8] F. Vögtle spricht sogar von einer „Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen“.^[9]

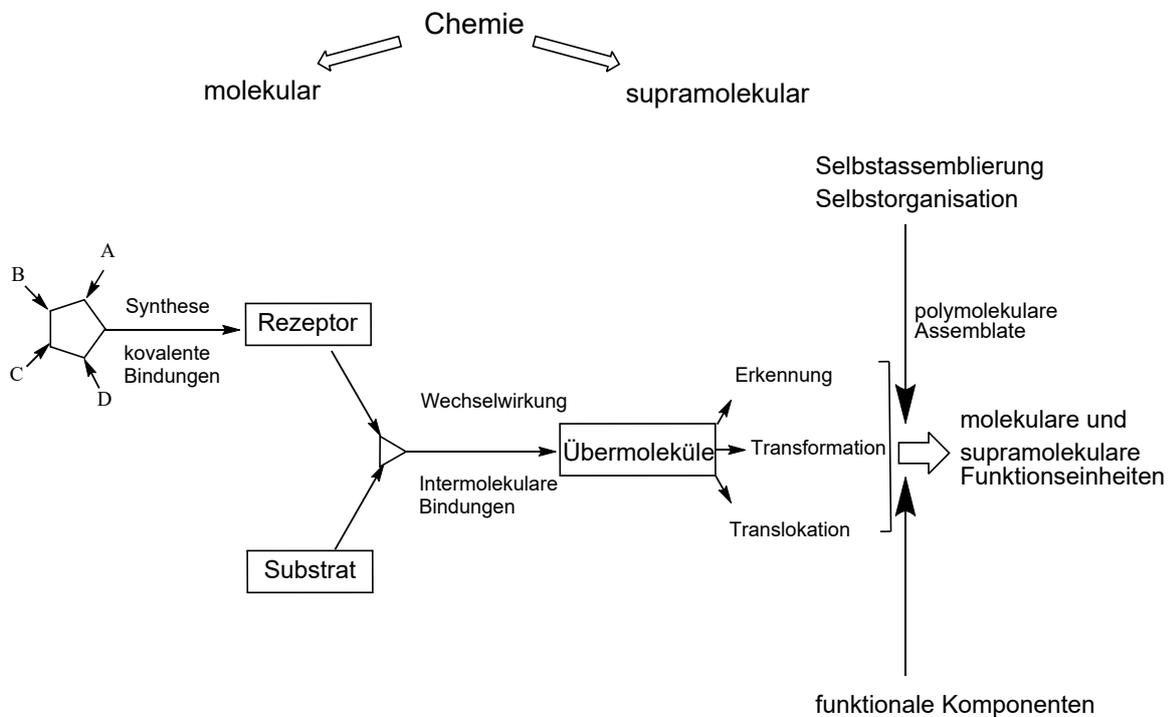


Abbildung 1: Schematische Einordnung der Supramolekularen Chemie vor dem Hintergrund der Molekularen und Polymolekularen Chemie nach Lehn.^[10]

Der starke Einfluss der Biologie spiegelt sich hier auch in der Begriffsgestaltung wider. Ausgehend von einem Molekül, basierend auf dem, analog zur Enzymatik benannten, Substrat-Rezeptor-Prinzip, findet eine Komplexierung mit Hilfe von intermolekularen Bindungen statt. Es entsteht ein Übermolekül. Maßgeblich sind für supramolekulare Aggregate die Eigenschaften der molekularen Erkennung, der Transformation und der Translokation, wobei die molekulare Erkennung hier speziell die Differenzierung und Auswahl von passenden und unpassenden Substraten auf Basis von intermolekularen Wechselwirkungen bezeichnet.^[11,12] Es gilt somit, dass mit steigender Anzahl und Vielfalt der beim Substrat zur Bindung führenden Wechselwirkungen auch die Selektivität der Bindung steigt.

Darüber hinaus besitzt in der Supramolekularen Chemie das Prinzip der Selbstorganisation eine bedeutende Rolle.^[13] Selbstorganisation meint in diesem Zusammenhang, dass autonom durch das Zusammenspiel von intermolekularen Wechselwirkungen spontan, aber kontrolliert geordnete supramolekulare Strukturen wie

Einleitung

zum Beispiel Kristalle entstehen.^[14,15] Desiraju und Dunitz führen den Kristall einer organischen Verbindung als ein Beispiel an für das perfekte Supramolekül und molekulare Erkennung.^[16,17] Der Kristall ist ein sich selbst organisierendes Aggregat, bestehend aus Millionen Molekülen und zusammengehalten durch Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen, die auch zur Selbstorganisation beitragen, kommen in vielen Variationen und Kombinationen vor.^[18] Als Beispiel können hier Coulomb-Wechselwirkungen, π -Interaktionen, *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen, Charge-Transfer-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen, die zum Aufbau von Verbindungen als Festkörper beitragen, genannt werden.^[12,13] Der Einfluss einzelner Wechselwirkungen ist stets gering. Treten sie jedoch in großer Anzahl auf, ist der Einfluss groß genug, um die Assoziation der molekularen Bausteine im Festkörper herbeizuführen. Die Kombination und Reversibilität der Kräfte erzeugt auf der einen Seite Flexibilität beim Aufbau supramolekularer Strukturen, auf der anderen Seite aber auch eine grundlegende Selektivität.^[5]

Die wichtigste nicht-kovalente Bindungsart ist in der Supramolekularen Chemie die Wasserstoffbrückenbindung. Ihr Einfluss auf die Assoziation ist von allen supramolekularen Wechselwirkungen am stärksten, deshalb wird sie im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

1.2.1 Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung besitzt nicht nur in der Biologie^[19] eine substantielle Bedeutung und ermöglicht somit existenzielle Lebensprozesse^[20], sondern ist als intermolekulare Wechselwirkung maßgeblich am Zusammenhalt der Bausteine in supramolekularen Strukturen beteiligt^[21] und besitzt somit auch einen hohen Stellenwert im Crystal Engineering.^[22,23] Ihr Einfluss auf den grundlegenden Aufbau eines Kristalls kann somit ebenfalls die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung beeinflussen. Daher lässt sich sagen, dass die Wasserstoffbrückenbindung aufgrund ihrer räumlichen Vorzugsrichtung, ihres stöchiometrischen Charakters und ihrer hohen Selektivität als kontrollierendes und lenkendes Werkzeug verwendet werden kann.^[22,24–26] Der Einfluss der Bindungen und der dadurch gesteuerten Selbstorganisation supramolekularer Stoffe führt zu einer Zunahme an Komplexität in den entstehenden Molekülen, wie zum Beispiel die Selbstassemblierung von Molekülen in einer Doppelhelixstruktur.^[15]

1.2.2 Wasserstoffbrückenbindung, strukturelle Merkmale und eine Definition

Die Wasserstoffbrückenbindung tritt in der flüssigen, festen, gasförmigen oder superkritischen Phase zwischen Molekülen oder Ionen auf. Ihre Bindungsenergie ist dabei sehr variabel, liegt aber in einem Bereich von $4 - 120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und damit zwischen der kovalenten Bindung und den *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen.^[22,25,27–29] Die Wasserstoffbrückenbindung ist eine $D-H \cdots A$ Wechselwirkung. Das Donoratom (D) und das Akzeptoratom (A) weisen hierbei eine höhere Elektronegativität als das Wasserstoffatom (H) auf. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz kommt es zu einer Verschiebung der Elektronen. Diese Neuverteilung führt dazu, dass das Wasserstoffatom positiv polarisiert wird und somit eine Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar des Akzeptoratoms begünstigt ist.^[25] Der Abstand zwischen H und A verkürzt sich aufgrund dieser Wechselwirkung, und ein Vergleich mit der Summe der *Van-der-Waals* Radien zeigt eine erhebliche Überlappung der Orbitale.^[30] Nach der Definition von Jeffrey gilt für diese $D-H \cdots A$ Wechselwirkungen auch ein Abstandskriterium für den $H \cdots A$ -Abstand von maximal $3,2 \text{ \AA}$.^[31]

Einleitung

Die Definition der Wasserstoffbrückenbindung wurde im Jahr 2011 von einer eigens dafür aufgestellten Kommission aktualisiert, um auf Basis älterer Formulierungen, wie z. B. der von Pimentel und McClellan^[32], eine ganzheitlichere Betrachtung der Kriterien zu gewährleisten. Die folgende Definition war das Ergebnis jahrelanger Diskussionen^[33] und Kompromisse: "The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation."^[34] Neben dieser einleitenden Definition wurden noch sechs weitere Kriterien und acht Charakteristika zur Identifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen formuliert. Auch das aufgrund der Einfachheit häufig verwendete *Van-der-Waals*-Grenzwertkriterium, das durch empirische Beobachtungen entstand, soll laut IUPAC-Empfehlungen nicht mehr als sicherer Indikator von Wasserstoffbrückenbindungen verwendet werden.^[34] In dieser Arbeit wird statt X–H das weiter verbreitete D–H für die Donorgruppe in der Wasserstoffbrückenbindung verwendet.

1.2.3 Konzepte zur Klassifizierung der Bindungsstärke

Der Donor—Akzeptor-Abstand hat einen grundlegenden Einfluss auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung. Eine weitverbreitete Methode, die zur Einstufung der Bindungen nach Stärke dient, ist die empirische Bindungswalenzmethode nach Brown und Altermatt.^[35] Diese Methode basiert darauf, dass die an einem Atom beteiligten Bindungen einzelne Teilvalenzen besitzen und sich zur Valenzsumme bzw. Gesamtvalenz des Atoms aufsummieren. Mit Hilfe der folgenden Formel findet die Berechnung der Teilvalenzen statt.

$$v = e^{\frac{(r_0-r)}{B}}$$

r_0 =Standardeinfachbindungslänge r =Bindungslänge B =bindungsspezifische Konstante
 v =Bindungswalenz Bindungsstärke

Hierbei sind die Standardeinfachbindungslänge und die bindungsspezifische Konstante Werte, die durch empirische Analyse zahlreicher Kristallstrukturen aus der CSD (*Cambridge Structural Database*)^[36] bestimmt wurden. Das Konzept hat seinen Ursprung in den 1929 von Pauling^[37] aufgestellten Prinzipien, welche jedoch nur für ionische Kristalle gelten sollten. Im Laufe der Zeit entwickelte sich die Methode weiter, und 1985 veröffentlichten Brown und Altermatt die ersten Ergebnisse der systematischen Auswertung von Kristallstrukturen und somit eine Reihe an allgemeinen Werten für die zwei Konstanten r_0 und B .^[35,38] Bei den im Jahre 2009 vorgestellten überarbeiteten

Einleitung

Wertepaaren^[39] wird, durch einen angepassten B-Wert, auch die unterschiedliche Größe bestimmter Kationen mit einem einsamen Elektronenpaar berücksichtigt. Zusammengefasst in einer Tabelle^[40] lassen sich heutzutage für die meisten Atome Wertepaare finden und einzelne Bindungswerten damit berechnen. Unterschiede in Messtemperatur und Datenqualität der für die Bestimmung der Werte ausgewerteten Kristallstrukturen führen jedoch dazu, dass die Werte nur als grobe Näherung verstanden werden müssen. Dies und die Individualität von Wasserstoffbrückenbindungen macht es in einzelnen Fällen schwierig, eine exakte Angabe zur Stärke einzelner Bindungen zu formulieren. Eine fallbezogene Einschätzung der erhaltenen Ergebnisse anhand zusätzlicher Literatur ist deshalb weiterhin unumgänglich.

Auch in der Koordinationschemie ist die Nutzung der *bond valence* Methode weit verbreitet, um die Oxidationsstufe von Zentralatomen in einem Komplex zu bestimmen.

Eine Einteilung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen mit Donor- bzw. Akzeptor-Atomen der zweiten Periode kann auch nach der Methode von Jeffrey stattfinden. Die Methode nimmt eine Unterteilung der Wasserstoffbrückenbindungen in schwach, mittel und stark vor.^[31] Ausschlaggebende Kriterien sind bei dieser Einteilung der H...A-Abstand, der D...A-Abstand und der Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindung.

Tabelle 1: Einteilung der Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey.^[31]

Zuweisung	Stark	Mittel	Schwach
Wechselwirkung	meist kovalent	meist elektrostatisch	elektrostatisch
H...A-Abstand [Å]	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D...A-Abstand [Å]	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Bindungswinkel [°]	175-180	130-180	90-150
Bindungsenergien [kcal•mol ⁻¹]	14-40	4-15	< 4
Beispiel	saure Salze	Alkohole, Phenole oder Hydrate	C—H...O/N Bindungen

1.2.4 Graph-Set-Analyse nach Etter

Die Beschreibung verschiedener Typen von Wasserstoffbrückenbindungen, wie in Abbildung 2 dargestellt, kann über Begriffe wie gebogen (engl. bent), gegabelt (engl. bifurcated) oder zweifach gegabelt (engl. trifurcated) vorgenommen werden.^[25,41]

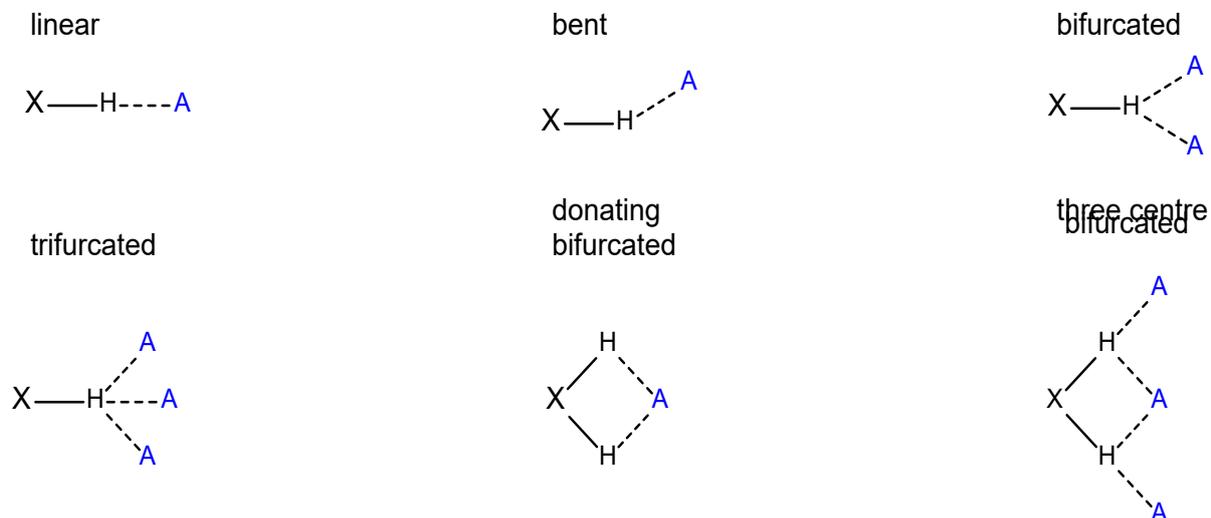


Abbildung 2: Ausgewählte Typen von Wasserstoffbrückenbindungen und ihre englische Bezeichnung nach Jeffrey.^[31]

Für komplexere Wasserstoffbrückenbindungssysteme wird die Graph-Set Analyse von M. C. Etter (engl. *graph-set analysis*) verwendet.^[42,43] Mit Hilfe dieser Methode lassen sich auch komplizierte Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen auf eine eindeutige Art und Weise beschreiben.^[44,45] Hierbei wird die Gesamtheit aller zu untersuchenden Moleküle, egal ob miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden oder nicht, als *array* betitelt. Diese arrays können in einzelne Netzwerke (engl. *networks*) unterteilt werden. Innerhalb eines jeden Netzwerks gilt jedoch, dass alle Moleküle an mindestens einer Wasserstoffbrücke beteiligt sein müssen. Motive (engl. *motifs*) innerhalb dieser Netzwerke bestehen nur aus einer einzelnen Art von Wasserstoffbrückenbindung. Die Art einer jeden Wasserstoffbrückenbindung wird von der Herkunft des Protonendonators und -akzeptors bestimmt. Zur Bestimmung des Graph-Sets werden, ausgehend von einem Wasserstoffatom, die beteiligten Moleküle gezählt, bis entweder eine Wiederholungseinheit folgt oder das Motiv aufgrund mangelnder Bindung nicht mehr fortgesetzt werden kann. Die allgemeine Schreibweise der Graph-Sets setzt sich wie folgt zusammen:

$$G_d^a(r)$$

Hierbei steht das G , der Deskriptor, für die Art des Musters der vorliegenden Wasserstoffbrücke. Es gibt hierbei vier verschiedene Arten von Mustern, die beschrieben

Einleitung

werden können, abhängig davon, ob die Wasserstoffbrückenbindungen inter- oder intramolekular sind. Der Deskriptor S steht für eine intramolekulare Bindung, R für Ringe, C für unendliche Ketten und D für einzelne Motive, wie zum Beispiel bei nicht zyklischen Dimeren. Mit a und d ist in diesem Fall die Anzahl der Akzeptoren und Donoren gemeint. Der Parameter (r) beschreibt entweder die Anzahl der Atome in dem jeweiligen Ring oder der Wiederholungseinheit der unendlichen Kette. Diese Art der systematischen Analyse und Klassifizierung hilft dabei, komplexe Muster einfacher zu erkennen^[46] und diese im Sinne des Crystal Engineerings als strukturgebende Wechselwirkung einzusetzen^[47,48].

1.3 Crystal Engineering

Crystal Engineering als Wissenschaftszweig der Supramolekularen Chemie^[7,49] fand seine erste Erwähnung im Jahre 1971 von G. M. J. Schmidt^[50], welcher durch den Einbau spezieller Molekülbausteine in die Kristallstruktur und die damit einhergehenden intermolekularen Wechselwirkungen gezielt Ausgangsmaterialien herstellte, die für Photodimerisation im Festkörper geeignet waren. Auch heutzutage beschreibt Crystal Engineering noch die konzeptionelle Kombination molekularer Bausteine mit Hilfe von intermolekularen Wechselwirkungen, um durch das Verständnis und die Kontrolle der intermolekularen Wechselwirkungen in Bezug auf die Assoziation der einzelnen Bausteine im Festkörperverband gezielt^[18,51] neue Materialien mit bewusst gewählten physikalischen und chemischen Eigenschaften herzustellen.^[52,53] Mit Hilfe des Baukastenprinzips werden Segmente variierender Form und Funktionalität kombiniert^[52], um dadurch sowohl vorhersagbare Architekturen als auch funktionale Eigenschaften, wie z. B. Leitfähigkeit, Ferromagnetismus oder nicht lineare optische Eigenschaften, zu erzielen.^[54–56] Die Grundzüge des Crystal Engineerings lassen sich in drei unterschiedliche, jedoch aufeinander aufbauende Aktivitäten unterteilen. Im ersten Schritt gilt es die intermolekularen Wechselwirkungen im Allgemeinen zu untersuchen. Es folgt die Analyse der Packungsarten, die aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen entstehen. Das Ziel ist hierbei, eine Designstrategie zu entwerfen. Die letzte Aktivität ist das Studium von Kristalleigenschaften und die Anpassung dieser durch systematische Gestaltung der Packung. Somit sind mehrere Schritte nötig, bis es möglich ist, basierend auf den beobachteten Eigenschaften von strukturellen Familien, diese je nach Bedarf einzubauen.^[57] Die Prinzipien des Crystal Engineerings fanden Anwendung bei der Herstellung von nicht linearen optischen Materialien, wie zum Beispiel durch Nanophasentrennung hergestellte, polymer dispergierte Flüssigkristalle, welche aufgrund von Lichtstreuung undurchsichtig sind, aber beim Anlegen eines elektrischen Feldes diese

Einleitung

Eigenschaft verlieren und transparent werden.^[58] Flüssigkristalline Materialien wurden entworfen, welche als Ionenleiter in der Entwicklung neuer Batteriematerialien verwendet werden.^[59] Flüssigkristallgele erreichen eine größere mechanische Resistenz durch Einarbeiten von Polymernetzwerken.^[60] Als weiteres Anwendungsbeispiel kann die Verwendung von supramolekularen Synthonen zur Synthese viskoelastischer Materialien genannt werden.^[61,62]

Im Kontext der Alkansulfonate wurde das Konzept des Crystal Engineerings bereits als Grundlage für die Planung der Synthesen mehrerer Guanidinium-^[63,64], Alkalimetall-^[65,66] und Erdalkalimetallalkansulfonate^[67,68] verwendet. Bei den hergestellten Verbindungen handelt es sich größtenteils um anorganisch-organische Hybridmaterialien, welche sich durch ihren schichtartigen Aufbau auszeichnen. Dabei wird die Wasserstoffbrückenbindung als Werkzeug, im Sinne des Crystal Engineerings, funktionalisiert, um diese schichtartigen Materialien zu synthetisieren.^[63,69] Durch sogenanntes *species engineering*^[70] ist es sogar gelungen, ungewöhnliche Metallat-Komplexe^[71] oder hydratisierte Oxonium-Ionen in solche anorganisch-organischen Hybridmaterialien zu integrieren.^[72–74]

1.4 Alkansulfonsäuren, Alkansulfonate und Strukturmerkmale amphiphiler Substanzen

1.4.1 Alkansulfonsäuren

Alkansulfonsäuren können mit der Formel $C_nH_{2n+1}SO_3H$ allgemein beschrieben werden. Mit einem pKs-Wert von $-1,9$ gehört die Methansulfonsäure als einfachster Vertreter der Klasse der Alkansulfonsäuren zu den stärkeren Säuren.^[75,76] Die perfluorierte Methansulfonsäure, auch als Trifluormethansulfonsäure bekannt, wird zu den Supersäuren gezählt und ist stärker als Schwefelsäure.^[77] Da Methansulfonsäure durch ihr natürliches Vorkommen im geochemisch-biologischen Schwefel-Kreislauf in großem Maßstab in der Natur vorkommt und biologisch sehr gut abbaubar ist, kann diese als „grüne“ Chemikalie bezeichnet werden. Hinzu kommt, dass Methansulfonsäure sehr einfach zu handhaben ist und eine Vielzahl von Anwendungen in verschiedensten industriellen Bereichen besitzt.^[76,78–80] Beispielhaft kann hier die Verwendung zur Reinigung^[81], bei der Katalyse/Synthese^[82–84] oder die Nutzung zur Elektroplattierung^[85] neben vielen weiteren genannt werden.^[86,87]

Einleitung

Sowohl für die Herstellung im Labormaßstab als auch für die industrielle Herstellung von Alkansulfonsäuren existieren viele unterschiedliche Verfahren.^[87–89] Bis vor kurzem wurden hauptsächlich zwei großtechnische Verfahren verwendet, welche sich über die Jahre etabliert und andere Synthesewege ersetzt haben.^[90–95] Im letzten Jahrzehnt gewann die Herstellung von Methansulfonsäure über die Reaktion von Methan mit Schwefeltrioxid wieder an Aufmerksamkeit.^[96] Diese Art der Herstellung ist schon seit 1944 bekannt, aber wurde aufgrund schlechter Ausbeute und schlechter Selektivität nur selten verwendet.^[97,98] Durch neuartige Katalysatormaterialien ist es möglich, eine Selektivität und Ausbeute von >99 % bei relativ milden Reaktionsbedingungen von 50 °C und 100 bar zu erzielen.^[99,100] Auch längerkettigere Alkansulfonsäuren können so mittlerweile industriell aus Alkanen und Schwefeltrioxid hergestellt werden, obwohl auch heutzutage noch die Oxidation entsprechender Thiole zu Sulfonsäuren dafür genutzt wird.^[87,101]

1.4.2 Alkansulfonate

Als Alkansulfonate werden die Salze der Alkansulfonsäuren bezeichnet. Diese können mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}SO_3^- M^+$ beschrieben werden, wobei M hierbei für ein Metall steht. Die Alkansulfonate besitzen eine hydrophile SO_3^- Kopfgruppe, eine hydrophobe möglichst unverzweigte Alkylkette, werden auch als künstliche Seifen bezeichnet und gehören zur Substanzklasse der anionischen Tenside.^[102] Schon in der Vergangenheit wurden Salze von sowohl langkettigen als auch kurzkettigen Alkansulfonsäuren bereits erwähnt und auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht.^[103–106] Wie auch bei den Alkansulfonsäuren ist der Grund für das Interesse an der Substanzklasse, dass Alkansulfonate viele industrielle Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse/Synthese^[107–109], der Pharmazie sowie auch als Bestandteil in Spül- und Reinigungsmitteln besitzen.^[110–113] Für die Herstellung von gut biologisch abbaubaren und sehr waschaktiven Detergenzien eignen sich aromatische und aliphatische Sulfonate besonders gut.^[114,115] Es finden sich bereits viele Veröffentlichungen, die sich mit Eigenschaften wie Löslichkeit, Leitfähigkeit, Phasenverhalten und grenzflächenaktivem Verhalten langkettiger Alkansulfonate beschäftigen.^[116–119]

1.4.3 Strukturmerkmale amphiphiler Substanzen

Amphiphile Substanzen weisen miteinander durch kovalente Bindungen verbundene hydrophile und hydrophobe Bausteine auf. Bei längeren hydrophoben Bausteinen, wie

Einleitung

zum Beispiel längeren Alkylketten, ergibt sich ein typisches Packungsmuster, bestehend aus zwei sich gegenüberliegenden Monoschichten, wodurch eine strikte Trennung der hydrophilen und hydrophoben Bereiche vorliegt.

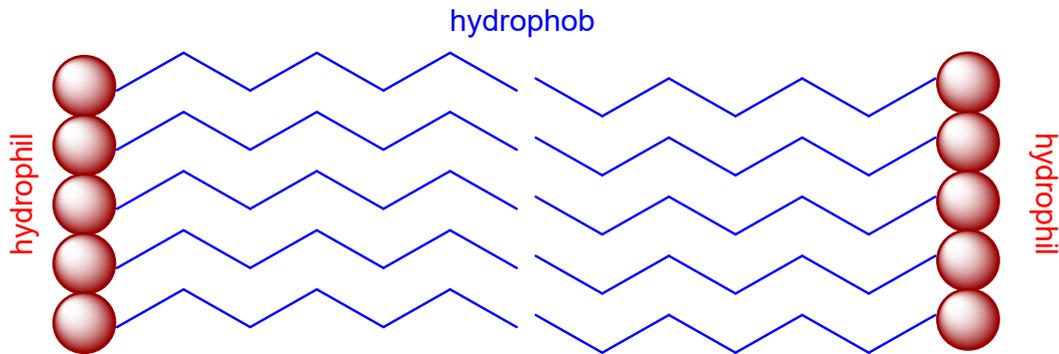


Abbildung 3: Schematischer, stark vereinfachter Aufbau einer Doppelschicht.^[120]

Diese Anordnung der Bausteine in Form einer Doppelschicht findet sich auch im Bauprinzip von Membransystemen^[121] und Lipiden.^[122–124] Die Anordnung der Alkylketten innerhalb einer Monoschicht wird einerseits getrieben durch die meist stärkere Wechselwirkung der Kopfgruppen untereinander und andererseits durch die Möglichkeit, mit einer parallelen Ausrichtung der Alkylketten die *Van-der-Waals* Wechselwirkungen zu maximieren. So kommt es vor, dass die Alkylketten in zwei gegenüberliegenden Monoschichten neben einer parallelen, lamellaren Anordnung auch zueinander versetzt oder ineinander verzahnt vorliegen können. Eine Lösung für das Packungsproblem, hervorgerufen durch die gegenläufigen Tendenzen, wird durch eine Neigung der Alkylketten in Richtung der hydrophilen Schicht erreicht.^[120,125] Der sich dadurch ergebende Neigungswinkel θ kann, wie in Abbildung 4 gezeigt, bestimmt werden.

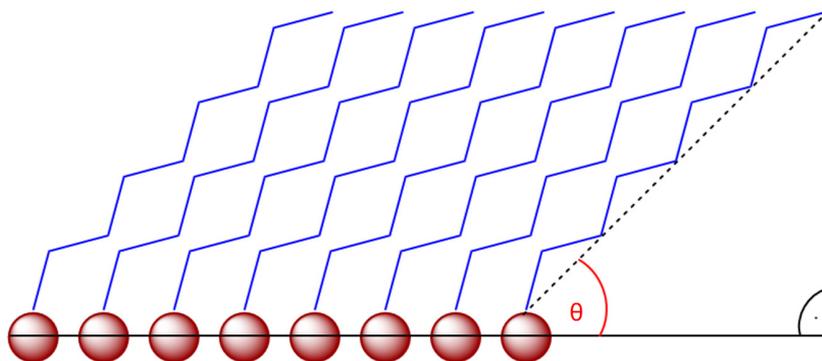


Abbildung 4: Bestimmung des Neigungswinkels θ der hydrophoben Alkylketten (blaue Ketten) zu den anorganischen Kopfgruppen (rote Kugeln).

Erste Anstrengungen, immer wiederkehrende Muster von langkettigen Alkylketten als eine Art Subzellenregion zu definieren und mittels der Translationsbeziehung die äquivalenten Lagen der Ketten zu beschreiben, begannen schon im Jahre 1951.^[126] Empirische Studien

Einleitung

an einkristallstrukturanalytischen Daten von Segerman^[127] und Abrahamsson^[128] erweiterten das Konzept um Subzellen weiterer Symmetrien. Durch Förster *et al.* wurde das Konzept im Jahre 2001 auf der Grundlage von weiteren kristallstrukturanalytischen Daten und theoretischen Energieberechnungen überarbeitet.^[129] Abbildung 5 zeigt die daraufhin vorgestellte Sammlung von Subzellen verschiedener Symmetrien.

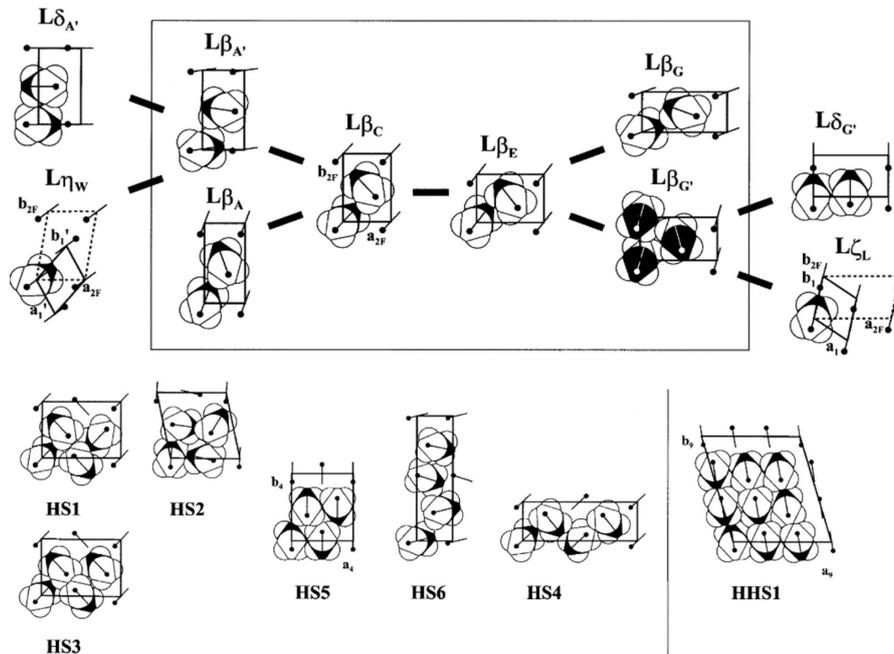


Abbildung 5: Sammlung der durch Gitterenergie minimierung erhaltenen Subzellen. Abbildungen entnommen aus Förster *et al.*^[129]

Prinzipiell wird zwischen einfachen Subzellen, dargestellt mit dem Buchstaben L, und den Hybrid-Subzellen (HS) oder den Hyper-Hybrid-Subzellen (HHS) unterschieden. Die asymmetrische Einheit der einfachen Subzellen enthält ein bis maximal zwei Zick-Zack-Fragmente, wohingegen die Hybrid-Subzellen vier bzw. die Hyper-Hybrid-Subzellen vier oder mehr Fragmente enthalten. Für die einfachen Subzellen wird die Symmetrie mit Hilfe eines griechischen Buchstabens gekennzeichnet (β & δ = orthorhombisch; ζ = monoklin; η = triklin) und das durch diese Anordnung entstehende Muster durch den tiefgestellten Buchstaben kenntlich gemacht.

2 Aufgabenstellung, Motivation und Ziele

Alkansulfonate sind aufgrund ihres tensidischen Charakters und den daraus resultierenden vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten als Detergenzien oder Additiv ein fester Bestandteil sowohl unseres Alltags als auch der heutigen Industrie. Aufgrund des Kristallisationsverhaltens dieser Substanzklasse ist die Zahl verfügbarer struktureller Studien jedoch gering und damit im Vergleich zu der großen industriellen Relevanz noch nicht hinreichend charakterisiert. Durch ihren amphiphilen Charakter besitzen die Alkansulfonate großes Potenzial, organisch-anorganische Hybridmaterialien zu bilden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die wenigen bereits vorangegangenen Untersuchungen und Charakterisierungen ausgewählter Erdalkalimetallsulfonaten mit frühen Hauptgruppenmetallen fortzusetzen und den Kenntnisstand zu vervollständigen. In diesem Sinne sollen in dieser Arbeit verschiedene Hybridmaterialien, bestehend aus Alkansulfonaten von Metallen der zweiten und dritten Hauptgruppe, synthetisiert und mittels analytischer Methoden charakterisiert werden. Dabei werden die hergestellten Substanzen in Hinblick auf die für das Crystal Engineering relevanten Eigenschaften wie Wasserstoffbrückenbindungen und andere intermolekulare Wechselwirkungen untersucht. Denn diese haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Assoziation im Festkörper und können der ausschlaggebende Faktor für die Bildung und Stabilität neuer Materialien sein. Eine besondere Rolle nimmt hierbei die Methode der Einkristallstrukturanalyse ein, welche dazu verwendet wird, die Festkörperstruktur der hergestellten Verbindungen aufzuklären.

Letztendlich sollen diese Ergebnisse dazu beitragen, den Kenntnisstand der Alkansulfonate, der durch vorangegangene Studien erarbeitet wurde, weiter zu vervollständigen. Darüber hinaus sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu bereits literaturbekannten Verbindungen herausgearbeitet werden, sodass eine Systematik in Bezug auf die Festkörperassoziation identifiziert werden kann und dies auch ein besseres Verständnis der Substanzklasse ermöglicht.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Vorbemerkungen zu Problemen bei der Kristallzucht und den Röntgenbeugungsexperimenten

Das Züchten und Präparieren von Einzelkristallen, welche für ein Röntgenbeugungsexperiment geeignet sind, bringt aufgrund der schichtbildenden Eigenschaften der Metallalkansulfonate einige Schwierigkeiten mit sich. Das Kristallwachstum für Sulfonate ist häufig entlang der langen kristallographischen Achse wegen der in dieser Richtung herrschenden schwachen Wechselwirkungen begrenzt, und daher tendieren diese dazu, in Form von sehr dünnen, sehr empfindlichen Plättchen zu kristallisieren. Die übereinander gestapelten Plättchen, wie sie in Abbildung 6 zu erkennen sind, lassen sich leicht anhand mechanischer Belastung verschieben oder deformieren.^[130]

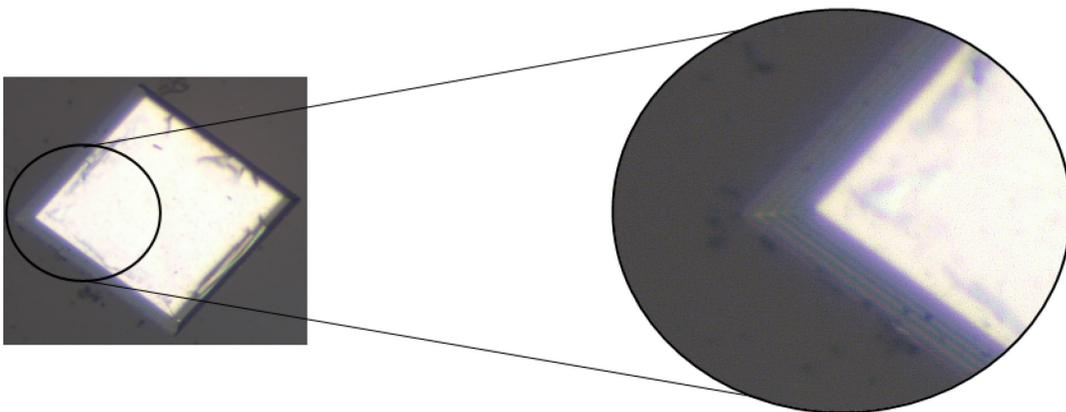


Abbildung 6: Kristalle von Bariumbutansulfonat-monohydrat (6) in Form von übereinander gestapelten Plättchen unter dem Polarisationsmikroskop.

Darüber hinaus kann bei genauerer Betrachtung häufig ein streifenartiges Aussehen beobachtet werden, welches für polysynthetische oder lamellare Zwillinge typisch ist. Bei den Calciumalkansulfonat-dihydraten handelt es sich meistens um nicht meroedrische Zwillinge, hierbei überlagern sich die Punkte des reziproken Gitters der einzelnen Domänen nur teilweise.^[131] In den Beugungsbildern kann eine Verkippung der einzelnen Domänen durch eine Auffächerung der Beugungsreflexe bei größeren 2θ -Winkeln beobachtet werden. Durch die Verwendung eines passenden Zwillingsgesetzes ist es trotzdem möglich, eine Strukturlösung mittels der Reflexe eines einzelnen Individuums durchzuführen.

Eigene Ergebnisse I

Weiterhin hat die plättchenförmige Morphologie der Kristalle Einfluss auf pulverdiffraktometrische Untersuchungen. Aufgrund der Messgeometrie kommt es zu sogenannten Textureffekten^[132], denn innerhalb einer Pulverprobe liegen die einzelnen Körner der plättchenförmigen Kristalle statistisch gesehen nicht isotrop vor.^[133] Durch diese Vorzugsorientierung ergeben sich für einige Netzebenen zu hohe oder zu niedrige Intensitätswerte. Diese Effekte können bis zu einem gewissen Grad mittels spezieller Parameter korrigiert werden.^[134–136]

Durch die Schwierigkeiten bei der Kristallzucht und der aufgrund der schichtbildenden Eigenschaften auftretenden Probleme wie Zwillingsbildung und Textureffekte ist die Datenqualität der Röntgenbeugungsexperimente zum Teil sehr stark eingeschränkt. Auch wenn durch diese Probleme in wenigen Fällen nur ein vorläufiges Strukturmodell erarbeitet werden konnte, ist es trotzdem gelungen, alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen strukturell zu untersuchen und durch einen Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen ein besseres Verständnis der Substanzklasse zu ermöglichen.

3.2 Eigene Ergebnisse I: Systematische Untersuchungen zu ausgewählten Erdalkalimetallalkansulfonaten

3.2.1 Stand der Forschung

Viele Erdalkalimetallsulfonate sind bereits seit einigen Jahren aufgrund ihrer industriellen Anwendungen als Additiv in Schmiermitteln^[137], Industrielacken und Rostschutzmitteln^[138] Gegenstand der Forschung.^[139–141] Strukturelle Studien zu den auch in dieser Arbeit thematisierten Magnesium-^[142,143], Calcium-^[67,144,145] und Bariumalkansulfonaten^[146,147] beschränken sich im Gegensatz zu den etwas ausführlicher strukturell charakterisierten Natriumalkansulfonaten^[66,148,149] und deren Hydraten^[150–153] meist auf kurzkettigere Alkansulfonate. Die unterschiedlichen Hydratationsgrade und die nur begrenzt vorhersagbare Koordination der Metall-Kationen durch die Sulfonat-Kopfgruppen sorgen häufig für eine Variation an Koordinationsmotiven und supramolekularen Eigenschaften und damit auch für unterschiedliche supramolekulare Motive.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Kristallstrukturen sowohl einiger kurzkettiger als auch einiger langkettiger Erdalkalimetallalkansulfonate vorgestellt und besprochen werden. Außerdem wird, sofern möglich, ein Bezug zu bereits literaturbekannten Verbindungen hergestellt.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von **1-10**

Zur Synthese der Verbindungen **1-10** (Tabelle 2) wird die Alkansulfonsäure mit entsprechender Alkylkettenlänge zum jeweiligen Erdalkalimetallcarbonat in ein Reaktionsgefäß gegeben und mehrere Stunden gerührt, bis ein neutraler pH-Wert erreicht ist. Die erhaltenen Produkte werden dann in Wasser, einem Wasser/Ethanol- oder Wasser/Isopropanol-Lösemittelgemisch aufgelöst. Überschüssiges Erdalkalimetallcarbonat kann durch Filtrieren entfernt werden. Aus dem Filtrat kristallisieren beim isothermalen Verdampfen des Lösemittels die entsprechenden Produkte. Die für die Reaktionen verwendeten Alkansulfonsäuren mit mehr als drei Kohlenstoffatomen in der Alkylkette werden aus einer wässrigen Lösung des jeweiligen Natriumalkansulfonats mittels einer Ionenaustauschersäule, gefüllt mit dem Kationenaustauschergel Dowex®50WX8, hergestellt. Allgemein lässt sich die Reaktion für die Synthese von **1-10** durch die folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Reaktionsgleichung 1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von **1** (M=Mg), **2, 3** (M=Ca) und **4-10** (M=Ba).

Tabelle 2: Übersicht über die synthetisierten Alkansulfonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe.

Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat (1)	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2$
Calciumpropansulfonat-dihydrat (2)	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Calciumheptansulfonat-dihydrat (3)	$\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bariumethansulfonat-monohydrat (4)	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bariumpropansulfonat-monohydrat (5)	$\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bariumbutansulfonat-monohydrat (6)	$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bariumpentansulfonat-monohydrat (7)	$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bariumhexansulfonat-monohydrat (8)	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bariumheptansulfonat-monohydrat (9)	$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bariumoctansulfonat-monohydrat (10)	$\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Eigene Ergebnisse I

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** kristallisieren in Form von rechteckigen, länglich aneinander gewachsenen Plättchen, die Verbindungen **4-10** hingegen in Form von dünnen viereckigen farblosen Plättchen (Abbildung 7), welche zum Teil mechanisch sehr empfindlich sind. Bei den Verbindungen **4-10** ist diese mechanische Empfindlichkeit vor allem für die Verbindungen mit kürzeren Alkylketten zu beobachten, und sie nimmt, genauso wie die Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen, mit der Länge der Alkylkette ab.

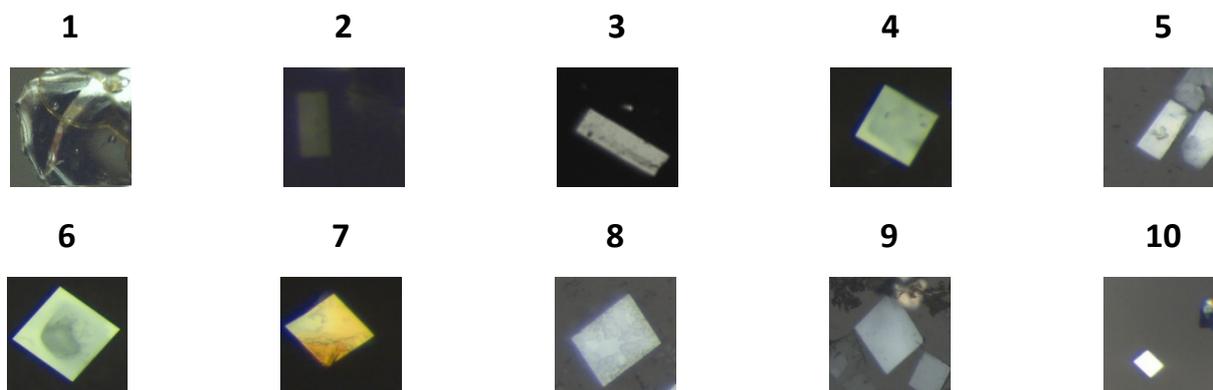


Abbildung 7: Kristalle von **1-10** unter dem Polarisationsmikroskop oder auf dem Goniometerkopf fotografiert.

Die Kristallisationsbedingungen, wie zum Beispiel die Geschwindigkeit, mit der das gewählte Lösemittel verdampft, sind bei allen Verbindungen entscheidend für die Qualität der Einkristalle. Bei der Synthese von Verbindung **1** ist zu beachten, dass diese mit einem Schmelzpunkt von -20 °C bei Raumtemperatur, wie auch einige Hydrate^[154,155] des Magnesiumsulfats, im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Geeignete Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse können über die Kristallisation bei -25 °C im Gefrierschrank erhalten werden. Sollten die Kristalle jedoch nach der Kristallisation wieder höheren Temperaturen ausgesetzt sein, setzt natürlich unmittelbar der Schmelzprozess ein.

Eine Lagerung der Kristalle von **1** ist bei Temperaturen unter -20 °C kein Problem. Für **2** und **3** ist eine Verwahrung in verschlossenen Kapillarröhrchen für mehrere Wochen, ohne dass eine Veränderung zu beobachten ist, möglich. Die Kristalle von **4-10** können in übersättigter Lösung in abgedeckten Petrischalen, welche mit Parafilm® abgedichtet sind, gelagert werden. Ein Aufbewahren an der Luft führt dazu, dass die Kristalle innerhalb von wenigen Tagen von mikrokristallinem Pulver bedeckt oder zu Pulver zerfallen sind.

Die elementaranalytischen Untersuchungen, in Tabelle 3 dargestellt, bestätigen die Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, wie sie den oben dargestellten Substanzformeln entsprechen.

Eigene Ergebnisse I

Tabelle 3: Ergebnisse der elementar- und thermoanalytischen Untersuchungen von Verbindungen **1-10**.

Nr.	Anteil Kohlenstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Wasserstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Schwefel [%] gemessen / berechnet	Schmelzpunkt [°C]
1	23,03 / 23,62	7,97 / 7,43	14,98 / 15,77	-20
2	22,53 / 22,35	5,84 / 5,63	18,51/19,81	441
3	39,55 / 38,69	7,86 / 7,89	15,21 / 14,76	415
4	13,40 / 12,86	2,81 / 3,24	17,22 / 17,17	424
5	18,11 / 17,94	4,14 / 4,02	15,96 / 15,97	399
6	22,16 / 22,36	4,58 / 4,69	14,56 / 14,93	387
7	26,46 / 26,24	5,36 / 5,28	14,42 / 14,01	378
8	29,79 / 29,67	5,66 / 5,81	13,46 / 13,20	371
9	31,97 / 32,85	6,17 / 5,91	11,15 / 12,59	362
10	35,84 / 35,46	6,77 / 6,70	12,09 / 11,83	355

Die Schmelzpunkte von **2** und **3** liegen mit Temperaturen von 441 °C und 415 °C erwartungsgemäß unter dem Schmelzpunkt von Calciummethansulfonat (474 °C)^[156]. Im Vergleich zu dem Schmelzpunkt von Bariummethansulfonat (436 °C)^[146,156] liegen die Schmelzpunkte von **4-10** mit Temperaturen von 424 °C bis 355 °C etwas niedriger und somit im zu erwartenden Bereich für Verbindungen mit einer längeren Alkylkette. Sowohl für die Verbindungen **2** und **3** als auch **4-10** sinkt mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette der Schmelzpunkt der jeweiligen Verbindung. Die steigende Sperrigkeit der amphiphilen Bausteine geht einher mit einer geringeren Packungsdichte und damit auch mit einem niedrigeren Schmelzpunkt. Auch der für Alkane typische Effekt, dass Verbindungen mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen einen durchschnittlich höheren Schmelzpunkt haben als Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, ist, auch wenn dieser mit steigender Kettenlänge abnimmt, für die synthetisierten Bariumalkansulfonate feststellbar.^[157] Als Zersetzungsprodukte können für die Verbindungen **1-10** die jeweiligen Metalloxide, -carbonate, -sulfide oder -sulfate erwartet werden.^[158-160]

Weitere Informationen zu den einzelnen Synthesen der Verbindungen, die Kurven der thermoanalytischen Untersuchungen oder weitere Details zu dem Ablauf der jeweiligen Einkristallstrukturanalyse befinden sich im Kapitel 4.2 (experimenteller Teil).

3.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von **1-10**

In der Literatur finden sich für Metallalkansulfonate bereits viele ausführliche schwingungsspektroskopische Studien. Jedoch beschränken sich die Untersuchungen meist auf die kurzkettigeren, also Methan- und Ethansulfonate und insbesondere auf das Natriummethansulfonat. Für die Alkansulfonat-Anionen wird eine Vielzahl von infrarot- und Raman-aktiven Normalschwingungen erwartet, die auch in den Spektren von **1-10** gefunden werden können. Die Anwesenheit von mehreren kristallographisch unabhängigen Alkansulfonat-Anionen oder eine Kopplung von entarteten Schwingungen kann dazu führen, dass in den Spektren von **1-10** Bandenspaltungen auftreten. Der Vergleich der Infrarot-Spektren zeigt viele Gemeinsamkeiten und wenige Unterschiede in den Spektren auf. Der größte Unterschied ist der je nach Wassergehalt der Verbindungen stärker oder schwächer ausgeprägte „Wasserbauch“ im Bereich von $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Aufgrund des Schmelzpunktes von der Verbindung **1** wurde sowohl das Infrarot-Spektrum als auch das Raman-Spektrum im flüssigen Aggregatzustand aufgenommen. Neben den in Tabelle 4 zugeordneten Banden der Normalschwingungen wird in Tabelle 5 die Bandenlage der OH-Valenz- und H₂O-Deformationsschwingung gezeigt. Für Verbindung **1** zeigt Tabelle 5 außerdem die Zuordnung weiterer Banden, welche für das Hexaaquamagnesium-Kation detektiert werden. Eine Zuordnung der Banden erfolgt auf der Grundlage entsprechender Literatur.^[161–164]

Eigene Ergebnisse I

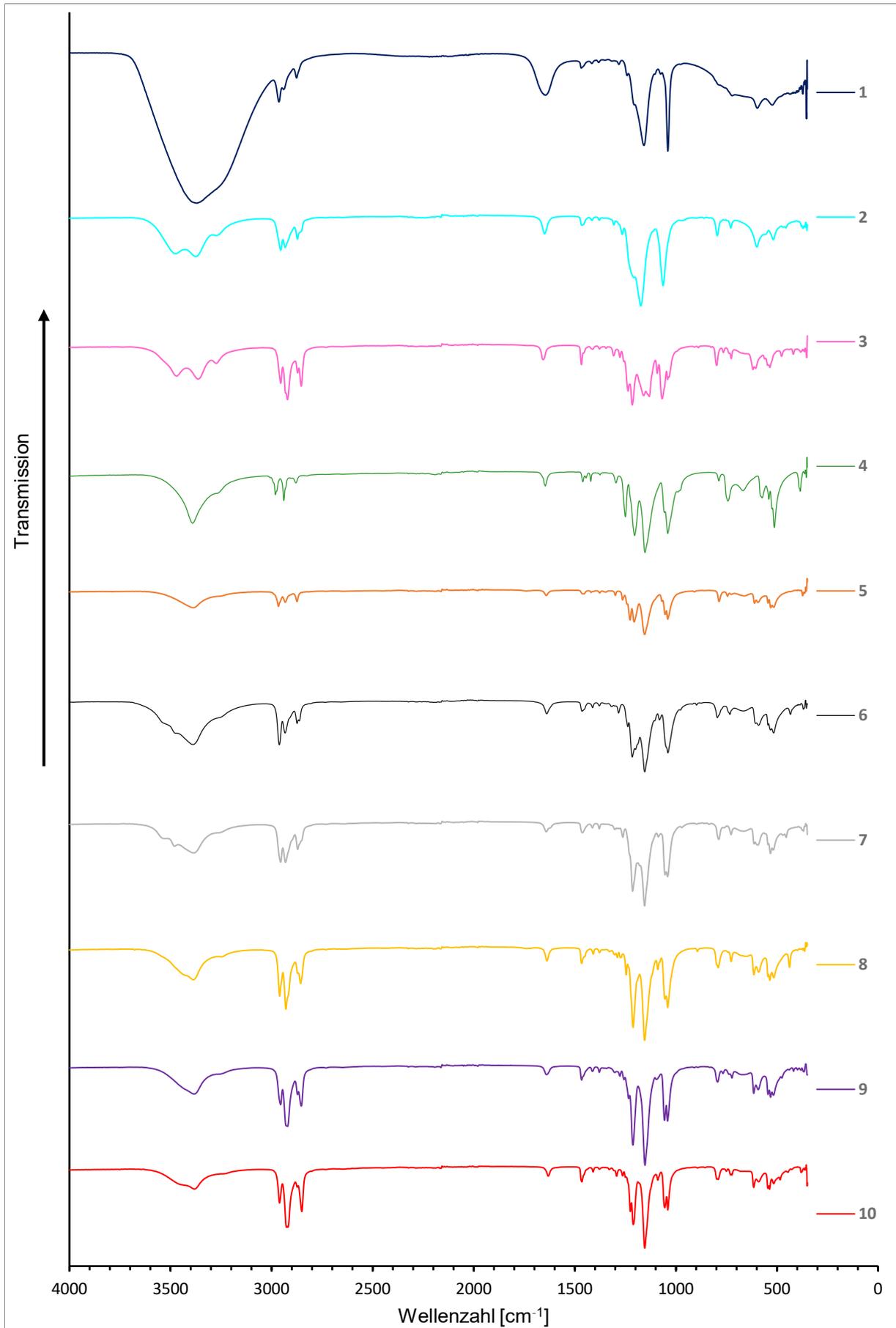


Abbildung 8: Infrarot-Spektren der Verbindungen 1-10.

Eigene Ergebnisse I

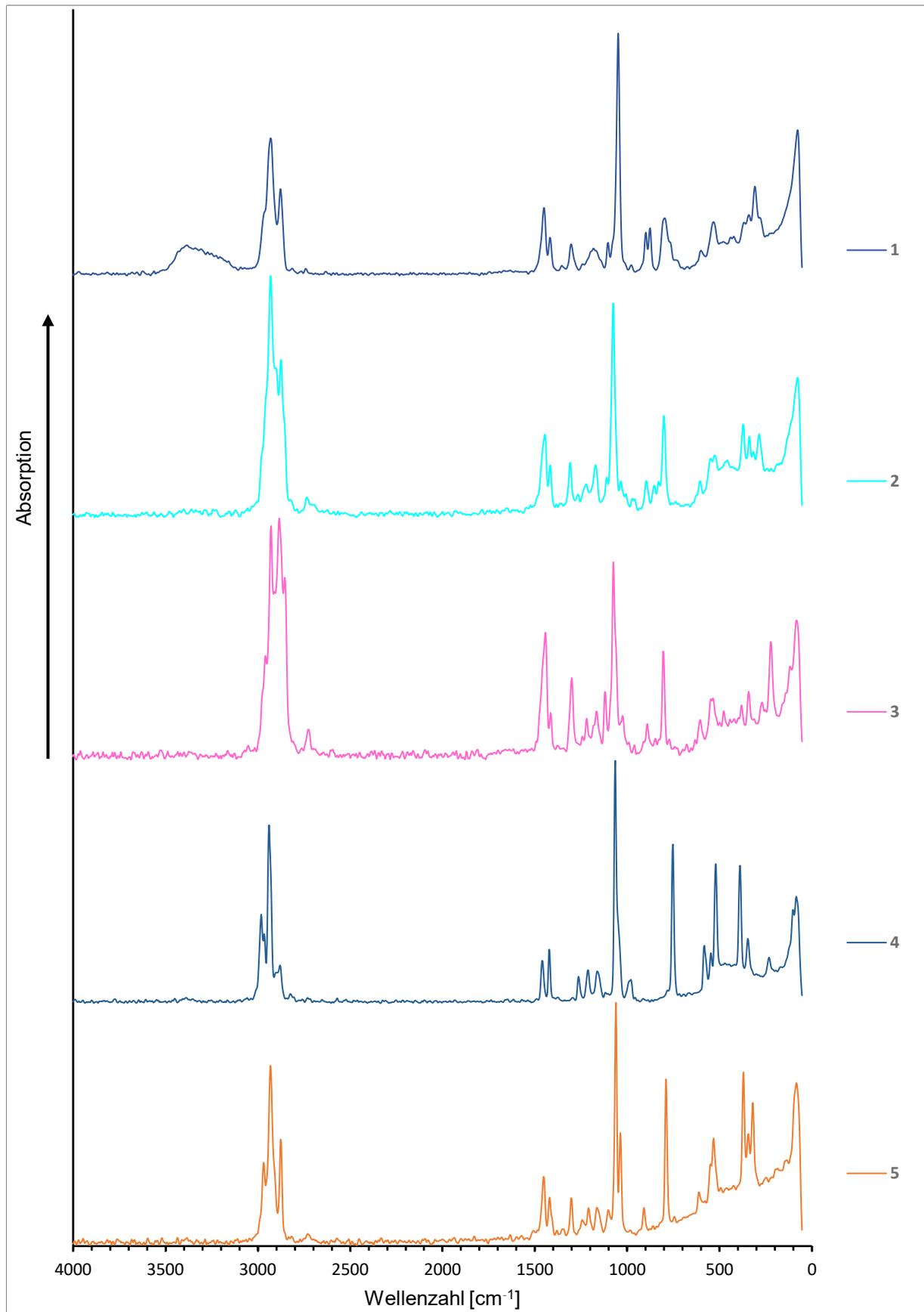


Abbildung 9: Raman-Spektren der Verbindungen 1-5.

Eigene Ergebnisse I

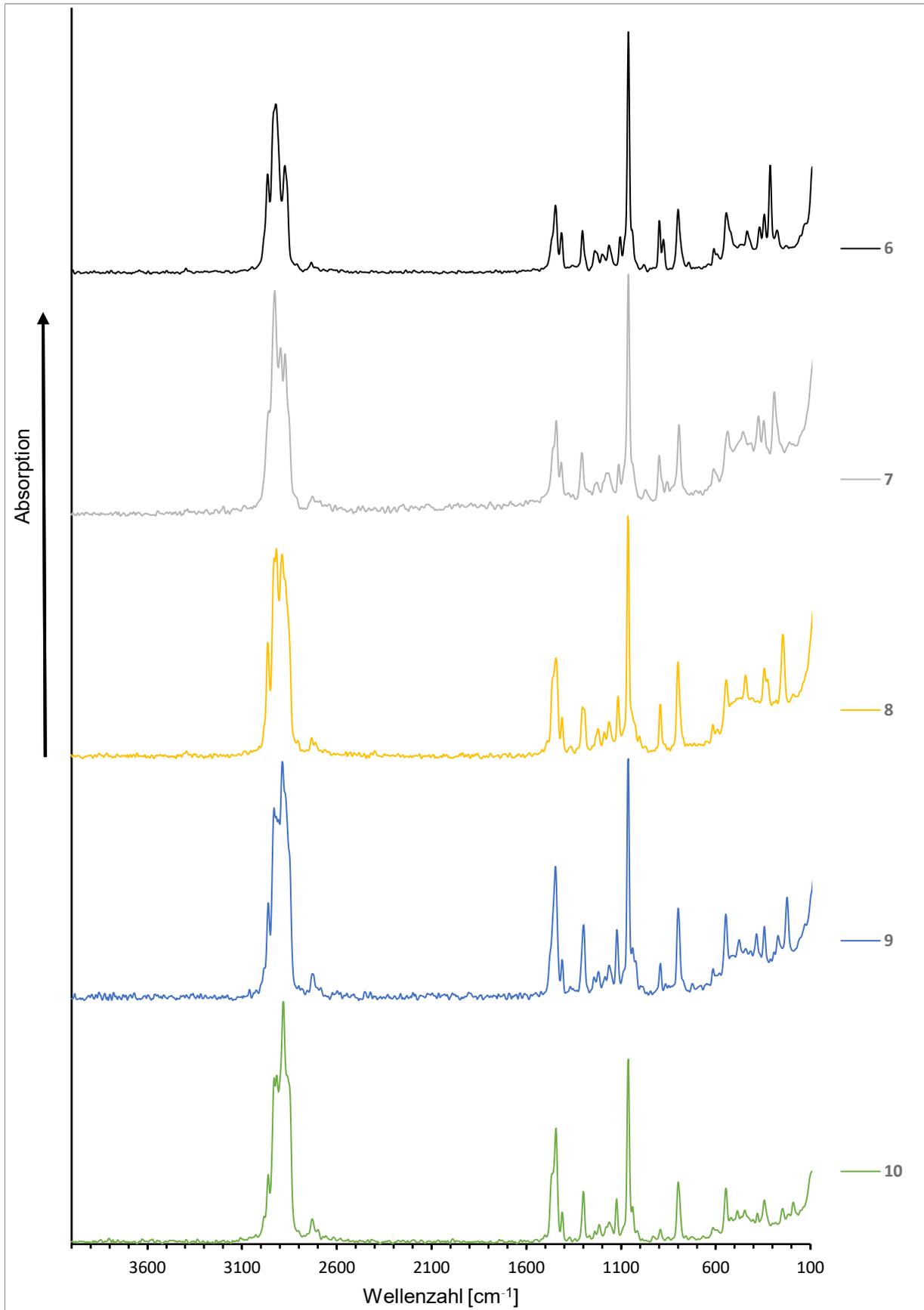


Abbildung 10: Raman-Spektren der Verbindungen 6-10.

Eigene Ergebnisse I

Tabelle 4: Frequenzen infrarot- und Raman-aktiver Schwingungen der Verbindungen **1-10**.^[161,162,165]

Zuordnung	1 [cm ⁻¹]	2 [cm ⁻¹]	3 [cm ⁻¹]	4 [cm ⁻¹]	5 [cm ⁻¹]	6 [cm ⁻¹]	7 [cm ⁻¹]	8 [cm ⁻¹]	9 [cm ⁻¹]	10 [cm ⁻¹]
v _{as} (C-H)	2964	2955, 2933	2955, 2921	2979, 2939	2966, 2932	2962, 2934	2955, 2931	2960, 2929	2956, 2921	2961, 2919
v _s (C-H)	2877	2872	2871, 2954	2879	2874	2874, 2860	2871	2865, 2857	2872, 2853	2873, 2851
δ _{as} (CH ₃)	1416	1465, 1416	1467, 1413	1461, 1421	1455, 1420	1464, 1412	1465, 1413	1467, 1409	1466, 1413	1465, 1410
δ _s (CH ₃)	1382	1379, 1307	1378, 1346	1375, 1301	1377, 1346	1379, 1319	1379, 1304	1378, 1329	1379, 1302	1378, 1330
δ(CH ₂)	1242	1266, 1207	1237, 1217	1247, 1197	1264, 1227	1237, 1217	1258, 1231	1246, 1212	1277, 1257, 1234, 1213	1264, 1211
v _{as} (S-O)	1158	1174	1160, 1132	1154	1207, 1155	1154	1181, 1154	1155, 1090	1153, 1097	1154, 1090
v _s (S-O)	1040	1063	1068, 1041	1041	1058, 104	1052, 1039	1054, 1042	1055, 1041	1056, 1041	1055, 1040
ρ(CH ₃)	989	987	980	981	893	898	983	894	990	980
ρ(CH ₂)	722	796	799	786	787	796	789	791	794	797
ν(C-S)	771	729	726	745	745	733	727	727	723	751
δ _s (SO ₃)	589	599	619, 606	575	611, 594	608, 591	666	615, 591	615, 593	615, 591
δ _{as} (SO ₃)	523	456	435	521, 517, 514	545, 531, 516	545, 532, 518	544, 532, 519	545, 535, 516	545, 532, 517	545, 537, 516
δ(CCS)	372	371	383	387	373	370	378	372	382	380

Tabelle 5: Bandenlagen der OH-Valenz, M-O-Valenz und H₂O-Deformationsschwingungen für Verbindungen **1-10**.^[163,164]

Zuordnung	1 [cm ⁻¹]	2 [cm ⁻¹]	3 [cm ⁻¹]	4 [cm ⁻¹]	5 [cm ⁻¹]	6 [cm ⁻¹]	7 [cm ⁻¹]	8 [cm ⁻¹]	9 [cm ⁻¹]	10 [cm ⁻¹]
ν(OH)	3369	3375	3363	3390	3390	3389	3387	3389	3384	3381
δ(H ₂ O)	1645	1651	1658	1647	1641	1639	1641	1638	1640	1632
δ _w (H ₂ O)	455									
ν(M-O)	312									

3.2.4 Einkristallstrukturanalyse

3.2.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von **1**

Ein ausführlicher Vergleich von Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat (**1**) mit anderen bekannten Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten der homologen Reihe soll an dieser Stelle nicht angestellt werden.^[67,143,166,167] Eine allgemeine Einordnung der Gitterparameter von Verbindung **1** und der strukturellen Merkmale im Vergleich zu den bereits literaturbekannten Verbindungen der homologen Reihe der Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate findet jedoch am Ende des Kapitels statt. Daher werden in dieser Strukturbeschreibung nur an wenigen Stellen Vergleiche zu den anderen literaturbekannten Verbindungen angestellt. Die Tabelle 6 und Tabelle 7 zeigen daher nur die Gitterparameter und ausgewählte kristallographischen Daten der Verbindung **1**.

Tabelle 6: Gitterparameter aus der Einkristallstrukturanalyse von **1**.

Nr.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
1	31,4655(19)	6,7675(3)	9,5442(6)		103,732(5)	

Tabelle 7: Ausgewählte kristallographische Daten aus der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **1**.

Nr.	KS	RG	Z	V [Å ³]	R_1 ^[a]	wR_2 ^[b]
1	monoklin	$P2_1/c$	4	1137,3(1)	0,0253	0,0581

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2]/3$$

Eine ausführliche tabellarische Auflistung der Kristalldaten und Gütefaktoren, genauso wie weitere Details zu dem Röntgenbeugungsexperiment von Verbindung **1**, befinden sich im Kapitel 4.2 (experimenteller Teil).

Eigene Ergebnisse I

Das Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$.

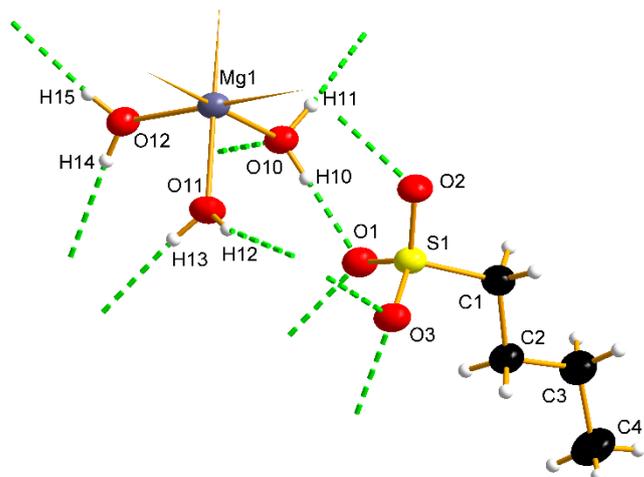


Abbildung 11: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **1**. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Die Koordinationsrichtungen zu benachbarten Einheiten sind durch angespitzte Stäbe angedeutet.

Die in Abbildung 11 dargestellte gewählte asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Magnesium-Kation, drei Aqualigand und einem Butansulfonat-Anion. Die Aqualiganden und das Butansulfonat-Anion befinden sich in allgemeiner Lage. Das Magnesium-Kation jedoch liegt auf einem Inversionszentrum und ist leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Aqualiganden umgeben. Tabelle 8 und Tabelle 9 zeigen ausgewählte Mg—O-Abstände, die daraus berechnete Bindungsordnungssumme, welche mit 2,14 im Rahmen der Erwartungen liegt, und ausgewählte Bindungswinkel der Hexaaquamagnesium-Kationen.

Tabelle 8: Ausgewählte Mg—O-Abstände in **1** und daraus berechnete Bindungswalenzen.

Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a
Mg1—O11	2,0377(16)	0,38
Mg1—O11 ⁱ	2,0377(16)	0,38
Mg1—O12 ^j	2,0564(18)	0,36
Mg1—O12	2,0564(18)	0,36
Mg1—O10	2,1020(15)	0,33
Mg1—O10 ^j	2,1020(15)	0,33
	$\bar{\sigma} = 2,07(3)$	$\Sigma = 2,14$

^a Mit $r_0 = 1,608$ und $B = 0,443^{[168]}$ Symmetriecodierung: (i) $-x+1, -y+1$.

Eigene Ergebnisse I

Tabelle 9: Ausgewählte Winkel der Verbindung **1**.

Beteiligte Atome	Winkel [°]
O11—Mg1—O11 ⁱ	180,0
O11—Mg1—O12	91,01(7)
O11 ⁱ —Mg1—O12	88,99(7)
O11—Mg1—O12 ⁱ	88,99(7)
O11 ⁱ —Mg1—O12 ⁱ	91,01(7)
O12—Mg1—O12 ⁱ	180,0
O11—Mg1—O10 ⁱ	89,45(6)
O11 ⁱ —Mg1—O10 ⁱ	90,55(6)
O12—Mg1—O10 ⁱ	90,73(6)
O12 ⁱ —Mg1—O10 ⁱ	89,27(6)
O11—Mg1—O10	90,55(6)
O11 ⁱ —Mg1—O10	89,45(6)
O12—Mg1—O10	89,27(6)

Symmetriecodierung: (i) $-x+1/2, -y+5/2, -z+1$.

Die Mg—O-Abstände der Hexaaquamagnesium-Kationen liegen mit 2,0337(16) bis 2,1020(15) Å und O—Mg—O Winkeln von 88,9(7) bis 91,01(7)° genauso wie die Bindungslängen und -Winkel der Butansulfonat-Anionen im Bereich der zu erwartenden Werte ^[63,142,169] und sollen daher nicht weiter diskutiert werden.

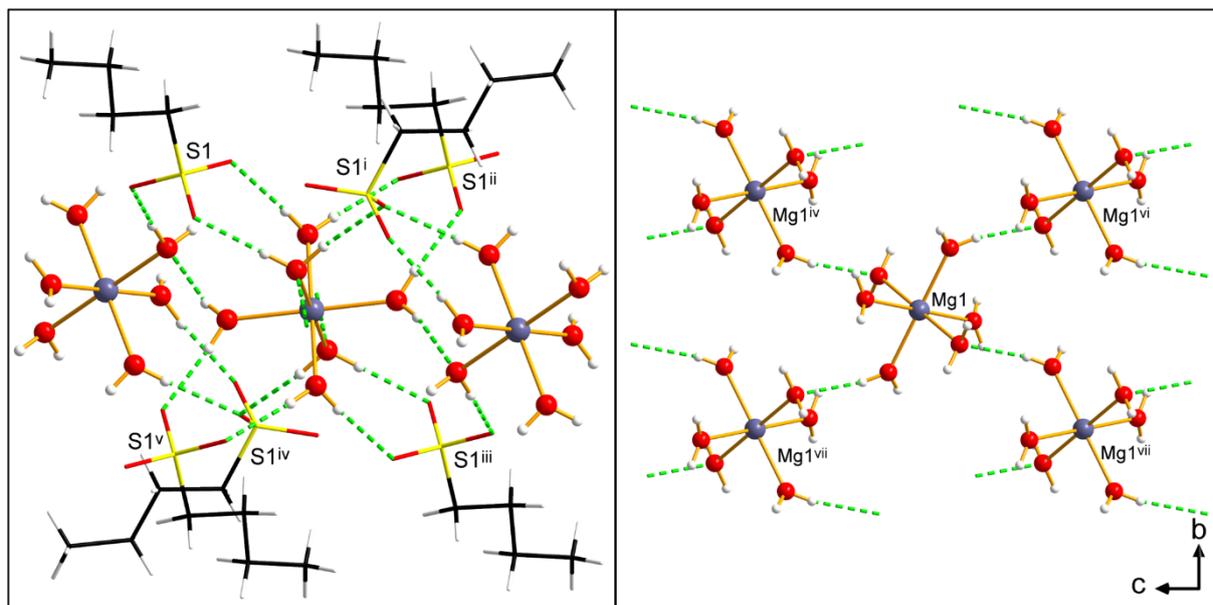


Abbildung 12: Die linke Seite zeigt die Koordinationsumgebung der Hexaaquamagnesium-Kationen und Wasserstoffbrückenbindungen (segmentierte grüne Stäbe). Die Butansulfonat-Anionen sind mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Die rechte Seite zeigt die Lage mehrerer Hexaaquamagnesium-Kationen mit Blick auf die kristallographische *b,c*-Ebene. Diese sind durch Wasserstoffbrückenbindungen (segmentierte grüne Stäbe) miteinander verbunden. Symmetriecodierung: (i) $x, 2-y, -1/2+z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $1/2-x, 5/2-y, 1-z$; (iv) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; (v) $1/2-x, 3/2-y, 1-z$; (vi) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (vii) $-1/2+y, 1/2-z$; (viii) $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$.

Die linke Seite der Abbildung 12 zeigt die vollständige Koordinationsumgebung eines Hexaaquamagnesium-Kations, bestehend aus sechs Butansulfonat-Anionen und zwei Hexaaquamagnesium-Kationen. Das aus dieser gewählten Richtung „schmetterlings-

Eigene Ergebnisse I

förmig“ aussehende Wasserstoffbrückenbindungssystem verbindet die einzelnen Bausteine untereinander. Auffällig ist hierbei, dass, wie auch im rechten Teil der Abbildung 12 noch einmal gezeigt, die einzelnen Hexaaquamagnesiumkationen direkt über Wasserstoffbrückenbindungen entlang der kristallographischen *b,c*-Ebene miteinander verknüpft sind. In den kurzkettigeren Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten (-ethan-, -propan-) sind die einzelnen Hexaaquamagnesium-Kationen nur über ein Wasserstoffbrückenbindungssystem, das über die Sulfonat-Kopfgruppen verläuft, indirekt miteinander verbunden. Dementsprechend ist der $M \cdots M$ -Abstand in **1** mit 5,8500(9) Å kürzer als in den kurzkettigeren Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten (6,2107(1) Å -ethan-, 7,35(6) Å -propan-).^[143]

Alle sechs Aqualiganden des Hexaaquamagnesium-Kations sind an jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Zehn dieser Wasserstoffbrückenbindungen bilden die Verknüpfung zu Oxofunktionen der Sulfonat-Kopfgruppen von sechs, kristallographisch voneinander abhängigen Butansulfonat-Anionen. Mit $D \cdots A$ -Abständen von 2,754(2) bis 2,806(2) Å können diese als mäßig stark eingestuft werden. Die direkte Verknüpfung des Hexaaquamagnesium-Kations mit weiteren Hexaaquamagnesium-Kationen ist durch die Wasserstoffbrückenbindung $O11-H12 \cdots O10^{iv}$ gegeben. Diese ist mit einem $D \cdots A$ -Abstand von 2,839(2) Å eher als schwache Wasserstoffbrückenbindung einzustufen und somit auch die schwächste Wasserstoffbrückenbindung in dieser Verbindung. Tabelle 10 zeigt detailliert alle vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen und die dazugehörigen Winkel.

Tabelle 10: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **1**.

$D-H \cdots A$	$H \cdots A$ [Å]	$D \cdots A$ [Å]	$D-H \cdots A$ [°]
$O11-H13 \cdots O1^i$	1,90(3)	2,754(2)	174(3)
$O12-H14 \cdots O3^j$	1,97(3)	2,809(2)	178(3)
$O12-H15 \cdots O2^{ii}$	1,94(3)	2,752(2)	174(3)
$O10-H10 \cdots O1$	1,88(3)	2,726(2)	176(3)
$O10-H11 \cdots O3^{iii}$	1,93(3)	2,806(2)	168(3)
$O11-H12 \cdots O10^{iv}$	2,07(4)	2,839(2)	167(3)

Symmetriecodierung: (i) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (ii) $-x+1/2, -y+5/2, -z+1$; (iii) $x, -y+2, z-1/2$; (iv) $x, -y+2, z+1/2$.

Eigene Ergebnisse I

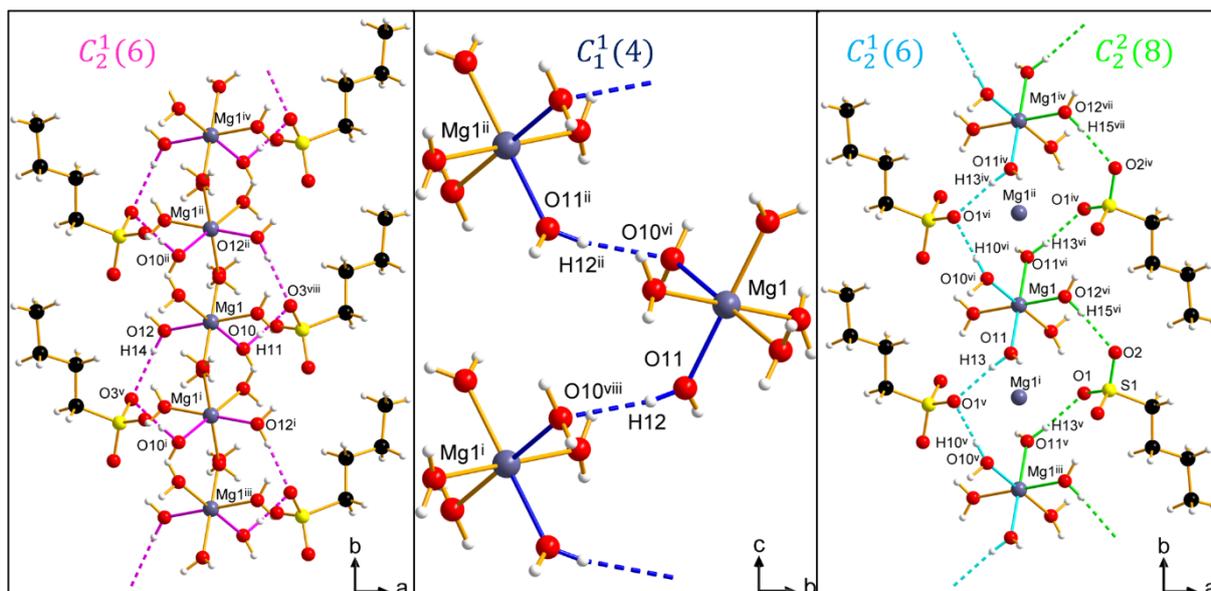


Abbildung 13: Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 1 mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind die symmetrieäquivalenten Motive nicht farblich hervorgehoben. Symmetriecodierung: (i) $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; (ii) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $x, 1+y, z$; (v) $1/2-x, 3/2-y, 1-z$; (vi) $1/2-x, 5/2-y, 1-z$; (vii) $1/2-x, 7/2-y, 1-z$; (viii) $x, 2-y, 1/2+z$.

Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, das für den Zusammenhalt in der anorganischen Schicht, bestehend aus Hexaaquamagnesium-Kationen und Sulfonat-Kopfgruppen, eine große Rolle spielt, lässt sich mittels der Graph-Set Symbolik von Etter beschreiben. Es kann durch vier unendliche Kettenmotive mit den Graph-Set Deskriptoren $C_2^1(6)$ [pink H11 H14, türkis H13 H10], $C_1^1(4)$ [blau H12] und $C_2^2(6)$ [grün H13 H15] beschrieben werden. Aufgrund der Symmetrie ist jedes der genannten Motive in der gesamten anorganischen Schicht doppelt vorhanden, aber aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden diese in Abbildung 13 immer nur einmal gezeigt und farblich hervorgehoben. Die türkis und grün dargestellten unendlichen Ketten verbinden im Gegensatz zur pink dargestellten die Butansulfonat-Anionen mit nur jedem zweiten Hexaaquamagnesium-Kation entlang der kristallographischen b -Achse. Die blau dargestellte unendliche Kette repräsentiert die direkte Verknüpfung der Hexaaquamagnesiumkationen, welche in den Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten mit kleineren Alkylresten noch nicht vorhanden ist und sich entlang der gesamten b,c -Ebene zieht. Allgemein dargestellt, lässt sich das System durch mehrere $Mg-O-H\cdots O-S-O\cdots H-O-Mg$, $Mg-O-H\cdots O\cdots H-O-Mg$ und $Mg-O-H\cdots O-Mg$ Pfade beschreiben, welche zu einem Zusammenhalt der anorganischen und organischen Schichten beitragen.

Eigene Ergebnisse I

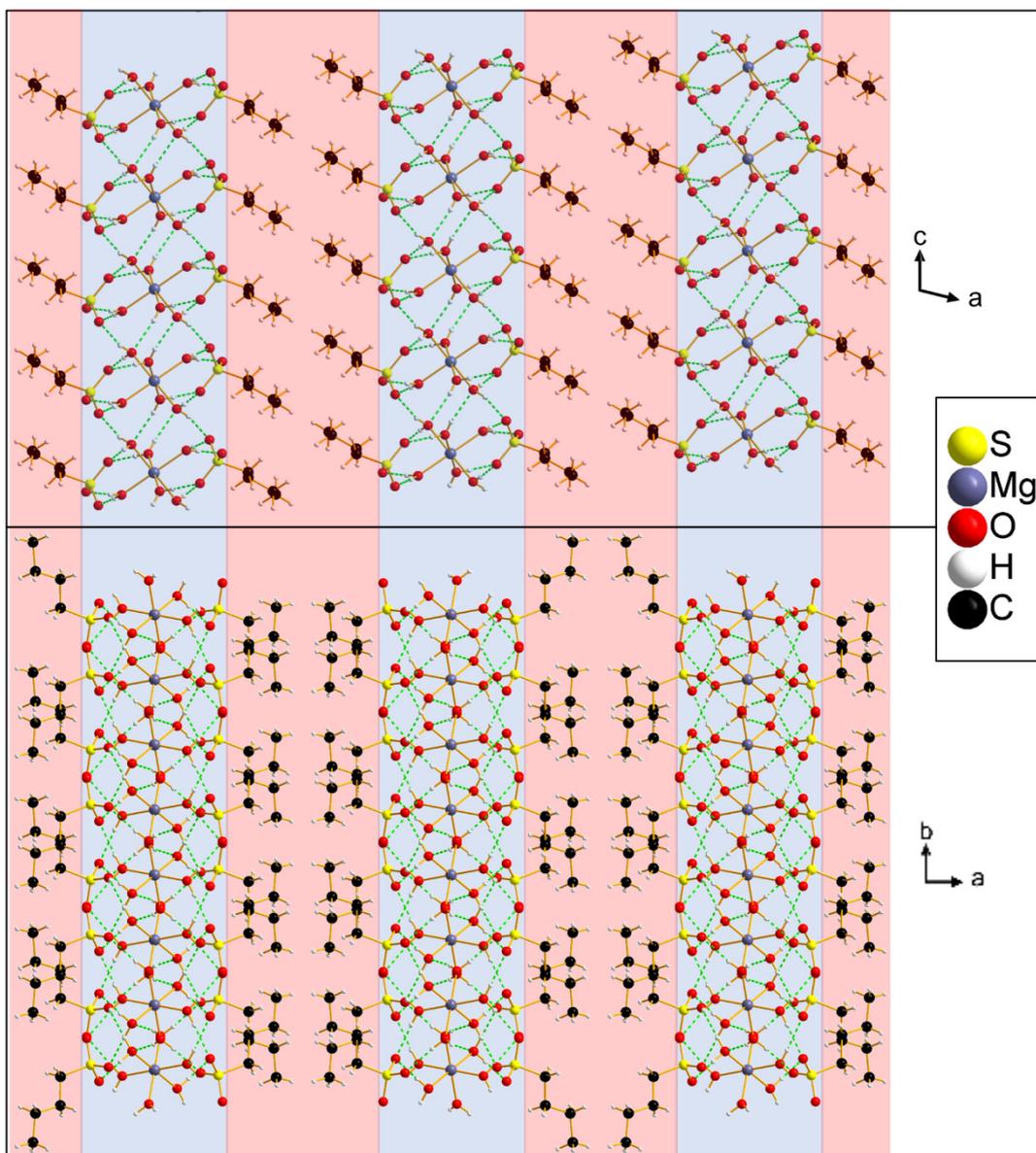


Abbildung 14: Festkörperpackung von **1** mit farblicher Hervorhebung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot).

Die Festkörperstruktur von **1** ist geprägt durch ihre Unterteilung in Schichten. Dabei entsteht eine tensidartige Doppelschichtstruktur, und eine Stapelung der anorganischen und organischen Schichten findet entlang der kristallographischen *a*-Achse statt. Der Zusammenhalt der einzelnen Schichten wird durch das ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk verstärkt. Die gesamte Doppelschicht hat eine Dicke von 15,3 Å, wobei die anorganische Schicht eine Dicke von 7,2 Å ausmacht. Die Alkylketten der Butansulfonat-Anionen, welche entlang der kristallographischen *c*-Achse in Ebenen gestapelt und nicht ineinander verzahnt vorliegen, besitzen eine alternierende Ausrichtung entlang und entgegen der kristallographischen *b*-Achse. Somit entsteht mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse der Eindruck von überkreuzten Alkylketten. Da die Alkylketten nicht innerhalb aller Ebenen parallel zueinander liegen,

Eigene Ergebnisse I

kann mittels des Modells der Arbeitsgruppe Blume^[129] keine Subzelle für die anorganische Schicht bestimmt werden. Der Neigungswinkel θ der Alkylketten zur anorganischen Schicht beträgt $40,46(3)^\circ$. Die strikte Trennung und alternierende Abfolge der hydrophilen und hydrophoben Schichten sorgt dafür, dass **1** als anorganisch-organisches Hybridmaterial eingestuft werden kann.^[170]

Eigene Ergebnisse I

Tabelle 11: Übersicht über die kristallographischen Daten bereits literaturbekannter Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate.

Strukturierte Summenformel	KS	RG	Z	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₂ H ₅ SO ₃) ₂ ^[143]	orthorhombisch	<i>Pbcn</i>	4	9,7761(10)	12,4206(2)	12,8959(2)				1565,9(4)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₃ H ₇ SO ₃) ₂ ^[143]	orthorhombisch	<i>I4₁cd</i>	8	15,3685(13)	15,3685(13)	14,712(3)				3474,8(8)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₄ H ₉ SO ₃) ₂ (1)	monoklin	<i>C2/c</i>	4	31,4655(19)	6,7675(3)	9,5442(6)		103,732(5)		1974,3(2)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₆ H ₉ SO ₃) ₂ ^[166]	monoklin	<i>P2₁/c</i>	2	18,362(3)	6,8008(14)	9,5930(19)		100,92(3)		1176,2(4)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₇ H ₁₅ SO ₃) ₂ ^[167]	monoklin	<i>P2₁/c</i>	2	19,2997(4)	6,7649(14)	9,5217(2)		97,964(2)		1231,2(5)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₈ H ₁₇ SO ₃) ₂ ^[167]	monoklin	<i>C2/c</i>	4	42,483(8)	6,7640(10)	9,4760(10)		94,620(10)		2714,1(9)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₉ H ₁₉ SO ₃) ₂ ^[167]	monoklin	<i>P2₁/c</i>	2	23,4784(18)	6,8053(4)	9,5351(8)		96,350(7)		1514,2(2)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₁₀ H ₂₁ SO ₃) ₂ ^[67]	monoklin	<i>P2₁/c</i>	2	24,504(5)	6,8039(14)	9,5641(19)		90,35(3)		1594,5(6)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₁₂ H ₂₃ SO ₃) ₂ ^[67]	triklin	<i>P-1</i>	2	8,0508(16)	8,9767(18)	24,555(5)	94,22(3)	95,19(3)	98,11(3)	1742,9(6)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₁₄ H ₂₉ SO ₃) ₂ ^[166]	triklin	<i>P-1</i>	2	7,9843(6)	8,9703(6)	27,167(2)	84,472(8)	85,241(9)	85,856(9)	1926,0(5)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₁₆ H ₃₃ SO ₃) ₂ ^[166]	triklin	<i>P-1</i>	2	7,9195(4)	8,9986(4)	29,9578(18)	94,097(4)	93,888(4)	93,843(4)	2119,0(2)
Mg(H ₂ O) ₆ (C ₁₈ H ₃₇ SO ₃) ₂ ^[166]	triklin	<i>P-1</i>	2	7,9048(16)	9,0237(18)	32,910(7)	86,26(3)	85,81(3)	86,37(3)	2332,1(8)

Eigene Ergebnisse I

Wie in der Tabelle 11 zu sehen, kristallisieren die Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate mit zwei und drei Kohlenstoffatomen in der Alkylkette im orthorhombischen Kristallsystem. Die Verbindungen mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen in der Alkylkette kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppentypen $P2_1/c$ und $C2/c$. Zwischen den Verbindungen mit diesen unterschiedlichen Kettenlängen lässt sich eine Symmetriebeziehung über die gemeinsame Obergruppe $P2/c$ herstellen. Ab einer Alkylkettenlänge von zwölf Kohlenstoffatomen kristallisieren die bis jetzt literaturbekannten Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate im triklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Die Veränderung der Symmetrie ab dieser Alkylkettenlänge und auch die damit einhergehende Änderung der Elementarzellenparameter können auf die veränderte Ausrichtung der Alkylketten zurückgeführt werden.

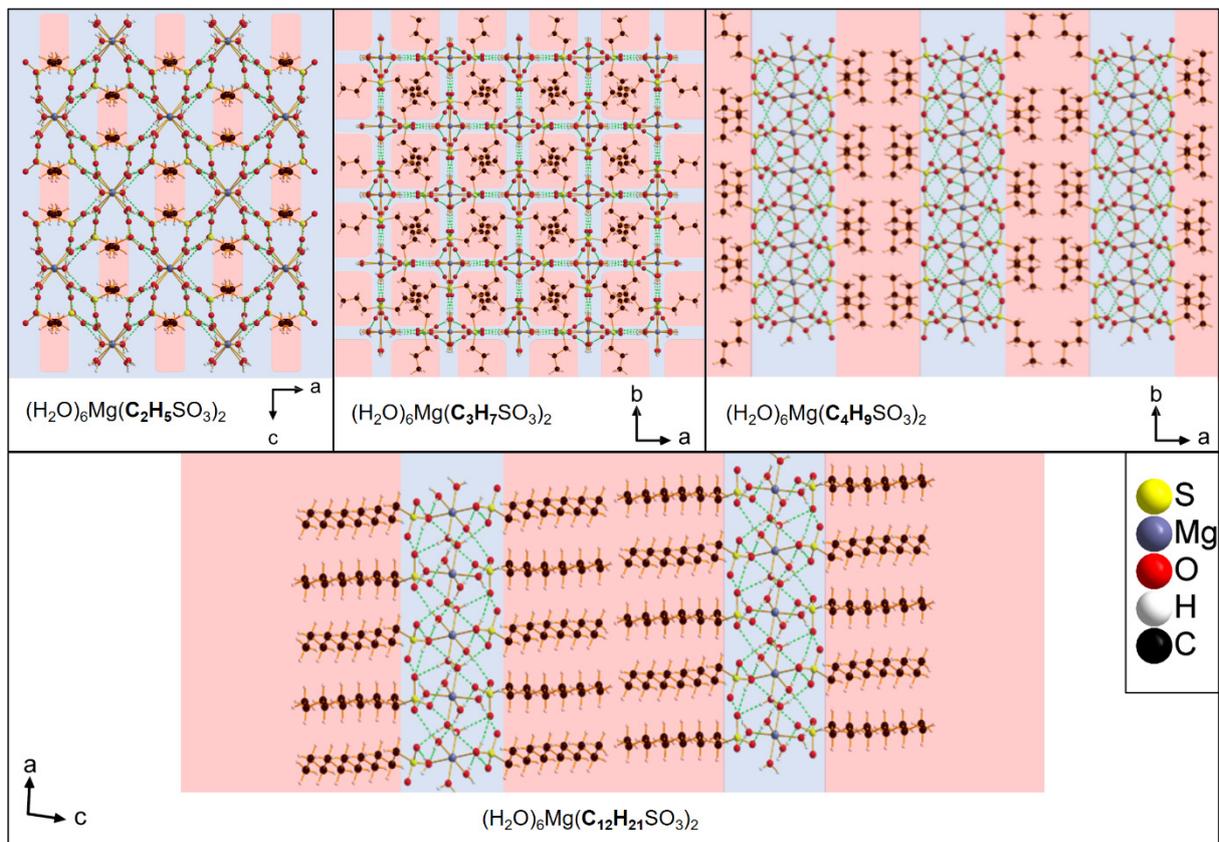


Abbildung 15: Vergleich der Festkörperstrukturen bereits literaturbekannter Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate^[67,143,166] mit der Struktur von Verbindung 1.

Wie in Abbildung 15 ersichtlich, ist bei den kurzkettigeren Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten zwar schon eine Trennung der organischen und anorganischen Bausteine zu erkennen, jedoch liegen eher inselartige hydrophile und hydrophobe Bereiche vor. Erst ab einer Alkylkettenlänge von vier Kohlenstoffatomen findet eine Anordnung in durchgängigen hydrophilen und hydrophoben Schichten statt. Bis hin zu einer Alkylkettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen liegen die Alkylketten innerhalb einer

Eigene Ergebnisse I

Monoschicht nicht parallel zueinander vor. Es entsteht mit Blick auf die kristallographische a,b -Ebene der Eindruck von über Kreuz liegenden Alkylketten. Innerhalb einer Monoschicht liegen die Alkylketten dieser Verbindungen nicht parallel vor, sodass keine Subzelle bestimmt werden kann. Ab einer Alkylkettenlänge von zwölf Kohlenstoffatomen ordnen sich die Alkylketten der Alkansulfonat-Anionen jedoch zueinander parallel an, weshalb auch eine Veränderung der Symmetrie und auch der Elementarzellenparameter beobachtet werden kann. Mittels des von der Arbeitsgruppe Blume entworfenen Konzeptes kann somit eine Subzelle des Typs $L\beta_C$ bestimmt werden.

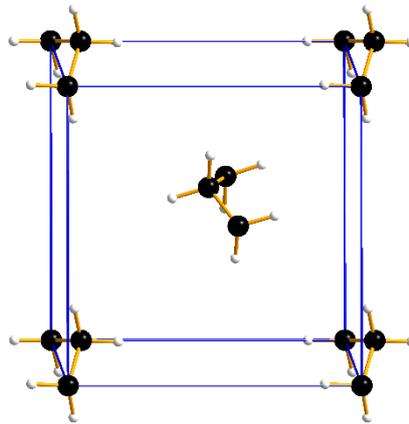


Abbildung 16: Darstellung der $L\beta_C$ Subzelle, welche die Alkylkettenpackung innerhalb einer Monoschicht für die Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate ab einer Alkylkettenlänge von zwölf Kohlenstoffatomen repräsentiert.

Eigene Ergebnisse I

3.2.4.2 Einkristallstrukturbestimmung von **2** und **3**

Das Calciumpropansulfonat-dihydrat (**2**) und Calciumheptansulfonat-dihydrat (**3**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P2_1/n$. Zum Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 Calciumalkansulfonate mit ihrem Hydratisierungsgrad und ausgewählten kristallographischen Daten aufgelistet. Weitere Informationen zu den Messparametern und Messbedingungen von Verbindung **2** und **3** können den Tabellen aus dem Kapitel 4.2 (experimenteller Teil) entnommen werden. In diesem Kapitel werden die Literaturverbindungen Calciumbutansulfonat-dihydrat^[145] (I), Calciumoctansulfonat-dihydrat^[67] (II) und Calciumnonansulfonat-dihydrat^[67] (III) mittels römischer Zahlen abgekürzt.

Tabelle 12: Elementarzellenparameter aus der Einkristallstrukturanalyse von **2**, **3** und weiterer literaturbekannter Calciumalkansulfonate.

Strukturierte Summenformel	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Ca(CH ₃ SO ₃) ₂ ^[144]	17,323(3)	10,129(1)	9,220(2)			
Ca(C ₂ H ₅ SO ₃)•2H ₂ O						
Ca(C ₃ H ₇ SO ₃)•2H ₂ O (2)	5,4664(5)	23,405(2)	5,6517(5)		91,164(8)	
Ca(C ₄ H ₉ SO ₃)•2H ₂ O ^[145] (I)	7,6446(4)	7,9883(3)	27,8393(14)		97,51(3)	
Ca(C ₅ H ₁₁ SO ₃)•2H ₂ O						
Ca(C ₆ H ₁₃ SO ₃)•2H ₂ O						
Ca(C ₇ H ₁₅ SO ₃)•2H ₂ O (3)	5,4282(11)	37,943(2)	5,5381(4)		93,365(6)	
Ca(C ₈ H ₁₇ SO ₃)•2H ₂ O ^[67] (II)	5,5411(11)	5,5757(11)	18,854(4)	90,53(3)	95,25(3)	93,14(3)
Ca(C ₉ H ₁₈ SO ₃)•2H ₂ O ^[67] (III)	5,4087(11)	44,245(9)	5,5282(11)		94,29(3)	
Ca(C ₁₀ H ₂₁ SO ₃) ^[67]	8,4700(17)	5,4557(11)	27,257(6)		91,23(3)	

Tabelle 13: Ausgewählte kristallographische Daten und Gütefaktoren aus der Einkristallstrukturanalyse von **2**, **3** und weiterer literaturbekannter Calciumalkansulfonate.

Strukturierte Summenformel	KS	RG	Z	V [Å ³]	R ₁ ^[a]	wR ₂ ^[b]
Ca(CH ₃ SO ₃) ₂ ^[144]	orthorhombisch	Pbca	8	1617,78	0,0310	
Ca(C ₂ H ₅ SO ₃)•2H ₂ O						
Ca(C ₃ H ₇ SO ₃)•2H ₂ O (2)	monoklin	P2 ₁ /n	4	722,9(1)	0,0632	0,1568
Ca(C ₄ H ₉ SO ₃)•2H ₂ O ^[145] (I)	monoklin	C2/c	4	1685,5(2)	0,0513	0,1104
Ca(C ₅ H ₁₁ SO ₃)•2H ₂ O						
Ca(C ₆ H ₁₃ SO ₃)•2H ₂ O						
Ca(C ₇ H ₁₅ SO ₃)•2H ₂ O (3)	monoklin	P2 ₁ /n	4	1138,7(1)	0,0528	0,1164
Ca(C ₈ H ₁₇ SO ₃)•2H ₂ O ^[67] (II)	triklin	P-1	1		0,1131	0,3602
Ca(C ₉ H ₁₈ SO ₃)•2H ₂ O ^[67] (III)	monoklin	P2 ₁ /n	4	1319,2(5)	0,0496	0,1182
Ca(C ₁₀ H ₂₁ SO ₃) ^[67]	monoklin	C2	2	1259,2(4)	0,0576	0,1666

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$$

Eigene Ergebnisse I

Auffällig ist hierbei, dass die drei Calciumalkansulfonate mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, ausgenommen des Calciummethansulfonats, welches bisher nur als wasserfreie Verbindung literaturbekannt ist, als Dihydrat im monoklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P2_1/n$ kristallisieren. Bei der Betrachtung der Gitterparameter der drei Verbindungen (**2**, **II** und **III**) fällt auf, dass die Elementarzellenparameter a und c annähernd gleich groß sind. Lediglich der Gitterparameter b wächst mit der steigenden Anzahl an Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Kette. Eine detaillierte Betrachtung der drei Verbindungen zeigt, dass sie eine Homöotypie-Beziehung nach der Definition von Laves^[171,172] aufweisen. Zwischen den Calciumalkansulfonat-dihydraten mit einer Alkylkettenlänge von drei, sieben, acht und neun Kohlenstoffatomen lässt sich eine Symmetriebeziehung über die gemeinsame Obergruppe $P2_1/c$ herstellen.

Da sich Verbindung **2** und **3** nur minimal voneinander unterscheiden, werden stellvertretend nur Bilder von Verbindung **2** gezeigt. Eine vergleichende Darstellung der Festkörperstrukturen aller drei homöotypen Verbindungen (**2**, **3** und **III**) befindet sich am Ende des Kapitels.

Eigene Ergebnisse I

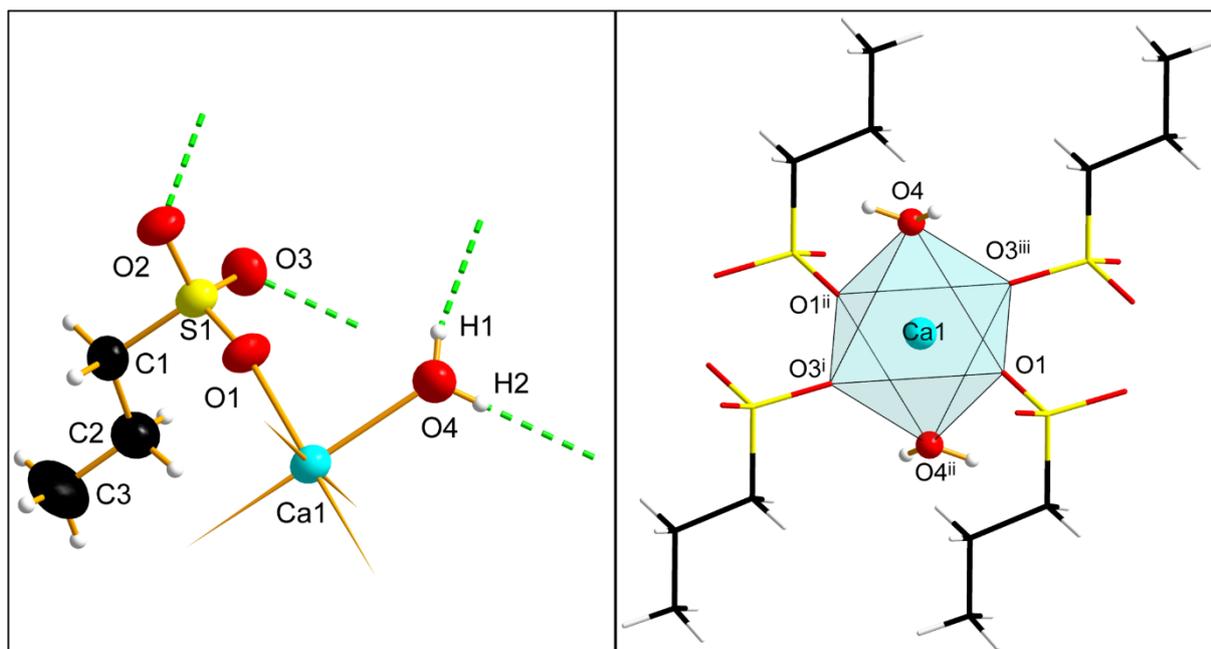


Abbildung 17: Das linke Bild zeigt die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **2**. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt. Die Koordinationsrichtungen zu benachbarten Einheiten sind durch angespitzte Stäbe angedeutet. Das rechte Bild zeigt die vervollständigte Koordinationsumgebung der Calcium-Kationen. Die Alkansulfonat-Anionen sind mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$.

Die linke Seite der Abbildung 17 zeigt die gewählte asymmetrische Einheit von **2**. Diese enthält für die Verbindungen **2** und **3** jeweils ein Calcium-Kation, einen Aqualiganden und das jeweilige Alkansulfonat-Anion. Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage bis auf das Calcium-Atom, das auf einem Inversionszentrum liegt. In beiden Verbindungen liegt die Alkylkette in der *all-transoiden*-Konformation vor. Durch den wachsenden Abstand von dem Calcium-Kation und der damit einhergehend steigenden Bewegungsfreiheit der Kohlenstoffatome kommt es zu immer größer werdenden Auslenkungsellipsoiden. Jedes Calcium-Kation wird, wie im rechten Teil der Abbildung 17 dargestellt, von sechs Sauerstoffatomen leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Im Gegensatz zu den vorher vorgestellten Magnesiumalkansulfonaten-hexahydraten sind bei den Calciumalkansulfonat-dihydraten die Sulfonat-Kopfgruppen an der Koordinationssphäre des Metallatoms beteiligt. Alle vier äquatorial liegenden Sauerstoffatome stammen aus Sulfonat-Kopfgruppen. Die axial liegenden Sauerstoffatome stammen von den zwei Aqualiganden. Das Sauerstoffatom O2 der Sulfonat-Kopfgruppen ist in beiden Verbindungen nicht an der Koordinationssphäre des Calcium-Kations beteiligt. Tabelle 14 und Tabelle 15 zeigen die Ca—O-Abstände der Koordinationssphäre, die daraus berechneten Bindungsordnungssummen und ausgewählte O—Ca—O-Bindungswinkel.

Eigene Ergebnisse I

Tabelle 14: Ausgewählte Ca—O-Abstände und daraus berechnete Bindungswerte.

2			3		
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a	Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a
Ca1—O1	2,290(3)	0,38	Ca1—O1	2,287(3)	0,38
Ca1—O1 ⁱ	2,290(3)	0,38	Ca1—O1 ⁱ	2,287(3)	0,38
Ca1—O3 ⁱⁱ	2,341(3)	0,33	Ca1—O4	2,329(4)	0,34
Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	2,341(3)	0,33	Ca1—O4 ⁱ	2,329(4)	0,34
Ca1—O4	2,343(3)	0,33	Ca1—O3 ⁱⁱ	2,349(4)	0,32
Ca1—O4 ⁱ	2,343(3)	0,33	Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	2,349(4)	0,32
	∅ = 2,32(2)	∑ = 2,09		∅ = 2,32(3)	∑ = 2,10

^a Mit $r_0 = 1,933$ und $B = 0,37^{[173]}$. Symmetriecodierung: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$.

Tabelle 15: Ausgewählte Winkel der Verbindungen 2 und 3.

2		3	
Beteiligte Atome	Winkel [°]	Beteiligte Atome	Winkel [°]
O1—Ca1—O1 ⁱ	180,0	O1—Ca1—O1 ⁱ	180,0
O1—Ca1—O3 ⁱⁱ	93,51(11)	O1—Ca1—O4	88,49(14)
O1 ⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱ	86,49(11)	O1 ⁱ —Ca1—O4	91,52(14)
O1—Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	86,49(11)	O1—Ca1—O4 ⁱ	91,51(14)
O1 ⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	93,51(11)	O1 ⁱ —Ca1—O4 ⁱ	88,48(14)
O3 ⁱⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	180,0	O4—Ca1—O4 ⁱ	180,0
O1—Ca1—O4	89,46(12)	O1—Ca1—O3 ⁱⁱ	86,23(13)
O1 ⁱ —Ca1—O4	90,54(12)	O1 ⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱ	93,77(14)
O3 ⁱⁱ —Ca1—O4	89,69(13)	O4—Ca1—O3 ⁱⁱ	89,03(14)
O3 ⁱⁱⁱ —Ca1—O4	90,31(13)	O4 ⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱ	90,97(14)
O1—Ca1—O4 ⁱ	90,54(12)	O1—Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	93,77(13)
O1 ⁱ —Ca1—O4 ⁱ	89,46(12)	O1 ⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	86,23(13)
O3 ⁱⁱ —Ca1—O4 ⁱ	90,31(13)	O4—Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	90,97(14)
O3 ⁱⁱⁱ —Ca1—O4 ⁱ	89,69(13)	O4 ⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	89,03(14)
O4—Ca1—O4 ⁱ	180,0	O3 ⁱⁱ —Ca1—O3 ⁱⁱⁱ	180,0

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

Symmetriecodierung (i) $-x+2, -y+1, -z+1$;
(ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $x-1, y, z$.

Die Ca—O-Abstände sind mit Werten von 2,287(3) bis 2,349(4) Å genauso wie die Bindungslängen und -winkel der Alkansulfonat-Anionen im zu erwartenden Bereich^[144,148] und werden daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Eigene Ergebnisse I

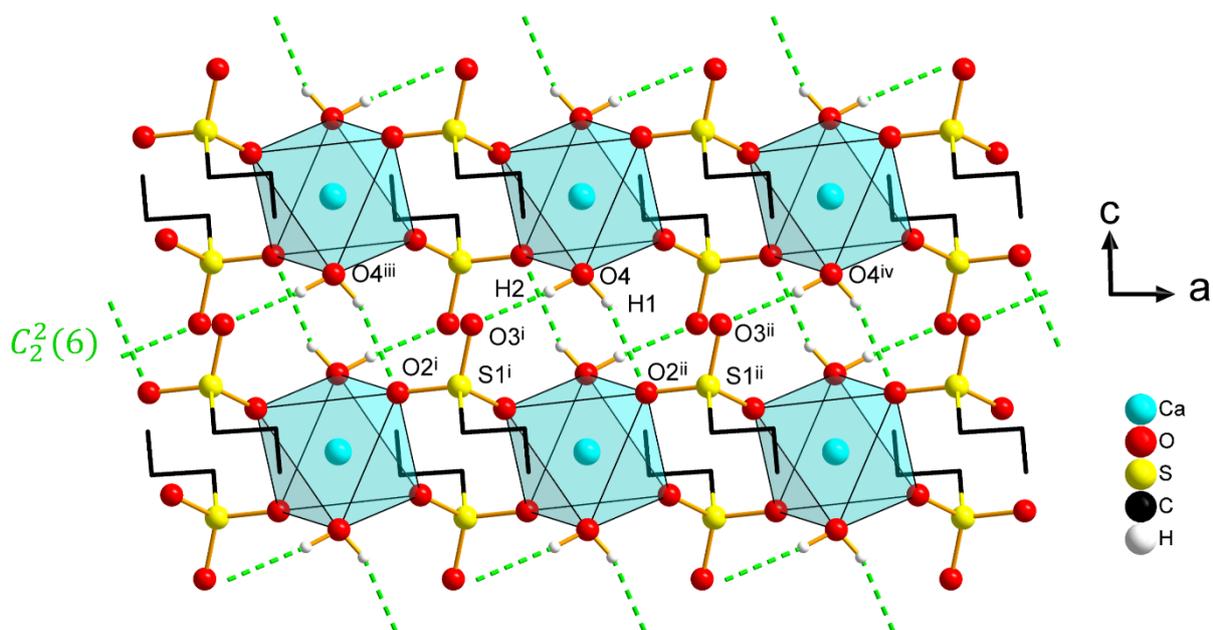


Abbildung 18: Verbrückung der Koordinationspolyeder von **2** durch die Oxofunktionen der Sulfonat-Kopfgruppen und das Wasserstoffbrückenbindungssystem mit $C_2^2(6)$ Graph-Set nach Etter. Die Alkylkette ist mit dem Stäbchen-Modell und ohne Wasserstoffatome dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-x, 1-y, -z$ (ii) $1-x, 1-y, -z$ (iii) $-1+x, y, z$ (iv) $1+x, y, z$.

Abbildung 18 zeigt, wie die einzelnen Koordinationspolyeder über die Sulfonat-Kopfgruppen der Alkansulfonat-Anionen entlang der kristallographischen a -Achse verbrückt sind und sich entlang der kristallographischen c -Achse in Ebenen stapeln. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem, ausgehend von den zwei Aqualiganden, kann durch unendliche Ketten mit dem Graph-Set Deskriptor $C_2^2(6)$ beschrieben werden. Dabei dient der Aqualigand O4 mit seinen Wasserstoffatomen H1 und H2 als Protonendonator und die Sauerstoffatome O3 und O2 der Sulfonat-Kopfgruppen als Akzeptor. Alle Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **2**, **3** und **III** sind in Tabelle 16 mit den Donor-Akzeptor-Abständen und Winkeln aufgelistet.

Tabelle 16: Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen **2**, **3** und **III**.

Nr.	D—H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D—H···A [°]	Symmetriecodierung
2	O4—H2···O2 ⁱ	1,98(2)	2,796(5)	171(6)	(i) $-x, -y+1, -z$;
	O4—H1···O3 ⁱⁱ	2,18(3)	2,978(4)	161(6)	(ii) $-x+1, -y+1, -z$.
3	O4—H2···O2 ⁱ	1,92(2)	2,751(6)	176(7)	(i) $x, y, z-1$;
	O4—H1···O3 ⁱⁱ	2,03(3)	2,833(5)	163(6)	(ii) $x+1, y, z-1$.
III	O4—H1···O2 ⁱ	2,03(3)	2,733(4)	160(3)	(i) $x, y, z+1$;
	O4—H2···O3 ⁱⁱ	1,92(3)	2,829(4)	177(4)	(ii) $x-1, y, z+1$.

Da von den bereits literaturbekannten Calciumalkansulfonat-dihydraten die Verbindung **III** die einzige ist, welche denselben Raumgruppentyp aufweist, wird diese zu Vergleichszwecken zusätzlich zu Verbindung **2** und **3** in Abbildung 19 und Abbildung 20 mit Blickrichtung auf die b,c -Ebene und a,b -Ebene dargestellt.

Eigene Ergebnisse I

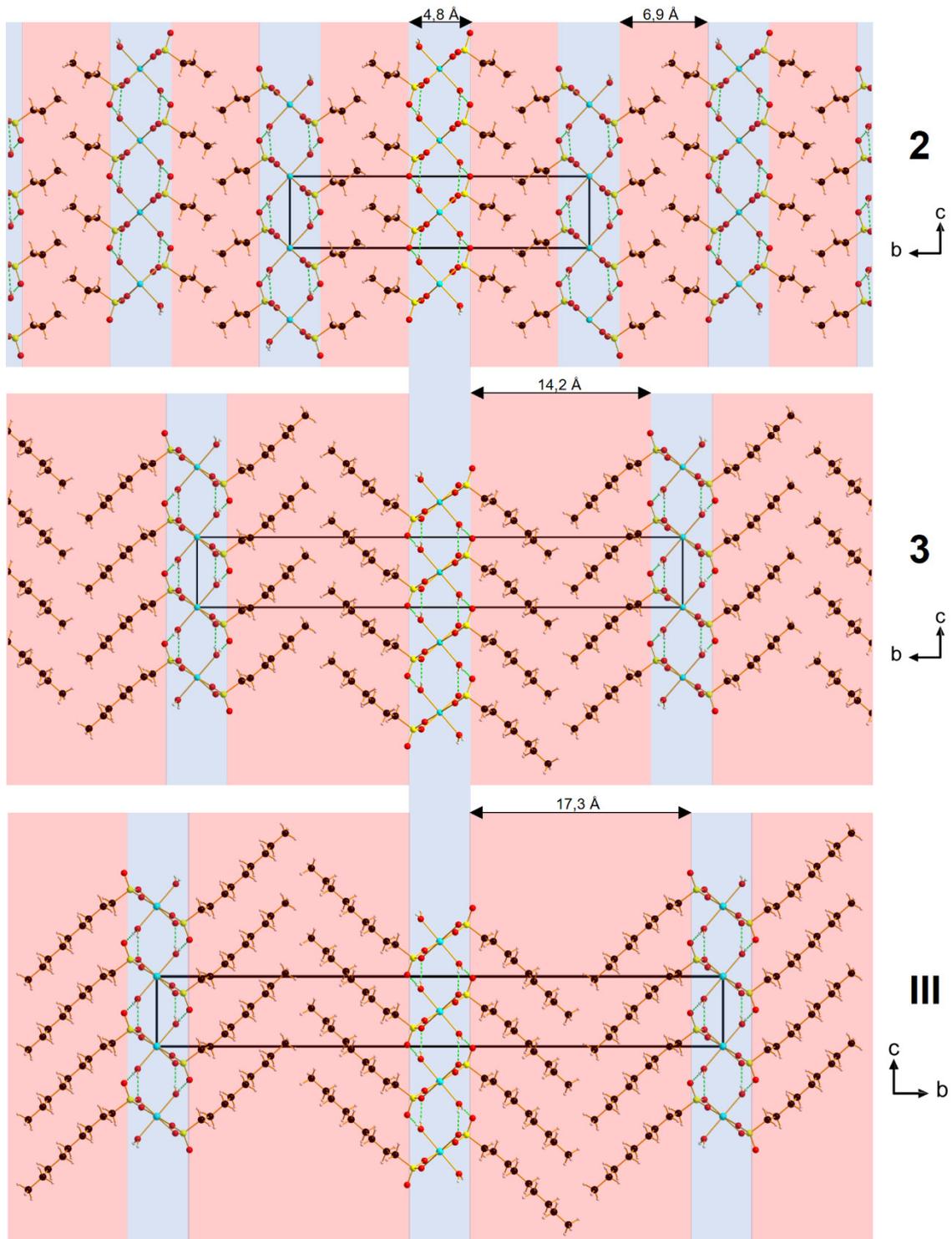


Abbildung 19: Darstellung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot) in **2**, **3** und **III** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Eigene Ergebnisse I

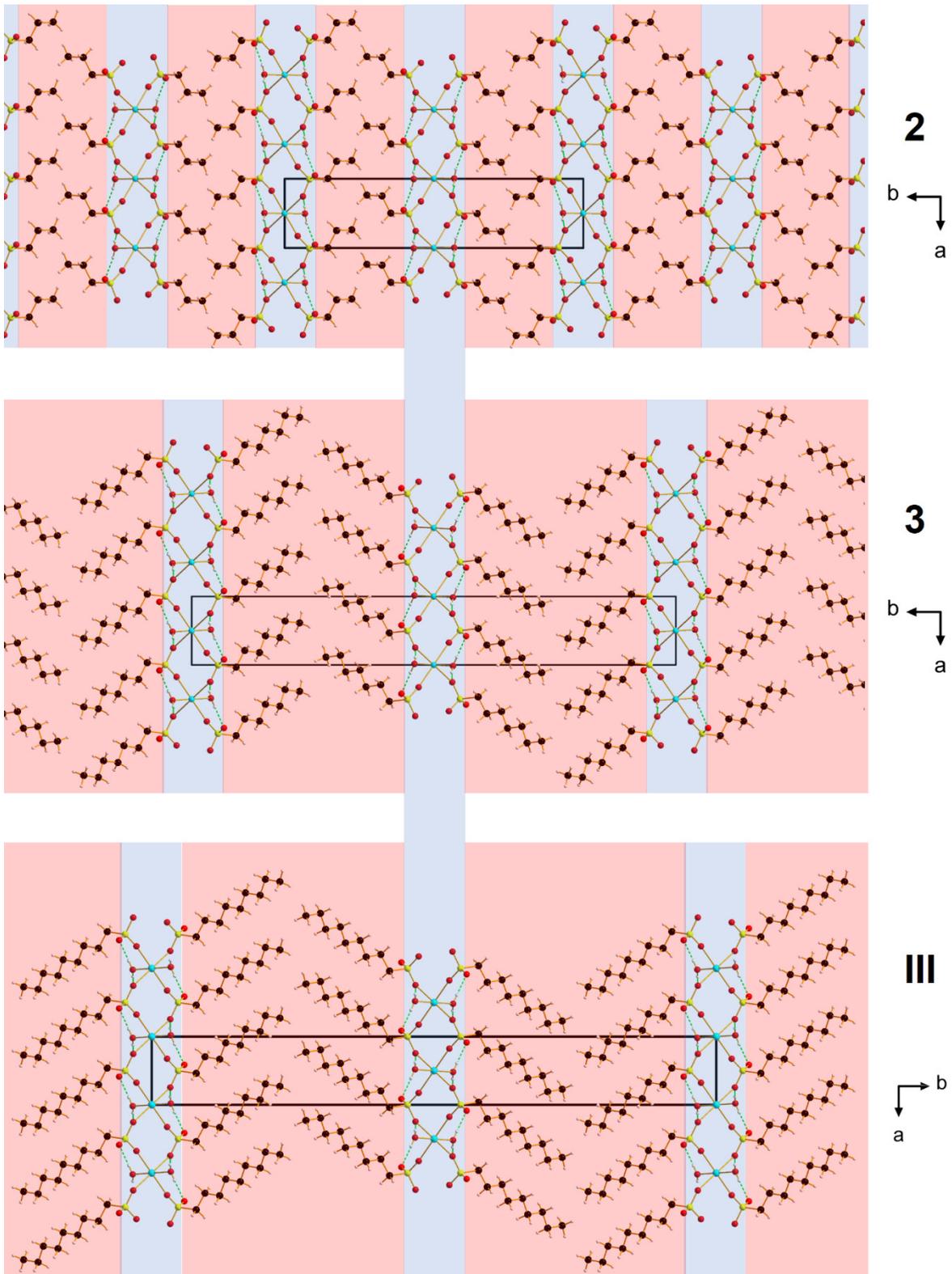


Abbildung 20: Darstellung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot) in **2**, **3** und **III** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Eigene Ergebnisse I

Zu erkennen ist, dass alle drei gezeigten Verbindungen von strikt getrennten hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Schichten geprägt sind und auch die Größe der Elementarzelle mit wachsender Alkylkettenlänge zunimmt. Die Calcium-Kationen, Sulfonat-Kopfgruppen und Aqualiganden bilden die hydrophile Schicht, und die jeweiligen Alkylketten bilden die hydrophobe Schicht. Entlang der kristallographischen *a*-Achse stapeln sich die einzelnen Schichten und bilden eine tensidartige Doppelschichtstruktur. Innerhalb der hydrophilen Schicht ist das ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk für den Zusammenhalt der Festkörperstruktur verantwortlich. Die Dicke der anorganischen Schicht bleibt mit 4,8 Å in den Verbindungen **2** und **3** annähernd gleich, wohingegen die Dicke der organischen Schicht mit der Länge der Alkylkette zunimmt. Die Dicke einer gesamten Doppelschicht entspricht dabei der Hälfte des Elementarzellenparameters *b*. Die Alkylketten innerhalb einer Doppelmembran liegen in den Verbindungen **2**, **3** und **III** sowohl mit Blickrichtung auf die *b,a*-Ebene als auch auf die *b,c*-Ebene zueinander versetzt und nicht ineinander verzahnt vor. Die strikte Trennung und alternierende Abfolge der hydrophilen und hydrophoben Schichten sorgt dafür, dass **2** und **3** als anorganisch-organisches Hybridmaterial eingestuft werden können.^[170] Tabelle 17 zeigt zum Vergleich neben dem Neigungswinkel θ auch die Abmessungen der Doppelschicht für Verbindungen **2**, **3** und **III**.

Tabelle 17: Auflistung der Schichtdicke und der Neigungswinkel θ von den Verbindungen **2**, **3** und **III**.

Verbindung	Dicke der organischen Schicht [Å]	$\angle \theta$ [°]
2	6,9	68,28(11)
3	14,2	66,32(7)
III	17,3	66,16(4)

Eine Betrachtung der Neigungswinkel θ zeigt, dass mit wachsendem Alkylrest ein spitzer werdender Winkel einhergeht.

Eigene Ergebnisse I

Eine parallele Anordnung der Alkylketten innerhalb einer Monoschicht erlaubt es, für die Verbindung **3** mittels des von der Arbeitsgruppe Blume^[129] entworfenen Konzepts eine Subzelle zu bestimmen. Die Alkylkette von **2** weist nicht genügend CH₂-Gruppen für eine Subzellenbestimmung auf. Eine Betrachtung der terminalen CH₃ Gruppe der Alkylkette als hypothetische CH₂-Gruppe würde jedoch denselben Subzellentyp, wie er auch in **3** zu finden ist, ergeben.

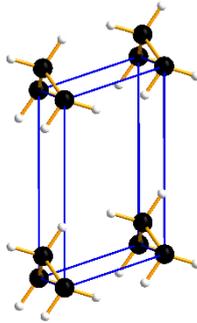


Abbildung 21: Darstellung der Subzelle, welche die Alkylkettenpackung der Verbindungen **3**, **I**, **II** und **III** innerhalb einer Monoschicht repräsentiert.

Die in Abbildung 14 dargestellte monokline Subzelle ist nicht nur in Verbindung **3** zu finden, sondern auch in allen anderen Calciumalkansulfonat-dihydraten, also den Verbindungen **I**, **II** und **III**. Wohingegen das einzige wasserfreie Calciumalkansulfonat, bei dem eine Subzellenbestimmung möglich ist, das Calciumdecansulfonat, die trikline Subzelle $L\eta_w$ aufweist. Ein Vergleich der Festkörperstrukturen der in Tabelle 13 aufgelisteten Calciumalkansulfonate zeigt, dass alle diese Verbindungen mit Ausnahme des Calciummethansulfonats eine strikte Trennung der hydrophilen und hydrophoben Bereiche und somit einen schichtartigen Aufbau aufweisen. Daher können diese auch als anorganisch-organische Hybridmaterialien eingestuft werden.^[170]

Eigene Ergebnisse I

3.2.4.3 Einkristallstrukturbestimmung von sieben monohydratisierten Bariumalkansulfonaten (**4-10**)

Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen wurde versucht, die Festkörperstrukturen von **4-10** aufzuklären. Für die Verbindungen **7**, **9** und **10** konnte im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der im Kapitel 3.1 bereits erwähnten Probleme jedoch nur ein vorläufiges Strukturmodell entworfen werden. Die im Verlauf dieser Arbeit gewonnenen Daten zu Elementarzellenparametern, Kristallsystem, Raumgruppen und Gütefaktoren der Verbindung **4-10** sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 dargestellt. Zum Vergleich sind auch Daten zu bereits literaturbekannten Bariumalkansulfonaten aufgeführt. Genauere Informationen zu Messparametern und Messbedingungen der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen können dem Kapitel 4.2 (experimenteller Teil) entnommen werden.

Tabelle 18: Gitterparameter aus der Einkristallstrukturanalyse von den Verbindungen **4-10** und weiterer literaturbekannter Bariumalkansulfonate.

Strukturierte Summenformel	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Ba(CH ₃ SO ₃) ₂ ^[146,147]	6,2657(6)	16,5220(16)	7,5009(7)			
Ba(CH ₃ SO ₃) ₂ (H ₂ O) _{1,5} ^[146]	22,6967(5)	12,0530(2)	15,0235(1)		108,8530(12)	
Ba(C ₂ H ₅ SO ₃) ₂ •H ₂ O (4)	12,8308(8)	8,9463(5)	10,0067(6)		100,191(5)	
Ba(C ₃ H ₇ SO ₃) ₂ •H ₂ O (5)	15,6970(6)	8,9359(3)	10,0418(4)		100,5730(10)	
Ba(C ₄ H ₉ SO ₃) ₂ •H ₂ O (6)	17,4456(15)	9,0299(6)	10,1192(8)		98,108(6)	
Ba(C ₅ H ₁₁ SO ₃) ₂ •H ₂ O (7)	8,9743(6)	10,0521(7)	20,0634(16)	79,68(3)	85,69(3)	89,89(3)
Ba(C ₆ H ₁₃ SO ₃) ₂ •H ₂ O (8)	21,6180(6)	8,8704(2)	10,0834(3)		98,765(2)	
Ba(C ₇ H ₁₅ SO ₃) ₂ •H ₂ O (9)	8,8206(8)	10,0602(5)	24,2867(16)	80,633(4)	88,064(7)	89,992(6)
Ba(C ₈ H ₁₇ SO ₃) ₂ •H ₂ O (10)	25,856(2)	8,7990(8)	10,0880(8)		98,147(4)	

Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten und Gütefaktoren aus der Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen **4-10** und weiterer literaturbekannter Bariumalkansulfonate.

Strukturierte Summenformel	KS	RG	Z	V [Å ³]	R ₁ ^[a]	wR ₂ ^[b]
Ba(CH ₃ SO ₃) ₂ ^[146,147]	orthorhombisch	<i>Cmc</i> 2 ₁	4	776,51(13)	0,0199	0,0512
Ba(CH ₃ SO ₃) ₂ (H ₂ O) _{1,5} ^[146]	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	3889,39(11)	0,0268	0,0565
Ba(C ₂ H ₅ SO ₃) ₂ •H ₂ O (4)	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1137,3(1)	0,0253	0,0581
Ba(C ₃ H ₇ SO ₃) ₂ •H ₂ O (5)	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1374,62(9)	0,0180	0,0382
Ba(C ₄ H ₉ SO ₃) ₂ •H ₂ O (6)	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1578,1(2)	0,0807	0,2064
Ba(C ₅ H ₁₁ SO ₃) ₂ •H ₂ O (7)	triklin	<i>P</i> $\bar{1}$	2	1777,5(2)	0,1322	0,3652
Ba(C ₆ H ₁₃ SO ₃) ₂ •H ₂ O (8)	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1911,01(9)	0,0230	0,0572
Ba(C ₇ H ₁₅ SO ₃) ₂ •H ₂ O (9)	triklin	<i>P</i> $\bar{1}$	2	2125,1(3)	0,0786	0,2030
Ba(C ₈ H ₁₇ SO ₃) ₂ •H ₂ O (10)	monoklin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2273,0(3)	0,0856	0,2176

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_c^2/3]$$

Eigene Ergebnisse I

Ein Vergleich der zwei bereits literaturbekannten Bariummethansulfonate unterschiedlicher Hydratationsgrade mit den sieben längerkettigeren Bariumalkansulfonat-monohydraten zeigt, dass diese sich erwartungsgemäß sehr stark voneinander unterscheiden. Die Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P2_1/c$. Dahingegen kristallisieren Verbindungen **7** und **9** im triklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Die Gitterparameter von **7** und **9** liegen in ähnlichen metrischen Relationen wie **4**, **5**, **6**, **8** und **10**, sodass von einer grundsätzlichen Vergleichbarkeit dieser Strukturen auszugehen ist. Die Raumgruppe $P\bar{1}$ ist eine maximal translationsgleiche Untergruppe der Raumgruppe $P2_1/c$. Dies bedeutet, dass die Untergruppe noch über das vollständige Translationengitter verfügt und die Elementarzelle ein unverändertes Volumen aufweist. Somit würde sich eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung^[174] der Modifikationen $P2_1/c$ und $P\bar{1}$ durch Symmetriereduktion, in diesem Fall die Wegnahme von zwei Symmetrieeoperationen (Gleitspiegelebene und zweizählige Schraubenachse), auszeichnen. Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen **7** und **9** (siehe Kapitel 4.2 experimenteller Teil) deuten nicht darauf hin, dass temperaturabhängige Phasenumwandlungen vorliegen. Die aus den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalysen simulierten Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **7** und **9** weisen im Vergleich zu den gemessenen Pulverdiffraktogrammen (siehe Kapitel 4.2 experimenteller Teil) einige Unterschiede auf. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Verbindungen nicht phasenrein vorliegen. Somit kann das Vorliegen von mehreren Polymorphen oder Modifikationen der Verbindungen **7** und **9** nicht ausgeschlossen werden. Anhand der Befunde der vorangegangenen Analytik kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Strukturen von **4-10** trotz Anwesenheit von Alkansulfonaten verschiedener Alkylkettenlänge um sehr ähnliche Festkörperstrukturen mit vergleichbarem Strukturmuster handelt.

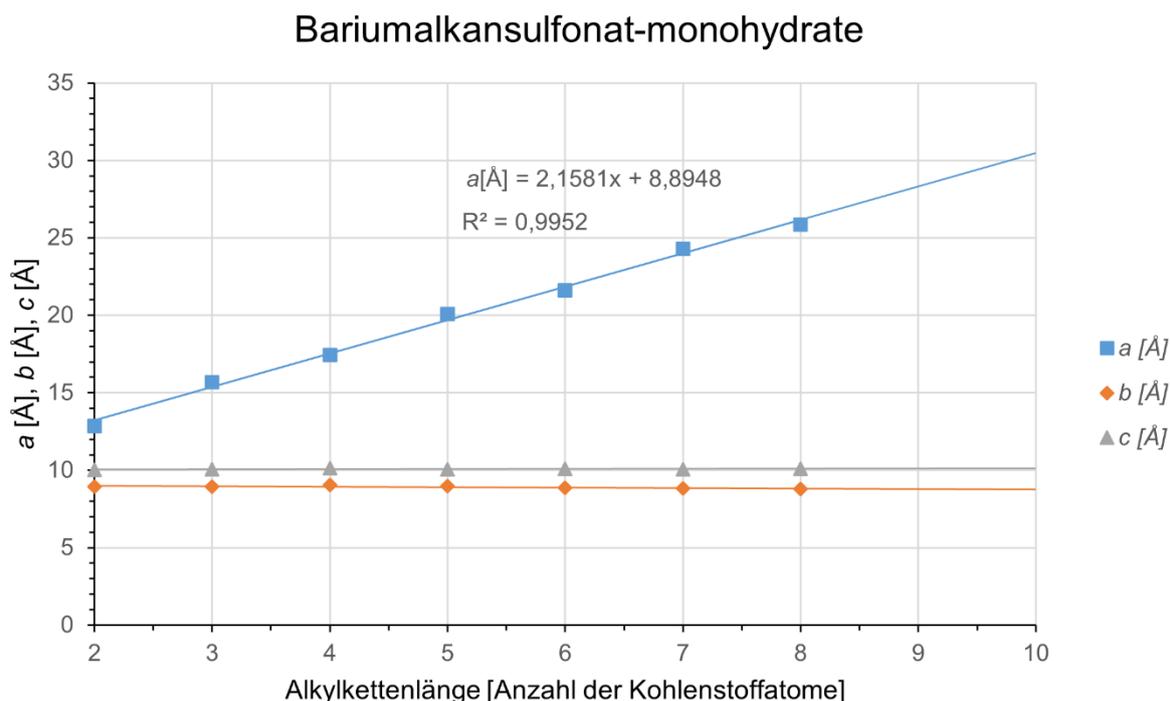


Abbildung 22: Graphische Auftragung der Gitterparameter der Verbindungen **4-10** mit Extrapolation für Bariumalkansulfonat-monohydrate.

Abbildung 22 zeigt die graphische Auftragung der Gitterparameter der Verbindungen **4-10**. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden für Verbindungen **7** und **9** die Gitterparameter gemäß der passenden nicht-standardisierten Aufstellung aufgetragen. Diese Auftragung zeigt, dass die Gitterparameter *b* und *c* annähernd konstant bleiben, es wächst lediglich der Gitterparameter *a* mit der steigenden Anzahl an Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Kette. Der Gitterparameter *a* wächst mit jedem Kettenglied um 2,12 Å und damit einher geht auch ein Wachstum des Elementarzellenvolumens. Somit lassen sich die Parameter der Elementarzelle für Bariumalkansulfonat-monohydrate mit einer längeren Alkylkette extrapolieren.

Bis auf das Bariummethansulfonat-anhydrat^[146] und das Bariummethansulfonat-sesquihydrat^[146] konnten bis dato noch keine weiteren Verbindungen in der homologen Reihe der Bariumalkansulfonate strukturell aufgeklärt werden.

Sowohl die in dem monoklinen Raumgruppentyp kristallisierenden Substanzen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** als auch die in dem triklinen Raumgruppentyp kristallisierenden Substanzen **7** und **9** weisen jeweils untereinander einen analogen schichtartigen Festkörperaufbau auf und unterscheiden sich innerhalb desselben Raumgruppentyps lediglich in der Alkylkettenlänge und der räumlichen Anordnung dieser. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden aufgrund der Ähnlichkeiten an ausgewählten Stellen nur Bilder der Verbindung **4**

Eigene Ergebnisse I

und **9** verwendet, um somit den Festkörperaufbau einfach hydratisierter Bariumalkansulfonate beider Raumgruppentypen beispielhaft zu erläutern.

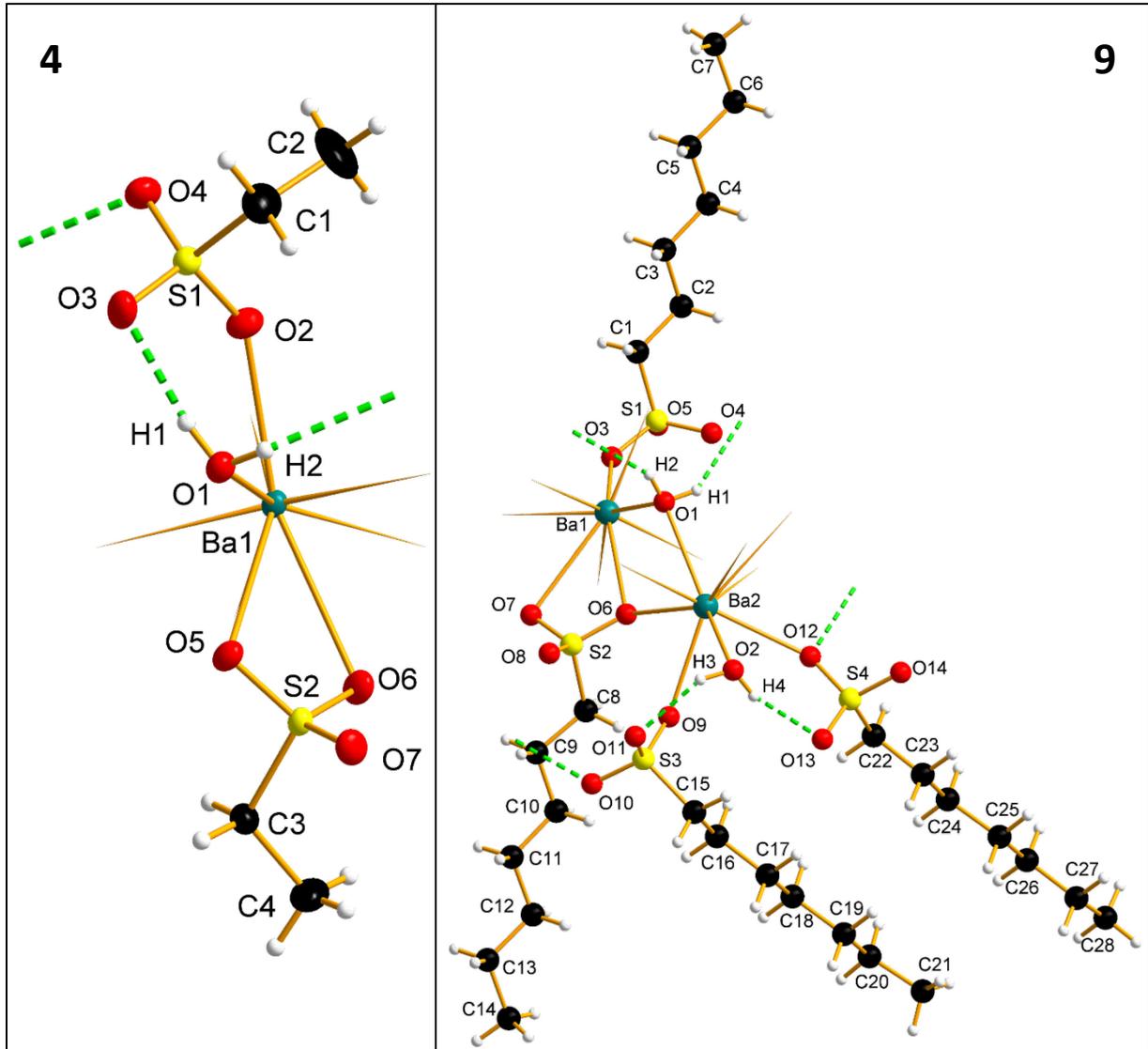


Abbildung 23: Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von **4** und **9**. Für **4** werden alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Für **9** wurde aufgrund der Datenqualität die Darstellung mittels Kugel-Stab-Modell gewählt. Die Koordinationsrichtungen zu benachbarten Einheiten sind durch angespitzte Stäbe angedeutet. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

Die Abbildung 23 zeigt die gewählten asymmetrischen Einheiten von **4** und **9**. Für die Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** besteht diese aus einem Barium-Kation, einem Wassermolekül und zwei der jeweiligen Alkansulfonat-Anionen. Aufgrund von geringerer Symmetrie ist die asymmetrische Einheit von **7** und **9** doppelt so groß und besteht aus zwei Barium-Kationen, vier Alkansulfonat-Anionen und zwei Wassermolekülen. In beiden Verbindungen befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, und die Alkylketten der Alkansulfonate-Anionen liegen in der *all-transoiden* Konformation vor.

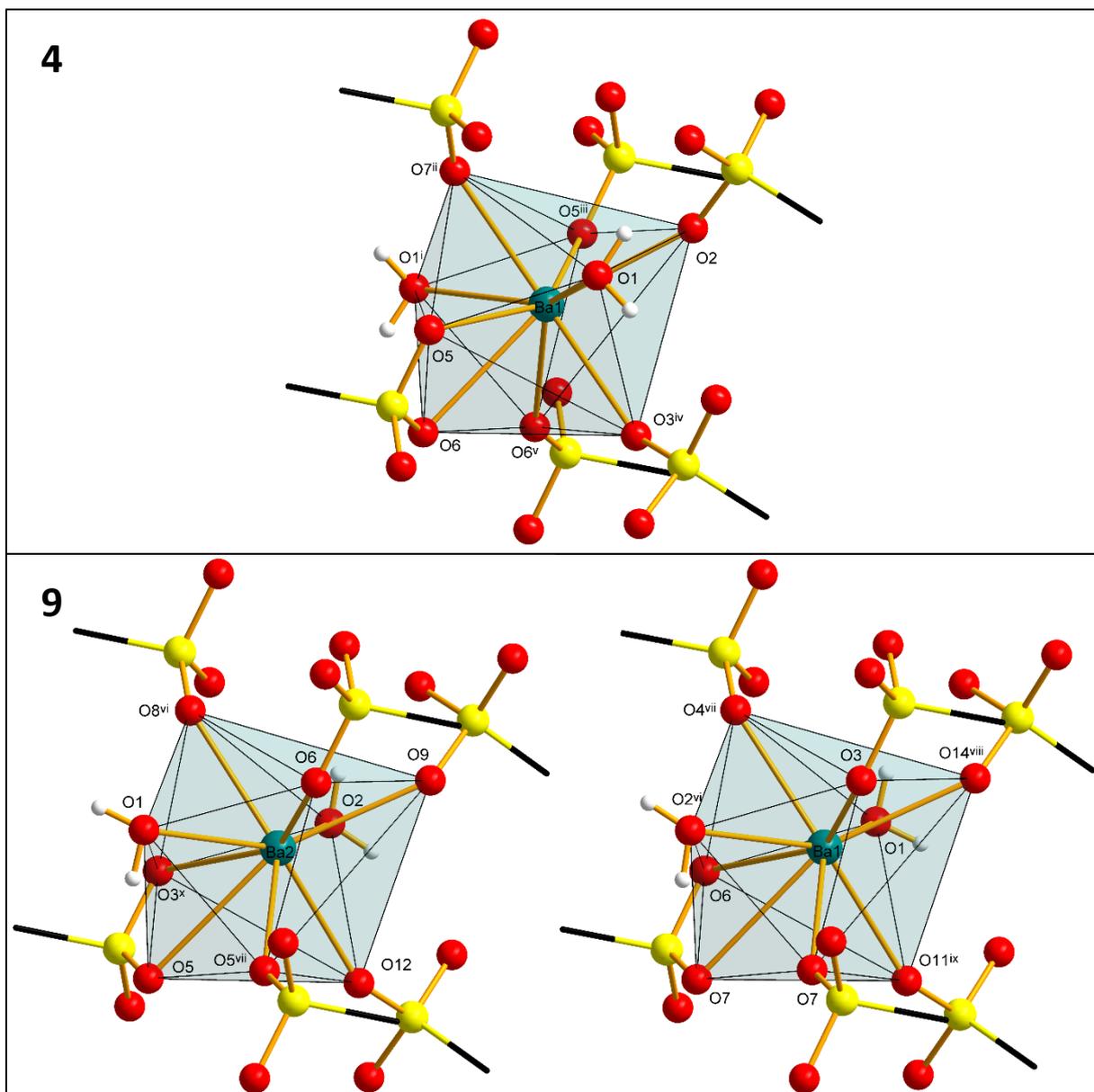


Abbildung 24: Koordinationsumgebung der Verbindungen **4** und **9**. Die Alkylketten der Alkansulfonat-Anionen sind mit dem Stäbchen-Modell verkürzt angedeutet. Symmetriecodierung: (i) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (ii) $x, 3/2-y, -1/2+z$; (iii) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (iv) $x, 3/2-y, 1/2+z$; (v) $1-x, 1-y, 1-z$; (vi) $1+x, y, z$; (vii) $2-x, -y, 1-z$; (viii) $1-x, -y, 1-z$; (ix) $2-x, 1-y, 1-z$; (x) $1+x, y, z$; (xi) $-1+x, y, z$.

Abbildung 24 zeigt exemplarisch die Koordinationssphäre der Bariumatome in den Verbindungen **4** und **9**. Das Barium-Kation wird in Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** von neun Sauerstoffatomen koordiniert. Sieben dieser Sauerstoffatome sind Oxofunktionen der Sulfonat-Kopfgruppen und zwei davon sind Aqualiganden. Die Koordinationspolyeder besitzen eine zum Teil verzerrte, dreifach überkappt-prismatische Geometrie. Das Sauerstoffatom O4 bildet dabei in keiner monoklinen Verbindung eine koordinative Bindung zu dem Bariumatom aus. Jedes Polyeder ist über die Kanten O1-O5 O1ⁱ-O5ⁱⁱⁱ und O6-O6^v mit weiteren, durch Symmetrie erzeugten Polyedern verknüpft.

Eigene Ergebnisse I

In den Verbindungen **7** und **9** sind die zwei kristallographisch unabhängigen Bariumatome auch von jeweils neun Sauerstoffatomen koordiniert. Auch hier stammen in beiden Koordinationssphären jeweils sieben der Sauerstoffatome aus Oxofunktionen der Sulfonat-Kopfgruppen und die zwei weiteren sind Aqualiganden. Die Koordinationssphäre beider Polyeder zeichnet sich durch eine verzerrte, dreifach überkappt-prismatische Geometrie aus. Die Sauerstoffatome O10 und O13 der jeweiligen Alkansulfonat-Kopfgruppe sind nicht an den Koordinationssphären der Bariumatome beteiligt. Das Koordinationspolyeder von Ba1 ist über die Kanten O1—O6 und O3—O2 mit zwei Ba2 Koordinationspolyedern verknüpft. Über die Kante O7—O7 besteht eine Verknüpfung zu einem symmetrieabhängigem Ba1 Polyeder. Das Koordinationspolyeder von Ba2 ist neben der schon erwähnten O3^x—O2 O1—O6 Kantenverknüpfung zu dem Ba1 Polyedern über die Kante O5—O5ⁱⁱⁱ zu einem symmetrieabhängigen Ba2 Polyeder verknüpft. Sowohl die Ba—O-Abstände der Oxofunktionen als auch der Aqualiganden liegen in den Verbindungen **4-10** mit 2,694(13) bis 3,069(6) Å im Bereich der zu erwartenden Werte für Bariumsulfonate^[175–177] und werden daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. Die in Tabelle 5 aufgelisteten Bindungsordnungssummen für die Barium-Atome passen mit dem zu erwartenden Wert von zwei gut überein. Eine ausführliche Auflistung ausgewählter Bindungslängen, die zur Berechnung der Bindungsordnungssummen verwendet wurden, befindet sich aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang.

Tabelle 20. Empirisch bestimmte Bindungsordnungssummen der Barium-Ionen in Verbindungen **4-10**.

Ba-Atom	$\Sigma(4)^a$	$\Sigma(5)^a$	$\Sigma(6)^a$	$\Sigma(7)^a$	$\Sigma(8)^a$	$\Sigma(9)^a$	$\Sigma(10)^a$
Ba1	2,06	2,07	1,97	2,06	2,08	2,12	2,13
Ba2				2,06		2,12	

^a Mit $r_0 = 2,265$ und $B = 0,37^{[173]}$

Eigene Ergebnisse I

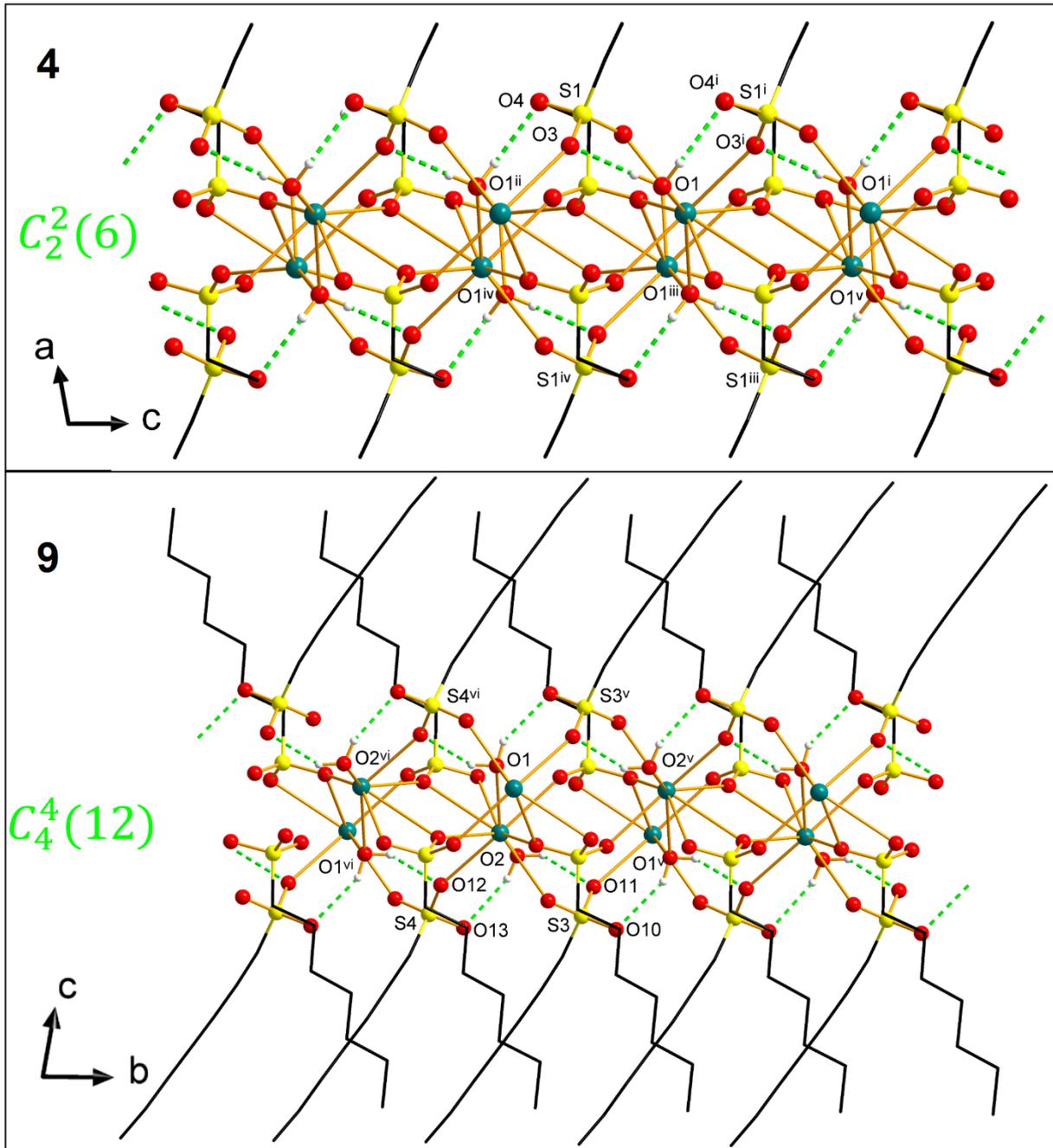


Abbildung 25: Wasserstoffbrückenbindungssystem in Verbindung **4** und **9** mit Graph-Set-Motiv nach Etter. Die Alkylketten der Alkansulfonat-Anionen sind im Stäbchen-Modell dargestellt und ihre Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $x, 3/2-y, 1/2+z, x$; (ii) $x, 3/2-y, -1/2+z$; (iii) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (iv) $1-x, 1-y, -z$; (v) $1-x, 1-y, 1-z$; (vi) $1-x, -y, 1-z$.

Eigene Ergebnisse I

Der prinzipielle Aufbau des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist für **4**, **5**, **6**, **8** und **10** sehr ähnlich. Daher zeigt Abbildung 25 exemplarisch nur die Wasserstoffbrückenbindungssysteme von **4** und **9** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*- bzw. *a*-Achse. Für Verbindung **7** war es nicht möglich, die Wasserstoffatomlagen des Aqualiganden zu bestimmen. Somit kann an dieser Stelle nur vermutet werden, dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem Ähnlichkeiten zu dem von Verbindung **9** besitzt. Allgemein lässt sich für die monoklin kristallisierenden Bariumalkansulfonate sagen, dass die Sauerstoffatome O3 und O4 der Sulfonat-Kopfgruppe mit S1 unabhängig von der Alkylkettenlänge des Anions durch Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils zwei Aqualigand verbunden sind. Dabei dienen die beiden Sauerstoffatome als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor. Die Sulfonat-Kopfgruppe mit S2 ist nur über koordinative Bindungen in die Festkörperstruktur integriert und nicht Teil des Wasserstoffbrückenbindungssystems. Mit D···A-Abständen von 2,786(6) bis 2,817(3) Å für O1—H1···O3 und 2,871(3) bis 2,995(6) Å für O1—H2···O4ⁱ liegt in den Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** jeweils eine kürzere und eine längere, aber schwache Wasserstoffbrückenbindung vor. Mit dem D—H···A-Winkel im Bereich von 138(8) bis 171(3)° sind die Wasserstoffbrückenbindungen zum Teil sehr stark gebogen. Mittels eines Graph-Sets lässt sich diese Verbrückung der Alkansulfonat-Anionen durch eine wellenförmige endlose Kette mit Propagationsrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse und dem Graph-Set Deskriptor $C_2^2(6)$ beschreiben.

Der Aufbau des Wasserstoffbrückenbindungssystems der Verbindung **9** ist sehr ähnlich dem der eben genannten Verbindungen. Die Sauerstoffatome O10, O11, O12 und O13 der Sulfonat-Kopfgruppen S3 und S4 dienen als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren für die von den zwei Wassermolekülen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen. Die D···A-Abstände liegen im Bereich von 2,800(8) bis 2,977(9) Å und die D—H···A-Winkel im Bereich von 142(11) bis 160(9)°. Somit können die Wasserstoffbrückenbindungen in **9** eher als schwach eingestuft werden. Auffällig ist, dass im Gegensatz zu **4**, **5**, **6**, **8** und **10** der D···A-Abstand der Wasserstoffbrückenbindungen bei den Oxofunktionen, die über koordinative Bindung in den Festkörper integriert sind (O2—H3···O11 und O1—H1···O12ⁱ), kürzer ist als bei denen, die nicht an der Koordinationssphäre der Bariumatome beteiligt sind (O1—H2···O10ⁱⁱ und O2—H4···O13). Auch in der Verbindung **9** lässt sich das gesamte Wasserstoffbrückenbindungssystem durch eine wellenförmige endlose Kette mit dem Graph-Set Deskriptor $C_4^4(12)$ beschreiben, wobei diese, aufgrund der veränderten Aufstellung der Elementarzelle, entlang der kristallographischen *b*-Achse propagiert.

Eigene Ergebnisse I

Tabelle 21: Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8**, **9** und **10**.

Verbindung	D—H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D—H···A [°]	Symmetriecodierung
4	O1—H1···O3	2,04(2)	2,817(3)	157(4)	(i) $x, -y+3/2, z+1/2$
	O1—H2···O4 ⁱ	2,09(2)	2,871(3)	156(4)	
5	O1—H2···O3	2,08(3)	2,809(3)	154(3)	(i) $x, -y+1/2, z-1/2$
	O1—H1···O4 ⁱ	2,06(2)	2,904(3)	171(4)	
6	O1—H1···O3 ⁱⁱ	1,97(5)	2,788(13)	167(13)	(i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$
	O1—H2···O4 ⁱ	2,15(5)	2,955(14)	163(12)	
8	O1—H1···O3 ⁱⁱ	2,01(2)	2,812(2)	166(3)	(i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$
	O1—H2···O4 ⁱ	2,14(2)	2,953(3)	166(3)	
9	O1—H1···O12 ⁱ	2,09(8)	2,800(9)	143(11)	(i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$
	O2—H3···O11	2,10(8)	2,805(9)	143(11)	
	O1—H2···O10 ⁱⁱ	2,23(4)	2,977(9)	150(7)	
	O2—H4···O13	2,18(4)	2,975(9)	160(9)	
10	O1—H1···O3 ⁱ	2,00(8)	2,787(6)	138(8)	(i) $x, -y+3/2, z-1/2$
	O1—H2···O4	2,26(7)	2,995(6)	145(7)	

Eigene Ergebnisse I

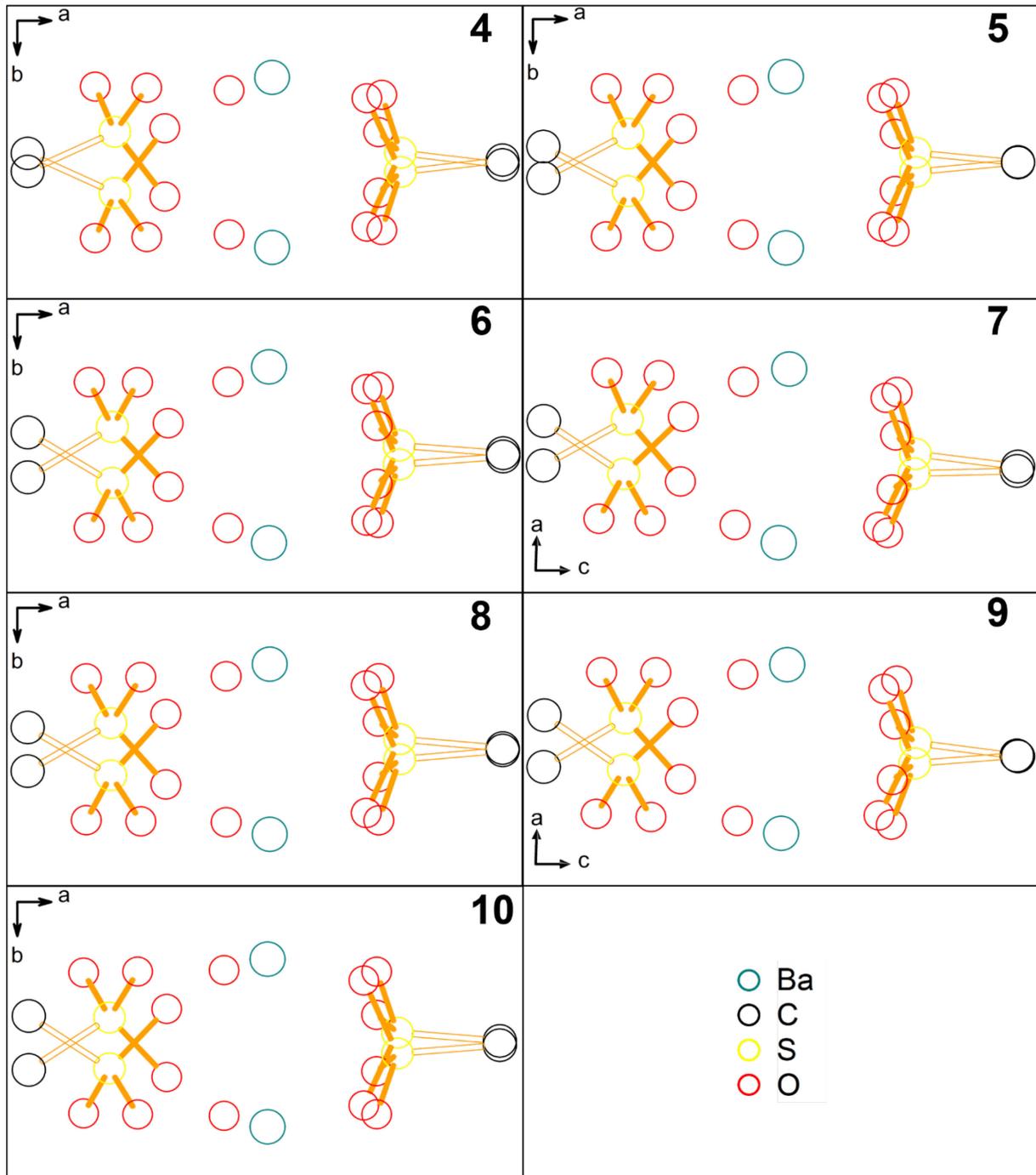


Abbildung 26: Schematische Schnittbildarstellungen der anionischen Schicht der Bariumalkansulfonate 4-10.

Abbildung 26 zeigt durch schematische Schnittbildarstellungen den Aufbau der anionischen Schicht von Verbindungen 4-10 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c - bzw. b -Achse. Zu erkennen ist hierbei, dass die Lage der Kohlenstoff-, Schwefel- und Barium-Atome in den Verbindungen ähnlich ist, aber nicht gleich. Diese Beobachtung kann durch einen Blick auf die Atomkoordinaten der einzelnen Atome bestätigt werden. In Verbindung 7 und 9 ist eine Verschiebung der Barium-Atome entlang der kristallographischen c -Achse zu erkennen und darüber hinaus auch eine

Eigene Ergebnisse I

Verdrehung der Sulfonat-Anionen. Bei den Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** fällt auf, dass die Position der Barium- und Sauerstoffatome der Aqualiganden sehr ähnlich ist, die Position der Sulfonat-Kopfgruppen mit S1 und mit S1ⁱ sich jedoch mit der Länge der Alkylkette verändert.

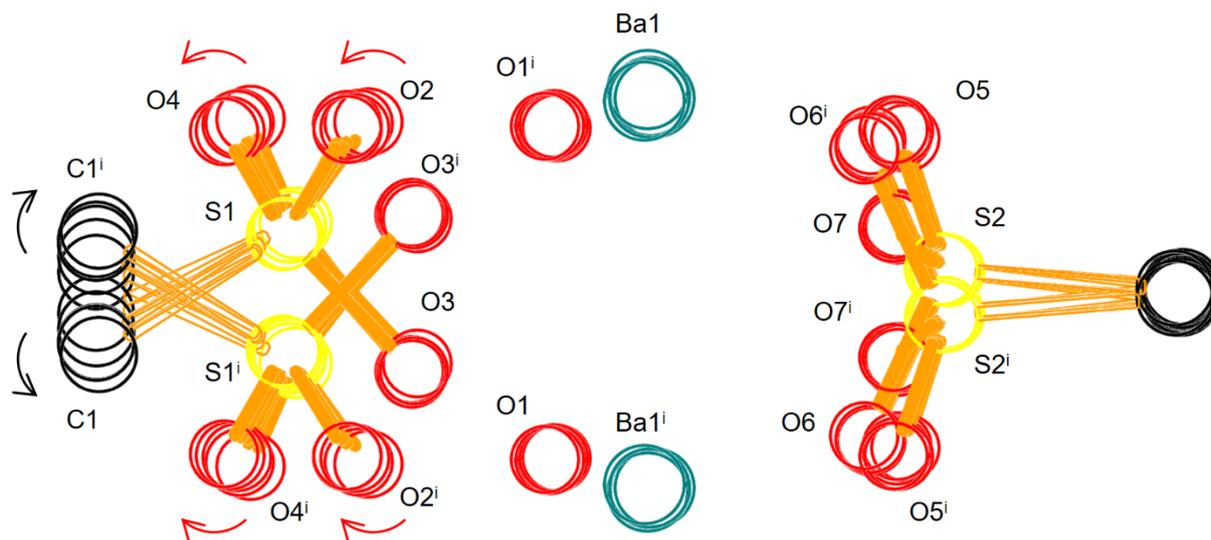


Abbildung 27: Kumulierte Schnittbildarstellungen der anionischen Schicht von den Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10**. Die eingefärbten Pfeile zeigen die Verschiebung des Kohlenstoffatoms C1 der Alkylkette (schwarz) und der Oxofunktionen (rot) mit steigender Kettenlänge.

In Abbildung 27 wird diese Verschiebung der Atome oder auch die Verdrehung der Sulfonat-Kopfgruppe durch eine Kumulation der Schnittbildarstellungen veranschaulicht. Die eingefärbten Pfeile deuten die Verschiebung der jeweiligen Atome mit steigender Alkylkettenlänge an. Die stärkste Verschiebung mit steigender Kettenlänge ist bei dem ersten Kohlenstoffatom C1 erkennbar. Diese Verdrehung der Sulfonat-Kopfgruppe ist anhand der Positionen der Sauerstoffatome O2 und O4 gut zu erkennen. Mit zunehmender Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wird die Neigung des gesamten Alkansulfonat-Anions zur anorganischen Schicht stärker [vgl. Tabelle 24] und somit auch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1—H2···O4 [vgl. Tabelle 21] länger. Die Atome der Sulfonat-Kopfgruppen mit S2-Atomen scheinen sich aus diesem Betrachtungswinkel kaum zu verschieben, die Betrachtung der Neigungswinkel [vgl. Tabelle 24] zeigt zwar eine Verschiebung, aber keinen erkennbaren Trend.

Um das Maß der Verdrehung der beiden Sulfonat-Kopfgruppen zueinander zu bestimmen, um womöglich einen Trend erkennen zu können, werden mit Hilfe des Programms Diamond^[178] Ebenen durch die Alkylketten der zwei kristallographisch unabhängigen

Eigene Ergebnisse I

Alkansulfonat-Anionen projiziert und der Winkel dieser beiden Ebenen zueinander bestimmt.

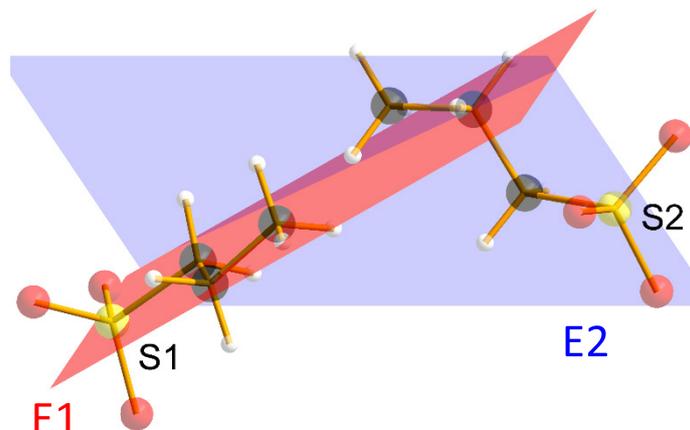


Abbildung 28: Beispielhafte Darstellung der Ebenen E1 und E2 in der Verbindung **5**.

Die Abbildung 28 zeigt am Beispiel von Verbindung **5** die rot dargestellte Ebene E1 (C1-C3) sowie die blau dargestellte Ebene E2 (C4-C6) und veranschaulicht somit den zugehörigen Ebenenwinkel. Für die Verbindungen **7** und **9** wurden aufgrund der vier unterschiedlichen Alkylketten vier weitere Winkel berechnet. Hierbei ist auch wieder die Ebene E1 durch die Alkylkette der Sulfonat-Anionen mit S1 projiziert, die Ebene E2 durch die Alkylketten der Sulfonat-Anionen mit S2. Für Verbindung **7** und **9** wurden aufgrund der vier kristallographisch unabhängigen Alkylketten zwei weitere Winkel berechnet.

Tabelle 22: Berechnete Verdrehungswinkel zwischen den Ebenen, welche durch die Alkylketten der jeweiligen Alkansulfonat-Anionen projiziert werden.

Nr.	α E1 zu E2 [°]	α E1 zu E3 [°]	α E1 zu E4 [°]	α E2 zu E3 [°]	α E2 zu E4 [°]	α E3 zu E4
4	86,11(15) ^a	-	-	-	-	-
5	86,32(6)	-	-	-	-	-
6	87,1(3)	-	-	-	-	-
7	1,5(5)	89,9(3)	89,9(3)	89,5(3)	89,5(3)	1,2(4)
8	87,74(1)	-	-	-	-	-
9	1,1(1)	89,9(7)	90,0(7)	89,5(6)	89,5(7)	0,17(8)
10	89,90(4)	-	-	-	-	-

^a Ebenen E1 und E2 sind aufgrund der kurzen Alkylkette durch die Atome S1, C1, C2 bzw. S2, C3, C4 projiziert

In den Verbindungen **4**, **5**, **6**, **8** und **10** zeigt die Abstumpfung des Winkels zwischen den Ebenen E1 und E2 mit Werten von 86,11(15)° bis hin zu 89,90(4)° die immer stärker werdende Verdrehung der Alkansulfonat-Anionen mit steigender Alkylkettenlänge. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese immer stärker werdende Verdrillung energetische Gründe hat, wie zum Beispiel die Maximierung von *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen, und zum Teil auch auf den steigenden sterischen Anspruch der Alkylkette zurückzuführen ist. Denn ein Winkel von 90° würde der maximal möglichen Verdrehung entsprechen.

Eigene Ergebnisse I

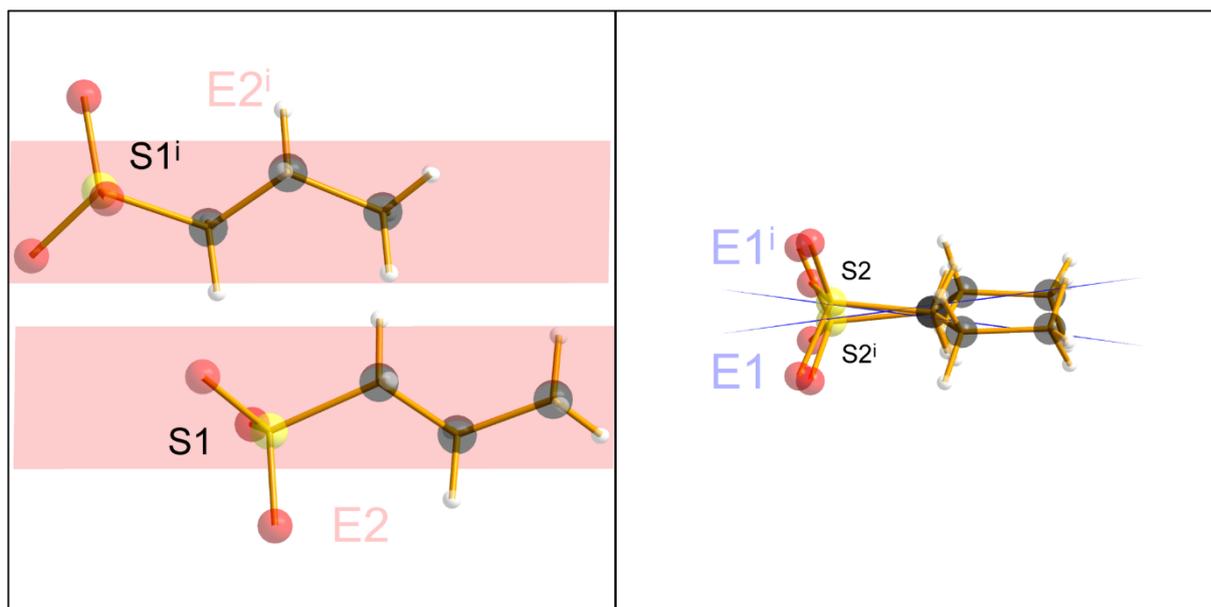


Abbildung 29: Beispielhafte Darstellungen der Ebenen E1, E1ⁱ, E2 und E2ⁱ durch die kristallographisch voneinander abhängigen Alkansulfonat-Anionen der Verbindung **5**.

Eine genauere Betrachtung der Lage der kristallographisch voneinander abhängigen Alkansulfonat-Anionen mit S1 und mit S1ⁱ, wie in Abbildung 10 beispielhaft dargestellt, zeigt, dass trotz der alternierenden Ausrichtung der Sulfonat-Kopfgruppen und der entgegenlaufenden Alkylketten die Ebenen durch die Alkylketten parallel zueinander liegen. Die Alkansulfonat-Anionen mit S2 und mit S2ⁱ weisen jedoch keine zueinander parallel liegenden Alkylketten auf. Die vollständigen Winkel für Verbindung **4**, **5**, **6**, **8** und **10** sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Berechnete Winkel zwischen den Ebenen, welche durch die Alkylketten der kristallographisch voneinander abhängigen Alkansulfonat-Anionen projiziert werden.

Nr.	4	5	6	8	10
∠ E1 zu E1 ⁱ [°]	0	0	0	0	0
∠ E2 zu E2 ⁱ [°]	19,8(3) ^a	15,05(17)	12,6(8)	8,38(4)	0,23(7)

^aEbenen, projiziert durch die Atome S1, C1, C2 bzw. S2, C3, C4

Beträgt der Winkel zwischen E2 und E2ⁱ in Verbindung **5** noch 15,06(17)°, fällt dieser in Verbindung **10** auf 0,23(7)°. Bei steigender Kettenlänge nähert sich der Winkel der Parallelität an. Dahingegen ist der Winkel zwischen E1 und E1ⁱ konstant bei 0°.

Eigene Ergebnisse I

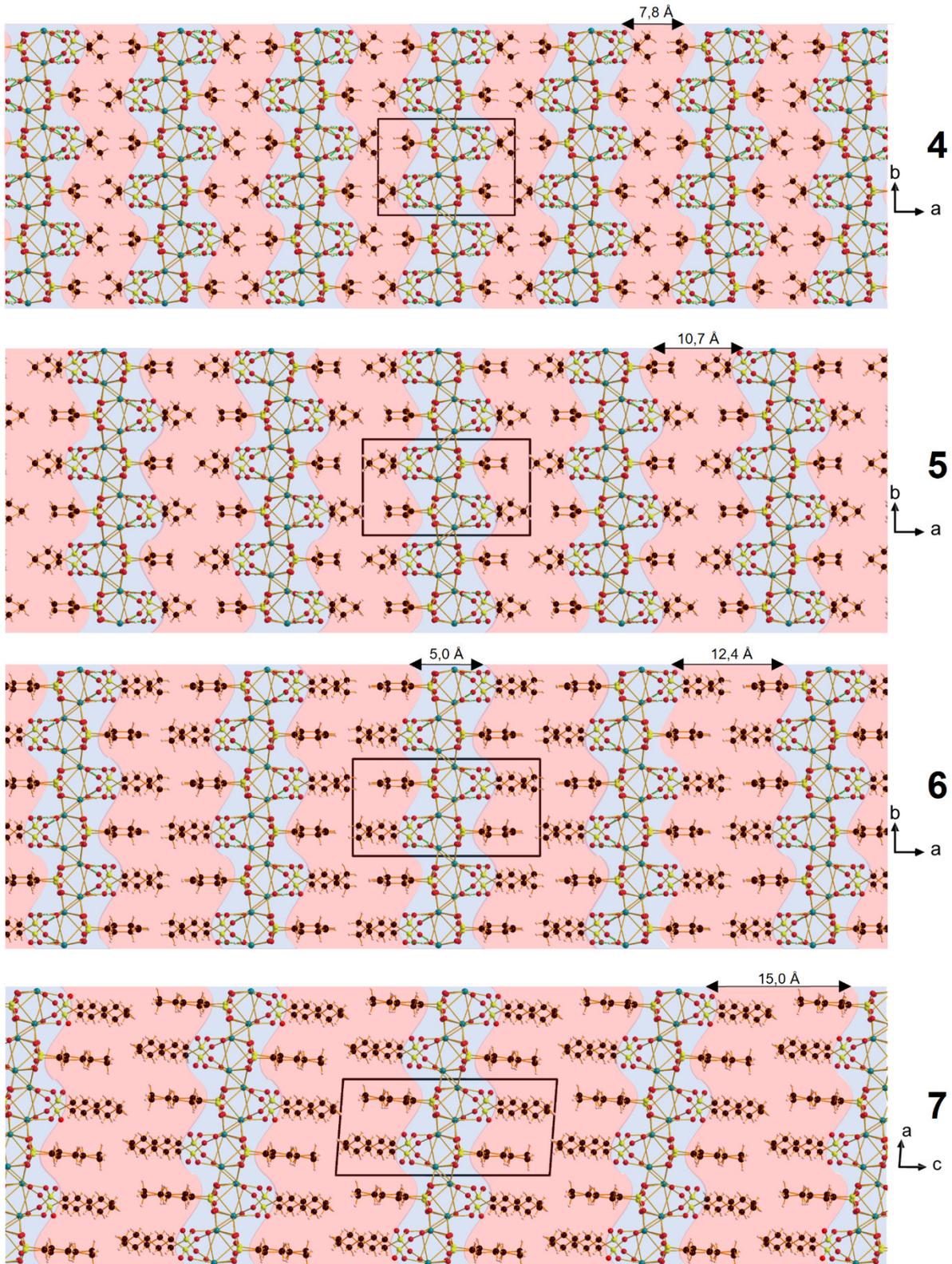


Abbildung 30: Darstellung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot) in 4-7 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (4-6) bzw. *b*-Achse (7).

Eigene Ergebnisse I

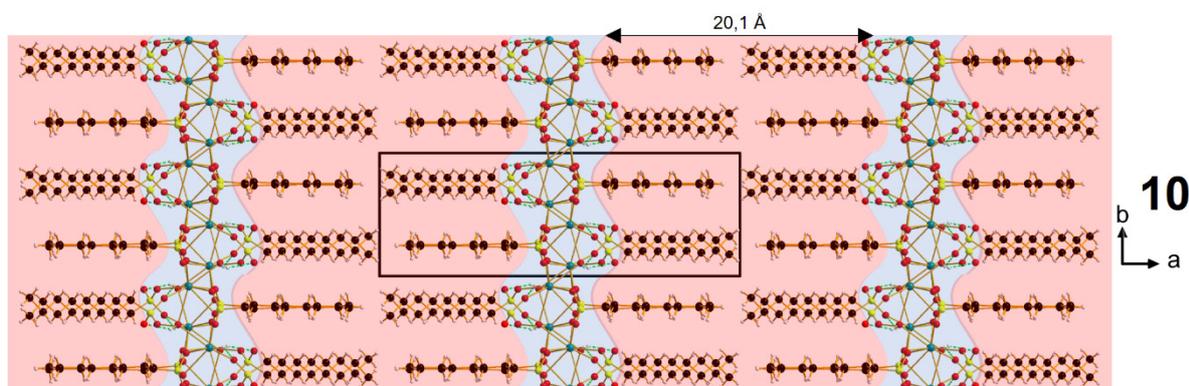
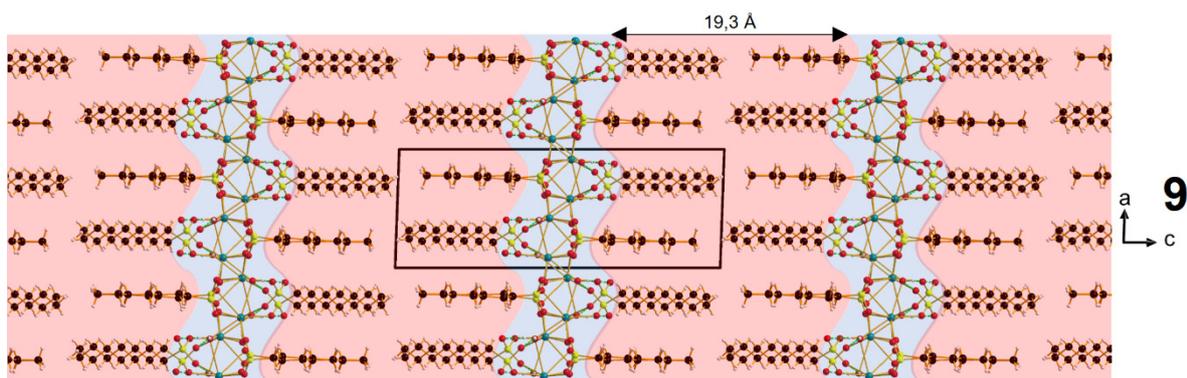
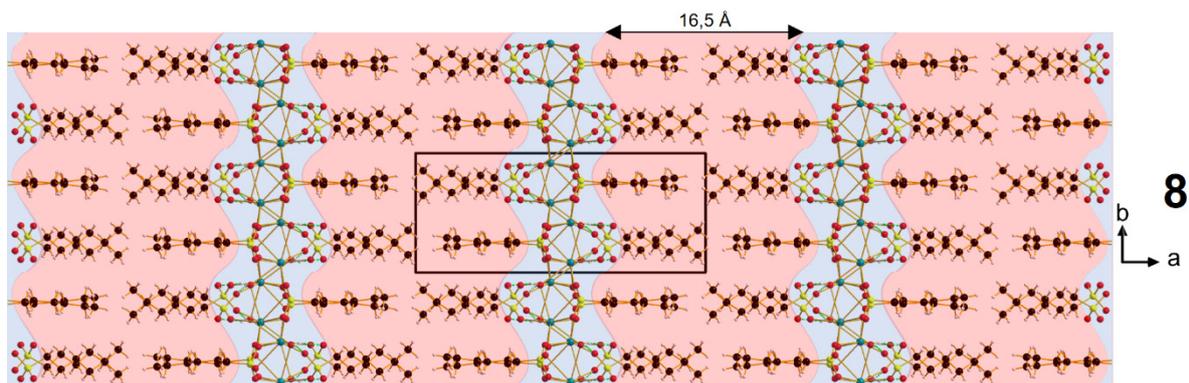


Abbildung 31: Darstellung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot) in **8-10** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (**8** und **10**) bzw. *b*-Achse (**9**).

Die Festkörperpackungen der Verbindungen **4-10** sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 mit farblich hervorgehobenen hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Schichten und der eingezeichneten Elementarzelle dargestellt. Bei Betrachtung der Festkörperpackung fällt auf, dass mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (*b*-Achse für **7** und **9**) eine strikte Trennung der anorganischen und organischen Schichten vorliegt. Auch mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (*a*-Achse für **7** und **9**) liegt eine strikte Trennung der Schichten vor, jedoch sorgt die wellenförmige Anordnung der anorganischen Schicht dafür, dass, wie auch in der Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks (Abbildung 25) zu erkennen, diese strikte

Eigene Ergebnisse I

Trennung aufgrund der zweidimensionalen Darstellung nicht auf den ersten Blick erkennbar ist. Die anorganische Schicht setzt sich zusammen aus den Barium-Kationen, Sulfonat-Kopfgruppen und den Aqualiganden, wohingegen die hydrophobe Schicht aus der jeweiligen Alkylkette besteht. Gut zu erkennen ist hierbei, dass die Dicke der anorganischen Schicht mit ungefähr 5,0 Å in den Verbindungen **4-10** gleichbleibt, wohingegen die Dicke der organischen Schicht mit der Länge der Alkylkette zunimmt. Diese steigt von 7,8 Å in der Verbindung **4** bis hin zu 20,1 Å in **10**. Die Dicke einer gesamten Doppelschicht entspricht hierbei dem Elementarzellenparameter a (c für **7** und **9**). Die Schichtdicken der organischen Schicht für die Verbindungen **4-10** und der Neigungswinkel der kristallographisch voneinander unabhängigen Alkylketten zu der anorganischen Schicht sind in der Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Schichtdicken der hydrophoben Bereiche und Alkylketten Neigungswinkel in den Verbindungen **4-10**.

Nr.	Dicke der organischen Schicht [Å]	$\alpha \theta \#1$ [°] ^a	$\alpha \theta \#2$ [°] ^a	$\alpha \theta \#3$ [°] ^a	$\alpha \theta \#4$ [°] ^a
4	7,8	82,02(14)	61,19(6)		
5	10,7	83,78(10)	69,29(6)		
6	12,4	89,3(5)	62,5(4)		
7	15,0	70,34(6)	68,9(4)	60,5(7)	59,8(6)
8	16,5	86,66(5)	61,37(2)		
9	19,3	66,07(11)	66,16(10)	56,48(13)	56,58(13)
10	20,1	88,92(10)	61,31(5)		

^aDie Nummer des Neigungswinkels repräsentiert die Nummer des Schwefelatoms in dem zugehörigen Alkansulfonat-Anion

Da die Alkylketten der Verbindungen **4-10** eine Verdrillung von bis zu 90° aufweisen und eine nicht ansatzweise parallele Anordnung der kristallographisch unabhängigen Alkylketten vorliegt, ist die Bestimmung eines Subzellentyps mittels des Konzepts der Arbeitsgruppe Blume^[129] nicht möglich. Allgemein lässt sich über die als Monohydrat kristallisierenden Bariumalkansulfonate sagen, dass sich mit der Länge der Alkylkette der Alkansulfonat-Anionen auch die räumliche Ausrichtung sowohl der Kopfgruppen als auch der gesamten Alkylkette verändert. Insbesondere in Verbindung **8** ist gut zu erkennen, dass eine Ausrichtung der terminalen Kohlenstoffatome in Richtung der in der angrenzenden Monoschicht liegenden Alkylketten stattfindet. Es liegen dabei Abstände von 3,8-3,9 Å zwischen den aufeinander ausgerichteten Kohlenstoffatomen vor.

Eigene Ergebnisse I

3.2.4.4. Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse für Erdalkalimetallalkansulfonate

Die systematische Untersuchung von sowohl langkettigen als auch kurzkettigen Erdalkalimetallalkansulfonaten ergänzt die bisher in der Literatur vorliegenden Erkenntnisse. Sie erlaubte es, zehn neue anorganisch-organische Hybridmaterialien zu synthetisieren, die in Hinblick auf strukturelle Merkmale und supramolekulare Motive untersucht werden konnten. Die dabei vorgefundenen supramolekularen Motive weisen eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Bausteinen auf.

Tabelle 25: Übersicht über die synthetisierten Verbindungen aus Alkansulfonaten und Metallen der zweiten Hauptgruppe.

Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat (1)	$Mg(H_2O)_6(C_4H_9SO_3)_2$
Calciumpropansulfonat-dihydrat (2)	$Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Calciumheptansulfonat-dihydrat (3)	$Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Bariumethansulfonat-monohydrat (4)	$Ba(C_2H_5SO_3)_2 \cdot H_2O$
Bariumpropansulfonat-monohydrat (5)	$Ba(C_3H_7SO_3)_2 \cdot H_2O$
Bariumbutansulfonat-monohydrat (6)	$Ba(C_4H_9SO_3)_2 \cdot H_2O$
Bariumpentansulfonat-monohydrat(7)	$Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot H_2O$
Bariumhexansulfonat-monohydrat (8)	$Ba(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot H_2O$
Bariumheptansulfonat-monohydrat (9)	$Ba(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot H_2O$
Bariumoctansulfonat-monohydrat (10)	$Ba(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot H_2O$

Anders als zum Beispiel bei den Guanidiniumalkansulfonaten^[63], welche bis einschließlich einer Alkylkettenlänge von drei Kohlenstoffatomen den schichtartigen Festkörperaufbau einer Doppelmembran haben, aber dieses Strukturmerkmal bei einer Alkylkettenlänge von vier Kohlenstoffatomen verlieren, weisen die Magnesiumalkansulfonat-hexahydrate die strikte Trennung der hydrophilen und hydrophoben Schichten erst ab genau dieser Alkylkettenlänge auf. Kurzkettigere Magnesiumalkansulfonate wie das Magnesiumpropansulfonat-hexahydrat weisen zwar schon eine grundlegende Ausrichtung der Alkylketten zueinander auf, jedoch kommt es nur zu einer Art „Inselbildung“ und nicht zu durchgängigen, strikt voneinander getrennten Schichten. Somit führt die Verwendung eines größeren Bausteins in diesem Fall nicht dazu, dass die vorher vorhandene Doppelmembranstruktur aufgehoben wird, sondern dazu, dass sie überhaupt erst entsteht.

Die Tendenzen zur Hydratkomplexbildung anderer zweiwertiger Kationen wie Calcium und Barium werden zunehmend schwächer, was sich auch in der $M-OH_2$ Bindungsstabilität widerspiegelt.^[179] Umso interessanter ist es jedoch, dass die Verbindung **1** im Gegensatz zu den anderen sowohl kurzkettigeren als auch längerkettigeren literaturbekanntem Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten^[67,143] mit einem Schmelzpunkt von -20 °C eine

Eigene Ergebnisse I

außergewöhnliche thermische Instabilität aufweist. Für die Substanzklasse der Magnesiumalkansulfonate ist das Hexaaquamagnesium-Kation ein prägendes Strukturmerkmal. Durch die oktaedrische Koordination von sechs Aqualiganden wird die Ladung des Magnesiumatoms auf die gesamte Hydratationshülle verteilt und keine direkte Koordination der Sulfonat-Kopfgruppen an die Metall-Kationen statt.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit untersuchten und der in Literatur bereits erwähnten Calciumalkansulfonate^[67,144,145] lässt sich auf Basis des bisherigen Erkenntnisstandes sagen, dass bei dieser Substanzklasse erst ab einer Alkylkettenlänge von drei Kohlenstoffatomen eine Anordnung der Bausteine in Form einer Doppelmembran stattfindet. Allerdings weist die homologe Reihe der Calciumalkansulfonate hier noch wesentliche Lücken auf, und es liegen auch nur wenige Verbindungen mit dem gleichen Hydratisierungsgrad vor, welcher einen wesentlichen Einfluss auf die Festkörperpackung hat. Charakteristisch für die Calciumalkansulfonate sind simplere Komplexe, welche sich je nach Hydratisierungsgrad durch Metall-Sulfonat-Bindungen und Metall-Wasser-Bindungen auszeichnen. Alle aus der homologen Reihe bisher bekannten hydratisierten Calciumalkansulfonate weisen jedoch terminale und damit nicht zwischen den Koordinationssphären verbrückende Aqualiganden auf.

Der unterschiedliche Aufbau der Festkörperstrukturen von dem wasserfreien Bariummethansulfonat^[146] und dem Bariummethansulfonat-sesquihydrat^[146] verdeutlicht den Einfluss des Hydratisierungsgrades auf die entstehenden supramolekularen Motive. Liegt in der wasserfreien Verbindung noch eine strikte Trennung der anorganischen und organischen Schichten vor, wird diese Anordnung in dem Bariummethansulfonat-sesquihydrat regelrecht unterbrochen durch sowohl über koordinative Bindungen als auch Wasserstoffbrückenbindungen in die organische Schicht eingebundene Methansulfonat-Anionen. Das Verwenden längerkettigerer Alkansulfonat-Anionen, wie bei den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **4-10**, führt trotz monohydratisierter Verbindungen wieder zu einer strikten Trennung der hydrophilen und hydrophoben Schichten. Diese zeichnen sich, wie auch schon die Calciumalkansulfonate, durch eine direkte Koordination der Sulfonat-Kopfgruppen an die Barium-Kationen aus. Im Fall der Bariumalkansulfonat-monohydrate liegen die Aqualiganden jedoch nicht terminal, sondern verbrückend zwischen den einzelnen Koordinationssphären der Bariumatome vor. Die Neigung dazu, dass mehr Metall-Sulfonat-Bindungen und weniger Metall-Wasser Bindungen ausgebildet werden, je weiter in der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems nach unten „gewandert“ wird, lässt sich mit dem Pearson-Konzept^[180] erklären, wenn das Sulfonat-Ion als weiche oder an der Grenze zwischen hart und weich liegende^[181] Base eingestuft wird.

3.3 Eigene Ergebnisse II: Systematische Untersuchungen von Metallalkansulfonaten der dritten Hauptgruppe

3.3.1 Stand der Forschung

Der zweite Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen beschäftigt sich mit Alkansulfonaten von Metallen der dritten Hauptgruppe. Trotz einiger katalytischer^[182–186] Anwendungen bei der Synthese und der Verwendung von Aluminiumalkansulfonaten in Kosmetika^[187] wurde bisher nur spärlich über die Kristallstrukturen von Alkansulfonaten von Metallen der Borgruppe berichtet. Es finden sich lediglich Veröffentlichungen zu dem Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonat^[68,188], welches isotyp zu dem Hexaaquagallium(III)-methansulfonat^[146] kristallisiert, einem Gallium(III)-methansulfonat komplex mit Porphirin-Liganden^[189] und zum Indium(III)-methansulfonat-anhydrat^[146].

Im Rahmen dieses Abschnitts der Arbeit sollen die Kristallstrukturen einiger Alkansulfonate von Metallen der dritten Hauptgruppe vorgestellt und besprochen werden. Außerdem wird, sofern möglich, ein Bezug zu bereits literaturbekannten Verbindungen hergestellt. Darüber hinaus werden die im Laufe dieser Arbeit entstandenen Aluminiumalkansulfonat/Aluminiumsulfat-Doppelsalze vorgestellt. Aluminiumkomplexe mit einer zusätzlichen kationischen Spezies, deren Ladung durch Sulfat-Anionen ausgeglichen wird, sind sowohl in der CSD als auch in anorganischen Datenbanken wie z. B. der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) nicht selten. Die hier hergestellten Doppelsalze, bestehend aus Aluminium-Kationen und zwei unterschiedlichen Anionen, sind aber wesentlich seltener vorzufinden. Einige Beispiele sind das $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ ^[190], $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{OH}$ ^[191], $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[192] und $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[192].

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von **11-15**

Im Rahmen der Untersuchungen zu Metallalkansulfonaten der dritten Hauptgruppe konnten fünf weitere Verbindungen hergestellt werden. Diese sind in Tabelle 26 aufgelistet.

Tabelle 26: Übersicht über die synthetisierten Doppelsalze und Alkansulfonate von Metallen der dritten Hauptgruppe.

Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonatsulfat (11)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CH}_3\text{SO}_3)\text{SO}_4$
Hexaaquaaluminium(III)-ethansulfonatsulfat-dihydrat (12a & 12b)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Tris[hexaaquaaluminium(III)]-pentakis(propansulfonat)bis(sulfat)-pentahydrat (13)	$(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Pentaaquahydroxidogallium(III)-bis(ethansulfonat) (14)	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2$
Indium(III)-ethansulfonat (15)	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_3$

Durch die Fällungsreaktion von Bariummethansulfonat mit hydratisiertem Aluminium(III)-sulfat in wässriger Lösung entsteht neben dem bereits literaturbekannten Hexaaquaaluminium(III)-tris(methansulfonat)^[68,146] auch das Doppelsalz Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonatsulfat (**11**). Aus dem Filtrat kristallisieren beim isothermalen Verdampfen des Lösemittels neben plättchenförmigen Kristallen auch nadelförmige Kristalle. Bei den plättchenförmigen Kristallen handelt es sich um das Hexaaquaaluminium(III)-tris(methansulfonat) und bei den nadelförmigen Kristallen um die Verbindung **11**. Die Variation des eingesetzten Bariumalkansulfonats bei der Fällungsreaktion ermöglicht es, unterschiedlich hydratisierte Doppelsalze aus Aluminium, Sulfat und kurzkettigen Alkansulfonaten (Verbindung **12** und **13**) herzustellen. Für die Verbindung **12** konnten zwei unterschiedliche Polymorphe (**12a** & **12b**) identifiziert werden. Mit zwei scheinbar vollkommen gleich vorgenommenen Ansätzen konnten unter vermeintlich gleichen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Polymorphe hergestellt werden, wobei innerhalb eines Ansatzes immer nur eines der beiden Polymorphe gefunden wurde. Unter dem Polarisationsmikroskop können **12a** und **12b** anhand der Kristallmorphologie unterschieden werden. Eine ausführliche thermoanalytische Untersuchung der Probe (siehe Kapitel 4.2 experimenteller Teil) zeigt keinerlei thermische Effekte, die auf ineinander überführbare Phasen hindeuten. Dies konnte auch durch mehrere Röntgenbeugungsexperimente bei verschiedenen Temperaturen bestätigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht abschließend geklärt werden, welche Unterschiede bei der Synthese oder den Kristallisationsbedingungen zu den unterschiedlichen Polymorphen geführt haben. Die Verbindungen **14** und **15** können durch das Auflösen von elementarem Indium bzw. Gallium in einem Überschuss an

Eigene Ergebnisse II

Ethansulfonsäure hergestellt werden. Sowohl das Auflösen des Metalls als auch die Kristallisation der Verbindungen findet in einer Kristallisierschale auf der Heizplatte bei einer Temperatur von 60 °C für **14** und 70 °C für **15** statt.

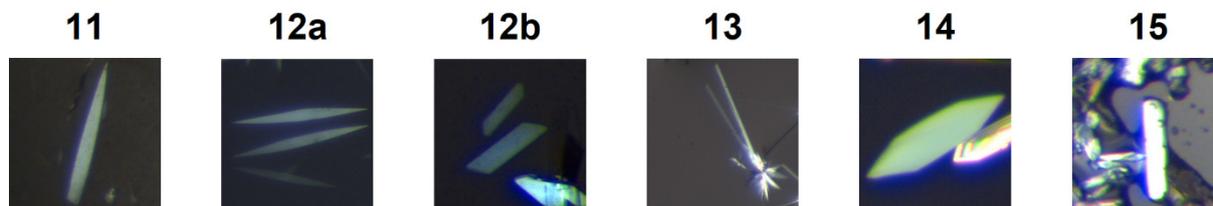


Abbildung 32: Kristalle der Verbindungen **11-15** unter dem Polarisationsmikroskop.

Wie auch in Abbildung 32 zu sehen, kristallisieren die Substanzen **11** und **12a** in Form von kleinen Nadeln, wohingegen **12b**, **13**, **14** und **15** in Form von farblosen rechteckigen oder hexagonalen Plättchen kristallisieren. Die Lagerung der Kristalle von **11-15** in abgedeckten Kristallisierschalen, welche mit Parafilm® abgedichtet sind, stellt bei Raumtemperatur kein Problem dar. Auch eine Aufbewahrung der Verbindungen **11-14** an der Luft ist über wenige Stunden möglich, ohne dass eine Veränderung beobachtet werden kann. Die Trocknung der Verbindungen **11**, **12** und **13** in einem Exsikkator oder der Versuch, einzelne Kristalle aus der Mutterlauge zu entnehmen und mit Hilfe von Filterpapier zu trocknen, führt dazu, dass Substanzen mit gelartiger Konsistenz entstehen. Die Verbindung **15** ist stark hygroskopisch, sodass durch die Aufbewahrung an der Luft Wasser aufgenommen wird, was zu einer Gewichtszunahme und anschließend zum Auflösen der Kristalle führt.

Die in Tabelle 27 dargestellten elementaranalytischen Untersuchungen bestätigen für die Verbindungen **11-14** die Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, wie sie den oben dargestellten Substanzformeln entsprechen. Die elementaranalytischen Ergebnisse für **11**, **12** und **13** weichen jedoch zum Teil von den theoretisch berechneten Werten ab. Diese Abweichungen können jedoch durch synthesebedingte Verunreinigung von Aluminiumsulfat erklärt werden. Für die Verbindung **15** können aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften trotz vorheriger Trocknung der Probe etwas erhöhte Werte für Wasserstoff und zu niedrige Werte für Schwefel vorgefunden werden.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 27: Ergebnisse der elementar- und thermoanalytischen Untersuchungen von Verbindungen **11-15**.

Nr.	Anteil Kohlenstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Wasserstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Schwefel [%] gemessen / berechnet	Schmelz-/ zersetzungspunkt [°C]
11	4,57 / 3,68	5,15 / 4,63	20,62 / 19,66	483
12	7,22 / 6,38	6,08 / 5,63	16,20 / 17,04	402
13	14,27 / 13,83	6,53 / 6,27	16,73 / 17,22	412
14	11,83 / 12,16	5,35 / 5,36	16,31 / 16,23	384
15	16,48 / 16,30	4,64 / 3,42	20,54 / 21,75	440

Die thermoanalytische Untersuchung der Verbindung **11** zeigt, dass der Zersetzungspunkt mit 488 °C höher liegt als der Zersetzungspunkt des bereits literaturbekannten Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonats (415 °C)^[68], aber immer noch unter dem Zersetzungspunkt von Aluminiumsulfat (692 °C)^[193]. Dahingegen ist der Zersetzungspunkt der Verbindungen **12** und **13** mit 402 °C und 412 °C signifikant niedriger als der von Verbindung **11**. Der Zersetzungspunkt von Verbindung **14** ist mit 384 °C vergleichbar mit dem Zersetzungspunkt von Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat (395 °C)^[146] und damit noch wesentlich niedriger als der Zersetzungspunkt von Gallium(III)-sulfat (749 °C)^[194]. Der Zersetzungspunkt von Verbindung **15** liegt mit 440 °C zwischen denen von Verbindung **11** und **13** und im Bereich der Zersetzungspunkte anderer literaturbekannter Indium(III)-methansulfonate^[195]. Als Zersetzungsprodukte können für die Verbindungen **11-15** die jeweiligen Metalloxide, -carbonate, -sulfide oder -sulfate bzw. Substanzgemenge erwartet werden.^[158–160]

Weitere Informationen zu den einzelnen Synthesen der Verbindungen, die Kurven der thermoanalytischen Untersuchungen oder weitere Details zu dem Ablauf der jeweiligen Einkristallstrukturanalyse befinden sich im Kapitel 4.2 (experimenteller Teil).

3.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von **11-15**

Wie schon im ersten Teil dieser Arbeit erwähnt, beschränken sich die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen meist auf die kurzkettigeren Sulfonate, also Methan- und Ethansulfonate und insbesondere auf das Natriummethansulfonat. Für die Alkansulfonat-Anionen wird eine Vielzahl von infrarot- und Raman-aktiven Normalschwingungen erwartet, die auch in den Spektren von **11-15** gefunden werden können und in Tabelle 28 aufgelistet sind. In diesen Spektren können aufgrund der Anwesenheit von mehreren kristallographisch unabhängigen Alkansulfonat-Anionen oder einer Kopplung von entarteten Schwingungen Bandenspaltungen auftreten. Je nach Wassergehalt der Verbindungen ist der „Wasserbauch“ im Bereich von $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ stärker oder schwächer ausgeprägt. Neben den Banden, die für OH-Valenz- und H_2O -Deformationsschwingungen detektiert werden können, sind in Tabelle 29 zusätzlich noch Bandenlagen weiterer Schwingungen, die für z. B. die Al-O-Valenzschwingung oder für das Hexaaquaaluminium-Kation detektiert werden können, aufgelistet. Auch für Verbindung **15** können Banden für OH-Valenz- und H_2O -Deformationsschwingungen detektiert werden. Dies liegt zum Teil daran, dass synthesebedingt Rückstände von Ethansulfonsäure an der Verbindung anhaften können, die in Kombination mit den hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung schwer zu entfernen sind. Überraschenderweise ist die stärkste Bande, welche theoretischen Rechnungen^[196–198] zufolge bei ca. 700 cm^{-1} für das H_3O_2^- -Ion detektiert werden kann, in dem Spektrum von **14** nicht oder nur sehr schwach und durch andere Banden überlagert vorzufinden. Da zwischen den Spektren von **12a** und **12b** keine charakteristischen Unterschiede identifiziert werden können, sind im Folgenden nur die Spektren von **12a** gezeigt.

Eigene Ergebnisse II

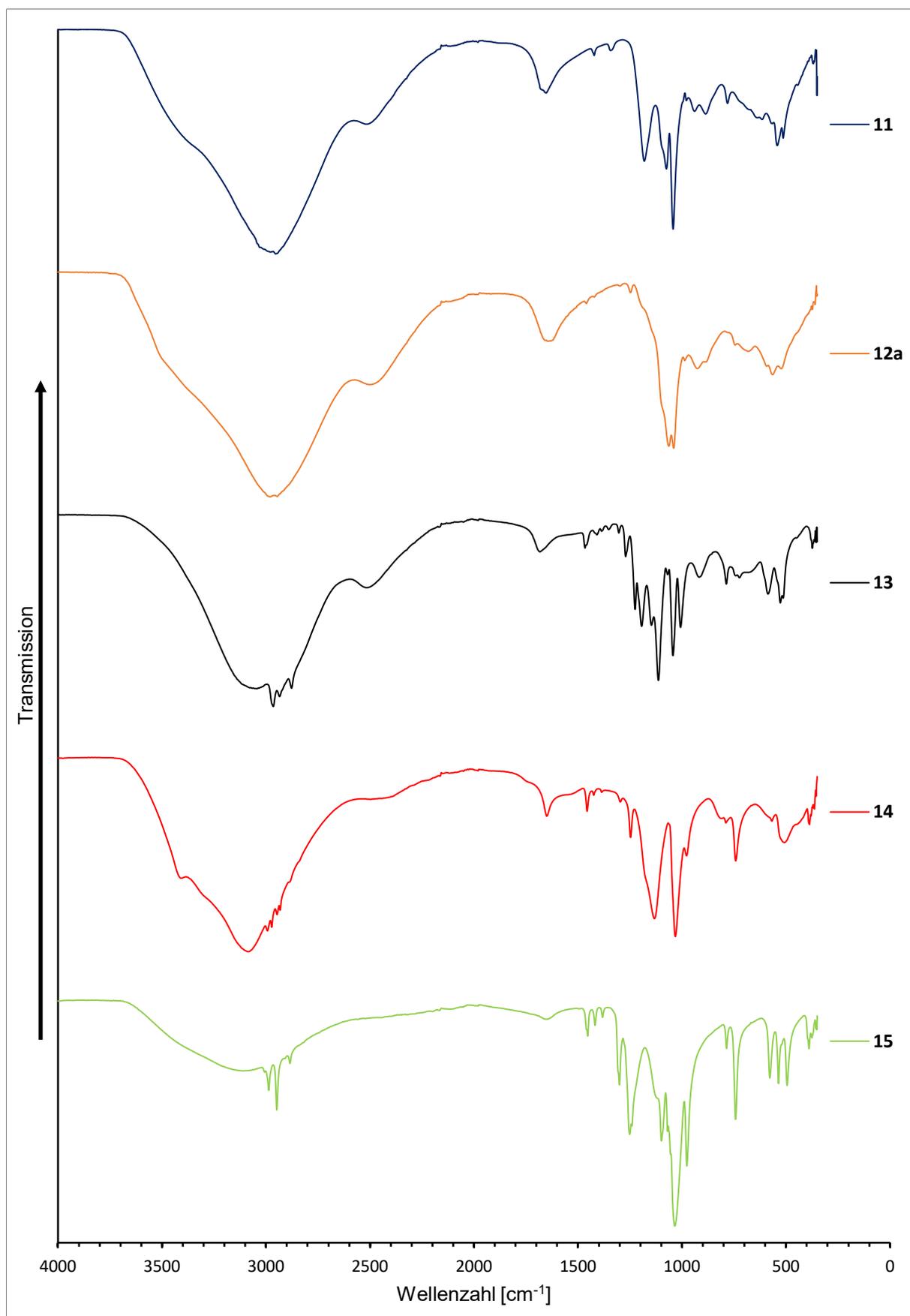


Abbildung 33: Infrarot-Spektren der Verbindungen 11-15.

Eigene Ergebnisse II

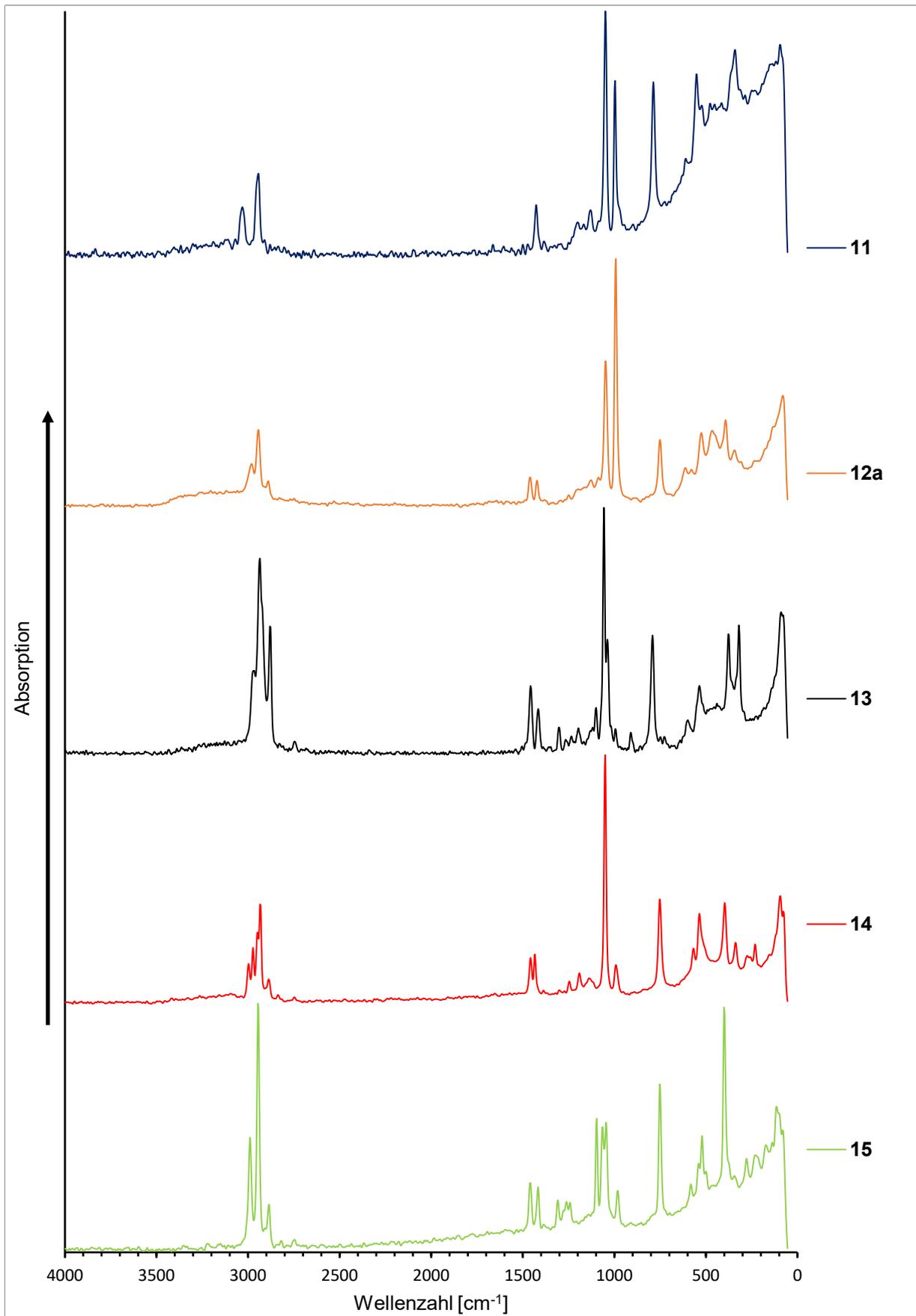


Abbildung 34: Raman-Spektren der Verbindungen 11-15.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 28: Frequenzen infrarot- und Raman-aktiver Schwingungen der Alkansulfonat-Anionen in Verbindungen **11-15**.^[161,162,165]

Zuordnung	11 [cm ⁻¹]	12a [cm ⁻¹]	13 [cm ⁻¹]	14 [cm ⁻¹]	15 [cm ⁻¹]
$\nu_{as}(C-H)$	2980, 2953	2981	2965, 2935	2993, 2973	2987, 2948
$\nu_s(C-H)$	2890	2888	2877	2894	2885
$\bar{\delta}_{as}(CH_3)$	1422	1460, 1420	1466, 1410	1456, 1425	1453, 1418
$\bar{\delta}_s(CH_3)$	1344	1298	1386, 1353	1386	1382
$\bar{\delta}(CH_2)$	-	1248	1271, 1228	1254	1251, 1250
$\nu_{as}(S-O)$	1181	1150	1194, 1147	1175, 1132	1132
$\nu_s(S-O)$	1075	1063	1044	1032	1035
$\rho(CH_3)$	979	987	1007	978	977
$\rho(CH_2)$	-	763	787	789	786
$\nu(C-S)$	781	745	724	742	743
$\bar{\delta}_s(SO_3)$	567	583	587	568	578
$\bar{\delta}_{as}(SO_3)$	543	563	527, 513	507	536
$\bar{\delta}(CCS)$	-	374	374	378	389

Tabelle 29: Frequenzen infrarot- oder Raman-aktiver Schwingungen der Hexaaqua-Kationen, Sulfat-Anionen und des Wassers in den Verbindungen **11-15**.^[164] Zuordnung der Banden anhand theoretischer Rechnungen^[199,200] und Literaturspektren^[201-203]. Kennzeichnung der IR- und oder Raman-Aktivität mittels der Buchstaben IR und R.

Zuordnung	11 [cm ⁻¹]	12a [cm ⁻¹]	13 [cm ⁻¹]	14 [cm ⁻¹]	15 [cm ⁻¹]
$\nu(OH)$ IR	3423	3408	3417	3409	-
$\bar{\delta}(H_2O)$ IR	1652	1642	1683	1651	-
Al(H₂O)₆					
$\nu_1(A_{1g})$ R	516	525	539	-	-
$\nu_2(E_g)$ R	425	439	445	-	-
$\nu_3(A_{2u})$ IR	347	331	320	-	-
$\nu_4(A_{2u})$ IR	310	311	316	-	-
$\nu_5(A_{1g})$ R	289	289	285	-	-
SO₄²⁻					
$\nu_1(A_1)$ R	996	992	1003	-	-
$\nu_2(E)$ R	453	466	447	-	-
$\nu_3(F_2)$ IR	1100	1101	1113	-	-
$\nu_4(F_2)$ IR	614	620	608	-	-

3.3.4 Einkristallstrukturanalyse

3.3.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von **11-13**

Die Verbindungen **11-13** kristallisieren im triklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp *P*-1. Gitterparameter, Gütefaktoren und weitere ausgewählte kristallographische Daten aus den Röntgenbeugungsexperimenten sind in Tabelle 30 und Tabelle 31 zu finden. Eine ausführliche tabellarische Auflistung der Kristalldaten und Gütefaktoren, genauso wie weitere Details zu den einzelnen Röntgenbeugungsexperimenten von Verbindungen **11-13**, befinden sich im Kapitel 4.2 (experimenteller Teil).

Tabelle 30: Gitterparameter aus den Einkristallstrukturanalysen von **11-13**.

Nr.	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
11	5,9540(7)	7,4978(8)	13,2837(16)	86,893(5)	81,703(5)	83,004(6)
12a	6,0469(1)	7,3854(1)	17,1626(1)	87,848(1)	83,111(1)	81,461(2)
12b	6,2432(6)	7,1853(7)	15,0980(15)	86,951(5)	86,852(4)	84,136(7)
13	12,2225(5)	12,8531(8)	19,4958(8)	87,374(2)	81,531(2)	68,447(2)

Tabelle 31: Ausgewählte kristallographische Daten aus den Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **11-13**.

Nr.	KS	RG	Z	<i>V</i> [Å ³]	<i>R</i> ₁ ^[a]	<i>wR</i> ₂ ^[b]
11	triklin	<i>P</i> -1	2	582,03(12)	0,0349	0,0905
12a	triklin	<i>P</i> -1	2	752,34(2)	0,0244	0,0652
12b	triklin	<i>P</i> -1	2	716,46(12)	0,0510	0,1334
13	triklin	<i>P</i> -1	2	2817,4(3)	0,0442	0,1273

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2]/3$$

Bei den Verbindungen **12a** und **12b** handelt es sich um zwei unterschiedliche Polymorphe von Hexaaquaaluminium(III)-ethansulfonatsulfat-dihydrat. Beim Betrachten der Gitterparameter fällt auf, dass die *a*-Achse von **12a** im Vergleich zu **12b** um 0,2 Å kürzer und die Achsen *b* und *c* um 0,2 bzw. 2,0 Å länger sind. Damit einher gehen auch eine Veränderung der Winkel α , β , γ und ein größeres Elementarzellenvolumen mit 752,34(2) Å³ im Vergleich zu 716,46(10) Å³. Im weiteren Verlauf wird auch auf die genaueren strukturellen Unterschiede der beiden Verbindungen eingegangen.

Da bei den synthetisierten Aluminiumalkansulfonat/Aluminiumsulfat-Doppelsalzen nicht nur die Alkylkettenlänge des Anions, sondern auch der Hydratisierungsgrad und das Verhältnis von Alkansulfonat- zu Sulfat-Anionen unterschiedlich sind, werden diese Verbindungen einzeln im folgenden Kapitel vorgestellt, gefolgt von einem kurzen Vergleich aller Doppelsalze am Ende des Kapitels.

Eigene Ergebnisse II

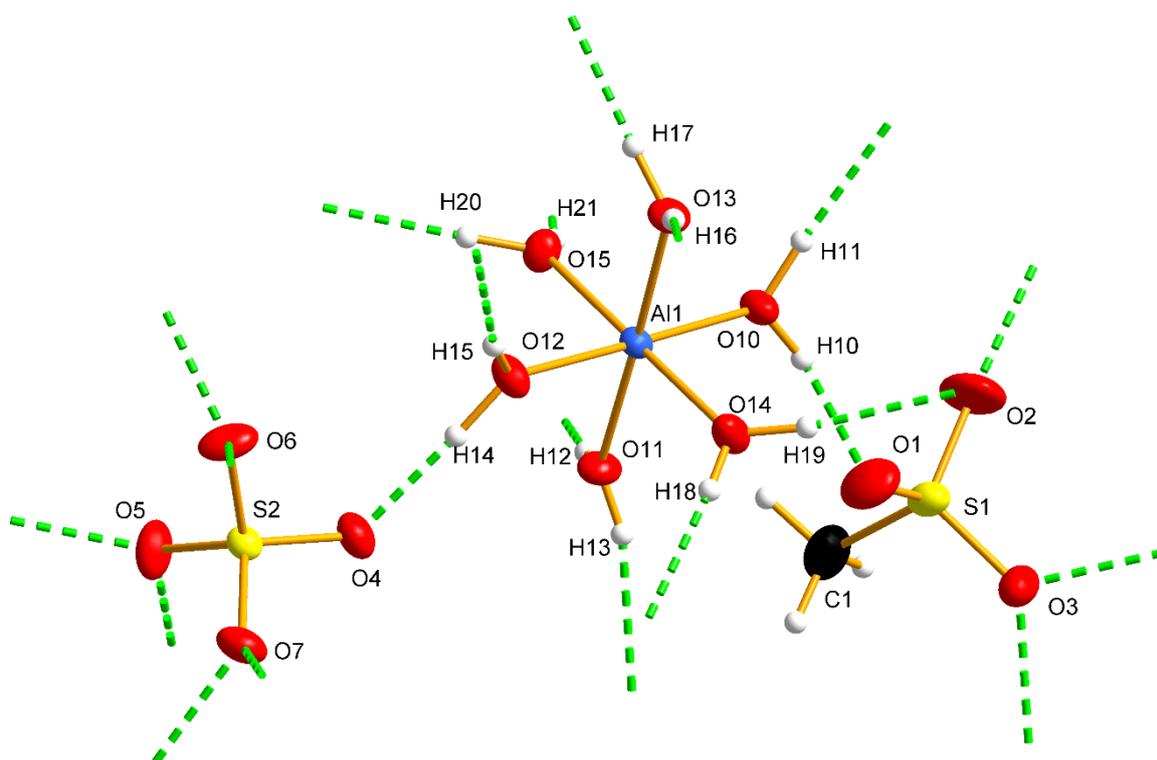


Abbildung 35: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **11**. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

In Abbildung 35 ist die gewählte asymmetrische Einheit von **11** dargestellt. Diese besteht aus einem Hexaaquaaluminium(III)-Kation, einem Sulfat-Anion und einem Methansulfonat-Anion. Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage. Tabelle 33 zeigt, zum einfacheren Vergleich, ausgewählte Winkel der einzelnen Bausteine von Verbindung **11**. Die SO_3 -Kopfgruppe des Methansulfonat-Anions nimmt die typische Geometrie eines offenen Schirmes an mit C—S—O -Bindungswinkeln von $106,08(11)$, $106,85(12)$ und $108,41(14)^\circ$. Das Sulfat-Anion besitzt eine kaum verzerrte tetraedrische Geometrie mit O—S—O -Bindungswinkeln von $108,10(8)$ bis $110,74(9)^\circ$ und S—O -Bindungslängen von $1,4670(15)$ bis $1,4737(14)$ Å. Im Hexaaquaaluminium(III)-Kation weist das Zentralatom eine fast oktaedrische Koordinationsumgebung auf mit Al—O -Abständen von $1,8679(15)$ bis $1,8878(16)$ Å. Dabei liegen die O—Al—O -Winkel in Bereichen von $91,21(7)$ bis $88,75(7)^\circ$ für die *cis*-ständigen und $178,23(7)$ bis $179,71(7)^\circ$ für die *trans*-ständigen Liganden. Sowohl die Bindungslängen und -winkel des Sulfat-^[204] als auch des Methansulfonat-Anions^[68,146,148] befinden sich im Rahmen der literaturbekannten Bereiche. Der durchschnittliche Metall-Sauerstoff Abstand des Hexaaquaaluminium-Kations ist mit $1,887(7)$ Å etwas kleiner als der nach Literaturvergleich^[205–207] erwartete Wert von $1,9$ Å. Tabelle 32 zeigt die berechnete Bindungsordnungssumme für das Aluminiumatom des Hexaaquaaluminium-Kations. Diese ist mit $2,99$ im Rahmen der Erwartungen.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 32: Ausgewählte Al—O-Abstände in **11** und daraus berechnete Bindungswalenzen.

Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a
Al1—O10	1,8679(15)	0,51
Al1—O11	1,8878(15)	0,48
Al1—O12	1,8804(15)	0,49
Al1—O13	1,8742(15)	0,50
Al1—O14	1,8730(15)	0,50
Al1—O15	1,8811(16)	0,49
	$\bar{\emptyset} = 1,88(6)$	$\Sigma = 2,99$

^a Mit $r_0 = 1,62$ und $B = 0,37^{[208]}$

Tabelle 33: Ausgewählte Winkel der Verbindung **11**.

Beteiligte Atome	Winkel [°]	Beteiligte Atome	Winkel [°]
O2—S1—O1	112,31(13)	O10—Al1—O13	90,52(7)
O2—S1—O3	111,46(11)	O14—Al1—O13	90,48(7)
O1—S1—O3	111,38(10)	O10—Al1—O12	178,95(7)
O2—S1—C1	108,41(14)	O14—Al1—O12	90,02(7)
O1—S1—C1	106,85(12)	O13—Al1—O12	89,24(7)
O3—S1—C1	106,08(11)	O10—Al1—O15	88,75(7)
O7—S2—O6	108,86(9)	O14—Al1—O15	179,71(7)
O7—S2—O4	109,62(9)	O13—Al1—O15	89,36(7)
O6—S2—O4	109,56(10)	O12—Al1—O15	90,22(7)
O7—S2—O5	109,95(10)	O10—Al1—O11	89,96(7)
O6—S2—O5	110,74(9)	O14—Al1—O11	91,21(7)
O4—S2—O5	108,10(8)	O13—Al1—O11	178,23(7)
O10—Al1—O14	91,01(7)	O12—Al1—O11	90,25(7)

Eigene Ergebnisse II

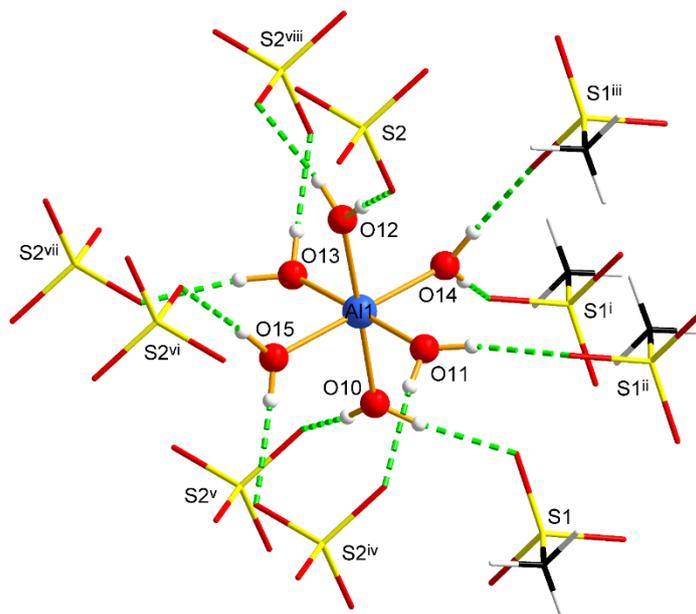


Abbildung 36: Koordinationsumgebung des Hexaaquaaluminium(III)-Kations bestehend aus sechs Sulfat-Anionen und vier Methansulfonat-Anionen. Sulfat- und Methansulfonat-Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $x, -1+y, z$; (v) $-1+x, -1+y, z$; (vi) $1-x, 1-y, 2-z$; (vii) $-x, 1-y, 2-z$; (viii) $-1+x, y, z$.

Von dem Hexaaquaaluminium-Kation ist jeder der sechs Aqualiganden an jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Hierbei sind acht dieser Wasserstoffbrückenbindungen für die Verknüpfung zu sieben Sulfat-Anionen und vier dieser Wasserstoffbrückenbindungen für die Verknüpfung zu vier Methansulfonat-Anionen verantwortlich. Somit dient jedes Sauerstoffatom eines Sulfat-Anions als Akzeptor für zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Von den drei Sauerstoffatomen eines Methansulfonat-Anions dient nur das Sauerstoffatom O3 als Akzeptor für zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Die Sauerstoffatome O1 und O2 dienen nur als Akzeptor für jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung. Mit $D \cdots A$ -Abständen von 2,557(2) bis 2,705(2) Å liegen die Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich mittelstarker bis starker Wasserstoffbrückenbindungen [Tabelle 34], was sich durch ihren richtungsdirigierenden Einfluss auch in der leichten Verzerrung des Koordinationsoktaeders widerspiegelt. Des Weiteren verdeutlichen diese Abstände auch, dass es sich bei dem Hexaaquaaluminium-Ion um eine starke Aquasäure handelt.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 34: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **11**.

D—H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D—H···A [°]
O10—H10···O1	1,74(3)	2,577(2)	168(3)
O10—H11···O7 ⁱ	1,72(3)	2,652(2)	171(3)
O11—H12···O7 ⁱⁱ	1,94(3)	2,702(2)	173(3)
O11—H13···O3 ⁱⁱⁱ	1,88(3)	2,673(2)	159(3)
O12—H14···O4	1,67(3)	2,637(2)	174(3)
O12—H15···O5 ^{iv}	1,89(3)	2,705(2)	168(3)
O13—H16···O4 ^{iv}	1,81(3)	2,645(2)	176(3)
O13—H17···O6 ^v	1,74(3)	2,646(2)	172(3)
O14—H18···O2 ^{vi}	1,79(3)	2,605(2)	172(3)
O14—H19···O3 ^{vii}	1,79(3)	2,679(2)	169(3)
O15—H20···O5 ^{viii}	1,72(3)	2,640(2)	176(3)
O15—H21···O6 ⁱⁱ	1,93(3)	2,663(2)	168(4)

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

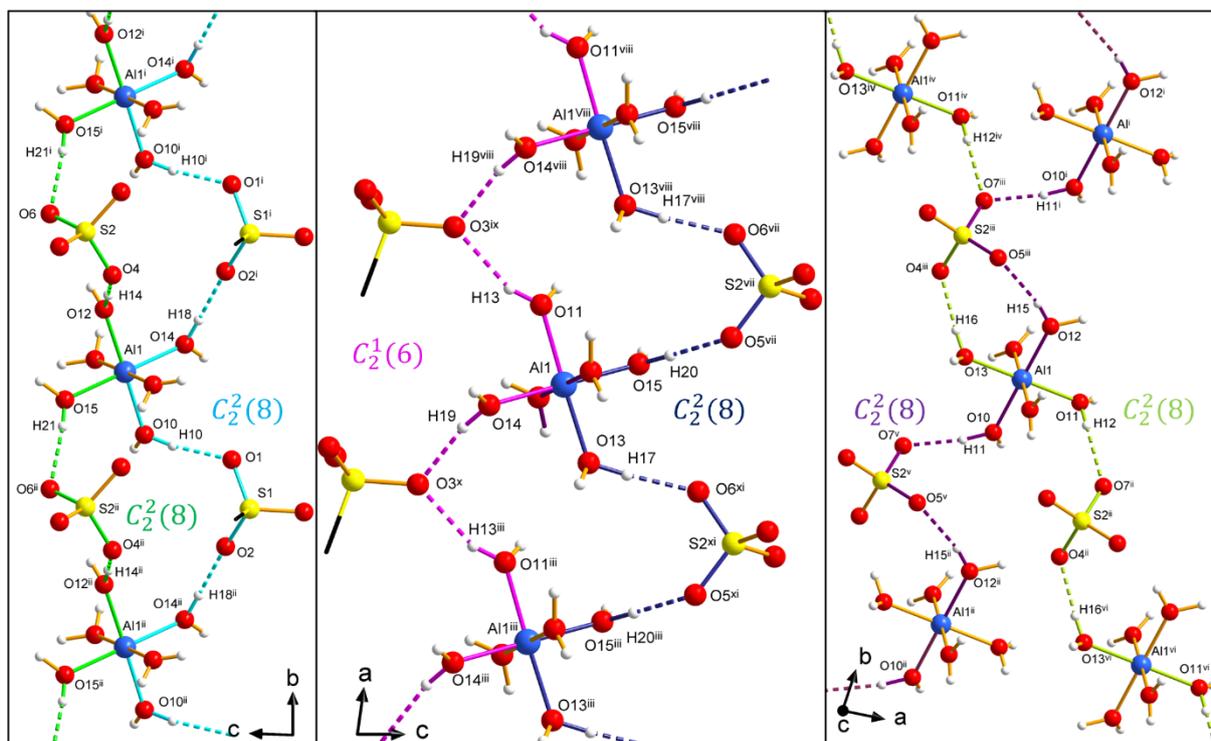


Abbildung 37: Wasserstoffbrückenbindungssystem in **11** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden nicht an den Motiven beteiligte Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt, der Alkylrest der Methansulfonat-Anionen ohne Wasserstoffatome und mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $-1+x, y, z$; (iv) $-1+x, 1+y, z$; (v) $-1+x, -1+y, z$; (vi) $1+x, -1+y, z$; (vii) $1-x, 1-y, 2-z$; (viii) $1+x, y, z$; (ix) $1-x, -y, 1-z$; (x) $-x, -y, 1-z$; (xi) $-x, 1-y, 2-z$.

In Abbildung 37 ist das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Verbindung **11** mit der Graph-Set Symbolik von Etter dargestellt. Die eingefärbten Bindungen heben die einzelnen Graph-Sets hervor und die Motive wurden so gewählt, dass bereits erwähnte Wasserstoffbrückenbindungen nicht in einem anderen Motiv erneut vorkommen. Somit lässt sich das Netzwerk in Verbindung **11** durch fünf unendliche Ketten mit dem Deskriptor

Eigene Ergebnisse II

$C_2^2(8)$ [grün H14, H21; türkis H10, H18; blau H20, H17; violett H11, H15; limettengrün H12, H16] und einer unendlichen Kette mit dem Deskriptor $C_2^1(6)$ [pink H13, H19] beschreiben. Der Verlauf der unendlichen Ketten entlang aller drei kristallographischen Ebenen, wobei jeweils zwei Ketten in jeder Ebene verlaufen, verdeutlicht die Dreidimensionalität des komplexen Systems. Allgemein dargestellt, lässt sich das System durch mehrere Al—O—H \cdots O—S—O \cdots H—O—Al, Al—O—H \cdots O \cdots H—O—Al und Al—O—H \cdots O \cdots H—O \cdots H—O—Al Pfade charakterisieren.

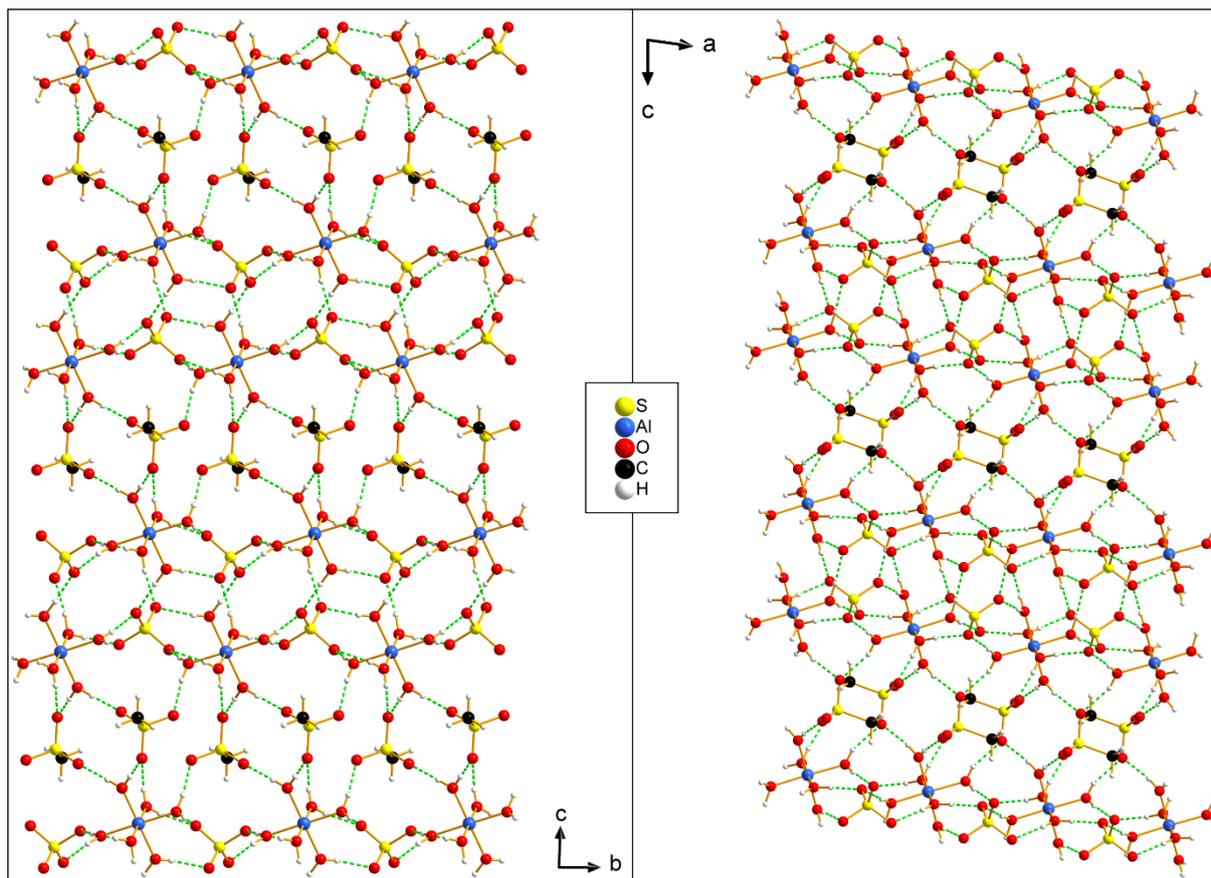


Abbildung 38: Die linke Seite zeigt die Festkörperstruktur von **11** mit Blick auf die c,b -Ebene. Die rechte Seite zeigt die Festkörperstruktur von **11** mit Blick auf die a,c -Ebene. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

In Abbildung 38 ist die Festkörperstruktur mit Blick auf die c,b -Ebene und a,c -Ebene dargestellt. Der für Metallalkansulfonate typische schichtartige Aufbau mit strikter Trennung von hydrophilen und hydrophoben Schichten ist im Fall dieses quasiternären Salzes aus Hexaaquaaluminium-Kationen und Sulfat- und Methansulfonat-Anionen nur ansatzweise zu erkennen. Die Methansulfonat-Anionen sind wellenförmig entlang der kristallographischen b -Achse aufgereiht angeordnet, wobei die Orientierung der Sulfonat-Kopfgruppen entlang und entgegen der kristallographischen a -Achse alterniert. Diese Anordnung sorgt dafür, dass ein durchgängiges Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in allen drei Raumrichtungen vorliegt und somit für den Zusammenhalt der

Eigene Ergebnisse II

Festkörperstruktur verantwortlich ist. Die $M \cdots M$ -Abstände in **11** liegen bei 5,954(1) Å entlang der kristallographischen a -Achse und 7,4978(11) Å entlang der kristallographischen b -Achse.

Bei Verbindung **12a** und **12b** handelt es sich, wie am Anfang des Kapitels schon erwähnt, um zwei unterschiedliche Polymorphe von Hexaaquaaluminium(III)-ethansulfonat-sulfatdihydrat. Beide Polymorphe kristallisieren im triklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P-1$.

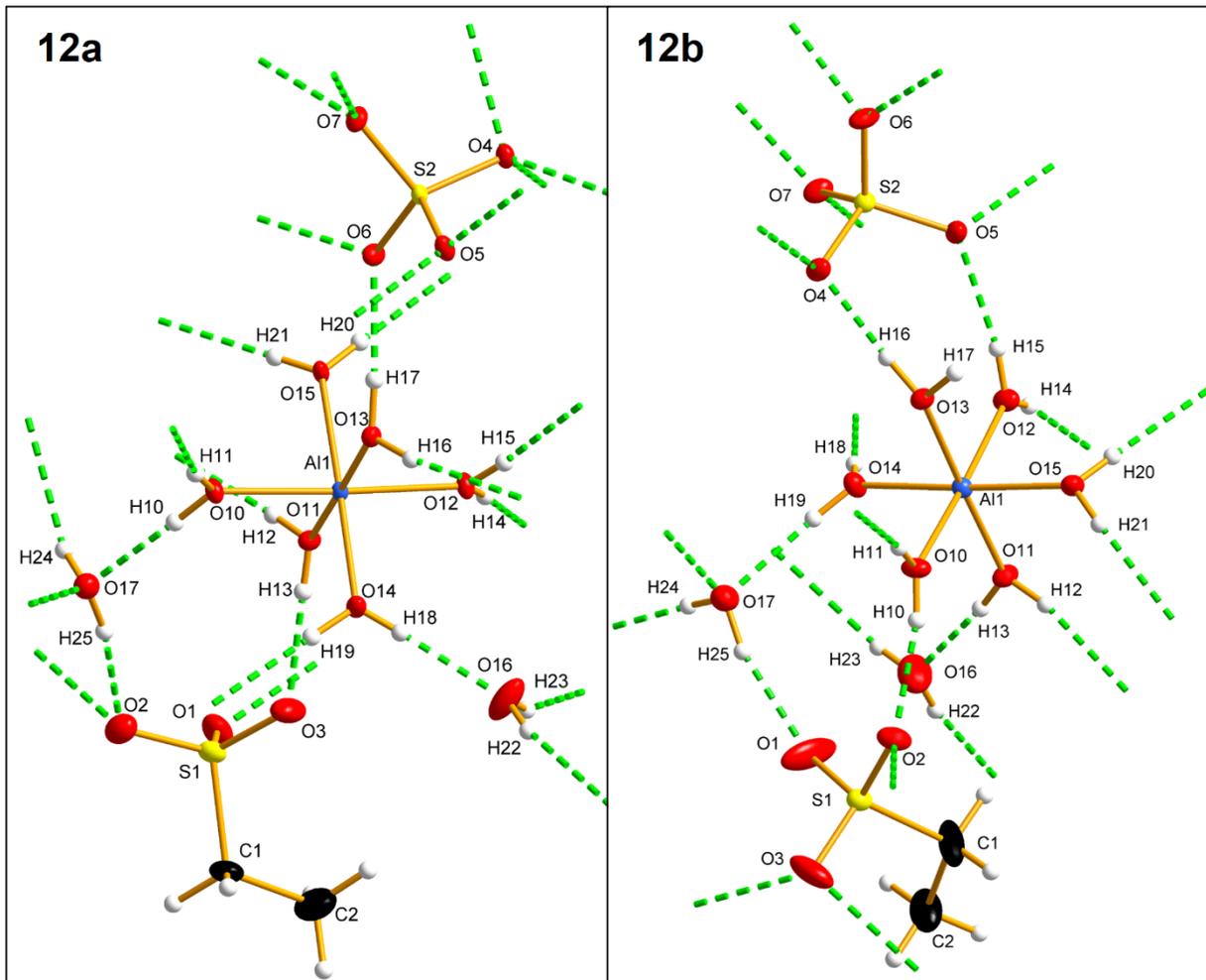


Abbildung 39: Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von **12a** und **12b**. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als grün segmentierte Stäbe dargestellt.

Die Abbildung 39 zeigt die jeweils gewählte asymmetrische Einheit der beiden Polymorphe. In beiden Fällen besteht diese aus jeweils einem Hexaaquaaluminium-Kation, einem Sulfat-Anion, einem Ethansulfonat-Anion und zwei zusätzlichen Wassermolekülen. Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage. Die SO_3 -Kopfgruppe der Ethansulfonat-Anionen weist in beiden Fällen die typische Geometrie^[209,210] eines offenen

Eigene Ergebnisse II

Schirmes auf, und es liegen C—S—O-Bindungswinkel von 105,42(8) bis 107,76(8)° für **12a** und 106,36(18), bis 107,8(2)° für **12b** vor. Die Sulfat-Anionen weisen in beiden Polymorphen typische S—O-Bindungslängen und kaum verzerrte O—S—O Tetraederwinkel auf und sollen deshalb hier nicht weiter diskutiert werden. Im Hexaaquaaluminium(III)-Kation in **12a** weist das Zentralatom eine schwach verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf mit Al—O-Abständen von 1,8516(12) bis 1,8948(12) Å. Dabei liegen die O—Al—O-Winkel in Bereichen von 92,14(6) bis 87,61(5)° für die *cis*-ständigen und 177,36(6) bis 178,10(6)° für die *trans*-ständigen Liganden. In **12b** ist die Koordinationsumgebung des Aluminiumatoms etwas stärker verzerrt mit Al—O-Abständen von 1,855(3) bis 1,89(3) Å und O—Al—O-Winkeln von 92,95(13) bis 86,55(12)° für die *cis*-ständigen sowie 175,61(12) bis 177,71(11)° für die *trans*-ständigen Liganden. Mit durchschnittlichen Al—O-Bindungslängen von 1,878(16) Å in **12a** und 1,879(12) Å in **12b** sind die Abstände etwas kleiner als der nach Literaturvergleich erwartete Abstand von 1,9 Å, aber immer noch im Rahmen der Standardabweichung.^[207,211,212] Die Bindungsordnungssumme ist mit einem Wert von 2,98 für die Aluminiumatome in beiden Substanzen im Rahmen der Erwartungen. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Substanzen **12a** und **12b** sind zum Vergleich erneut in Tabelle 35 und Tabelle 36 aufgeführt.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 35: Ausgewählte Al—O-Abstände und daraus berechnete Bindungswalenzen.

12a			12b	
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a	Abstand [Å]	Valenz ^a
Al1—O10	1,8841(12)	0,49	1,884(3)	0,49
Al1—O11	1,8673(12)	0,51	1,855(3)	0,53
Al1—O12	1,8918(12)	0,48	1,890(3)	0,48
Al1—O13	1,8832(12)	0,49	1,881(3)	0,49
Al1—O14	1,8516(12)	0,53	1,877(3)	0,50
Al1—O15	1,8948(12)	0,48	1,888(3)	0,48
Ø = 1,88(16)		Σ = 2,98	Ø = 1,88(12)	Σ = 2,98

^a Mit $r_0 = 1,62$ und $B = 0,37^{[208]}$

Tabelle 36: Ausgewählte Winkel der Verbindungen **12a** und **12b**.

12a		12b	
Beteiligte Atome	Winkel [°]	Beteiligte Atome	Winkel [°]
O10—Al1—O15	87,61(5)	O10—Al1—O15	91,57(13)
O11—Al1—O10	90,82(5)	O11—Al1—O10	92,95(13)
O11—Al1—O15	89,24(5)	O11—Al1—O12	91,40(12)
O11—Al1—O12	89,76(6)	O11—Al1—O15	88,92(12)
O12—Al1—O15	89,86(5)	O11—Al1—O14	91,22(12)
O13—Al1—O12	89,51(5)	O13—Al1—O15	88,93(12)
O13—Al1—O10	89,79(5)	O13—Al1—O10	86,55(12)
O13—Al1—O15	88,21(5)	O13—Al1—O12	89,09(12)
O14—Al1—O10	91,05(5)	O14—Al1—O13	90,97(12)
O14—Al1—O11	92,14(6)	O14—Al1—O10	91,76(13)
O14—Al1—O12	91,46(6)	O14—Al1—O12	88,71(13)
O14—Al1—O13	90,43(6)	O15—Al1—O12	87,94(13)
O10—Al1—O12	177,40(5)	O10—Al1—O12	175,61(12)
O11—Al1—O13	177,35(6)	O11—Al1—O13	177,77(11)
O14—Al1—O15	178,10(6)	O14—Al1—O15	176,65(11)
O5—S2—O4	108,71(6)	O5—S2—O4	109,04(14)
O6—S2—O5	109,84(6)	O6—S2—O5	111,35(16)
O6—S2—O4	109,09(6)	O6—S2—O4	108,69(15)
O7—S2—O6	109,66(6)	O7—S2—O4	109,47(15)
O7—S2—O5	109,88(6)	O7—S2—O6	109,16(15)
O7—S2—O4	109,64(7)	O7—S2—O5	109,11(15)

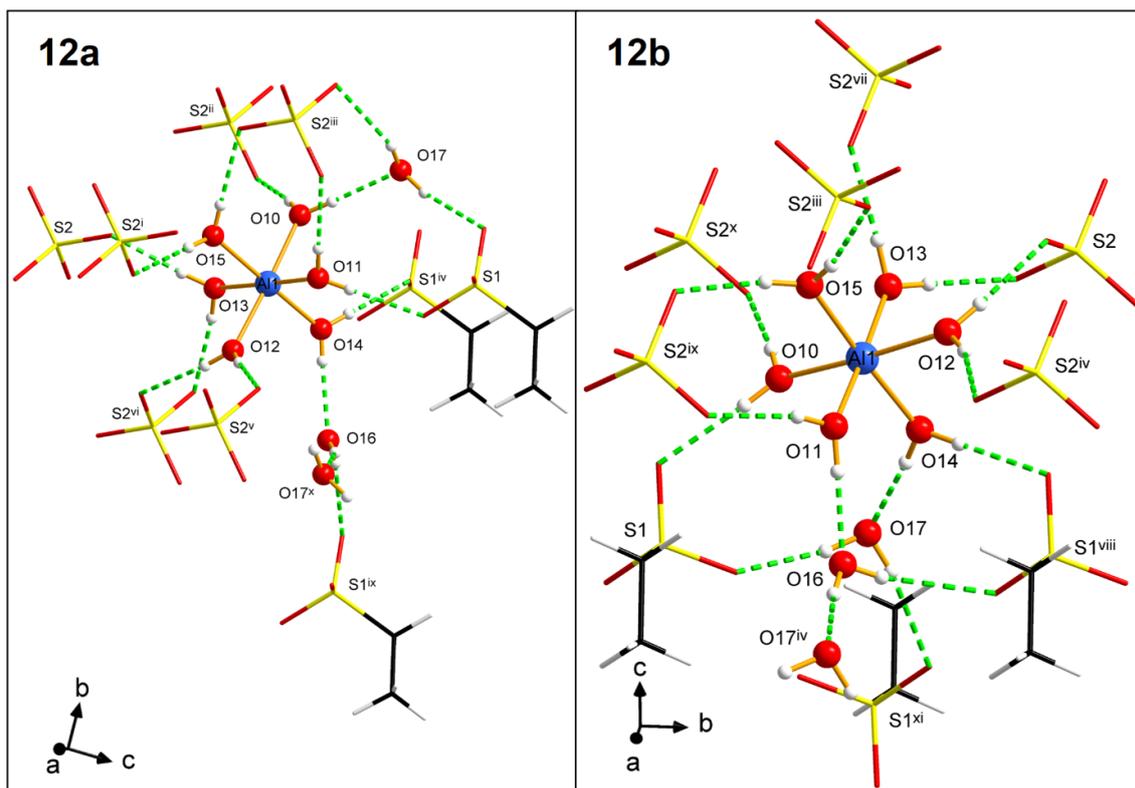


Abbildung 40: Koordinationsumgebungen der Hexaaquaaluminium(III)-Kationen in **12a** und **12b**. Sulfat- und Ethansulfonat-Anionen sind aus Gründen der Übersicht mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1+x, y, z$; (v) $1-x, -y, 1-z$; (vi) $2-x, -y, 1-z$; (vii) $-x, 1-y, 1-z$; (viii) $x, 1+y, z$; (ix) $1+x, -1+y, z$; (x) $x, -1+y, z$; (xi) $1-x, -y, -z$.

Von den oktaedrisch angeordneten Aqualiganden in dem Hexaaquaaluminium-Kation ist sowohl in **12a** als auch **12b** jeder an jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Acht dieser Wasserstoffbrückenbindungen stellen eine Verknüpfung zu sechs symmetrieabhängigen Sulfat-Anionen dar. Zwei weitere bilden eine Verknüpfung zu den freien Wassermolekülen mit den Sauerstoffatomen O16 und O17. Die letzten beiden Wasserstoffbrückenbindungen stellen eine Verknüpfung zu zwei symmetrieabhängigen Ethansulfonat-Anionen dar. Ein grundlegender struktureller Unterschied der beiden Polymorphe ist hier schon durch die räumliche Orientierung der Bausteine zu erkennen. Die Ethylreste der Ethansulfonat-Anionen orientieren sich in **12a** entlang der kürzeren kristallographischen *b*-Achse und in **12b** entlang der längeren kristallographischen *c*-Achse. Einen weiteren Unterschied zeigt die detaillierte Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen, welche von den Wassermolekülen ausgehen. Das Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O17 ist in **12a** an jeweils einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Ethansulfonat-Anion und einem Sulfat-Anion beteiligt, wohingegen in **12b** dieses Wassermolekül an Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Ethansulfonat-Anionen beteiligt ist. Das Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O16 ist in beiden Polymorphen an Wasserstoffbrückenbindungen zu dem jeweils anderen

Eigene Ergebnisse II

Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O17 und jeweils einem Ethansulfonat-Anion beteiligt. Somit sind in **12a** die Sulfat-Ionen über neun Wasserstoffbrückenbindungen und die Ethansulfonat-Anionen über vier Wasserstoffbrückenbindungen in die Festkörperstruktur integriert, wohingegen in **12b** die Sulfat-Anionen über acht und die Ethansulfonat-Anionen über fünf Wasserstoffbrückenbindungen in die Festkörper Struktur eingebunden sind. In Tabelle 37 sind alle Wasserstoffbrückenbindungen beider Verbindungen aufgelistet. Dabei liegen die Wasserstoffbrückenbindungen mit D...A-Abständen von 2,5565(18) bis 2,8965(17) Å für **12a** und 2,520(4) bis 3,127(5) Å für **12b** im Bereich von schwacher bis starker Wasserstoffbrückenbindungen. Die stärkste Wasserstoffbrückenbindung ist in beiden Polymorphen die zwischen einem Aqualiganden aus dem Hexaaquaaluminium-Kation [O14—H18 bzw. O11—H13] und dem Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O16. Alle vier Wasserstoffbrückenbindungen, die sowohl in **12a** als auch in **12b** von den freien Wassermolekülen ausgehen [H21, H22, H23, H24], weisen die größten D...A-Abstände auf und sind somit die schwächsten in den Substanzen vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen. Dies entspricht der Erwartung, da die komplexgebundenen Wassermoleküle eine höhere Acidität aufweisen als die freien.

Tabelle 37: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **12a** und **12b**.

12a				12b			
D—H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]	D—H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
O13—H16...O4 ⁱⁱⁱ	1,90(2)	2,6927(16)	170(2)	O12—H14...O4 ⁱⁱⁱ	1,85(2)	2,662(4)	164(4)
O12—H14...O4 ^v	1,89(3)	2,7019(16)	176(2)	O13—H16...O4	1,77(2)	2,611(4)	175(4)
O17—H24...O4 ⁱ	2,13(3)	2,8965(17)	158(2)	O12—H15...O5	1,93(2)	2,727(4)	167(4)
O15—H20...O5 ⁱⁱ	1,85(2)	2,6651(16)	179(2)	O15—H20...O5 ^{vi}	1,84(5)	2,654(4)	169(5)
O12—H15...O5 ⁱⁱⁱ	1,88(3)	2,6629(16)	170(2)	O15—H21...O6 ⁱⁱ	1,85(5)	2,655(4)	163(5)
O13—H17...O6	1,83(2)	2,6558(16)	176(2)	O13—H17...O6 ^{iv}	1,80(3)	2,668(4)	174(4)
O15—H21...O6 ⁱ	1,90(2)	2,6512(16)	178(2)	O10—H11...O7 ⁱ	1,80(2)	2,643(4)	174(4)
O10—H11...O7 ^{vi}	1,89(3)	2,6841(16)	170(2)	O11—H12...O7 ⁱⁱ	1,86(3)	2,651(4)	167(4)
O11—H12...O7 ⁱ	1,88(2)	2,6801(16)	173(2)	O10—H10...O2	1,89(3)	2,670(4)	165(4)
O14—H19...O1 ^{iv}	1,81(3)	2,6386(17)	179(2)	O14—H18...O2 ^v	1,89(3)	2,715(4)	179(5)
O11—H13...O3	1,80(2)	2,5681(17)	177(2)	O16—H23...O3 ^v	2,34(2)	3,127(5)	170(5)
O16—H23...O2 ^{vii}	2,12(3)	2,848(2)	169(2)	O17—H24...O3 ^{vii}	2,07(3)	2,866(5)	162(5)
O17—H25...O2	1,89(3)	2,7271(18)	168(2)	O17—H25...O1	1,88(3)	2,728(4)	166(5)
O14—H18...O16	1,82(3)	2,5565(18)	178(3)	O11—H13...O16	1,70(2)	2,520(4)	170(4)
O10—H10...O17	1,81(3)	2,6441(17)	178(2)	O16—H22...O17 ⁱⁱⁱ	1,94(3)	2,769(5)	170(5)
O16—H22...O17 ^{viii}	1,92(3)	2,758(2)	161(2)	O14—H19...O17	1,82(3)	2,636(4)	176(5)

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

Symmetriecodierung: (i) x, y-1, z; (ii) x+1, y-1, z;
 (iii) x+1, y, z; (iv) -x, -y+1, -z+1; (v) x, y+1, z;
 (vi) -x+1, -y+1, -z+1; (vii) -x+1, -y, -z.

Eigene Ergebnisse II

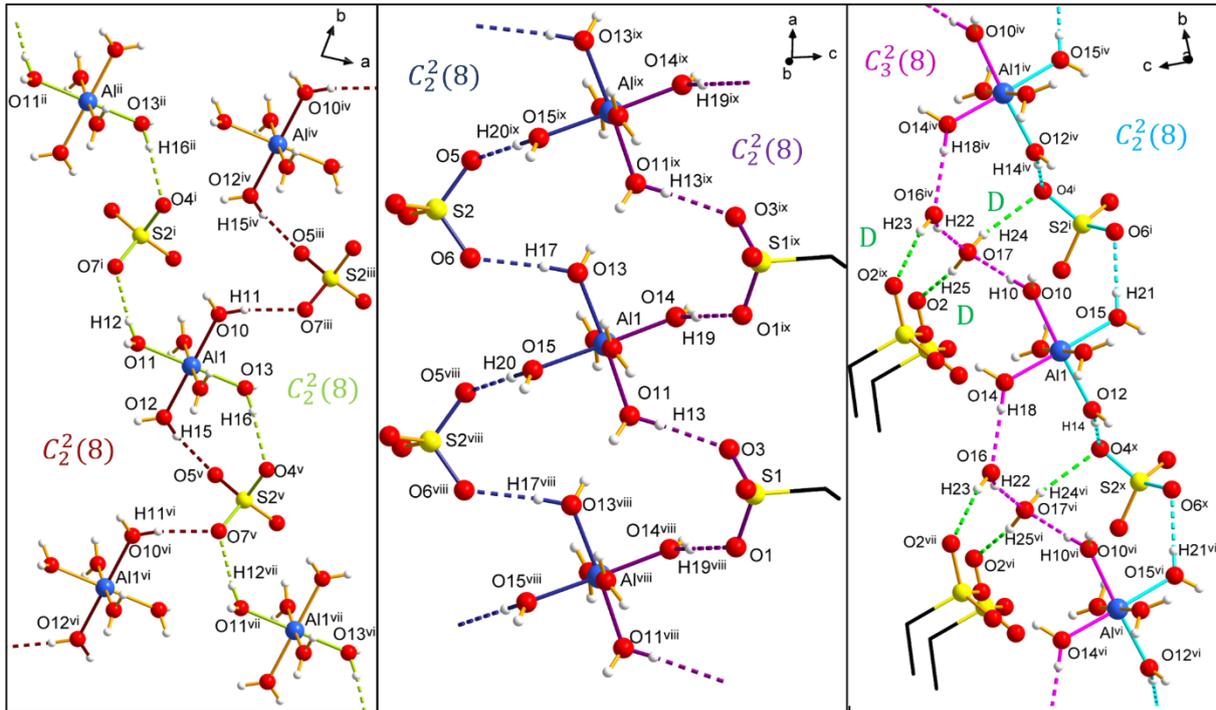


Abbildung 41: Wasserstoffbrückenbindungssystem in **12a** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden nicht an den Motiven beteiligte Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt, die Alkylkette der Ethansulfonat-Anionen ohne Wasserstoffatome und mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-1+x, 1+y, z$; (iii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iv) $x, 1+y, z$; (v) $2-x, -y, 1-z$; (vi) $x, -1+y, z$; (vii) $1+x, -1+y, z$; (viii) $-1+x, y, z$; (ix) $1+x, y, z$; (x) $1-x, -y, 1-z$.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **12a** kann mit der Graph-Set Symbolik von Etter dargestellt werden. In Abbildung 30 sind diese Motive dargestellt und durch eingefärbte Bindungen hervorgehoben. Dabei wurden die Motive so gewählt, dass möglichst keine bereits erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen in einem anderen Motiv erneut vorkommen. Dabei ergeben sich fünf unendliche Ketten mit dem Deskriptor $C_2^2(8)$ [dunkelrot H11, H15; limettengrün H12, H16; blau H17 H20; violett H13, H19; türkis H14, H21], eine unendliche Kette mit dem Deskriptor $C_3^2(8)$ [pink H10, H18, H22] und drei einzelne Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Deskriptor D [neongrün H23, H24 H25] die von der $C_3^2(8)$ Kette abzweigen. Dieses ausführliche Wasserstoffbrückenbindungssystem ermöglicht den Zusammenhalt aller Bausteine. Allgemein dargestellt lässt sich das System durch mehrere $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$ und $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$ Pfade charakterisieren.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem von **12b** ist in Abbildung 42 mit der Graph-Set Symbolik von Etter dargestellt.

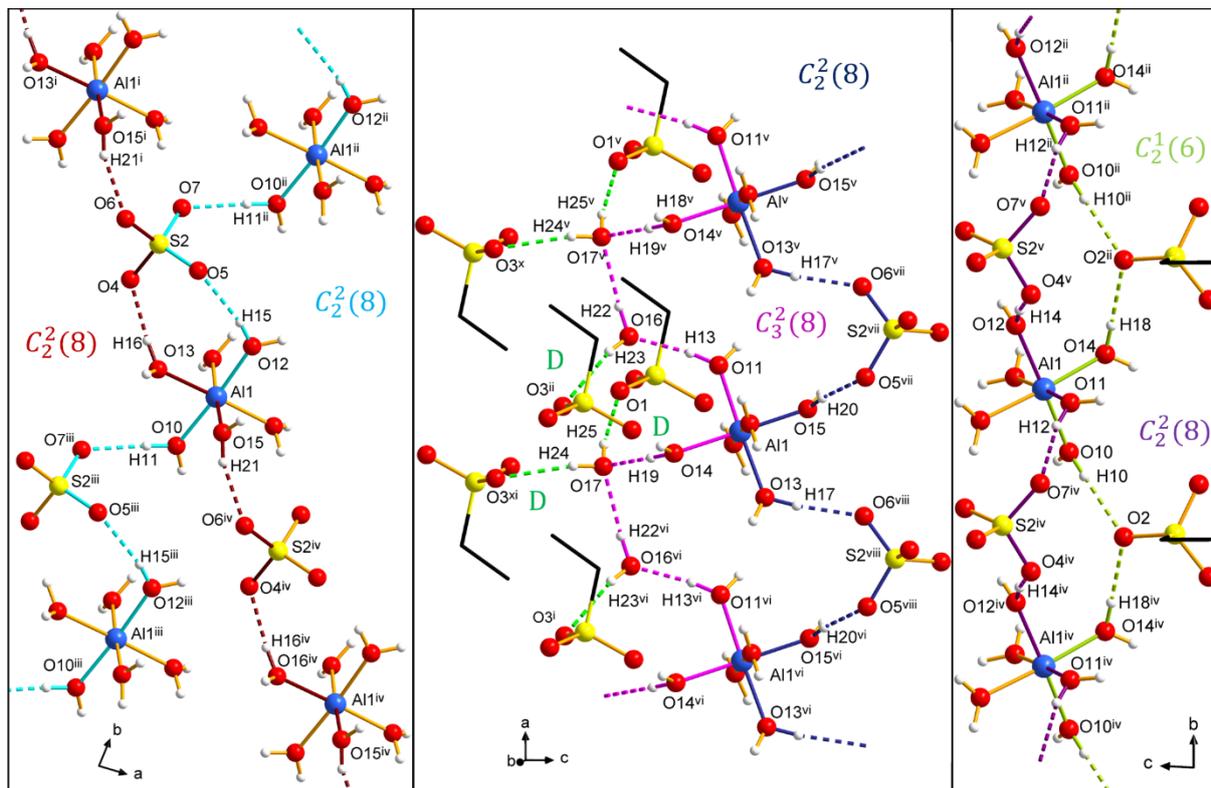


Abbildung 42: Wasserstoffbrückenbindungssystem in **12b** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden nicht an den Motiven beteiligte Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt, die Alkylkette der Ethansulfonat-Anionen ohne Wasserstoffatome und mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-1+x, 1+y, z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $1+x, -1+y, z$; (v) $1+x, y, z$; (vi) $-1+x, y, z$; (vii) $1-x, 1-y, 1-z$; (viii) $-x, 1-y, 1-z$; (ix) $1+x, 1+y, z$; (x) $2-x, -y, z$; (xi) $1-x, -y, -z$.

Als Motive ergeben sich vier unendliche Ketten mit dem Deskriptor $C_2^2(8)$ [dunkelrot H16, H21; türkis H11, H15; blau H17 H20; violett H14, H12], eine unendliche Kette mit dem Deskriptor $C_2^1(6)$ [limettengrün H10, H18], eine unendliche Kette mit dem Deskriptor $C_3^2(8)$ und drei einzelne Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Deskriptor D [neongrün H23, H24 H25], die von der zuletzt genannten Kette abzweigen. In **12b** verläuft das Wasserstoffbrückenbindungssystem entlang aller drei kristallographischen Ebenen und verknüpft die einzelnen Bausteine im Festkörper. Auch für **12b** ist eine allgemeine Beschreibung des Systems durch mehrere $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$ und $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$ möglich.

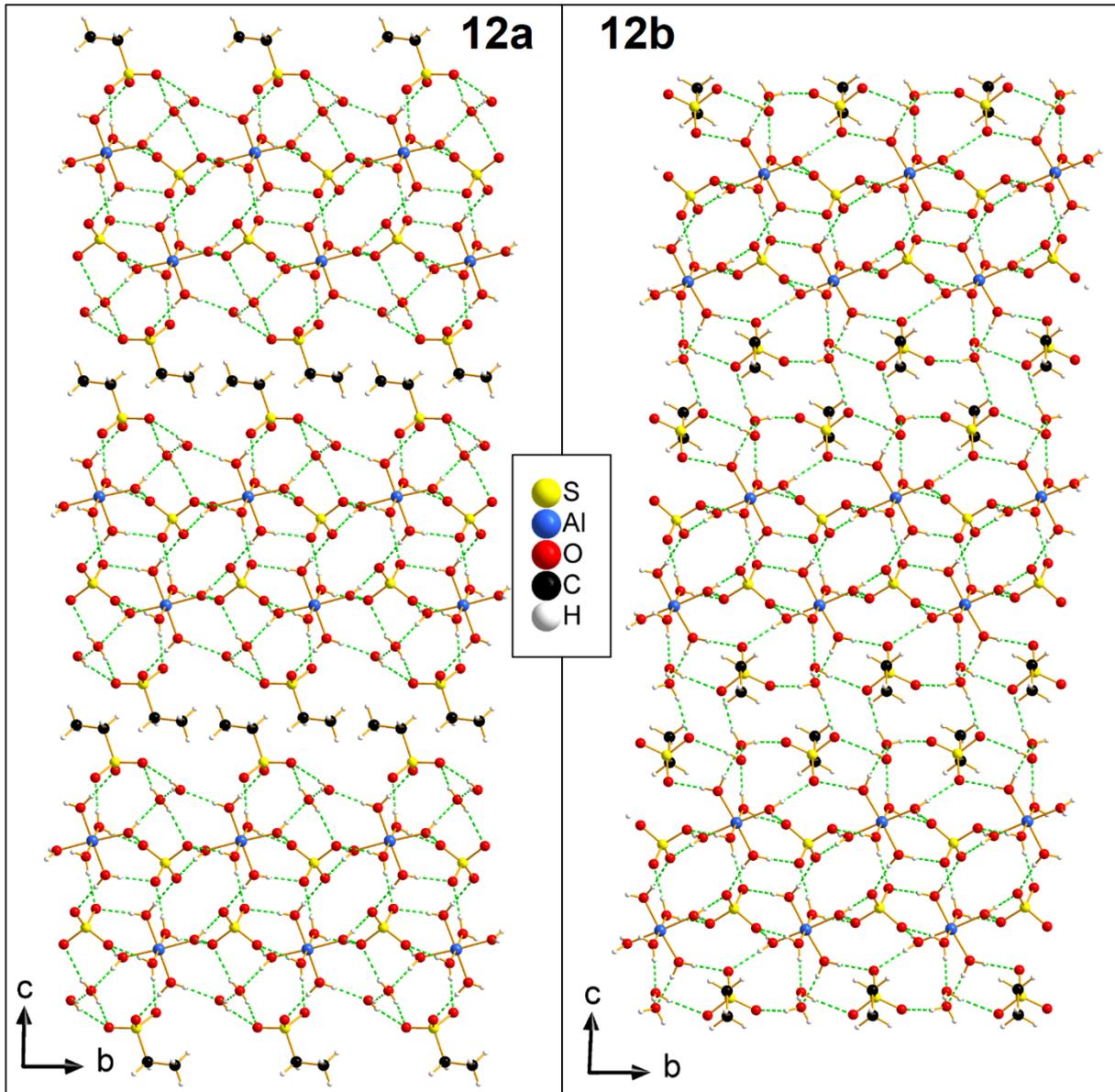


Abbildung 43: Festkörperstruktur von **12a** und **12b** mit Blick auf die *b,c*-Ebene. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

Wie in Abbildung 43 zu sehen, sind Hexaaquaaluminium-Kationen und Sulfat-Anionen in beiden Polymorphen entlang der kristallographischen *a*-Achse in Form eines Doppelstrangs angeordnet. Für **12a** ergeben sich $M \cdots M$ -Abstände von 6,0469(5) Å und 6,3048(7) Å entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse. In **12b** liegen diese $M \cdots M$ -Abstände bei 6,243(6) Å und 6,523(6) Å. Die kristallographisch äquivalenten Koordinationspolyeder sind in beiden Polymorphen durch $O-H \cdots O \cdots H-O$ Wasserstoffbrückenbindungen über die Sauerstoffatome der Sulfat-Anionen sowohl entlang der kristallographischen *a*-Achse als auch innerhalb des Doppelstrangs entlang der kristallographischen *c*-Achse verbunden. Die linke Seite der Abbildung 43 zeigt, dass die Ethylreste der Ethansulfonat-Anionen in **12a** zueinander ausgerichtet sind und somit eine strikte Trennung der anorganischen und organischen Schichten vorliegt. Mit einer

Eigene Ergebnisse II

Schichtdicke von 3,4 Å ist die hydrophobe Schicht im Vergleich zur 13,6 Å dicken hydrophilen Schicht eher dünn. In **12a** „umhüllen“ die Kopfgruppen der Ethansulfonat-Anionen die hydrophile Schicht, bestehend aus den Hexaquaaluminium-Kationen, dem Kristallwasser und den Sulfat-Anionen, somit wird jegliche Verknüpfung der einzelnen anorganischen Schichten unterbrochen. Diese strikte Trennung der hydrophilen und hydrophoben Schichten ist typisch für Metallalkansulfonate. Die auf der rechten Seite von Abbildung 43 gezeigte Festkörperpackung von **12b** unterscheidet sich jedoch signifikant von der in Verbindung **12a** vorliegenden. Sie ähnelt mehr der Festkörperpackung von Verbindung **11**. So sind auch hier die Alkansulfonat-Anionen wellenförmig entlang der kristallographischen *b*-Achse angeordnet, wobei die Orientierung der Sulfonat-Kopfgruppen entlang und entgegen der kristallographischen *a*-Achse alterniert. Somit entsteht in **12b**, wie auch in **11**, keine strikte Trennung der hydrophilen und hydrophoben Bereiche. Das zusätzliche Kristallwasser und der höhere sterische Anspruch des Ethansulfonat-Anions führen jedoch zu einem grundlegenden Unterschied in der Elementarzelle der beiden Verbindungen. Die Lage der Ethansulfonat-Anionen und der freien Wassermoleküle in **12b** ermöglicht so im Gegensatz zu der Packung in **12a** auch noch eine uneingeschränkte Verknüpfung der Bausteine entlang der kristallographischen *c*-Achse durch Wasserstoffbrückenbindungen. Da das Elementarzellvolumen von **12a** und **12b** eine Differenz von 36 Å³ aufweist und sich somit auch die Dichte der beiden Substanzen voneinander unterscheidet, liegt die Vermutung nahe, dass in Hohlräumen zusätzliche Lösungsmittelmoleküle eingelagert sein könnten. Mit Hilfe des Programms Platon^[213] konnten jedoch keine Hohlräume identifiziert werden, die für Lösungsmittel zugänglich sind. Somit liegt das zusätzliche Volumen nicht an einer Stelle gesammelt, sondern über die gesamte Elementarzelle verteilt vor.

Eigene Ergebnisse II

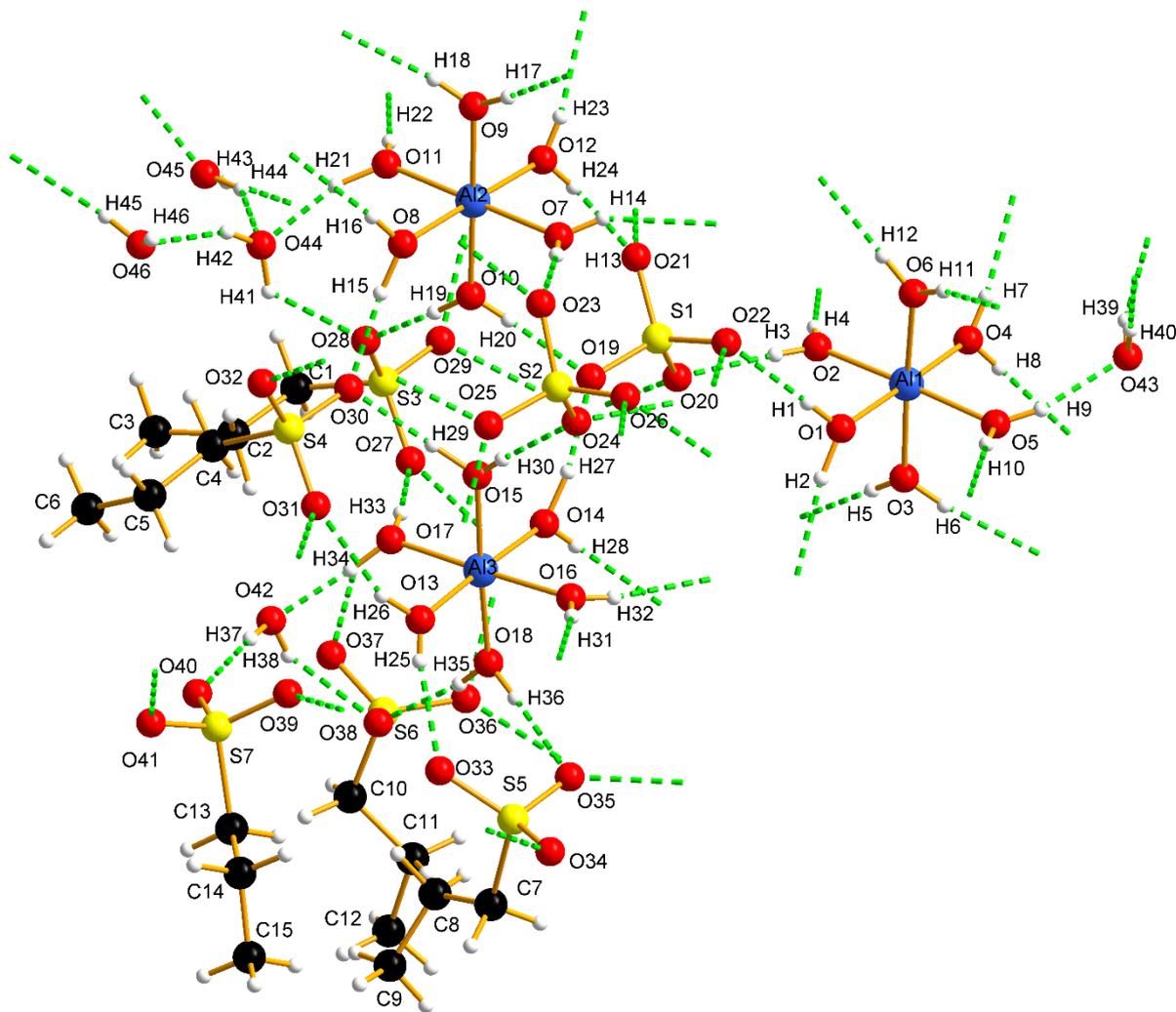


Abbildung 44: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **13**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und aufgrund der Datenqualität wurde die Darstellung mittels Kugel-Stab-Modell gewählt und nur die stärker besetzte Teilbesetzungslage der Alkansulfonat-Anionen gezeigt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

In Abbildung 44 ist die gewählte asymmetrische Einheit von Tris[hexaquaaluminium(III)]-pentakis(propansulfonat)bis(sulfat)-pentahydrat (Verbindung **13**) dargestellt. Diese besteht aus drei Hexaquaaluminium(III)-Kationen, zwei Sulfat-Anionen, fünf Propansulfonat-Anionen und fünf ungebundenen Wassermolekülen. Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage. Im Zuge der Verfeinerung des Strukturmodells ergibt sich die Notwendigkeit, für die Atomlagen der Alkansulfonat-Anionen Teillagen einzuführen. Dies führt zu besseren Gütefaktoren und plausibleren anisotropen Auslenkungsparametern. Darüber hinaus ergab sich auch die Notwendigkeit für die freien Wassermoleküle mit den Sauerstoffatomen O44, O45 und O46 Teillagen einzuführen und die Wasserstoffatompositionen durch mehrere restraints an chemisch und physikalisch sinnvolle Positionen anzunähern. In den folgenden Bildern werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die stärker besetzten Teilbesetzungslagen gezeigt. Eine ausführliche

Eigene Ergebnisse II

Darstellung der Teillagen befindet sich im Anhang. Daher sollte das Strukturmodell nur als vorläufiges Strukturmodell betrachtet werden. Die zwei Sulfat-Anionen besitzen eine tetraedrische Geometrie mit O—S—O Bindungswinkeln von 108,31(12) bis 110,52(12)° und S—O-Bindungslängen von 1,468(2) bis 1,479(2) Å. Die C—S—O-Bindungswinkel der Propansulfonat-Anionen liegen im Bereich von 91,2(10)-121,0(17)°. Damit befinden sich sowohl die Bindungslängen und -winkel des Sulfat-^[204] als auch des Propansulfonat-Anions^[65,143,214] im Rahmen der mit Blick auf die Literatur erwarteten Bereiche. Alle drei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Aluminiumatome sind verzerrt oktaedrisch von sechs Aqualiganden umgeben und weisen Al—O-Abstände von 1,851(2) bis 1,892(2) Å auf. Die O—Al—O-Winkel liegen zwischen 92,82(14) und 86,05(10)° für die *cis*-ständigen sowie 176,83(12) und 179,25(11)° für die *trans*-ständigen Liganden. Der durchschnittliche Metall-Sauerstoff-Abstand der Hexaaquaaluminium-Kationen ist mit 1,876(11) Å etwas kleiner als der nach Literaturvergleich^[205–207] erwartete Wert von 1,9 Å. Tabelle 38 zeigt die berechnete Bindungsordnungssumme für die drei Aluminiumatome der Hexaaquaaluminium-Kationen. Diese liegt mit 3,0, 2,99 und 3,02 im Rahmen der Erwartungen.

Tabelle 38: Ausgewählte Al—O-Abstände und daraus berechnete Bindungswalenzen.

Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a
Al1—O6	1,862(2)	0,52
Al1—O5	1,869(2)	0,51
Al1—O4	1,873(2)	0,50
Al1—O1	1,877(2)	0,50
Al1—O2	1,887(2)	0,49
Al1—O3	1,892(2)	0,48
Ø = 1,876(11)		Σ = 3,0
Al2—O10	1,871(2)	0,51
Al2—O9	1,873(2)	0,50
Al2—O12	1,874(2)	0,50
Al2—O11	1,876(2)	0,50
Al2—O7	1,879(2)	0,50
Al2—O8	1,891(2)	0,48
Ø = 1,877(7)		Σ = 2,99
Al3—O17	1,851(2)	0,54
Al3—O18	1,876(3)	0,50
Al3—O16	1,878(2)	0,50
Al3—O15	1,880(2)	0,50
Al3—O14	1,880(2)	0,50
Al3—O13	1,881(3)	0,49
Ø = 1,874(11)		Σ = 3,02

^a Mit $r_0 = 1,62$ und $B = 0,37$ ^[208]

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 39: Ausgewählte Winkel der Verbindung **13**.

Beteiligte Atome	Winkel [°]	Beteiligte Atome	Winkel [°]
O6—Al1—O5	90,82(11)	O17—Al3—O15	88,00(11)
O6—Al1—O4	91,22(11)	O18—Al3—O15	176,83(12)
O5—Al1—O4	91,00(11)	O16—Al3—O15	89,58(11)
O6—Al1—O1	90,24(11)	O17—Al3—O14	91,37(11)
O5—Al1—O1	91,32(11)	O18—Al3—O14	87,48(11)
O4—Al1—O1	177,24(10)	O16—Al3—O14	89,41(11)
O6—Al1—O2	91,83(11)	O15—Al3—O14	89,44(10)
O5—Al1—O2	177,28(11)	O17—Al3—O13	90,73(12)
O4—Al1—O2	88,33(11)	O18—Al3—O13	91,26(14)
O1—Al1—O2	89,28(11)	O16—Al3—O13	88,54(12)
O6—Al1—O3	176,84(12)	O15—Al3—O13	91,79(13)
O5—Al1—O3	86,05(10)	O14—Al3—O13	177,60(13)
O4—Al1—O3	89,31(11)	O28—S3—O29	112,69(14)
O1—Al1—O3	89,36(10)	O28—S3—O27	112,20(14)
O2—Al1—O3	91,30(11)	O29—S3—O27	110,12(12)
O10—Al2—O9	179,25(11)	O32—S4—O31	113,77(15)
O10—Al2—O12	90,52(11)	O32—S4—O30	112,36(15)
O9—Al2—O12	90,20(11)	O31—S4—O30	110,43(13)
O10—Al2—O11	91,42(11)	O34—S5—O35	111,7(5)
O9—Al2—O11	88,37(11)	O34—S5—O33	120,0(10)
O12—Al2—O11	91,31(12)	O35—S5—O33	108,8(9)
O10—Al2—O7	89,18(11)	O33A—S5A—O34A	110,7(7)
O9—Al2—O7	91,02(11)	O33A—S5A—O35A	113,6(7)
O12—Al2—O7	89,24(12)	O34A—S5A—O35A	109,9(4)
O11—Al2—O7	179,19(11)	O38A—S6—O36A	119(2)
O10—Al2—O8	88,34(11)	O37—S6—O38	112,9(3)
O9—Al2—O8	90,94(10)	O37—S6—O36	113,4(2)
O12—Al2—O8	178,85(12)	O38—S6—O36	109,0(3)
O11—Al2—O8	88,87(11)	O38A—S6—O37A	114,5(18)
O7—Al2—O8	90,60(11)	O36A—S6—O37A	102,7(18)
O17—Al3—O18	92,82(14)	O41—S7—O40	110,1(2)
O17—Al3—O16	177,45(11)	O41—S7—O39	114,05(18)
O18—Al3—O16	89,65(13)	O40—S7—O39	111,98(18)

Eigene Ergebnisse II

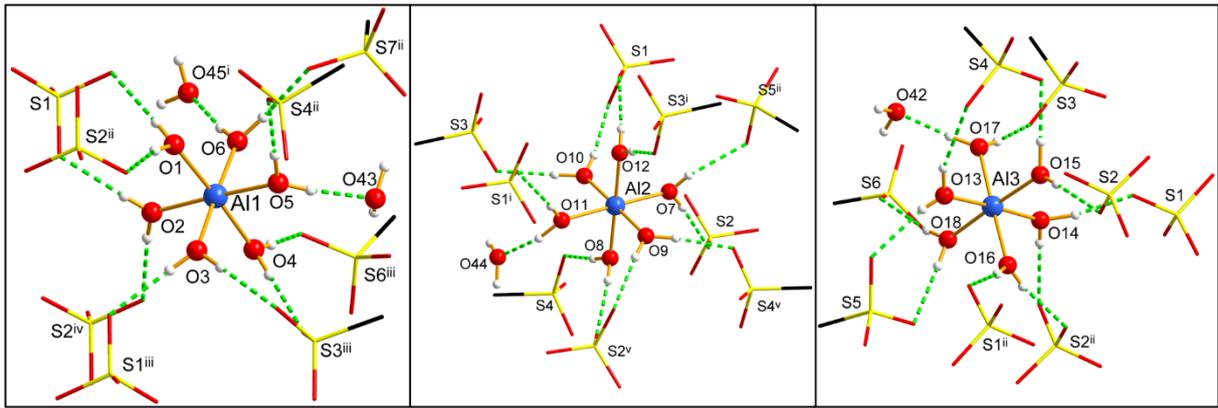


Abbildung 45: Koordinationsumgebungen der Hexaquaaluminium(III)-Kationen in **13**. Die Sulfat- und Propansulfonat-Anionen sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1+x, y, z$; (v) $1-x, 2-y, 1-z$.

Abbildung 45 zeigt die vollständige Koordinationsumgebung der drei kristallographisch voneinander unabhängigen Hexaquaaluminium-Kationen. Diese besteht für die Kationen Al2 und Al3 aus vier Sulfat-Anionen, fünf Propansulfonat-Anionen und einem freien Wassermolekül. Für Al1 besteht diese aus vier Sulfat-Anionen, vier Propansulfonat-Anionen und zwei freien Wassermolekülen. Ausgehend von den Aqualiganden der Hexaquaaluminium-Kationen und den zusätzlichen freien Wassermolekülen entsteht ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk.

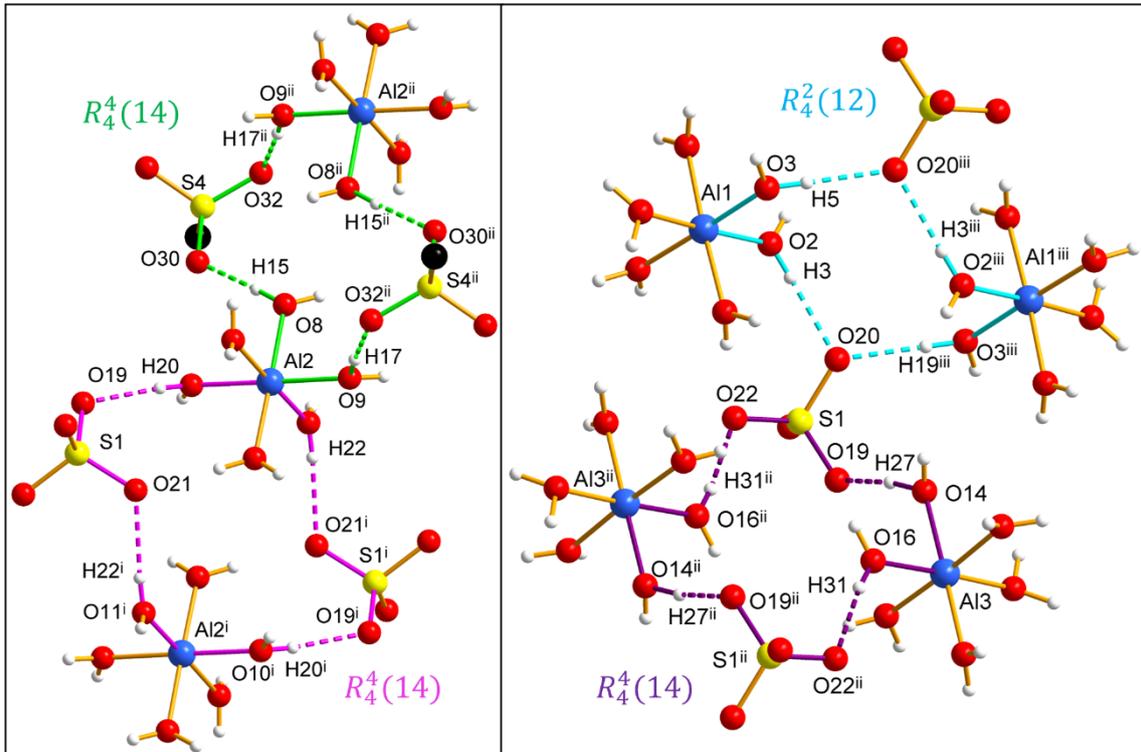


Abbildung 46: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in **13** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden nicht an den Motiven beteiligte Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt und die Alkylkette der Propansulfonat-Anionen verkürzt dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $-x, 1-y, 1-z$.

Eigene Ergebnisse II

Mittels der Graph-set Symbolik von Etter kann das System ausgehend von den Hexaaquaaluminium(III)-Kationen durch mehrere Ringsysteme mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$, $R_2^1(6)$, $R_2^2(6)$, $R_2^2(8)$, $R_4^2(12)$, $R_4^4(16)$ beschrieben werden. Abbildung 46 zeigt exemplarisch die Verknüpfung der einzelnen Bausteine in der anorganischen Schicht durch die Wasserstoffbrückenbindungen.

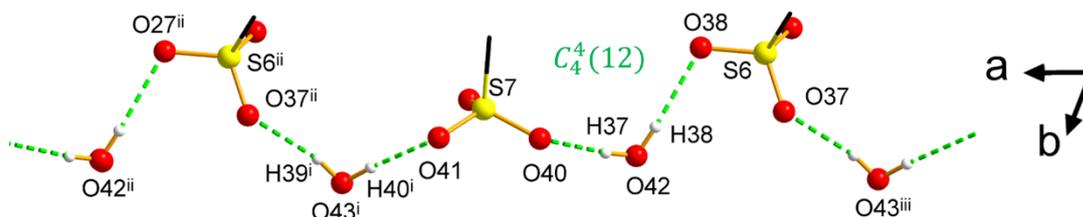


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in **13** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht an den Motiven beteiligte Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt und die Alkylkette der Propansulfonat-Anionen verkürzt dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $1-x, 1-y, 1-z$ (ii) $1+x, y, z$ (iii) $-x, 1-y, 1-z$.

Abbildung 47 zeigt das Wasserstoffbrückenbindungssystem ausgehend von den freien Wassermolekülen O42 und O43. Diese integrieren die Propansulfonat-Anionen mit den Schwefelatomen S6 und S7 durch jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen in die Festkörperstruktur. Hierbei ist immer eine der beiden Wasserstoffbrückenbindungen mit einem D \cdots A-Abstand von 2,894(9) und 2,850(7) Å schwächer und die jeweils andere mit einem D \cdots A-Abstand von 2,626(8) und 2,686(7) Å stärker. Durch die Graph-Set Symbolik von Etter lässt sich dieses System als unendliche $C_4^4(12)$ Kette beschreiben, welche entlang der kristallographischen *a*-Achse propagiert. Tabelle 40 zeigt zu Vergleichszwecken detailliert alle vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen und die dazugehörigen Winkel.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 40: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **13**.

13							
D—H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]	D—H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
O1—H1...O22	1,88(4)	2,668(3)	177(4)	O12—H23...O29 ^{iv}	1,87(4)	2,657(3)	169(4)
O1—H2...O25 ⁱ	1,74(4)	2,644(3)	169(3)	O12—H24...O21	1,84(4)	2,656(3)	174(4)
O2—H3...O20	1,90(3)	2,678(3)	176(3)	O13—H25...O33	1,92(5)	2,63(2)	169(5)
O2—H4...O26 ⁱⁱ	1,86(5)	2,690(3)	173(4)	O13—H25...O33 ^A	2,16(4)	2,843(12)	160(4)
O3—H5...O20 ⁱⁱⁱ	1,81(4)	2,623(3)	180(4)	O13—H26...O31	2,11(4)	2,911(4)	160(4)
O3—H6...O29 ⁱⁱⁱ	1,86(4)	2,717(3)	172(4)	O14—H27...O19	1,68(5)	2,639(3)	169(4)
O4—H7...O36 ⁱⁱⁱ	1,78(5)	2,601(4)	173(4)	O14—H28...O26 ⁱ	1,90(4)	2,669(3)	174(4)
O4—H7...O36A ⁱⁱⁱ	1,84(5)	2,59(2)	150(4)	O15—H29...O30	1,76(4)	2,692(3)	176(3)
O4—H8...O27 ⁱⁱⁱ	1,89(4)	2,708(3)	178(4)	O15—H30...O24	1,88(4)	2,662(3)	173(4)
O5—H9...O43	1,72(5)	2,549(4)	168(4)	O16—H31...O22 ⁱ	1,87(4)	2,667(3)	172(4)
O5—H10...O31 ⁱ	1,87(4)	2,715(3)	176(4)	O16—H32...O24 ⁱ	1,90(4)	2,675(3)	169(4)
O6—H11...O39 ^j	1,80(5)	2,662(4)	168(4)	O17—H33...O27	1,78(5)	2,671(3)	176(4)
O6—H12...O45 ^{iv}	1,76(4)	2,570(4)	173(4)	O17—H34...O42	1,60(6)	2,500(4)	175(5)
O6—H12...O45A ^{iv}	1,83(5)	2,61(2)	160(4)	O18—H35...O38	1,89(5)	2,686(6)	173(5)
O7—H14...O35 ⁱ	1,99(4)	2,739(8)	150(4)	O18—H35...O38A	1,74(6)	2,51(3)	160(5)
O7—H14...O34A ⁱ	1,98(4)	2,777(7)	158(4)	O18—H36...O35	1,99(6)	2,809(8)	170(5)
O7—H14...O35A ⁱ	2,44(4)	3,106(7)	137(3)	O18—H36...O33A	2,59(6)	3,111(15)	122(5)
O7—H13...O23	1,91(4)	2,672(3)	174(4)	O18—H36...O35A	1,66(6)	2,472(6)	163(6)
O8—H15...O30	1,77(4)	2,681(3)	175(4)	O42—H37...O40	1,85(3)	2,619(5)	170(6)
O8—H16...O23 ^v	1,88(4)	2,671(3)	174(3)	O42—H38...O38	2,14(4)	2,865(7)	152(6)
O9—H17...O32 ^v	1,77(4)	2,642(3)	174(3)	O42—H38...O37A	2,17(6)	2,77(3)	133(6)
O9—H18...O25 ^v	1,81(4)	2,642(3)	170(4)	O43—H39...O37 ⁱⁱⁱ	2,03(3)	2,821(6)	167(5)
O10—H19...O28	1,77(4)	2,650(3)	178(4)	O43—H39...O36A ⁱⁱⁱ	2,19(5)	2,90(4)	147(5)
O10—H20...O19	1,82(4)	2,601(3)	171(4)	O43—H40...O41 ⁱ	1,86(3)	2,698(5)	175(4)
O11—H21...O44	1,66(4)	2,562(4)	163(4)	O44—H41...O28	2,26(5)	2,876(4)	130(5)
O11—H21...O44A	1,94(5)	2,81(2)	155(3)	O44A—H41A...O23 ^v	2,14(2)	2,81(2)	137,8(4)
O11—H22...O21 ^{iv}	1,91(4)	2,663(3)	173(4)	O44A—H41A...O26 ^v	2,39(2)	3,13(2)	149(4)

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

Die Festkörperstruktur der Verbindung **13** weist genau wie die von **12a** strikt getrennte hydrophile und hydrophobe Schichten auf, wobei die in **13** keine einheitlichen Schichtdicken aufweisen. Auch der doppelstrangartige Aufbau der hydrophilen Schicht aus Sulfat-Anionen und Hexaaquaaluminium-Kationen, wie er in Verbindungen **11** und **12** vorzufinden war, ist sehr wahrscheinlich aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses an Sulfat-Anionen zu Alkansulfonat-Anionen hier nicht gegeben. Zum Vergleich der Festkörperstrukturen aller drei Doppelsalze sind diese in Abbildung 48 gesammelt dargestellt.

Eigene Ergebnisse II

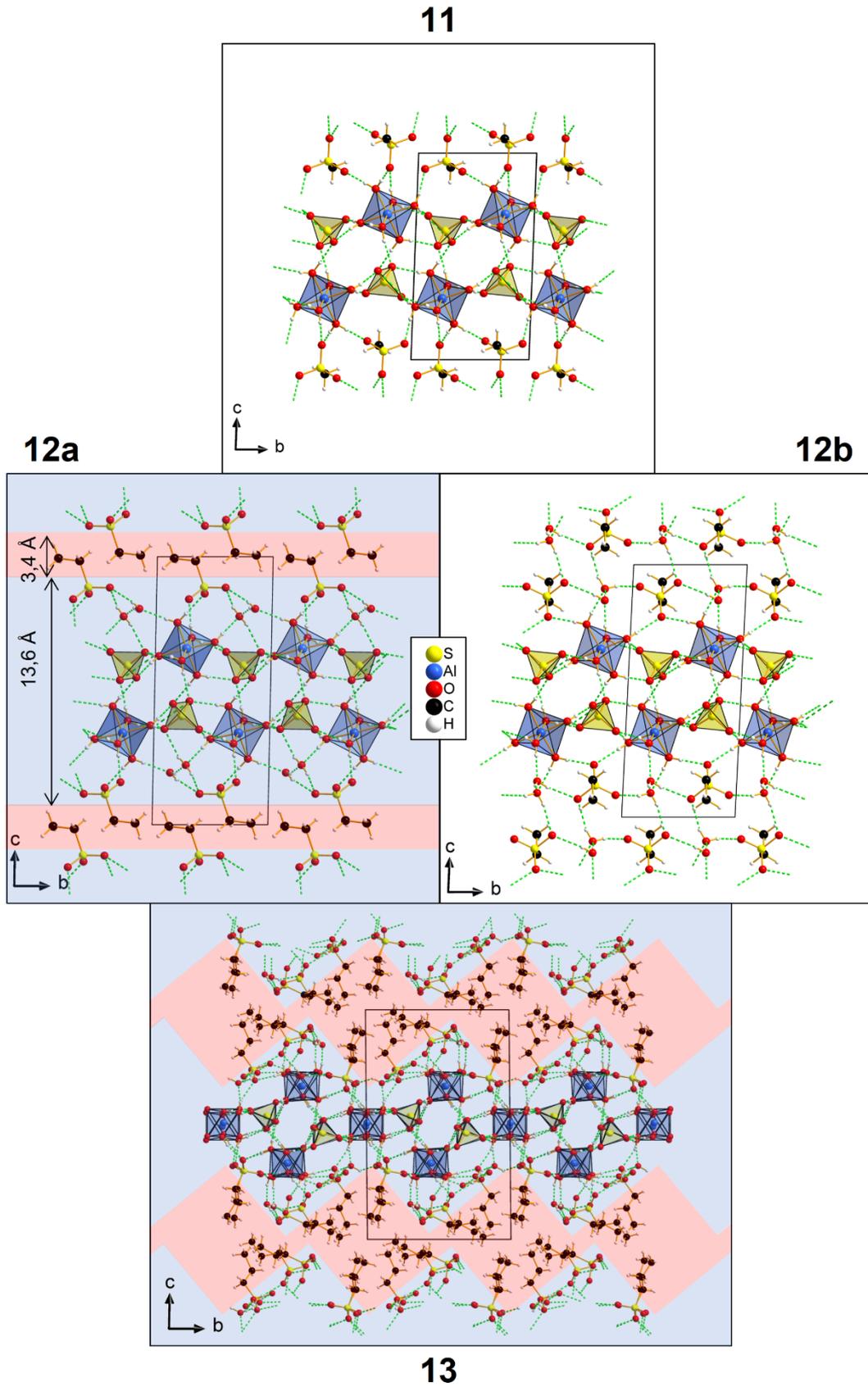


Abbildung 48: Vergleich der Festkörperstrukturen von Verbindungen **11**, **12a**, **12b** und **13**. Hydrophile (blau) und hydrophobe (rot) Bereiche sind, sofern eine strikte Trennung vorliegt, farblich hervorgehoben.

Eigene Ergebnisse II

Vergleichend kann über Verbindung **11-13** gesagt werden, dass die Bausteine, aus denen die Festkörperstruktur aufgebaut ist, mit Ausnahme der Alkylkettenlänge des Alkansulfonat-Anions, in allen Verbindungen die gleichen sind. Es werden jedoch je nach verwendetem Anion wechselnde Verhältnisse von Alkansulfonat- und Sulfat-Anionen (1:1 in **11** & **12** 2,5:1 in **13**) und eine steigende Tendenz, ungebundene Wassermoleküle in die Festkörperstruktur zu integrieren, vorgefunden. Vermutlich muss der größere sterische Anspruch der amphiphilen Bausteine in **12** aufgrund der steigenden Sperrigkeit durch die zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen der ungebundenen Aqualiganden ausgeglichen werden. Daher könnte vermutet werden, dass in Verbindung **13** der sterische Anspruch der Bausteine so groß ist, dass grundlegende Veränderungen innerhalb der Festkörperstruktur auftreten. Die starke Verzerrung der Hexaaqua-Ionen und der Sulfat-Tetraeder sowie die Fehlordnung von Propansulfonat-Anionen in Verbindung **13** deuten darauf hin, dass es dem gesamten System an Stabilität fehlt. In den Verbindungen **11-13** sind zwei unterschiedliche Aufbauweisen der Festkörperstruktur erkennbar. Zum einen ist eine Ausrichtung der Alkylketten zueinander beobachtbar wie in **12a** und **13**. Damit ist eine Maximierung der *Van-der-Waals* Wechselwirkungen möglich, und es resultiert der doppelschichtartige Aufbau, welcher auch für andere Metallalkansulfonate typisch ist. Zum anderen kann in **11** und **12b** eine räumliche Trennung der Alkylreste der Alkansulfonat-Anionen beobachtet werden. Die Abstände zwischen den einzelnen Alkylgruppen sind so groß, dass nicht mehr von nennenswerten Beiträgen der *Van-der-Waals* Wechselwirkungen zur Gitterenthalpie gesprochen werden kann. Der Zusammenhalt wird jedoch trotzdem durch das entlang aller drei kristallographischen Achsen ununterbrochen verlaufende Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk gewährleistet. Auch bemerkenswert ist, dass sowohl in den Verbindungen **11-13** als auch in dem literaturbekannten Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonat^[68] die einzelnen Hexaaqua-Kationen nicht direkt über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind, wie es zum Beispiel in Verbindung **1** oder anderen Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten der Fall ist.

Eigene Ergebnisse II

3.3.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von **14**

Verbindung **14** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Die Gitterparameter und ausgewählte kristallographische Daten der Verbindung sind in Tabelle 41 und Tabelle 42 aufgelistet.

Tabelle 41: Gitterparameter aus der Einkristallstrukturanalyse von **14**.

Nr.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
14	5,6167(5)	6,1830(5)	10,5315(9)	82,176(7)	109,340(4)	86,590(7)

Tabelle 42: Ausgewählte kristallographische Daten aus der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **14**.

Nr.	KS	RG	Z	V [Å ³]	R ₁ ^[a]	wR ₂ ^[b]
14	triklin	P-1	1	362,01(5)	0,0212	0,0495

^[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^[b] $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$,
 $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [P = max (0, F_o²) + 2F_o²]/3

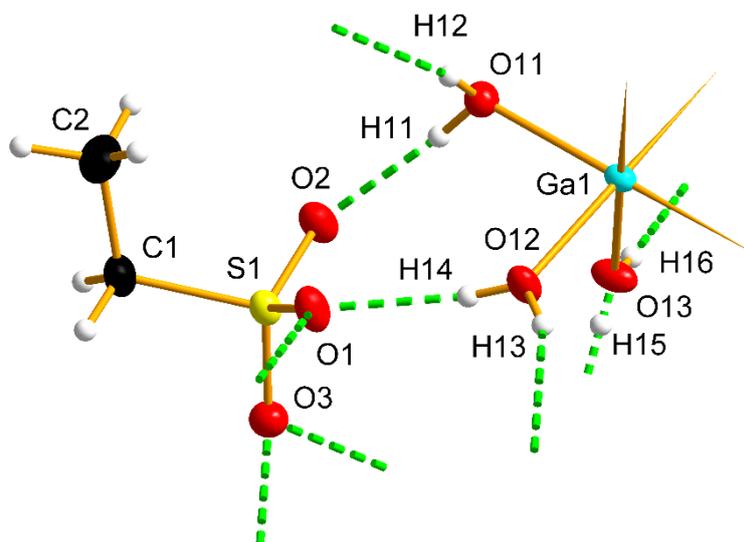


Abbildung 49: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **14**. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Die Koordinationsrichtungen zu benachbarten Einheiten sind durch angespitzte Stäbe angedeutet. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

Mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle wird in Abbildung 49 die gewählte asymmetrische Einheit der Verbindung **14**, bestehend aus einer halben $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ Einheit und einem Ethansulfonat-Anion, gezeigt. Benachbarte Gallium(III)-Kationen sind durch die *trans*-ständigen Aqua- und Hydroxidoliganden verbrückt und zusätzlich durch vier weitere Aqualiganden verbrückt.

Eigene Ergebnisse II

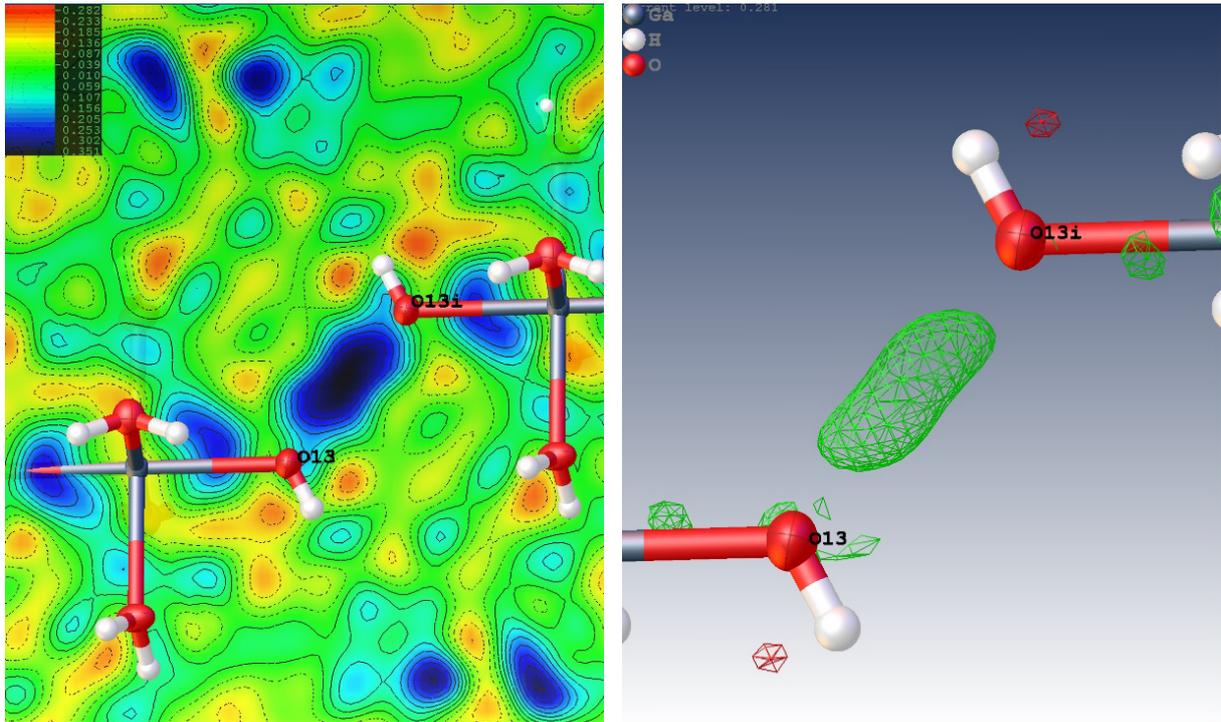


Abbildung 50: Die linke Seite zeigt eine zweidimensionale Restelektronendichtekarte, wobei die Farben von rot zu blau die Größe der Elektronendichte repräsentieren. Die rechte Seite zeigt eine räumliche Darstellung der Restelektronendichte im Bereich der Aqua/Hydroxido-Verbrückung. Beide Abbildungen wurden mit dem Programm Olex^[215] erstellt.

Die Abbildung 50 zeigt mit zwei verschiedenen Darstellungsweisen die Restelektronendichtekarte im Bereich der Aqua/Hydroxido-Verbrückung. Daraus wird ersichtlich, dass für das zentrale Wasserstoffatom zwischen O13 und O13ⁱ zwei eng beieinanderliegende Elektronendichtemaxima identifiziert werden können. Theoretischen Studien zufolge ist das zentrale Wasserstoffatom eines H_3O_2^- -Ions zwischen zwei Minima durch Quantenfluktuation delokalisiert.^[216,217] Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wurde H15 mit zwei Teillagen und einem Besetzungsfaktor von 0,5 in die abschließende Strukturverfeinerung einbezogen. Die Zeitskala des Röntgenbeugungsexperiments lässt keine Aussage darüber zu, ob eine dynamische oder eine statische Fehlordnung im Kristall gegeben ist.

Eigene Ergebnisse II

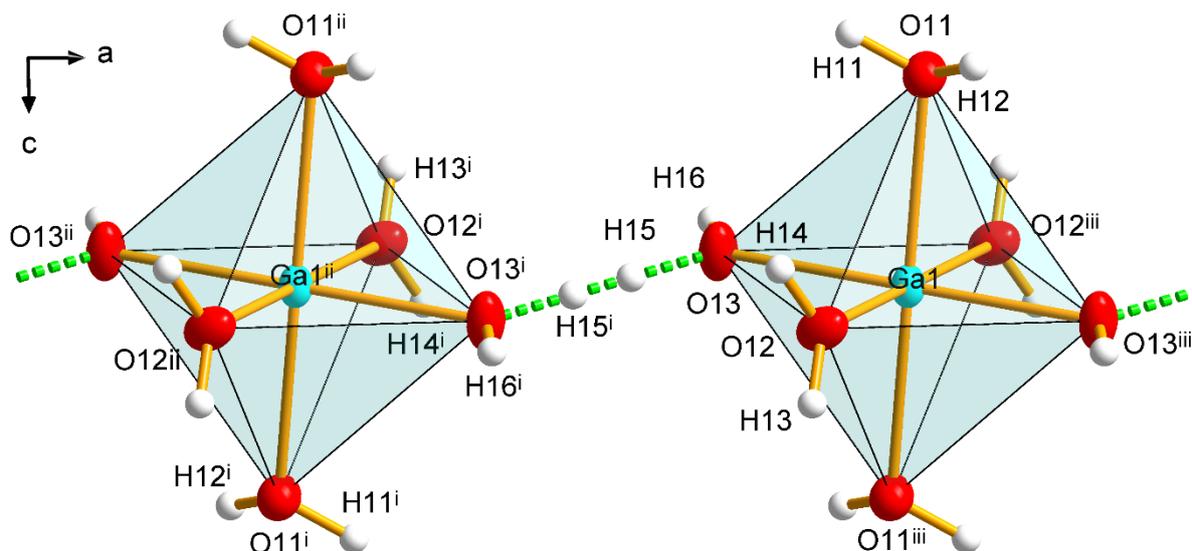


Abbildung 51: Darstellung der oktaedrischen Koordinationssphäre und der zickzack-förmigen polymeren Kette, in der die benachbarten Galliumatome verbrückt sind. Symmetriecodierung: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, y, z$; (iii) $2-x, -y, 1-z$.

Die oktaedrische Koordinationssphäre und die zickzack-förmige polymere Kette werden in Abbildung 51 dargestellt. Mit $M \cdots M$ -Abständen und $O \cdots O(H_3O_2)$ -Abständen von jeweils $5,617(1) \text{ \AA}$ und $2,420(3) \text{ \AA}$ und einem Torsionswinkel von $180,0^\circ$ für das symmetrische $Ga-O \cdots O-Ga$ System weist **14** Ähnlichkeiten auf zu anderen $\mu-H_3O_2$ enthaltenden Verbindungen wie zum Beispiel dem *trans*- $[Co(en)_2(H_3O_2)](ClO_4)_2$ ^[218] oder dem *trans*- $[Rh(en)_2(H_3O_2)](ClO_4)_4$ ^[219]. Die $M-O$ Bindungslänge des Atoms O13 beträgt $1,8847(14) \text{ \AA}$ und ist damit kürzer als die typische Bindungslänge für einen Aqualiganden^[220] und länger als die typische Bindungslänge für einen Hydroxidoliganden^[221]. Die Ladung des $\{[Ga(H_2O)_5OH]^{2+}\}_n$ -Kations wird durch Ethansulfonat-Anionen, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aqualiganden und dem $H_3O_2^-$ -Ion verbunden sind, ausgeglichen. Alle Alkylgruppen der Anionen liegen in *anti*-periplanarer Konformation und ohne jegliche Fehlorderungen vor. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Ethansulfonat-Anionen entsprechen den Erwartungen.^[209]

Wie schon in der Darstellung der asymmetrischen Einheit in Abbildung 49 zu sehen, sind die drei kristallographisch voneinander unabhängigen Wassermoleküle O11, O12 und O13 an einem ausführlichen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk beteiligt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 43 aufgelistet. Jedes Wassermolekül ist an zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem mit der Graph-Set Symbolik von Etter ist in Abbildung 52 dargestellt.

Eigene Ergebnisse II

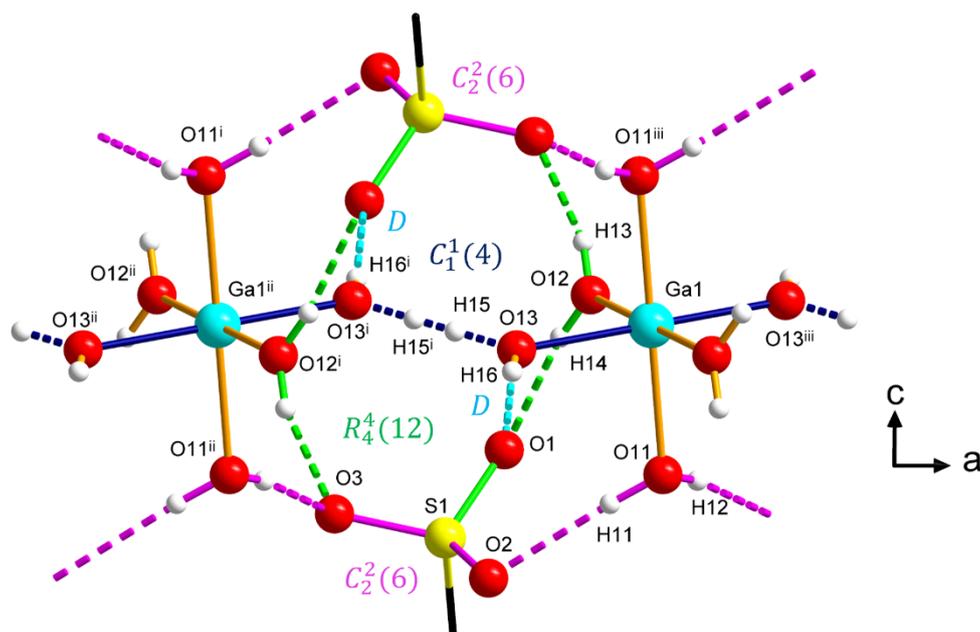


Abbildung 52: Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **14** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind die organischen Reste verkürzt dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, y, z$; (iii) $2-x, -y, 1-z$.

In erster Linie finden sich zwei unendliche Kettensysteme, die zueinander und auch zu der kristallographischen *a*-Achse parallel liegen. Die erste Kette, ausgehend vom Aqualigand O13, kann mit dem Deskriptor $C_1^1(4)$ [blau H15] beschrieben werden. Dabei ist die Wasserstoffbrückenbindung mit einem $D\cdots A$ -Abstand von 2,420(3) Å als sehr stark einzustufen. Die zweite Kette, ausgehend vom Aqualigand O11, kann mit dem Deskriptor $C_2^2(6)$ [pink H11, H12] beschrieben werden. Die Ketten können im Allgemeinen auch durch $\text{Ga}-\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}-\text{Ga}$ und $\text{S}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}$ Pfade beschrieben werden. Der Aqualigand O12 ist an einem Ringsystem beteiligt, welches die zwei symmetrieabhängigen $C_2^2(6)$ Ketten miteinander entlang der kristallographischen *c*-Achse verbindet. Dieser Ring kann mit den Graph-Set Deskriptor $R_4^4(12)$ beschrieben werden. Das Sauerstoffatom O1 in dem Ringsystem ist darüber hinaus auch das Akzeptoratom einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung, die mit dem Deskriptor D [türkis H16] beschrieben ist. Diese einzelne Wasserstoffbrücke zweigt von der $C_1^1(4)$ Kette ab.

Tabelle 43: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **14**.

D—H \cdots A	D—H	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	D—H \cdots A [°]
O11—H11 \cdots O2	0,77(4)	1,89(4)	2,652(2)	171(4)
O11—H12 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,77(4)	1,98(4)	2,720(2)	159(4)
O12—H13 \cdots O3 ^{iv}	0,75(4)	1,98(4)	2,719(2)	169(4)
O12—H14 \cdots O1	0,78(3)	1,99(3)	2,762(2)	171(3)
O13—H16 \cdots O2 ⁱⁱ	0,63(3)	2,14(3)	2,778(2)	178(4)
O13—H15 \cdots O13 ⁱⁱⁱ	0,83(1)	1,59(1)	2,420(3)	180

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

Eigene Ergebnisse II

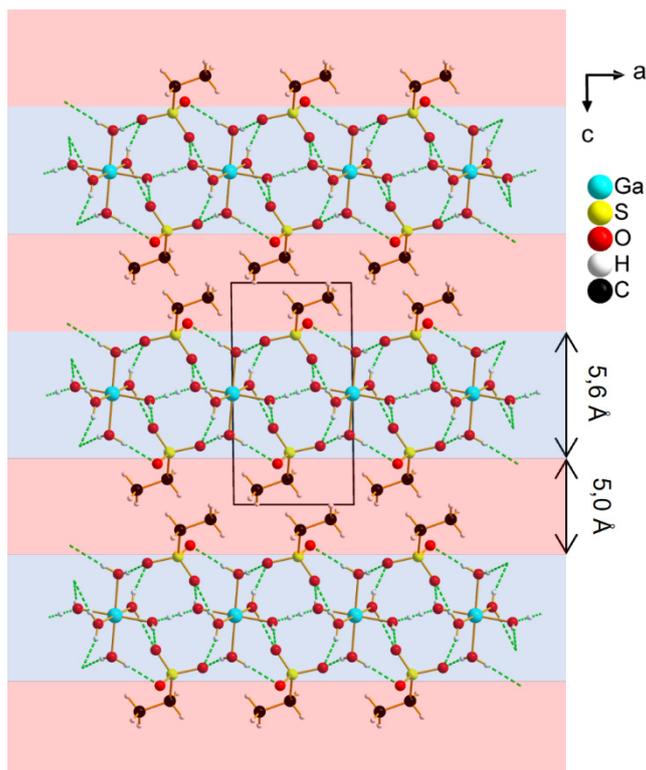


Abbildung 53: Festkörperpackung von **14** mit farblicher Hervorhebung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot).

Die Festkörperstruktur der Verbindung **14** weist wie die anderer kurzkettiger Metallalkansulfonate^[71] eine strikte Trennung der hydrophilen und hydrophoben Schichten auf. Die hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Schichten werden in Abbildung 53 farblich hervorgehoben. Der hydrophile Bereich, welcher größtenteils durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert wird, besteht aus den [Ga(H₂O)₅OH]²⁺-Kationen und den Sulfonat-Kopfgruppen der Ethansulfonat-Anionen. Dagegen besteht der hydrophobe Bereich aus den Ethylgruppen und wird nur durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen stabilisiert. Dadurch entsteht ein doppelschichtartiger Aufbau, wie er auch bei anderen literaturbekannten Metallalkansulfonaten beobachtet werden kann^[149], der die Stabilisierung des Kations ermöglicht, welches als reaktives Intermediat im Prozess der Hydrolyse entsteht.

Eigene Ergebnisse II

3.3.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von **15**

Im Gegensatz zu dem bereits literaturbekannten Indium(III)-methansulfonat^[146] kristallisiert das Indium(III)-ethansulfonat im trigonalen Kristallsystem und der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *R3c*. Die Gitterparameter und ausgewählte kristallographische Daten beider Verbindungen sind zum Vergleich in Tabelle 44 und Tabelle 45 aufgelistet. Zusätzlich dazu sind auch das Indium(III)-trifluoracetat^[222] und das Lanthansalz der Zimtsäure^[223] aufgelistet, für die die Raumgruppensymmetrien *P-31c* und *R3c* angegeben wurden und die im folgenden Abschnitt mit den römischen Zahlen **IV** und **V** abgekürzt werden. Verbindung **V** gehört zu einer Reihe Lanthanoidkomplexe, die aufgrund ihrer nicht linearen optischen Eigenschaften untersucht wurden, und ist isotyp zu Europium, Cer, Neodym, Samarium, Gadolinium und Terbium Analoga.^[223]

Tabelle 44: Gitterparameter von Indium(III)-methansulfonat, **15** und weiteren vergleichbaren Verbindungen.

Strukturierte Summenformel	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
In(CH ₃ SO ₃) ₃ ^[146]	8,8991(5)	13,2673(7)	9,7302(5)	109,340(4)
In(C ₂ H ₅ SO ₃) ₃ (15)	16,0391(9)		9,3179(6)	
In(O ₂ CCF ₃) ₃ (IV) ^[222]	13,230(2)		8,890(2)	
La(C ₉ H ₇ O ₂) ₃ (V) ^[223]	22,636(2)		7,7554(10)	

Tabelle 45: Ausgewählte kristallographische Daten aus der Einkristallstrukturanalyse von Indium(III)-methansulfonat, **15** und weiteren vergleichbaren Verbindungen.

Strukturierte Summenformel	KS	RG	Z	V [Å ³]	R ₁ ^[a]	wR ₂ ^[b]
In(CH ₃ SO ₃) ₃ ^[146]	monoklin	<i>P2₁/c</i>	4	1083,99(10)	0,0199	0,0496
In(C ₂ H ₅ SO ₃) ₃ (15)	trigonal	<i>R3c</i>	6	2075,9(3)	0,0152	0,0331
In(O ₂ CCF ₃) ₃ (IV) ^[222]	trigonal	<i>P-31c</i>	4	1347,5(4)	0,0405	0,1135
La(C ₉ H ₇ O ₂) ₃ (V) ^[223]	trigonal	<i>R3c</i>	6	3441,4(6)	0,0310	0,0340

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$$

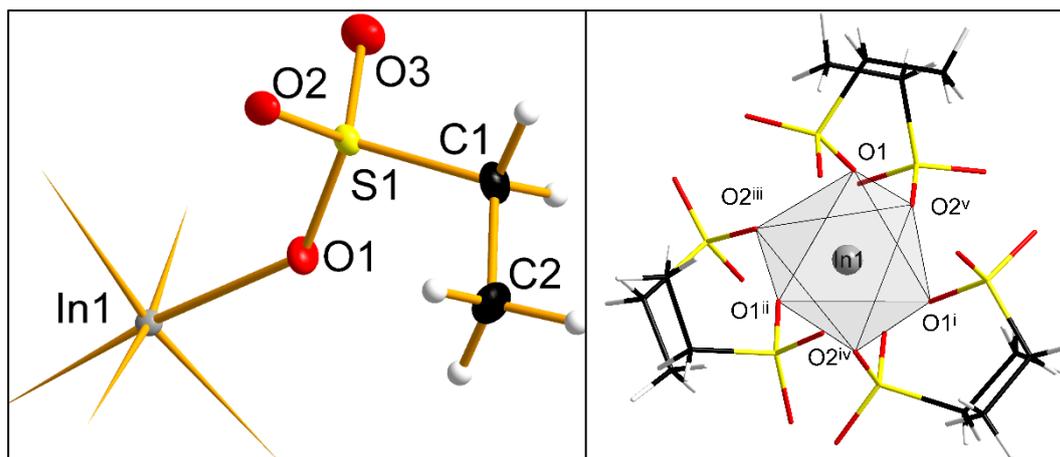


Abbildung 54: Die linke Seite zeigt die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **15**, in welcher alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt sind. Die Koordinationsrichtungen zu benachbarten Einheiten sind durch angespitzte Stäbe angedeutet. Die rechte Seite zeigt die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Indium(III)-Kations, wobei die Ethansulfonat-Anionen mit dem Stäbchen-Modell dargestellt sind. Symmetriecodierung: (i) $-x+y, -x+1, z$; (ii) $-y+1, x-y+1, z$; (iii) $-x+y, y, z-1/2$; (iv) $-y+1, -x+1, z-1/2$; (v) $x, x-y+1, z-1/2$.

In Abbildung 54 ist auf der linken Seite die gewählte asymmetrische Einheit von **15** dargestellt. Diese besteht aus einem Ethansulfonat-Anion und einem Drittel eines Indium-Kations. Das zentrale Indium-Atom liegt auf einer C_3 -Drehachse und ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus sechs SO_3 -Kopfgruppen umgeben. Dabei nimmt die SO_3 -Kopfgruppe des Ethansulfonat-Anions die typische Geometrie eines offenen Schirmes an mit $C-S-O$ -Bindungswinkeln von $104,0(2)$, $108,1(2)$ und $109,27(14)^\circ$. Die rechte Seite der Abbildung 54 zeigt, dass die Sauerstoffatome O1 und O2 der Kopfgruppen an der Koordinationssphäre des Indium-Kations beteiligt sind, und diese weisen hierbei den gleichen $In-O$ -Abstand von $2,115(3)$ Å auf. Das Sauerstoffatom O3 ist mit $In\cdots O$ -Abständen von $3,928(3)$ Å nicht Bestandteil der Koordinationssphäre der Indium(III)-Kationen. Es ergibt sich eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung für das Indium(III)-Kation mit $O-In-O$ -Winkeln von $94,46(13)$ bis $84,20(12)^\circ$ (cis) bzw. $172,02(17)^\circ$ (trans). Die berechnete Bindungsordnungssumme ist in Tabelle 46 gezeigt und liegt mit einem Wert von 3,18 noch im Rahmen der Erwartungen.

Eigene Ergebnisse II

Tabelle 46: Ausgewählte In—O-Abstände der Verbindung **15** und daraus berechnete Bindungswalenzen.

Atompaar	Abstand [Å]	Valenz ^a
In1—O1 ⁱ	2,115(3)	0,56
In1—O1 ⁱⁱ	2,115(3)	0,56
In1—O1	2,115(3)	0,56
In1—O2 ⁱⁱⁱ	2,115(3)	0,56
In1—O2 ^{iv}	2,115(3)	0,56
In1—O2 ^v	2,115(3)	0,56
$\bar{\sigma} = 2,115(3)$		$\Sigma = 3,18$

^a Mit $r_0 = 1,823$ und $B = 0,459^{[168]}$ Symmetriecodierung: (i) $-y+1, x-y+1, z$; (ii) $-x+y, -x+1, z$; (iii) $-x+y, y, z-1/2$; (iv) $-y+1, -x+1, z-1/2$; (v) $x, x-y+1, z-1/2$; (vi) $-y+1, -x+1, z+1/2$.

Tabelle 47: Ausgewählte Winkel der Verbindung **15**.

Beteiligte Atome	Winkel [°]	Beteiligte Atome	Winkel [°]
O1 ⁱ —In1—O1 ⁱⁱ	88,46(15)	O1 ⁱⁱ —In1—O2 ^v	94,46(13)
O1 ⁱ —In1—O1	88,47(15)	O1—In1—O2 ^v	84,20(12)
O1 ⁱⁱ —In1—O1	88,46(15)	O2 ⁱⁱⁱ —In1—O2 ^v	93,22(14)
O1 ⁱ —In1—O2 ⁱⁱⁱ	84,20(12)	O2 ^{iv} —In1—O2 ^v	93,22(14)
O1 ⁱⁱ —In1—O2 ⁱⁱⁱ	172,02(17)	O3—S1—O2	111,0(2)
O1—In1—O2 ⁱⁱⁱ	94,46(13)	O3—S1—O1	113,5(2)
O1 ⁱ —In1—O2 ^{iv}	94,46(13)	O2—S1—O1	110,70(13)
O1 ⁱⁱ —In1—O2 ^{iv}	84,20(12)	O3—S1—C1	109,27(14)
O1—In1—O2 ^{iv}	172,02(17)	O2—S1—C1	108,1(2)
O2 ⁱⁱⁱ —In1—O2 ^{iv}	93,22(14)	O1—S1—C1	104,0(2)
O1 ⁱ —In1—O2 ^v	172,02(17)	O1 ⁱⁱ —In1—O2 ^v	94,46(13)
O1 ⁱ —In1—O1 ⁱⁱ	88,46(15)	O1—In1—O2 ^v	84,20(12)
O1 ⁱ —In1—O1	88,47(15)		

Symmetriecodierung: (i) $-y+1, x-y+1, z$; (ii) $-x+y, -x+1, z$; (iii) $-x+y, y, z-1/2$; (iv) $-y+1, -x+1, z-1/2$; (v) $x, x-y+1, z-1/2$; (vi) $-y+1, -x+1, z+1/2$.

Mit einer S—O-Bindungslänge von 1,432(3) Å ist das Sauerstoffatom O3 sehr eng an das Schwefelatom gebunden, im Gegensatz zu den beiden an das Metall koordinierenden Sauerstoffatomen, die eine Bindungslänge von 1,486(4) Å für S1—O1 und 1,473(3) Å für S1—O2 aufweisen.

Die Verknüpfung der einzelnen Oktaeder zu einer koordinationspolymeren Kette ist in Abbildung 55 dargestellt, und zum Vergleich werden auch die in **IV** und **V** vorliegenden Verbrückungen gezeigt. Diese Darstellung veranschaulicht die Ähnlichkeiten und Unterschiede in der koordinativen Umgebung der drei Verbindungen. In **IV** sind die Indium(III)-Kationen von sechs Sauerstoffatomen umgeben, und es liegt eine sehr symmetrische Verbrückung der Kationen vor. In Verbindung **15** liegt immer noch eine oktaedrische Koordination der Indium(III)-Kationen vor, jedoch ist die Verbrückung der Sulfonat-Kopfgruppen wesentlich unsymmetrischer, was durch die Orientierung des dritten nicht an der Verbrückung beteiligten Sauerstoffatoms verdeutlicht wird. In

Eigene Ergebnisse II

Verbindung **V** liegt eine neunfache Koordination der Lanthan(III)-Kationen durch die zweizähligen Carboxylatliganden vor. Darüber hinaus sind sechs von den neun Sauerstoffatomen der Koordinationssphäre eines Lanthan(III)-Kations auch Teil der Koordinationssphären der beiden benachbarten Kationen. Die Koordinationssphäre von **15** ist somit mit beiden Koordinationssphären der Literaturverbindungen **IV** und **V** vergleichbar und entlang der Kette liegen translationengleiche Verhältnisse vor.

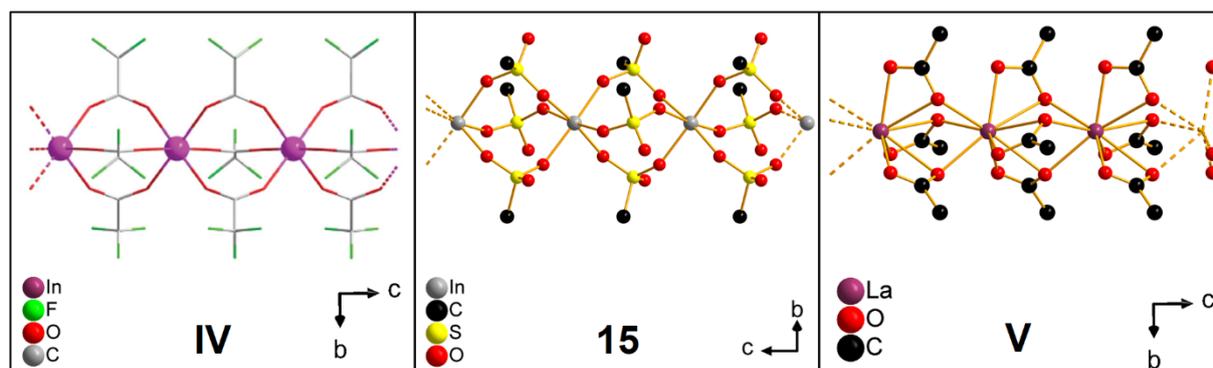


Abbildung 55: Vergleich der Rückgratstruktur in **IV**^[222], **15** und **V**^[223] mit Blickrichtung auf die *b,c*-Ebene. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind die organischen Reste für **15** und **V** nur verkürzt dargestellt. Die Abbildung für Verbindung **IV** ist aus der dafür angegebenen Quelle entnommen.

Eine etwas andere, aber doch ähnliche Rückgratstruktur, in der jedoch jedes zweite Kettenglied gedreht vorliegt, kann in wasserfreien Selten-Erd-Acetat^[224,225] oder Bis(alkoxy)phosphaten^[226] vorgefunden werden. Eine Betrachtung der in Abbildung 56 dargestellten Festkörperstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse zeigt, dass keine Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Bausteine in Schichten, wie sonst für Metallalkansulfonate typisch, stattfindet. Stattdessen liegt hier, genauso wie in **IV** und **V**, eine Kolumnarstruktur^[227] vor, wobei die Säulen in allen drei Verbindungen längs der kristallographischen *c*-Achse liegen. Wie in Abbildung 56 zu sehen, weisen die hydrophilen Säulen in **IV** noch eine runde Form auf. Dahingegen können die in **15** und **V** vorliegenden Säulen als windradförmig beschrieben werden. In allen drei Verbindungen sind die Säulen umgeben von den hydrophoben organischen Bausteinen der Anionen, und die Anordnung der Säulen ergibt ein hexagonales Muster. Aufgrund eines C—C-Abstands von 4,305(6) Å zwischen den Alkylresten in **15** können *Van-der-Waals* Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. In Verbindung **15** zeigt das nicht an der Koordinationssphäre des Indium-Kations beteiligte Sauerstoffatom O3 immer in Richtung der Alkylketten der hydrophoben Schicht. Die dadurch auftretenden Abstände zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff liegen mit 3,087(4) Å und 3,452(5) Å nah an der Summe der *Van-der-Waals* Radien.

Eigene Ergebnisse II

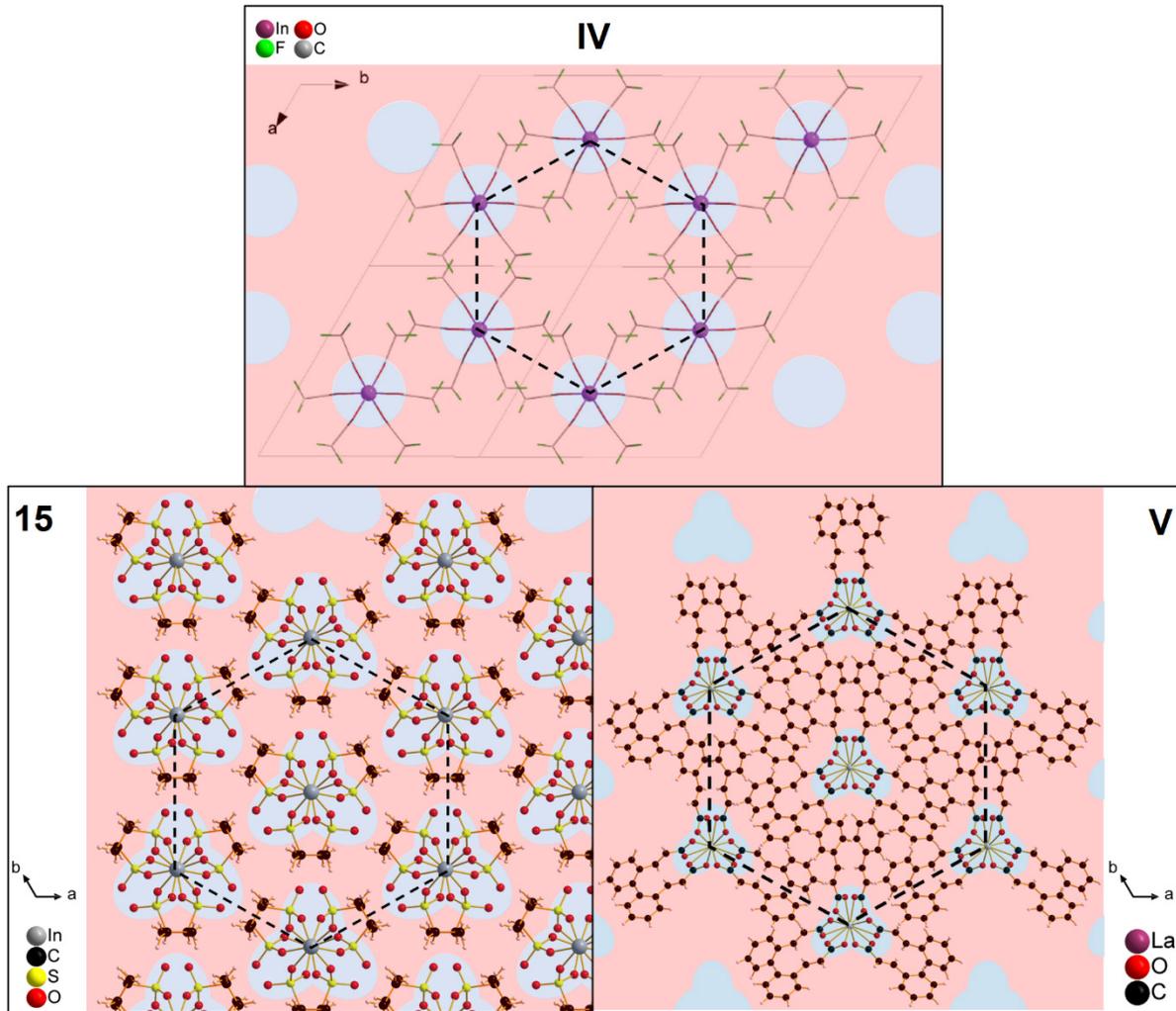


Abbildung 56: Darstellung der hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Bereiche in **IV**^[222], **15** und **V**^[223] mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die hexagonale Anordnung der verschiedenförmigen Säulen ist durch gestrichelte Linien markiert. Die Abbildung für Verbindung **IV** ist aus der dafür angegebenen Quelle entnommen.

3.4 Eigene Ergebnisse III: Untersuchungen zu Ammoniumalkansulfonaten

3.4.1. Stand der Forschung

Ammoniumalkansulfonate werden heutzutage in industriellen Prozessen^[228–230] bei der Synthese metallorganischer Gerüstverbindungen^[231,232] oder ionischer Flüssigkeiten^[233] verwendet. In der Literatur finden sich nicht nur strukturelle, sondern auch thermoanalytische Studien zu Ammoniumsulfonaten, denn einige dieser Salze weisen Polymorphe auf.^[234–237] Jedoch beschränken sich diese Studien meist auf die kurzkettigeren Analoga wie das Ammoniumtrifluormethansulfonat^[235] und das Ammoniummethansulfonat^[238].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei Homologe aus der Reihe der Ammoniumalkansulfonate hergestellt und charakterisiert werden. Diese werden im Folgenden vorgestellt und dabei wird ein Bezug zu bereits literaturbekannten oder vergleichbaren Verbindungen hergestellt.

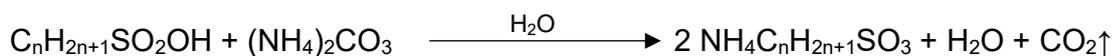
3.4.2. Synthese und Charakterisierung von **16** und **17**

Bei der Umsetzung von Metallen mit Alkansulfonsäuren in einer nicht vollständig abgedeckten Petrischale auf der Heizplatte konnten am Deckel der Schale nach einer ungewollten Kontamination durch ammoniakalische Dämpfe Kristalle „einfacher“ Ammoniumalkansulfonate isoliert werden. Eine Herstellung der beiden in Tabelle 48 aufgelisteten Verbindungen kann auch über die Umsetzung der jeweiligen Alkansulfonsäure mit Ammoniumcarbonat erfolgen.

Tabelle 48: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Ammoniumalkansulfonate.

Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
Ammoniumpropansulfonat (16)	NH ₄ C ₃ H ₇ SO ₃
Ammoniumbutansulfonat (17)	NH ₄ C ₄ H ₉ SO ₃

Allgemein lässt sich die Reaktion für die Synthese von **16** und **17** durch die folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Reaktionsgleichung 2: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von **16** und **17**.

Eigene Ergebnisse III

Wie in der Abbildung 57 zu erkennen, kristallisiert die Verbindung **16** in Form von fünfeckigen Plättchen und die Verbindung **17** in Form von Nadeln.

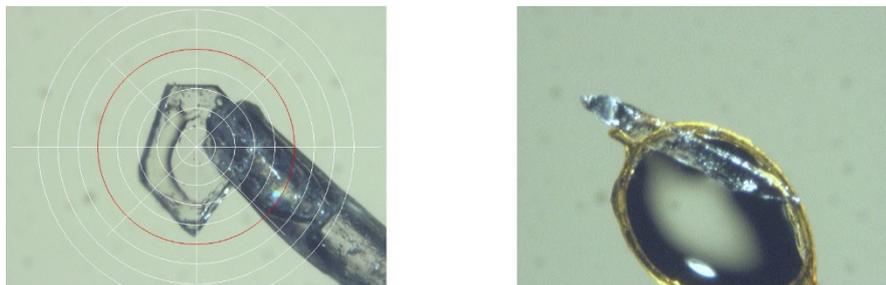


Abbildung 57: Kristalle der Verbindungen **16** und **17**. Aufnahme der Bilder durch die Kamera des Diffraktometers. In beiden Fällen weisen die Kristalle eine hohe mechanische Empfindlichkeit auf und können über mehrere Wochen hinweg in übersättigter Lösung in abgedeckten Petrischalen, welche mit Parafilm® abgedichtet sind, gelagert werden.

Die elementaranalytischen Untersuchungen, in Tabelle 49 dargestellt, bestätigen die Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, wie sie den oben dargestellten Substanzformeln entsprechen.

Tabelle 49: Ergebnisse der elementar- und thermoanalytischen Untersuchungen von Verbindungen **16** und **17**.

Nr.	Anteil Kohlenstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Wasserstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Stickstoff [%] gemessen / berechnet	Anteil Schwefel [%] gemessen / berechnet	Schmelzpunkt [°C]
16	25,47 / 25,52	7,91 / 7,85	9,79 / 9,92	22,57 / 22,71	175
17	30,11 / 30,95	8,28 / 8,44	8,72 / 9,02	20,32 / 20,66	217

Der Schmelzpunkt von Ammoniummethansulfonat liegt bei 189 °C^[236], somit ist der Schmelzpunkt von **16** mit 175 °C in dem zu erwartenden Bereich. Der Schmelzpunkt von **17** liegt mit 217 °C etwas höher als der der beiden anderen Ammoniumalkansulfonate und ist damit näher an dem bei 223 °C schmelzenden Ammoniumtrifluormethansulfonat^[234].

Weitere Informationen zu den einzelnen Synthesen der Verbindungen, die Kurven der thermoanalytischen Messungen und weitere Details zu dem Ablauf der jeweiligen Einkristallstrukturanalyse befinden sich im Kapitel 4.2 (experimenteller Teil).

3.4.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchung von **16** und **17**

Schwingungsspektroskopische Studien zu Ammoniumalkansulfonaten beschränken sich meist auf die kurzkettigeren, also Methan- und Ethansulfonate und insbesondere auf das Ammoniummethansulfonat.^[239] Eine Zuordnung der Banden ist trotzdem mit Hilfe von geeigneter Literatur möglich.^[165,239] Für die Alkansulfonat-Anionen wird eine Vielzahl von infrarot- und Raman-aktiven Normalschwingungen erwartet, die auch in den Spektren von **16** und **17** gefunden werden. Diese Normalschwingungen sind mit den zugehörigen Bandenlagen in Tabelle 50 aufgelistet. Darüber hinaus finden sich in den IR-Spektren der Verbindungen **16** und **17** auch noch einige weitere schwache Banden, die im Bereich von 2100 bis 1800 cm^{-1} für Kombinationsschwingungen des Ammonium-Kations detektiert werden.^[239,240] Auffällig ist auch, dass das Raman-Spektrum von **16** ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis mit einem starken Fluoreszenz-Hintergrund aufweist.

Tabelle 50: Frequenzen infrarot- und Raman-aktiver Schwingungen der Alkansulfonat-Anionen und Ammonium-Kationen in Verbindungen **16** und **17**.

Zuordnung	16 [cm^{-1}]	17 [cm^{-1}]	Zuordnung	16 [cm^{-1}]	17 [cm^{-1}]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3^-$			NH_4^+		
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	3024, 2989	3042, 2961	$\nu_{\text{N-H}}$	3172	3175
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	2935, 2879	2937, 2874	$\delta_{\text{N-H}}$	1461	1464
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1443	1424			
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1377	1392			
$\delta(\text{CH}_2)$	1261, 1226	1276, 1241			
$\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$	1170	1155			
$\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$	1061	1067			
$\rho(\text{CH}_3)$	980	980			
$\rho(\text{CH}_2)$	787	786			
$\nu(\text{C-S})$	745	723			
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	601	592			
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	542	551			
$\delta(\text{CCS})$	375	351			

Eigene Ergebnisse III

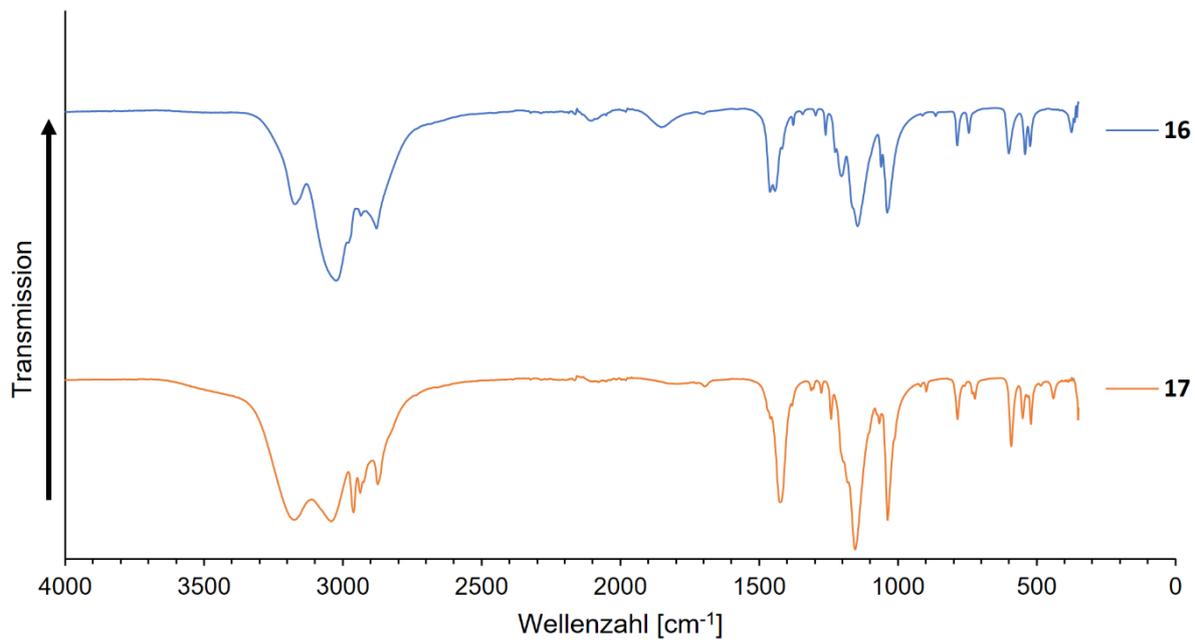


Abbildung 58: Infrarot-Spektren der Verbindungen **16** und **17**.

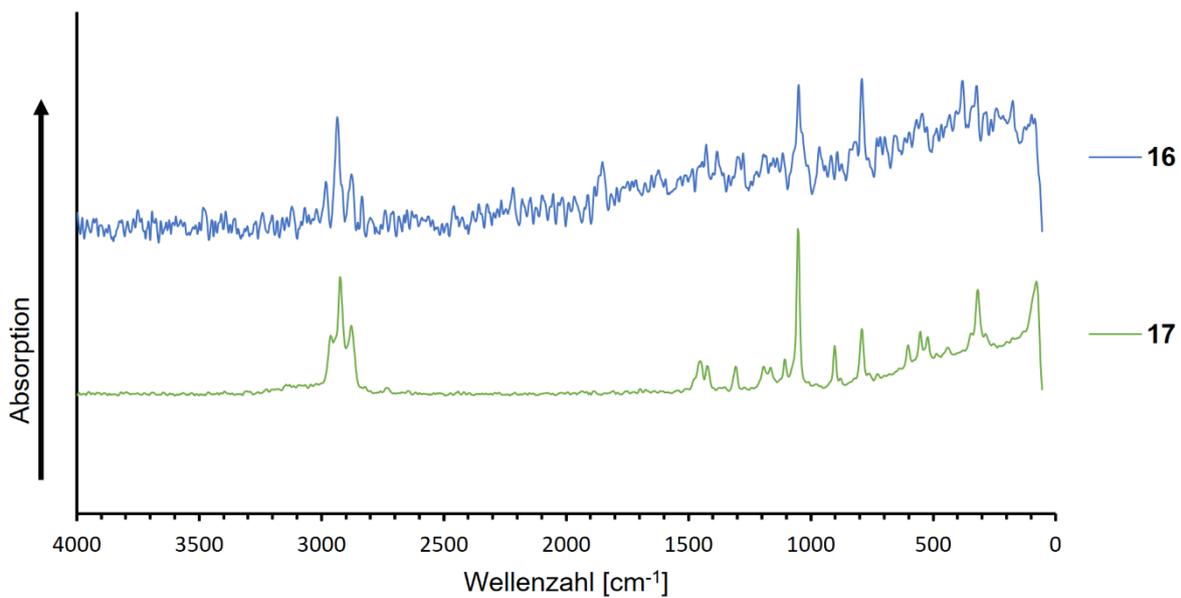


Abbildung 59: Raman-Spektren der Verbindungen **16** und **17**.

3.4.4 Einkristallstrukturbestimmung von **16** und **17**

Die Verbindungen **16** und **17** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in dem Raumgruppentyp $P2_1/c$. Zum Vergleich sind in Tabelle 51 und Tabelle 52 die kristallographischen Daten von ausgewählten bereits literaturbekannten Ammoniumalkansulfonaten und weiteren vergleichbaren Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 51: Gitterparameter aus der Einkristallstrukturanalyse von **16**, **17** und weiteren vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen.

Strukturierte Summenformel	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$ ^[238]	7,4993(6)	7,2882(6)	9,2342(8)	93,341(7)
$\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[234,235]	7,176(3)		6,052(3)	
$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$ (16)	7,9693(6)	6,6393(3)	13,7077(10)	103,139(6)
$\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ (17)	12,6231(10)	6,8816(7)	9,6529(7)	109,615(6)
$\text{KC}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ ^[145] (VI)	12,4265(9)	6,7999(5)	9,5185(6)	108,576(5)

Tabelle 52: Ausgewählte kristallographische Daten aus der Einkristallstrukturanalyse von **16**, **17** und weiteren vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen.

Strukturierte Summenformel	KS	RG	Z	V [Å ³]	R_1 ^[a]	wR_2 ^[b]
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$ ^[238]	monoklin	$C2/m$	4	503,85(7)	0,0450	
$\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[234,235]	tetragonal	$P4/nmm$	2	311,65(5)	0,1450	
$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$ (16)	monoklin	$P2_1/c$	4	706,30(8)	0,0325	0,0740
$\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ (17)	monoklin	$P2_1/c$	4	789,85(12)	0,0795	0,1421
$\text{KC}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ ^[145] (VI)	monoklin	$P2_1/c$	4	762,4(9)	0,0520	0,1073

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$$

Das Ammoniumtrifluormethansulfonat kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$, wohingegen das Ammoniummethansulfonat in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ kristallisiert. Ein direkter kristallographischer Zusammenhang zwischen den in dieser Arbeit hergestellten und den literaturbekannten Ammoniumalkansulfonaten ist anhand der bis jetzt vorliegenden wenigen Gitterparametern der homologen Reihe noch nicht offensichtlich. Die kristallographischen Daten von Verbindungen **16** und **17** weisen eine gewisse Vergleichbarkeit auf, jedoch ist mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette nicht, wie zum Beispiel bei den oben vorgestellten Bariumalkansulfonatmonohydraten, nur die Vergrößerung eines Gitterparameters zu beobachten. Neben der um 1,7 Å längeren a -Achse kann auch eine um 1,1 Å kürzere c -Achse beobachtet werden. Dies kann auf Unterschiede der Festkörperstruktur zurückgeführt werden und wird daher im Folgenden weiter erläutert. Ein Vergleich der Gitterparameter von Ammoniumbutansulfonat und Kaliumbutansulfonat zeigt, dass diese aufgrund der vergleichbaren Ionenradien der beiden Kationen, wie erwartet, sehr ähnlich sind.

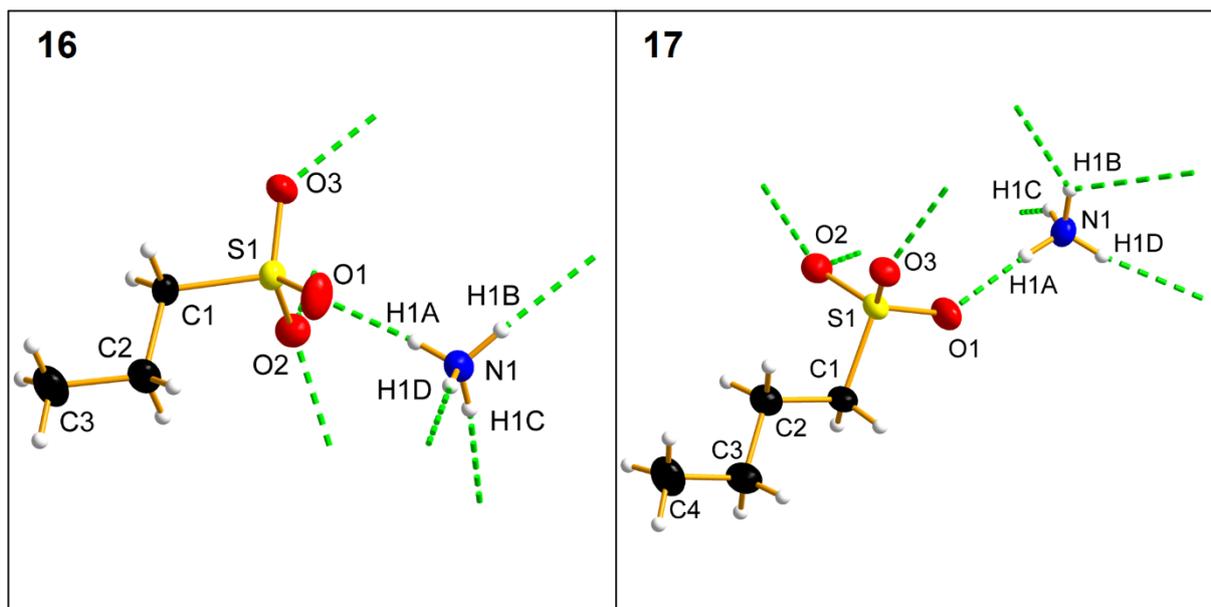


Abbildung 60: Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von **16** und **17**. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden mit Ellipsoiden der anisotropen Atomauslenkung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte grüne Stäbe dargestellt.

Die gewählte asymmetrische Einheit besteht für beide Verbindungen aus dem jeweiligen Alkansulfonat-Anion und einem Ammonium-Kation. Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage, und die Alkylketten der Anionen liegen in der *all-transoiden* Konformation vor. Tabelle 53 zeigt die Bindungslängen und Tabelle 54 die Bindungswinkel der Alkansulfonat-Anionen und der Ammonium-Kationen. Diese passen zu den Werten aus früheren Studien von Ammoniumalkansulfonaten^[238] und anderen Verbindungen mit den entsprechenden Alkansulfonat-Anionen^[63,65,214].

Tabelle 53: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **16** und **17**.

16		17	
Atompaar	Abstand [Å]	Atompaar	Abstand [Å]
S1—O1	1,3976(18)	S1—O1	1,458(3)
S1—O3	1,4459(17)	S1—O3	1,461(3)
S1—O2	1,4573(17)	S1—O2	1,472(3)
S1—C1	1,767(2)	S1—C1	1,775(5)
N1—HD	0,92(4)	N1—H1A	0,86(8)
N1—HC	0,86(5)	N1—H1B	0,87(8)
N1—HB	0,89(4)	N1—H1D	0,83(8)
N1—HA	0,87(5)	N1—H1C	0,93(8)

Eigene Ergebnisse III

Tabelle 54: Ausgewählte Winkel der Verbindungen **16** und **17**.

16		17	
Beteiligte Atome	Winkel [°]	Beteiligte Atome	Winkel [°]
O1—S1—O3	112,57(12)	O1—S1—O3	113,8(2)
O1—S1—O2	111,17(11)	O1—S1—O2	111,9(2)
O3—S1—O2	112,09(11)	O3—S1—O2	111,3(2)
O1—S1—C1	107,30(11)	O1—S1—C1	106,3(2)
O3—S1—C1	106,37(11)	O3—S1—C1	106,4(2)
O2—S1—C1	106,95(11)	O2—S1—C1	106,5(2)
HD—N1—HC	106(3)	H1A—N1—H1B	110(7)
HD—N1—HB	109(3)	H1A—N1—H1D	120(7)
HC—N1—HB	112(4)	H1B—N1—H1D	117(7)
HD—N1—HA	113(4)	H1A—N1—H1C	110(6)
HC—N1—HA	108(4)	H1B—N1—H1C	95(6)
HB—N1—HA	109(3)	H1D—N1—H1C	101(6)

Die Ammonium-Kationen sind in beiden Verbindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Kopfgruppen der Sulfonat-Anionen verbunden. In Verbindung **16** können vier Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N—H···O identifiziert werden. In Verbindung **17** können jedoch fünf Wasserstoffbrückenbindungen des N—H···O Typs vorgefunden werden, weil das Wasserstoffatom H1B an zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist.

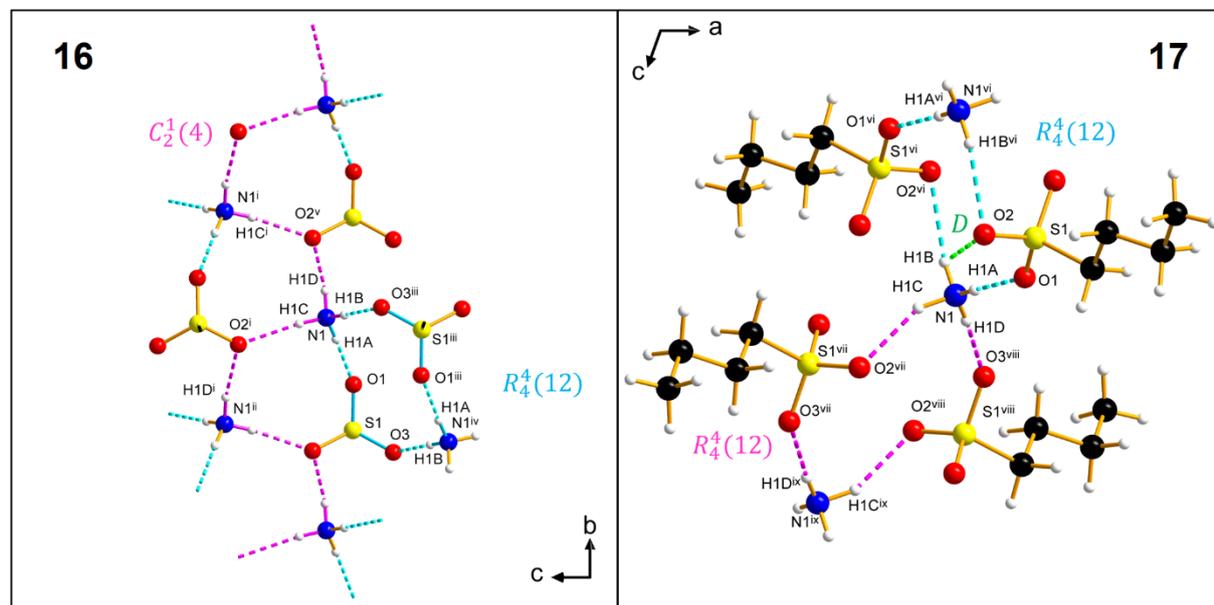


Abbildung 61: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **16** und **17** mit Graph-Sets nach Etter. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit werden sich wiederholende Motive nur angedeutet oder nicht dargestellt. Die Alkylketten der Alkansulfonat-Anionen sind für Verbindung **16** verkürzt, ohne Wasserstoffatome und mit dem Stäbchen-Modell dargestellt. Symmetriecodierung: (i) $2-x, 1/2+y, 3/2-z$; (ii) $2-x, -1/2+y, 3/2-z$ (iii) $2-x, 1-y, 1-z$ (iv) $2-x, 1-y, 1-z$; (v) $x, 1+y, z$ (vi) $1-x, 1-y, 1-z$; (vii) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$; (viii) $x, 1/2-y, 1/2+z$.

Durch die Graph-Set Symbolik von Etter kann das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **16** durch eine unendliche $C_2^1(4)$ Kette und einen Ring mit dem Deskriptor $R_4^4(12)$

Eigene Ergebnisse III

beschrieben werden. Für Verbindung **17** kann das Wasserstoffbrückenbindungssystem durch zwei Ringe mit dem Graph-Set Deskriptor $R_4^4(12)$ und eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung, gekennzeichnet mit D, beschrieben werden. Die mit D beschriebene Wasserstoffbrückenbindung ist mit einem D \cdots A-Abstand von 3,033(6) Å und einem D—H \cdots A-Winkel von 118(6)° sehr stark gebogen und auch die schwächste Wasserstoffbrückenbindung in **17**. Laut einer Studie aus dem Jahre 2004 ist $R_4^4(12)$ mit 17,85 % der zweithäufigste Graph-Set Deskriptor in Sulfonat-Komplexen, die NH-Donoren enthalten.^[241]

Tabelle 55: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **16** und **17**.

16				17			
D—H \cdots A	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	D—H \cdots A [°]	D—H \cdots A	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	D—H \cdots A [°]
N1—H1D \cdots O2 ⁱ	1,89(4)	2,798(3)	170(4)	N1—H1A \cdots O1	1,94(8)	2,799(6)	174(4)
N1—H1C \cdots O2 ⁱⁱ	1,95(5)	2,804(3)	172(4)	N1—H1B \cdots O2 ⁱ	2,53(7)	3,033(6)	118(6)
N1—H1B \cdots O3 ⁱⁱⁱ	1,91(4)	2,797(3)	178(4)	N1—H1B \cdots O2 ⁱⁱ	2,17(7)	2,934(6)	144(6)
N1—H1A \cdots O1	1,87(5)	2,738(3)	175(4)	N1—H1D \cdots O3 ⁱⁱⁱ	2,01(8)	2,837(5)	172(8)
				N1—H1C \cdots O2 ^{iv}	2,04(8)	2,895(5)	153(7)
Symmetriecodierung: (i) x, y+1, z; (ii) -x+2, y+1/2, -z+3/2; (iii) -x+2, -y+1, -z+1.				Symmetriecodierung: (i) x, y-1, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) x, -y+1/2, z+1/2; (iv) -x+1, y-1/2, -z+3/2.			

Die Festkörperstruktur der Verbindungen **16**, **17** und zu Vergleichszwecken auch die des Kaliumbutansulfonats (**VI**) sind in Abbildung 62 mit Blick auf die kristallographische *a,b*-Ebene und *a,c*-Ebene dargestellt. Zur Veranschaulichung der hydrophilen und hydrophoben Schichten sind diese blau bzw. rot hinterlegt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass die Festkörperstruktur der beiden Ammoniumsulfonate genau wie die von **VI** geprägt ist von einer strikten Trennung der hydrophilen und hydrophoben Schichten. In **16** ist jedoch eine eher wellenartige Form der Schichten zu erkennen. Der Hauptunterschied liegt aber in dem Aufbau der einzelnen Schichten. In **16** besteht die hydrophobe Schicht nur aus einem Alkansulfonat-Anion. Somit besteht keine Doppelschicht wie in Verbindung **17**, sondern eine Einzelschicht. Der Aufbau von Verbindung **17** und **VI** dagegen ähnelt, wie erwartet, einander sehr. Dies zeigt sich auch an den Dicken der hydrophoben und hydrophilen Schichten.

Eigene Ergebnisse III

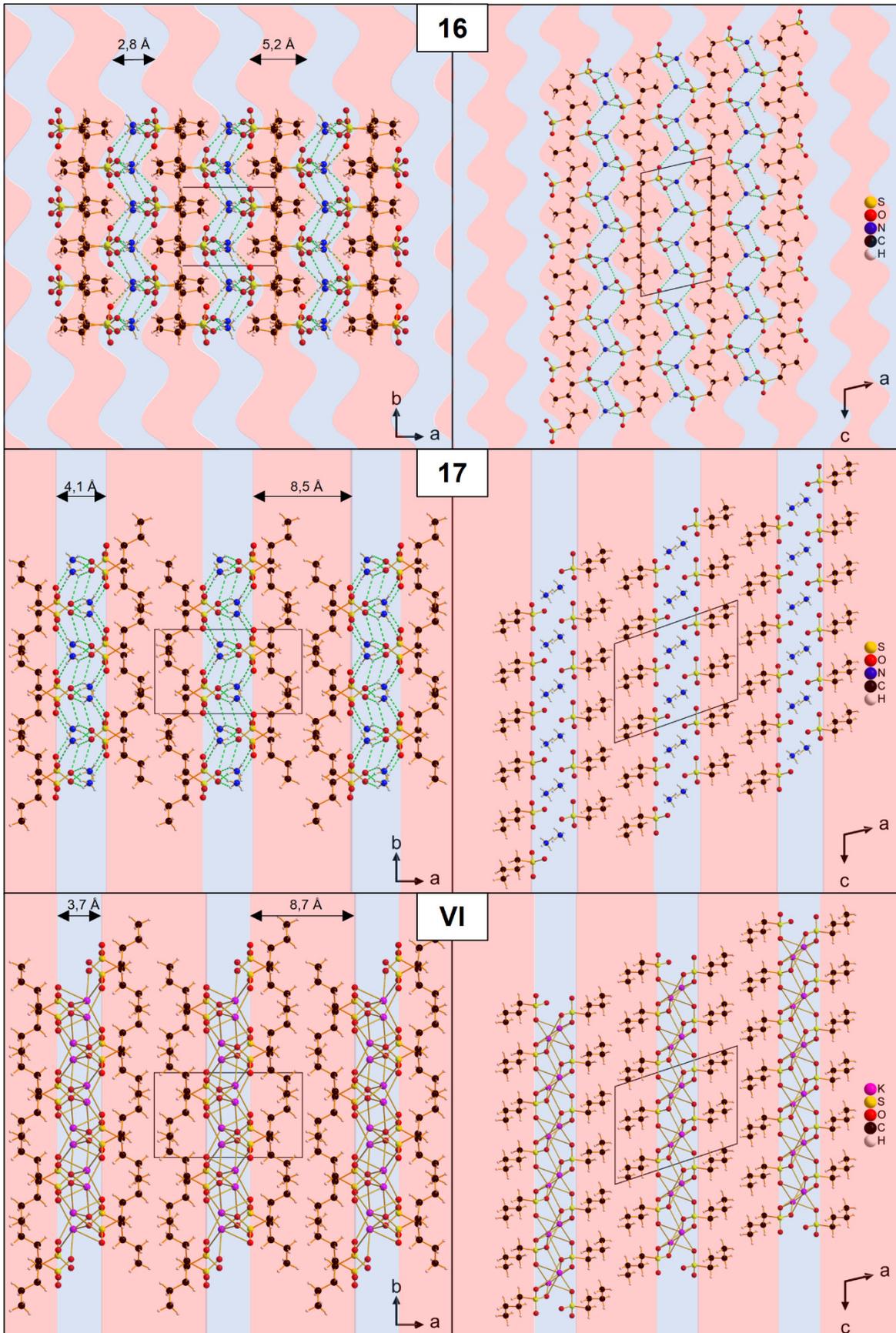


Abbildung 62: Darstellung der hydrophilen (blau) und hydrophoben Schichten (rot) in **16**, **17** und der Literaturverbindung $\text{KC}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ (**VI**)^[145] als Vergleich. Die linke Seite der Abbildung zeigt jeweils den Blick auf die a,b -Ebene und die rechte Seite den Blick auf die a,c -Ebene.

Eigene Ergebnisse III

Die Schichtdicken und Neigungswinkel θ sind zum Vergleich in Tabelle 56 aufgeführt.

Tabelle 56: Auflistung der Schichtdicken und des Neigungswinkels θ in den Verbindungen **16** und **17**. Zu Vergleichszwecken werden auch $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)$ (**1**) und $\text{KC}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ (**VI**) mit angegeben.

Nr.	Dicke der hydrophoben Schicht [Å]	Dicke der hydrophilen Schicht [Å]	$\alpha \theta$ [°]
16	5,2	2,8	58,94(4)
17	8,5	4,1	38,49(6)
VI	8,7	3,7	39,47(7)
1	8,8	7,2	40,46(3)

Der Unterschied in der Schichtdicke und damit auch in den Elementarzellenparametern von **16** und **17** kann auf das Doppel- bzw. Einzelschichtmotiv zurückgeführt werden. Ein ähnliches Phänomen kann auch bei den Guanidiniumalkansulfonaten [siehe Tabelle 57] beobachtet werden und verdeutlicht den Einfluss, den sowohl Alkansulfonat-Anionen als auch das verwendete Kation auf die Festkörperstruktur haben. Interessant ist jedoch, dass bei den Ammoniumalkansulfonaten das Einzelschichtmotiv nur bei dem Ammoniumpropansulfonat vorzufinden ist und sowohl das kurzkettige als auch langkettige Analoga eine Doppelschicht aufweisen. Es stellt sich somit die Frage, ob die Doppelschicht bei langkettigen Analoga der Guanidiniumalkansulfonate ebenfalls auftritt.

Tabelle 57: Festkörpermotive der Ammonium- und Guanidiniumalkansulfonate im Vergleich.

Ammoniumalkansulfonate		Guanidiniumalkansulfonate	
Alkylrest	Festkörpermotiv	Alkylrest	Festkörpermotiv
Methan ^[238]	Doppelschicht	Methan ^[63]	Doppelschicht
Ethan	-	Ethan ^[63]	Doppelschicht
Propan	Einzelschicht	Propan	-
Butan	Doppelschicht	Butan ^[63]	Einzelschicht

Ein Vergleich der Lage der Alkylketten und der Neigungswinkel von Verbindung **1**, **17** und **VI** zeigt, dass diese in allen drei Salzen der Butansulfonsäure sehr ähnlich sind, aber aufgrund der nicht parallel zueinander liegenden Alkylketten keine Subzelle bestimmt werden kann. Darüber hinaus liegen in allen drei Verbindungen mit Blick auf die *a,b*-Ebene überkreuzt liegende Alkylketten vor. Zu Vergleichszwecken werden in Abbildung 63 ausgewählte Bereiche der Festkörperstruktur von Natriumbutansulfonat-anhydrat^[149] und Natriumbutansulfonat-monohydrat^[242] gezeigt.

Eigene Ergebnisse III

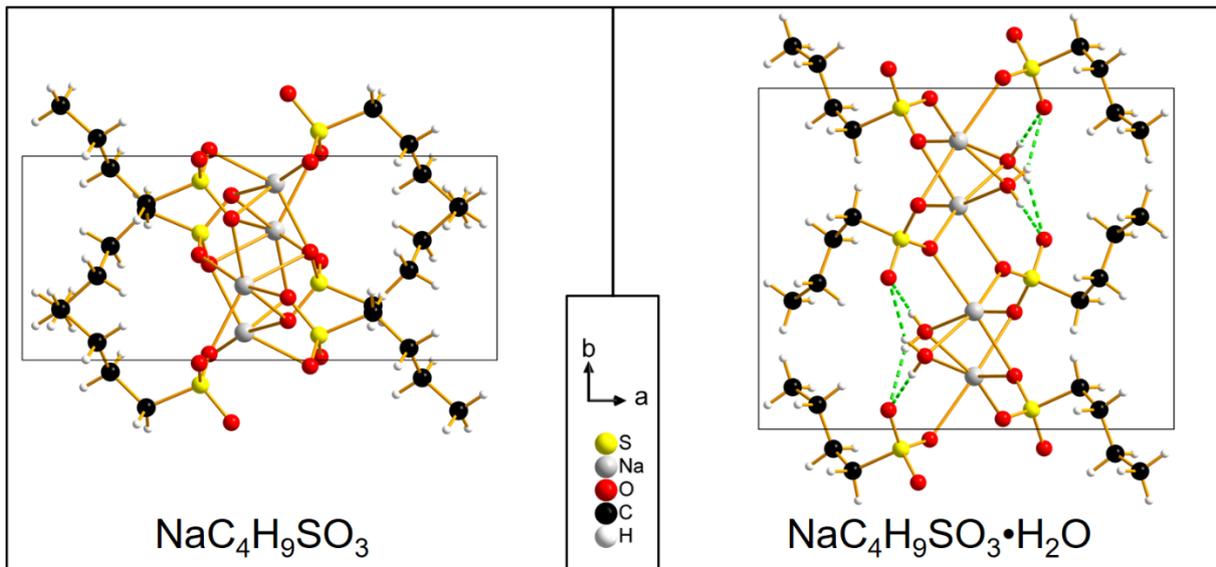


Abbildung 63: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Natriumbutansulfonat-anhydrat^[149] und Natriumbutansulfonat-monohydrat^[242].

Die Festkörperstruktur von Natriumbutansulfonat-anhydrat^[149] weist genau wie **1**, **17** und **VI** nicht parallel zueinander liegende Alkylketten auf. Mit Blick auf die *a,b*-Ebene sind auch hier überkreuzte Alkylketten zu beobachten, auch wenn der Neigungswinkel θ mit $61,5^\circ$ größer ist. Die Festkörperstruktur von Natriumbutansulfonat-monohydrat hingegen weist zwar genauso nicht zueinander parallel liegende Alkylketten auf, jedoch besteht hier keine Überkreuzung der Alkylketten mehr. Darüber hinaus liegen in den Festkörperstrukturen von Metallbutansulfonaten mit teilweiser Hydratation, wie dem Calciumbutansulfon-dihydrat^[145] und Bariumbutansulfonat-monohydrat (Verbindung **6**) grundsätzlich andere Motive vor. Somit weist das Festkörperstrukturmotiv der Salze der Butansulfonsäure, in denen die Kationen (wie in Verbindung **1**) eine vollständige Solvathülle besitzen, größere Ähnlichkeiten zu den wasserfreien Salzen als zu den teilweise hydratisierten Salzen auf.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 58: Liste der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Reinheitsgrad	Hersteller	Chargennummer
Natriumbutan-1-sulfonat	98 %	Sigma-Aldrich	101245496
Methansulfonsäure	>98 %	Merck	S4447922552
Natriumpropan-1-sulfonat-monohydrat	>97 %	Fluka	2385647
Magnesiumcarbonat	>99 %	Fluka	1238000
Calciumcarbonat	~99 %	Carl Roth	411177370
Dowex 50WX8	>99 %	Sigma-Aldrich	02630AH
Ethansulfonsäure	95 %	Sigma-Aldrich	BCCF9325
Natriumpentan-1-sulfonat	>99 %	Sigma-Aldrich	066K54551
Natriumhexan-1-sulfonat	~98 %	Sigma-Aldrich	016K5425
Natriumheptan-1-sulfonat	>99 %	AppliChem	6S003269
Natriumoctan-1-sulfonat	>99%	AppliChem	0J001596
Propan-1-sulfonsäure	95 %	Acros Organics	A0402297
Bariumcarbonat	>99 %	Merck	014B731214
Gallium	>99 %	Chempur	900881
Indium	>99 %	Heraeus	734947
Aluminiumsulfat-octadecahydrat	>99%	Acros	A0375510
Ammoniumcarbonat	>99%	Carl Roth	4387372

4.1.2 Bildaufnahmen

Zur Aufnahme von Bildern der einzelnen Kristalle oder kristallinen Materials im Probengefäß wurde eine über einem Durchlichtmikroskop fixierte Kamera des Typs Leica MC120 HD verwendet. Das dabei verwendete Durchlichtmikroskop ist ein Leica M80. Mit Hilfe der dazugehörigen Software^[243] konnten die Helligkeit des Bildes und auch der Kontrast adjustiert werden. Alternativ wird die Kamera des in dem Fall verwendeten Diffraktometers verwendet, um ein Video des Kristalls auf dem Goniometerkopf anzufertigen.

4.1.3 Elementaranalyse

Mit einem Vario MICRO Cube^[244] Elementaranalysator werden Elementaranalysen durchgeführt. Vor der eigentlichen Messung werden zur Kalibrierung des Gerätes mehrere Referenzproben aus Sulfanilamid vermessen. Im Anschluss werden für eine Analyse ungefähr 2 mg der zu untersuchenden Probe in Zinntiegeln eingewogen und sofern diese Umgebungsluft unempfindlich sind, nicht gasdicht verschlossen. Unter Sauerstoffzufuhr werden die Proben bei Ofentemperaturen von 1150 °C verbrannt. Als Verbrennungskatalysator für Proben, die sonst nicht verbrennen würden, kann Wolframoxid hinzugegeben werden. Die dadurch erhöhte Sauerstoffzufuhr sorgt für eine vollständigere Verbrennung. Die Weiterleitung der durch die Verbrennung entstehenden Gase NO_x, CO₂, H₂O, SO₂ und SO₃ über Reduktions- und Oxidationskatalysatoren reduziert diese zu N₂, CO₂, H₂O und SO₂. Die Separation dieses Gasgemisches in Einzelbestandteile findet durch stufenweises Aufheizen statt. Dabei werden die Gase über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor geleitet. Anhand des detektierten Signals und der anfänglichen Einwaage wird der jeweilige prozentuale Anteil des zu bestimmenden Elementes berechnet.

4.1.4 Schwingungsspektroskopie

Falls nicht anders angegeben, werden die infrarot- und Raman-Spektren bei Raumtemperatur gemessen. Die Infrarot-Spektren werden unter Verwendung eines Spektrum Two FT-IR Spektrometers der Firma Perkin Elmer und der dafür vorgesehenen Software^[245] aufgenommen. Das Spektrometer ist mit UATR-Two-Zubehör und einem Diamantkristall der Firma Perkin Elmer ausgestattet. Der für die Infrarot-Spektren aufgenommene Wellenzahlbereich liegt zwischen 4000 cm⁻¹ und 350 cm⁻¹. Ein Multi Ram-Messgerät der Firma Bruker und die dazugehörige Software OPUS^[245] dienen zur Aufnahme der Raman-Spektren. Die Auflösung der Spektren beträgt 8 cm⁻¹, und der aufgenommene Wellenzahlbereich liegt zwischen 4000 cm⁻¹ und 70 cm⁻¹. Zur Aufnahme von Ferninfrarot-Spektren wird ein Frontier FT-IR/FIR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer mit und ein GladiATR-Aufsatz der Firma Pike verwendet. Die Auflösung der FIR-Spektren beträgt 8 cm⁻¹.

Die folgenden Abkürzungen werden zur Beschreibung der Spektren benutzt: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter, v = Streckschwingung, ρ = Schaukelschwingung, δ = Deformationsschwingung, s = symmetrisch, as = asymmetrisch.

4.1.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die dargestellten Spektren werden mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer des Typs Eagle II der Firma Röntgenanalytik aufgenommen. Mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzdetektors der Firma EDAX werden die detektierten Signale aufgezeichnet. Aufgrund der verwendeten Anode, bestehend aus Rhodium, wird in jedem Spektrum eine Rhodium-Linie aufgezeichnet.

4.1.6 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Die Durchführung von differenzthermoanalytischen Untersuchungen findet mit einem Mettler-Toledo DSC 30 und einem Stickstoffstrom von 30 ml pro Minute statt. Bei umgebungsluftunempfindlichen Proben findet eine Messung in perforierten Aluminiumtiegeln und mit einer Referenz von 10 mg Aluminiumoxid statt.

4.1.7 Pulverdiffraktometrie

Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen wird ein Stadi P-Pulverdiffraktometer, welches Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet und mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor ausgestattet ist, verwendet. Die Probe wird gemörsert und in einer Glaskapillare mit 0,3 mm Dicke vermessen. Zum Vergleich dienen die simulierten Pulverdiffraktogramme, welche mit Hilfe der crystallographic information files aus der Einkristallstrukturanalyse und dem Programm Mercury^[246] berechnet werden.

4.1.8 Einkristallstrukturbestimmung

Für die Einkristallstrukturbestimmung werden mittels eines Polarisationsmikroskops geeignete Kristalle ausgewählt und, falls nötig, aus der Mutterlauge in perfluoriertes Öl überführt. Anschließend wird der ausgewählte Kristall mit einem Glasfaden oder einer CryoLoop™ am Goniometerkopf befestigt. Alternativ können auch Glaskapillaren, in welche zuvor zur Aufbewahrung ein Kristall überführt wurde, am Goniometerkopf befestigt und die Kristalle auf diese Weise vermessen werden. Für die Röntgenbeugungsexperimente stehen vier jeweils unterschiedliche Diffraktometer zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Es steht ein STOE IPDS II Zweikreis-Diffraktometer, welches durch eine Stickstoff-Kühlanlage Oxford CryoStream der Serie 700 Messtemperaturen von bis zu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht, zur Verfügung. Die Messungen werden mit monochromatisierter Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$) durchgeführt.

Darüber hinaus wird ein Bruker Kappa APEX-II Duo Diffraktometer verwendet, welches sowohl mit einer Molybdän-K α -Strahlungsquelle ($\lambda = 0,71073$) als auch mit Cu-K α -Strahlungsquelle ($\lambda = 0,71073$) ausgestattet ist. Mit Hilfe einer Oxford CryoStream Stickstoff-Kühlung der Serie 700 sind Messtemperaturen von bis zu $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich.

Auch an einem Oxford Xcalibur E-Vierkreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie wird gemessen, welches durch den Tieftemperaturzusatz Cryojet-XL der Firma Oxford Instruments Messtemperaturen von bis zu $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht. Messungen werden mit Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$) und einem CCD-Flächenzähler als Detektor durchgeführt.

Weiterhin steht ein Rigaku XtaLAB Synergy-S mit Mikrofokus-Röntgenquellen (Molybdän-K α $\lambda = 0,71073$ und Cu-K α $\lambda = 0,71073$) zur Verfügung. Ausgestattet ist dieses mit einem HyPix6000 Photonen Hybrid-Detektor und einer Temperaturregelung, welche Messtemperaturen bis hin zu $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht.

Die Datensammlung, Datenreduktion und Datensammlung erfolgt, je nach Diffraktometer, mit der Software X-Area^[247], APEX2^[248] oder CrysAlisPRO^[249].

Auftretende Absorptionseffekte werden, abhängig vom verwendeten Diffraktometer, über unterschiedliche Verfahren korrigiert. Die auf dem STOE IDS II^[250] aufgenommenen Datensätze werden einer semiempirischen Absorptionskorrektur^[251] unterzogen. Alternativ wird über das Softwarepaket X-Red^[252] und X-Shape^[253] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Datensätze, die auf einem der anderen oben erwähnten Diffraktometern gemessen wurden, werden mittels einer Multi-Scan-Korrektur mit dem Programmen SADABS (Bruker) oder SCALE3 ABSPACK (Oxford Diffraction) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgt über die Direkten Methoden. Die anschließende Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme über mehrere Zyklen bis zur Konvergenz. Dazu werden das Programmpaket SHELX^[254–256] und die Benutzeroberfläche SHELXle^[257] verwendet.

Die Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme wird verwendet, um in einer Vielzahl von Rechenzyklen die Ortsparameter alle Nicht-Wasserstoffatome zu bestimmen. Diese werden anschließend mit isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Für die Wasserstoffatome wird eine Verfeinerung mit isotropen Auslenkungsparametern

Experimenteller Teil

vorgenommen. Sowohl Methylgruppen als auch Methylengruppen innerhalb der Alkylketten der Alkansulfonate werden als starre Gruppen behandelt und die constraints-Vorschriften AFIX 137 und AFIX 23 zur Verfeinerung verwendet. Hierbei werden die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome der CH₃- bzw. CH₂-Gruppen auf das 1,5- bzw. 1,2-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters der Mutteratome gesetzt. Sofern eine freie Verfeinerung der Wasserstoffatome von Wassermolekülen oder Hydroxy-Gruppen nicht möglich ist, werden ihre Ortskoordinatenverschiebungen in Richtung sinnvoller Positionen mit Hilfe von DFIX- und DANG-restraints eingeschränkt. Ergänzende Angaben zu den einzelnen Röntgenbeugungsexperimenten und strukturspezifische Daten finden sich in dem Kapitel 4.2 unter dem verbindungsspezifischen Abschnitt *Einkristallstrukturanalyse*. Mittels der Programme checkCIF^[213] und PubCIF^[258] wurden die verfeinerten Datensätze in Hinblick auf die Qualitätsmerkmale der IUCr (International Union of Crystallography) überprüft und für eine mögliche Publikation vorbereitet. Die Abbildungen der einzelnen Kristallstrukturen werden mit Hilfe des Programmes Diamond erstellt.^[178]

4.2 Synthese & Charakterisierung der hergestellten Verbindungen

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat (**1**)

Für die Synthese von **1** wird Butansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-butansulfonat über eine mit dem Ionentauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Dann werden 0,50 g (5,93 mmol) Magnesiumcarbonat mit der Butansulfonsäure umgesetzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Durch Kristallisation bei Raumtemperatur und Wasser als Lösemittel entsteht ein farbloses mikrokristallines Pulver. Dieses wird drei Stunden lang bei 200 °C getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Magnesiumbutansulfonat-anhydrat mit sechs äquivalenten Wasser eingewogen und im Gefrierschrank bei einer Temperatur von -25 °C aufbewahrt. Innerhalb von sieben Tagen entstehen farblose kristalline Plättchen, die schon bei einer Temperatur von -20 °C wieder in den flüssigen Aggregatzustand übergehen.

Strukturierte Summenformel: $(\text{H}_2\text{O})_6\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2$

Molare Masse: 406,75 g/mol

Schmelzpunkt: -20 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **1** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 °C/min statt.

Tabelle 59: Elementaranalyse von **1**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden [%]	23,03	7,97	14,98
Berechnet [%]	23,62	7,43	15,77

Experimenteller Teil

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3369 (vs), 2964 (m), 2940 (m), 2877 (m), 1654 (m), 1468 (w), 1416 (w), 1382 (w), 1282 (w), 1242 (w), 1203 (sh), 1158 (s), 1076 (w), 1040 (s), 989 (w), 771 (m), 722 (m), 598 (m), 523 (m), 435 (m), 399 (m), 384 (m), 372 (m), 364 (m), 354 (m).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 3384 (m), 2930 (s), 2878 (s), 2814 (w), 2741 (w), 1451 (m), 1418 (m), 1355 (w), 1304 (w), 1241 (w), 1183 (w), 1105 (w), 1049 (vs), 978 (w), 900 (m), 877 (m), 797 (m), 601 (w), 533 (m), 480 (m), 455 (m), 440 (m), 423 (m), 368 (m), 342 (m), 312 (m), 78 (s).

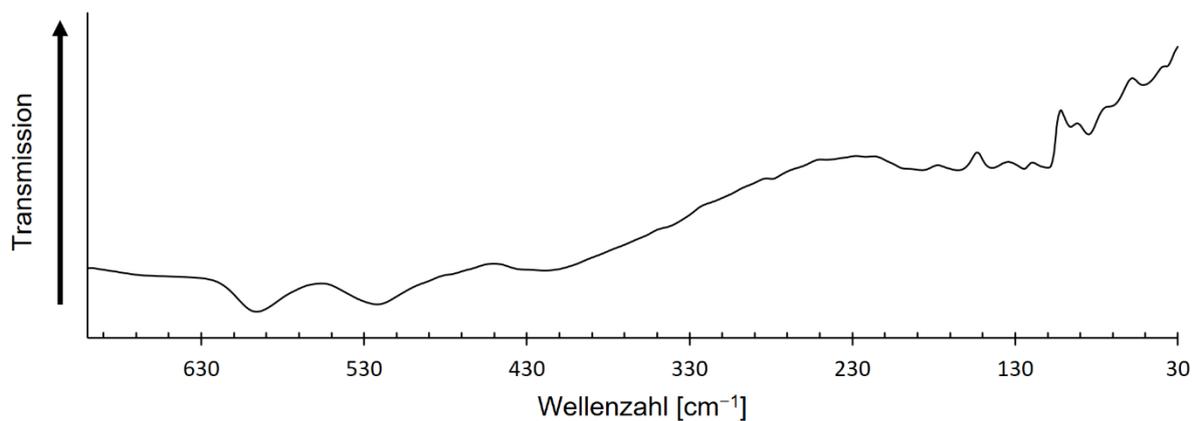


Abbildung 64: Ferninfrarot-Spektrum von 1.

Thermoanalytische Untersuchung

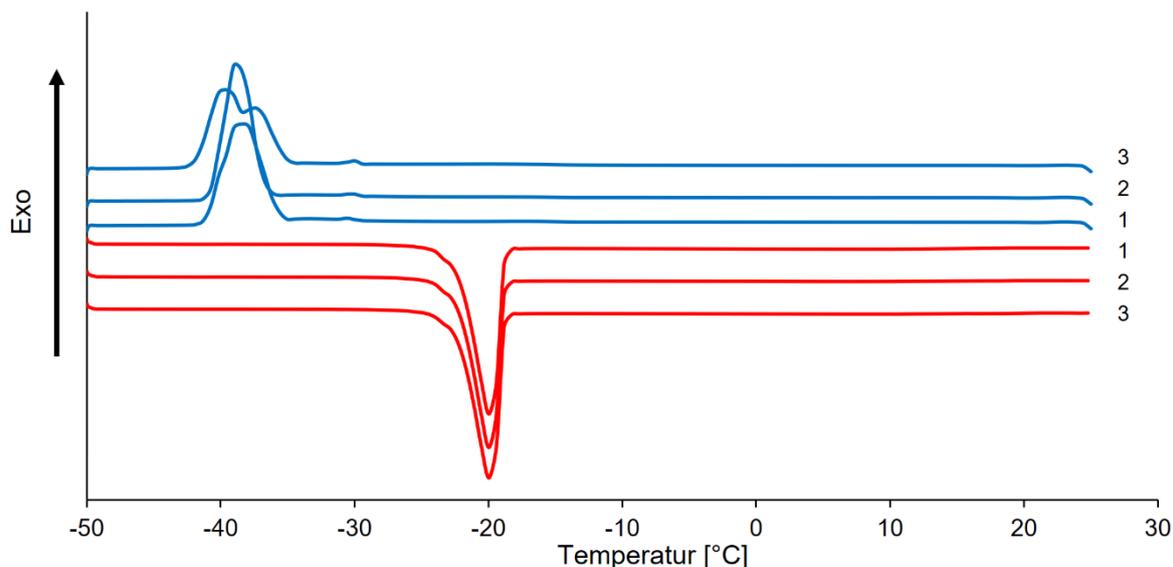


Abbildung 65: Thermoanalytische Untersuchung von **1**. Die Zahlen an den Abkühl- (blau) und Aufheizkurven (rot) kennzeichnen den jeweiligen Messzyklus.

Einkristallstrukturanalyse

Da der Schmelzpunkt der Verbindung **1** bei -20 °C liegt, werden Kristalle unter ständiger Flüssigstickstoffkühlung in vorgekühltes perfluoriertes Öl überführt. Anschließend werden die Kristalle an einem Glasfaden, der am Goniometerkopf montiert ist, befestigt. Während des Vorexperiments konnten für hauchdünne, weniger verwachsene Kristalle nur sehr schwache Reflexe beobachtet werden. Für die anschließende Messung wurde ein größerer und verwachsenerer Kristall verwendet, um zum einen dem partiellen Schmelzen bei der Überführung vom gekühlten Polarisationsmikroskop in den Kühlstrahl des Diffraktometers vorzubeugen und zum anderen ausreichende Intensitäten zu erreichen. Die Messung findet mit einer Belichtungszeit von zwölf Minuten pro Bild (*frame*) statt. Bei der Integration der Daten von 421 Bildern konnte ein durchschnittliches F_o^2/σ Verhältnis von 29,3 erreicht werden. Die Wasserstoffatompositionen der Aqualiganden konnten während der Differenz-Fourier Synthesen identifiziert und frei verfeinert werden. Kapitel 4.1.8. beschreibt den Vorgang der folgenden Strukturlösung und Verfeinerung.

Experimenteller Teil

Tabelle 60: Daten der Einkristallstrukturanalyse von **1**.

Verbindung	1
Empirische Formel	C ₈ H ₃₀ MgO ₁₂ S ₂
Molare Masse [g/mol]	176,27
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	C2/c
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1974,3(20)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,368 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,350
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	a = 31,465(6) Å b = 6,7675(14) Å c = 9,5442(19) Å α = 90 ° β = 103,73(3) ° γ = 90 °
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	872
Reflexe / Restraints / Parameter	2269/0/125
Goof ^[a]	1,132
Vollständigkeit [%]	99,8
Messbereich [°]	2,6 bis 27,5
Gemessene Reflexe	18329
Unabhängige Reflexe	2269 [R(int) = 0,1815]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] ^[b,c]	R ₁ = 0,0429 wR ₂ = 0,1027
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0,0539 wR ₂ = 0,1156
Restelektronendichte	0,24 und -0,34 e Å ⁻³

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

Experimenteller Teil

4.1.2 Synthese und Charakterisierung von Calciumpropansulfonat-dihydrat (**2**)

Zur Synthese von Calciumpropansulfonat-dihydrat wird 1,31 ml Propansulfonsäure auf 0,66 g (6,59 mmol) Calciumcarbonat gegeben. Mit 4,5 ml destilliertem Wasser als Lösemittel entstehen durch Kristallisation bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen farblose plättchenförmige Kristalle, welche zu einer Schicht zusammengewachsen sind.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 322,41 g/mol

Schmelz- und Zersetzungspunkt: 441 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **2** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min statt.

Tabelle 61: Elementaranalyse von **2**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden]	22,53	5,84	18,51
Berechnet	22,35	5,63	19,89

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3476 (s), 3376 (s), 3270 (sh), 2955 (s), 2933 (s), 2872 (m), 1651 (m), 1465 (w), 1416 (w), 1379 (w), 1307 (w), 1266 (m), 1207 (sh), 1174 (vs), 1063 (vs), 987 (sh), 796 (m), 729 (w), 599 (m), 558 (sh), 519 (m), 468 (w), 567 (w), 371 (w), 352 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2931 (vs), 2875 (vs), 2735 (w), 1446 (m), 1417 (m), 1309 (m), 1267 (w), 1223 (w), 1172 (m), 1112 (w), 1077 (vs), 1035 (w), 973 (w), 897 (w), 854 (w), 831 (w), 802 (s), 606 (w), 549 (m), 527 (m), 459 (m), 373 (s), 339 (m), 318 (m), 286 (m), 78 (vs).

Experimenteller Teil

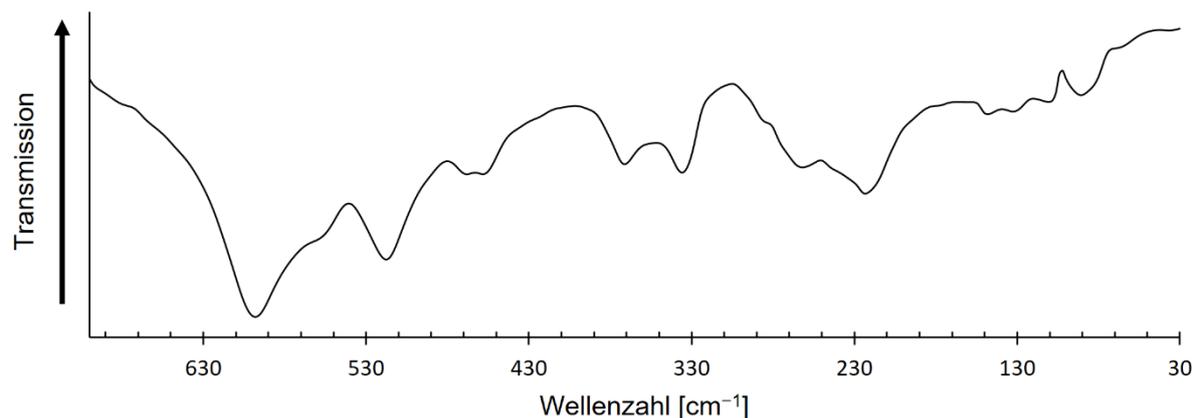


Abbildung 66: Ferninfrarot-Spektrum von **2**.

Thermoanalytische Untersuchung

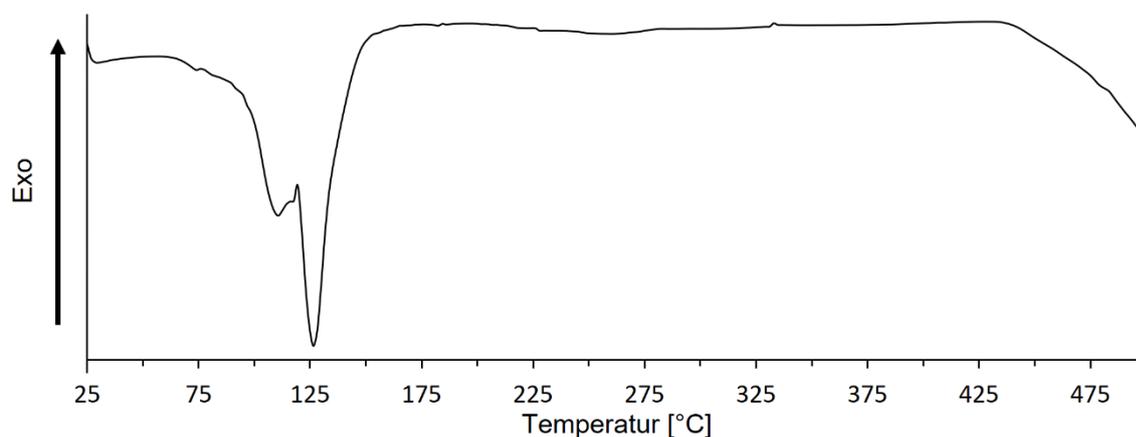


Abbildung 67: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **2**.

Einkristallstrukturanalyse

Für das Röntgenbeugungsexperiment geeignete Kristalle der Verbindung **2** werden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, direkt aus der Mutterlauge entnommen und mit Nagellack am Goniometerkopf befestigt. Mit einer Belichtungszeit von fünf Minuten pro Bild werden über zwei Durchläufe 278 Bilder aufgenommen, wobei nach der Integration das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis bei 19,8 lag. Im Rahmen des Strukturverfeinerungsprozesses wird eine Idealisierung der Wasserstoffatomlagen an den Aqualiganden mittels DFIX- und DANG-restraints vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 62: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **2**.

Verbindung	2
Empirische Formel	C ₆ H ₁₈ CaO ₈ S ₂
Molare Masse [g/mol]	322,40
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	722,94(13)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	1,481 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,745
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 5,4664(5) Å <i>b</i> = 23,4050(5) Å <i>c</i> = 5,6517(5) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 91,164(8) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	340
Reflexe / Restraints / Parameter	1654/3/89
GooF ^[a]	1,11
Vollständigkeit [%]	99,8
Messbereich [°]	3,5 bis 27,5
Gemessene Reflexe	7973
Unabhängige Reflexe	1654 [<i>R</i> (int) = 0,1106]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>i</i> > 2σ(<i>i</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0633 <i>wR</i> ₂ = 0,1578
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0822 <i>wR</i> ₂ = 0,1793
Restelektronendichte	0,52 und -0,60 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

Experimenteller Teil

4.1.3 Synthese und Charakterisierung von Calciumheptansulfonat-dihydrat (**3**)

Zur Synthese von Calciumheptansulfonat-dihydrat wird zunächst Heptansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-heptansulfonat über eine mit dem Ionenaustauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Die hergestellte Säure wird auf 0,52 g (6,17 mmol) Calciumcarbonat gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Mit 7,3 ml destilliertem Wasser als Lösemittel entsteht durch Kristallisation bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen eine Schicht aus zusammengewachsenen, ursprünglich plättchenförmigen, farblosen Kristallen.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 434,62 g/mol

Schmelzpunkt: 415 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **3** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min statt.

Tabelle 63: Elementaranalyse von **3**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	39,55	7,86	15,21
Berechnet	38,69	7,89	14,76

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3470 (s), 3363 (s), 3264 (m), 2955 (vs), 2921 (vs), 2871 (s), 2854 (vs), 1658 (m), 1467 (m), 1413 (w), 1378 (w), 1346 (w), 1308 (w), 1277 (w), 1237 (vs), 1216 (vs), 1160 (vs), 1132 (vs), 1098 (s), 1068 (vs), 1041 (s), 980 (sh), 889 (vw), 799 (m), 766 (w), 726 (w), 619 (m), 505 (m), 535 (m), 477 (w), 419 (w), 383 (w), 365 (w), 353 (m).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 3052 (w), 2959 (sh), 2929 (vs), 2884 (vs), 2854 (vs), 2726 (w), 2596 (w), 1443 (s), 1415 (w), 1301 (m), 1220 (w), 1166 (w), 1120 (m), 1075 (vs), 1025 (w), 892 (w), 805 (s), 605 (m), 536 (m), 478 (m), 382 (m), 343 (m), 271 (m), 223 (s), 119 (m), 83 (s).

Experimenteller Teil

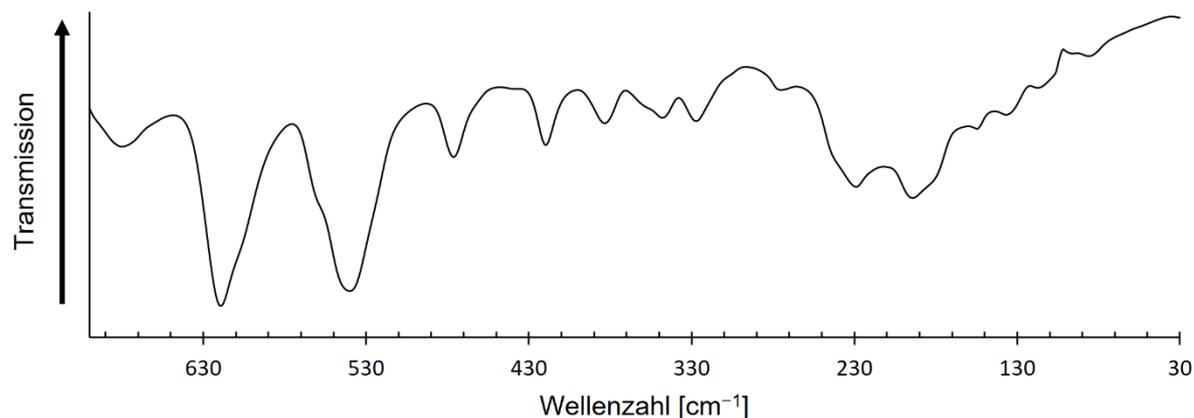


Abbildung 68: Ferninfrarot-Spektrum von **3**.

Thermoanalytische Untersuchung

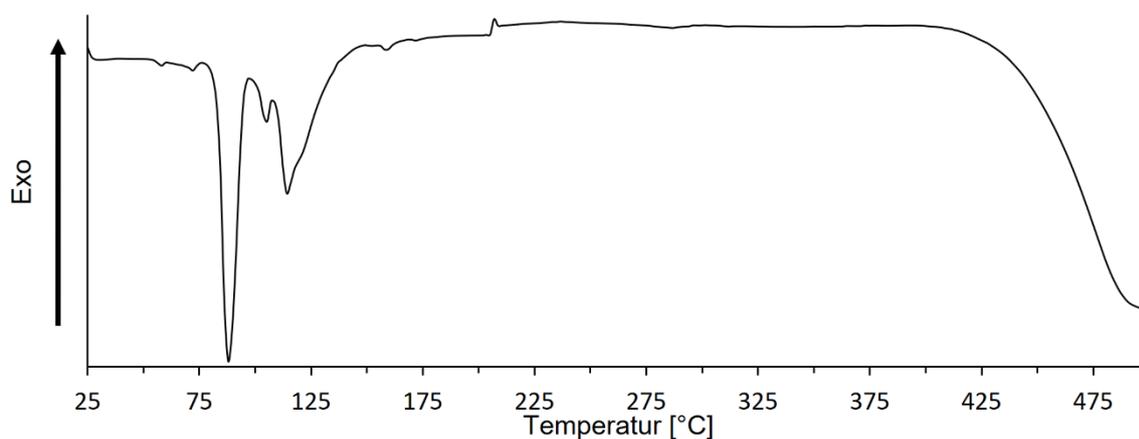


Abbildung 69: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **3**.

Einkristallstrukturanalyse

Für die Durchführung der Einkristallstrukturanalyse von **3** werden im Vorfeld einige geeignete Einkristalle ausgewählt, in eine Glaskapillare überführt und diese durch Abschmelzen verschlossen. Für die Messung wird die Glaskapillare am Goniometerkopf befestigt. Mit einer Belichtungszeit von 20 Minuten werden über zwei Messdurchläufe 198 Bilder aufgenommen. Das durchschnittliche F_o^2/σ liegt bei 14,6. Analog zu **2** werden auch hier die Positionen der Wasserstoffatome über DFIX- und DANG-restraints idealisiert. Darüber hinaus weist der aufgenommene Datensatz auf einen Anteil einer nicht meroedrigen Verzwilligung hin. Über das Programm Platon^[213] wird das zugehörige Zwillingsgesetz mit der Matrix $(-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0,120\ 0\ 1)$ identifiziert und eine HKLF5

Experimenteller Teil

Datei erstellt. Eine anschließende Verfeinerung des *batch scale factors* zu 0,41927 führt zu einer signifikanten Verbesserung der Gütefaktoren des Strukturmodells.

Tabelle 64: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **3**.

Verbindung	3
Empirische Formel	C ₁₄ H ₃₄ CaO ₈ S ₂
Molare Masse [g/mol]	434,61
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1138,71(14)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,268 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,491
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 5,4282(4) Å <i>b</i> = 37,9438(21) Å <i>c</i> = 5,5381(4) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 93,365(5) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	468
Reflexe / Restraints / Parameter	2605/3/124
GooF ^[a]	1,12
Vollständigkeit [%]	99,9
Messbereich [°]	2,2 bis 27,5
Gemessene Reflexe	9202
Unabhängige Reflexe	2605 [<i>R</i> (int) = 0,092]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0528 <i>wR</i> ₂ = 0,1164
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0880 <i>wR</i> ₂ = 0,1423
Restelektronendichte	0,51 und -0,45 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{|\sum w(F_o^2 - F_c^2)|}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

Experimenteller Teil

4.1.4 Synthese und Charakterisierung von Bariumethansulfonat-monohydrat (**4**)

Zur Synthese von **4** wird 0,35 ml Ethansulfonsäure auf 0,43 g (2,17 mmol) Bariumcarbonat gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Mit 10 ml destilliertem Wasser entstehen bei Raumtemperatur durch Verdampfen des Lösemittels innerhalb von sieben Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 373,59 g/mol

Schmelzpunkt: 424 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **4** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min statt.

Tabelle 65: Elementaranalyse von **4**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	13,40	2,81	17,22
Berechnet	12,86	3,24	17,17

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3391 (vs), 2981 (m), 294 (m), 2880 (w), 1646 (m), 1461 (m), 1444 (w), 1421 (m), 1376 (w), 1296 (m), 1250 (s), 1204 (vs), 1153 (vs), 1057 (s), 1040 (vs), 788 (m), 743 (m), 667 (m), 574 (m), 540 (m), 525 (sh), 513 (s), 385 (m), 363 (w), 354 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2982 (m), 2965 (m), 2940 (s), 2880 (m), 2824 (w), 2571 (w), 1460 (m), 1422 (m), 1377 (w), 1264 (m), 1213 (m), 1162 (m), 1066 (vs), 981 (m), 754 (s), 584 (m), 547 (m), 521 (s), 390 (s), 347 (m), 233 (m), 103 (s), 85 (s).

Experimenteller Teil

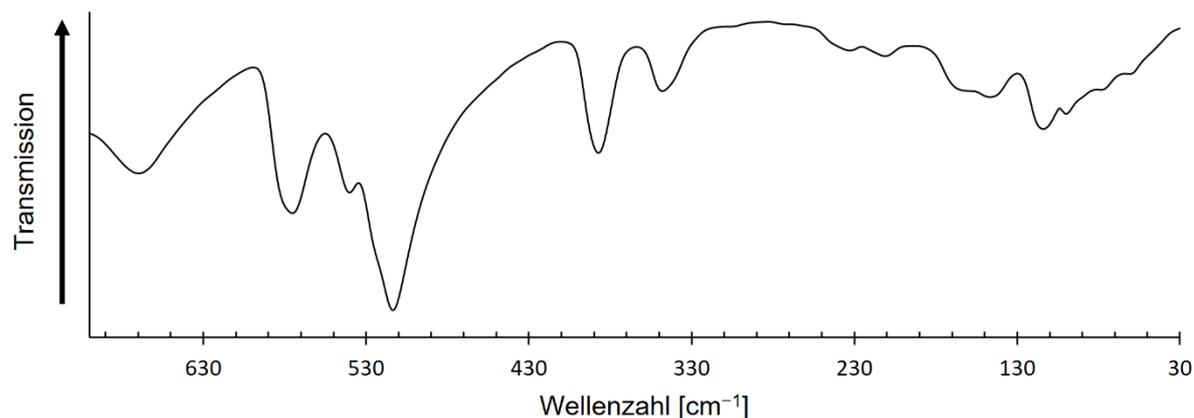


Abbildung 70: Ferninfrarot-Spektrum von 4.

Thermoanalytische Untersuchung

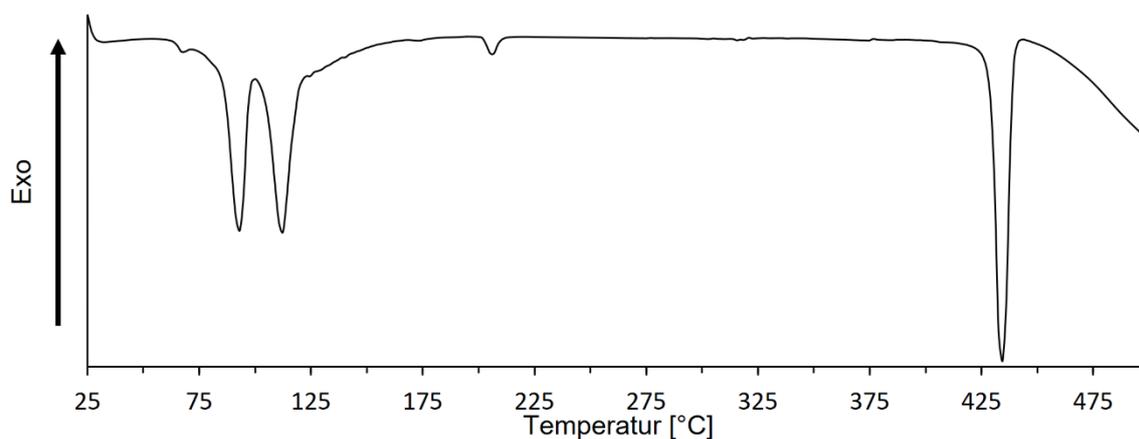


Abbildung 71: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung 4.

Einkristallstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop werden geeignete Einkristalle der Verbindung **4** ausgewählt, direkt aus der Mutterlauge entnommen und mit perfluoriertem Öl an einem Glasfaden am Goniometerkopf angebracht. Gemessen wird in zwei Messdurchgängen mit einer Belichtungszeit von 18 Sekunden. Das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis liegt bei 81,5. Eine Idealisierung der Wasserstoffatompositionen des Aqualiganden wird im Zuge des Strukturverfeinerungsprozesses mittels DFIX- und DANG-restraints vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 66: Daten der Einkristallstrukturanalyse von **4**.

Verbindung	4
Empirische Formel	C ₄ H ₁₂ BaO ₇ S ₂
Molare Masse [g/mol]	373,60
Kristallform, Farbe	Plättchen, farblos
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1137,31(12)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	2,182 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,867
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,8308(8) Å <i>b</i> = 8,9463(5) Å <i>c</i> = 10,0667(8) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 100,191(5) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	223(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	720
Reflexe / Restraints / Parameter	22624/3/138
Goof ^[a]	1,346
Vollständigkeit [%]	100
Messbereich [°]	2,8 bis 27,0
Gemessene Reflexe	12234
Unabhängige Reflexe	2624 [<i>R</i> (int) = 0,060]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0253 <i>wR</i> ₂ = 0,0582
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0254 <i>wR</i> ₂ = 0,0582
Restelektronendichte	0,75 und -0,96 e Å ⁻³

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.1.5 Synthese und Charakterisierung von Bariumpropansulfonat-monohydrat (5)

Zur Synthese von **5** wird 0,66 ml Propansulfonsäure auf 0,66 g (3,34 mmol) Bariumcarbonat gegeben. Mit 7 ml destilliertem Wasser als Lösemittel entstehen im Zuge der Kristallisation bei Raumtemperatur innerhalb von fünf Tagen farblose plättchenförmige Kristalle. Diese Kristalle weisen eine starke mechanische Empfindlichkeit und größtenteils mehrere Schichten auf, die übereinander gewachsen sind. Mit Lagerung der Kristalle an der Luft geht eine Veränderung der Kristalle einher, denn auf der Kristalloberfläche bildet sich mit der Zeit immer mehr mikrokristallines Pulver.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 401,64 g/mol

Schmelzpunkt: 399 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **5** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 67: Elementaranalyse von **5**.

Messung	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	18,11	4,14	15,96
Berechnet	17,94	4,02	15,97

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3390 (s), 2966 (s), 2932 (m), 2874 (m), 1641 (m), 1455 (m), 1420 (w), 1377 (w), 1346 (w), 1300 (m), 1264 (m), 1227 (s), 1207 (s), 1155 (vs), 1069 (m), 1058 (s), 1040 (s), 893 (w), 787 (m), 745 (m), 726 (w), 662 (m), 611 (m), 594 (m), 545 (m), 531 (s), 516 (s), 373 (m), 363 (w), 355 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2968 (s), 2932 (vs), 2876 (s), 2730 (w), 1452 (m), 1421 (m), 1381 (w), 1348 (w), 1303 (m), 1244 (w), 1210 (m), 1164 (m), 1102 (m), 1062 (vs), 1037 (s), 910 (m), 790 (s), 612 (m), 549 (m), 533 (s), 371 (s), 345 (s), 321 (s), 186 (w), 136 (w), 84 (s).

Experimenteller Teil

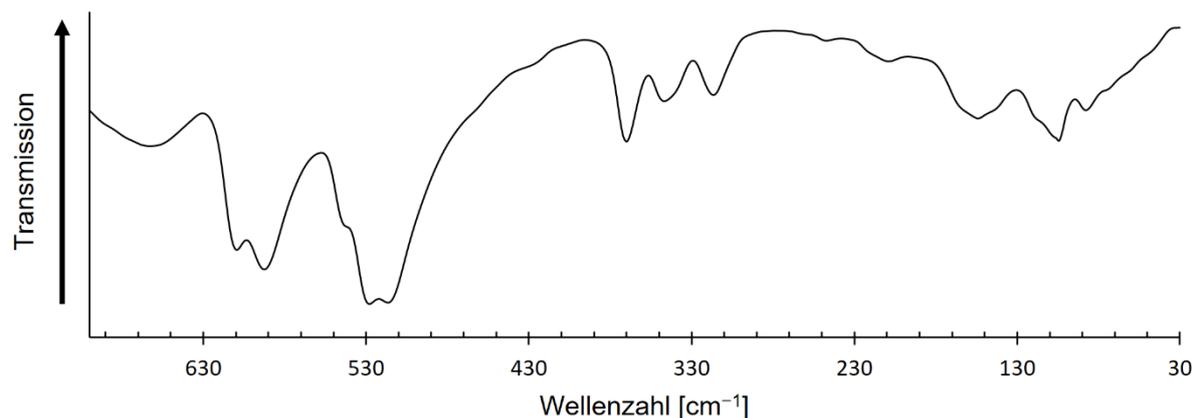


Abbildung 72: Ferninfrarot-Spektrum von **5**.

Thermoanalytische Untersuchung

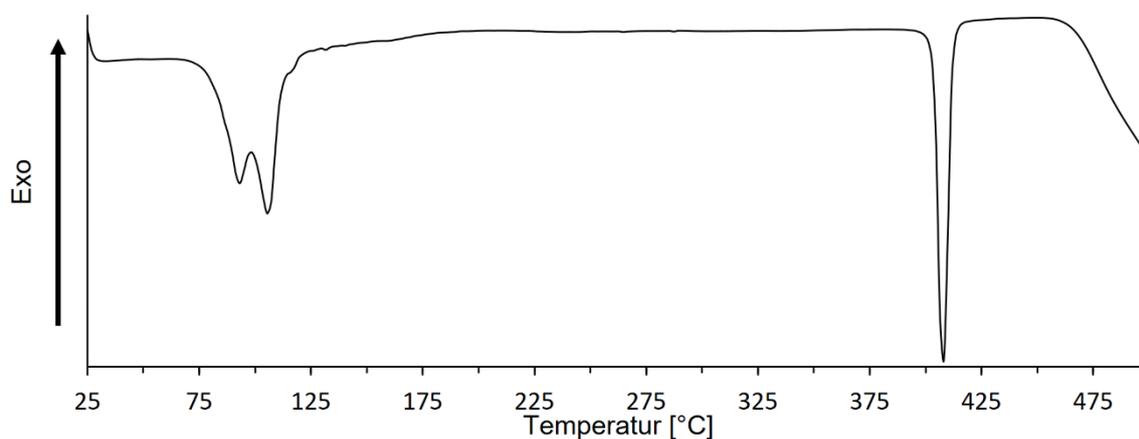


Abbildung 73: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **5**.

Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird ein geeigneter Kristall der Verbindung **5** direkt aus der Mutterlauge an einer CryoLoop™ befestigt und diese an den Goniometerkopf montiert. Anschließend werden in drei Messdurchläufen 1033 Bilder aufgenommen. Hierbei wurde der Messbereich von $2\theta \leq 30^\circ$ mit acht Sekunden und $2\theta \geq 30^\circ$ mit neun Sekunden belichtet. Im Rahmen der Strukturverfeinerung werden die Positionen der Wasserstoffatome des Aqualiganden durch einen DFIX- und DANG-restraint idealisiert.

Experimenteller Teil

Tabelle 68: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5**.

Verbindung	5
Empirische Formel	C ₆ H ₁₆ BaO ₇ S ₂
Molare Masse [g/mol]	401,65
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1384,62(9)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,927 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,184
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II Duo
Gitterparameter	<i>a</i> = 15,6970(6) Å <i>b</i> = 8,9359(5) Å <i>c</i> = 10,0418(4) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 100,5730(10) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	784
Reflexe / Restraints / Parameter	3170/3/153
GooF ^[a]	1,16
Vollständigkeit [%]	99,6
Messbereich [°]	2,6 bis 27,5
Gemessene Reflexe	10862
Unabhängige Reflexe	3170 [<i>R</i> (int) = 0,022]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>i</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0190 <i>wR</i> ₂ = 0,0435
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0221 <i>wR</i> ₂ = 0,0525
Restelektronendichte	0,77 und -0,43 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.1.6 Synthese und Charakterisierung von Bariumbutansulfonat-monohydrat (**6**)

Zur Synthese von **6** wird zunächst Butansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-Butansulfonat über eine mit dem Ionentauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Anschließend wird auf 0,50 g (2,53 mmol) Bariumcarbonat so lange die hergestellte Butansulfonsäure gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Als Lösemittel werden 8 ml destilliertes Wasser verwendet. Durch Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von acht Tagen farblose plättchenförmige Kristalle. Die entstandenen Kristalle weisen zum Teil mehrere Schichten auf und sind mechanisch sehr empfindlich, sodass sich einzelne Schichten sogar von den Kristallen verschieben lassen. Bei der Lagerung über mehrere Wochen an Luft entsteht ein Pulverüberzug auf den Kristallen.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 429,69 g/mol

Schmelzpunkt: 387 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **6** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 69: Elementaranalyse von **6**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	22,16	4,58	14,56
Berechnet	22,36	4,69	14,93

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3389 (s), 2962 (s), 2934 (s), 2874 (m), 2860 (sh), 1639 (m), 1464 (m), 1412 (m), 1379 (w), 1319 (w), 1284 (m), 1237 (m), 1217 (vs), 1154 (vs), 1081 (m), 1052 (s), 1039 (s), 898 (w), 796 (m), 733 (m), 666 (m), 608 (m), 591 (m), 545 (m), 532 (s), 518 (s), 434 (m), 370 (w), 361 (m), 354 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 3396 (w), 2965 (s), 2922 (vs), 2875 (s), 2735 (w), 1446 (m), 1414 (m), 1304 (m), 1238 (w), 1199 (w), 1163 (w), 1105 (m), 1061 (vs), 979 (w), 897 (m), 876 (m), 799 (m), 743 (w), 610 (w), 544 (m), 469 (w), 434 (m), 369 (m), 344 (m), 313 (s), 278 (m), 228 (w), 89 (s).

Experimenteller Teil

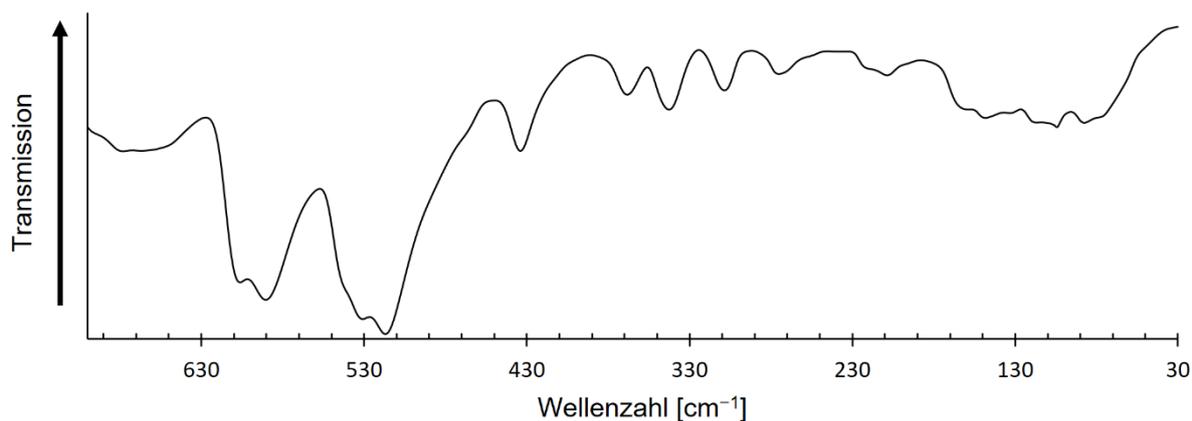


Abbildung 74: Ferninfrarot-Spektrum von **6**.

Thermoanalytische Untersuchung

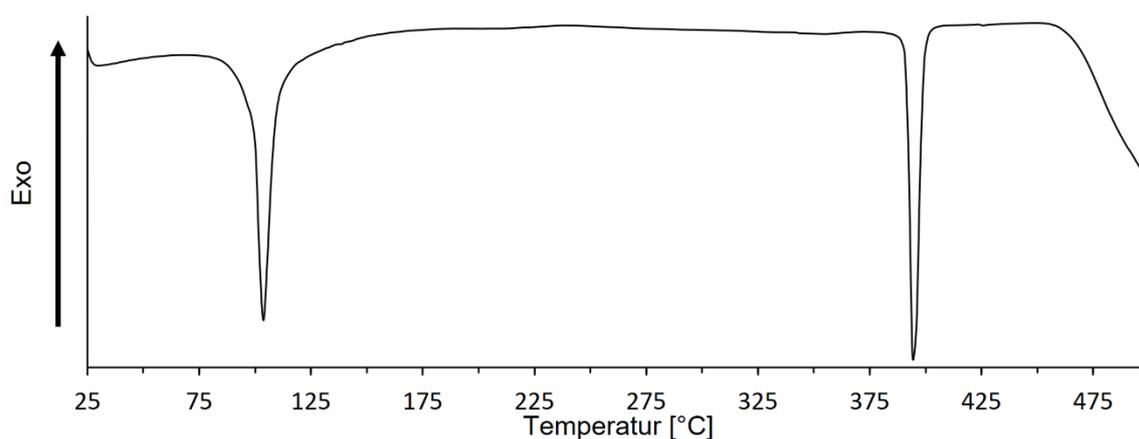


Abbildung 75: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **6**.

Einkristallstrukturanalyse

Für Verbindung **6** wird ein möglichst kleiner und dünner Kristall für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt, da die größeren Exemplare sehr stark verwachsen vorliegen. Der Kristall wird direkt aus der Mutterlösung ausgewählt und mit Nagellack auf einem Glasfaden am Goniometerkopf befestigt. Eine Belichtungszeit von zwei Minuten wird gewählt und 210 Bilder werden aufgenommen. Das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis liegt bei 25,4. Im Rahmen des Strukturverfeinerungsprozesses wird eine Idealisierung der Wasserstoffatompositionen der Aqualiganden mittels DFIX- und DANG-restraints vorgenommen. Zur Annäherung der anisotropen Auslenkungsparameter und

Experimenteller Teil

Atomabstände der fehlgeordneten Alkylketten an physikalisch sinnvolle Werte wurden SADI- und DELU-restraints verwendet.

Tabelle 70: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **6**.

Verbindung	6
Empirische Formel	C ₈ H ₁₉ BaO ₇ S ₂
Molare Masse [g/mol]	428,69
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1578,17(21)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,804 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,800
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,4456(15) Å <i>b</i> = 9,0299(6) Å <i>c</i> = 10,1192(8) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 98,108(6) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	844
Reflexe / Restraints / Parameter	3616/208/171
GooF ^[a]	1,16
Vollständigkeit [%]	99,7
Messbereich [°]	2,4 bis 27,5
Gemessene Reflexe	11857
Unabhängige Reflexe	3616 [<i>R</i> (int) = 0,158]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0807 <i>wR</i> ₂ = 0,2064
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0917 <i>wR</i> ₂ = 0,2155
Restelektronendichte	2,30 und -2,46 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.1.7 Synthese und Charakterisierung von Bariumpentansulfonat-monohydrat (7)

Zur Synthese von **7** wird zunächst Pentansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-pentansulfonat über eine mit dem Ionentauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Dann wird auf 0,49 g (2,48 mmol) Bariumcarbonat so lange die hergestellte Pentansulfonsäure gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Es wird ein Lösemittelgemisch aus 12 ml destilliertem Wasser und 2 ml Isopropanol verwendet. Durch Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von vier Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 457,75 g/mol

Schmelzpunkt: 378 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **7** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 71: Elementaranalyse von **7**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	26,46	5,36	14,42
Berechnet	26,24	5,28	14,01

Experimenteller Teil

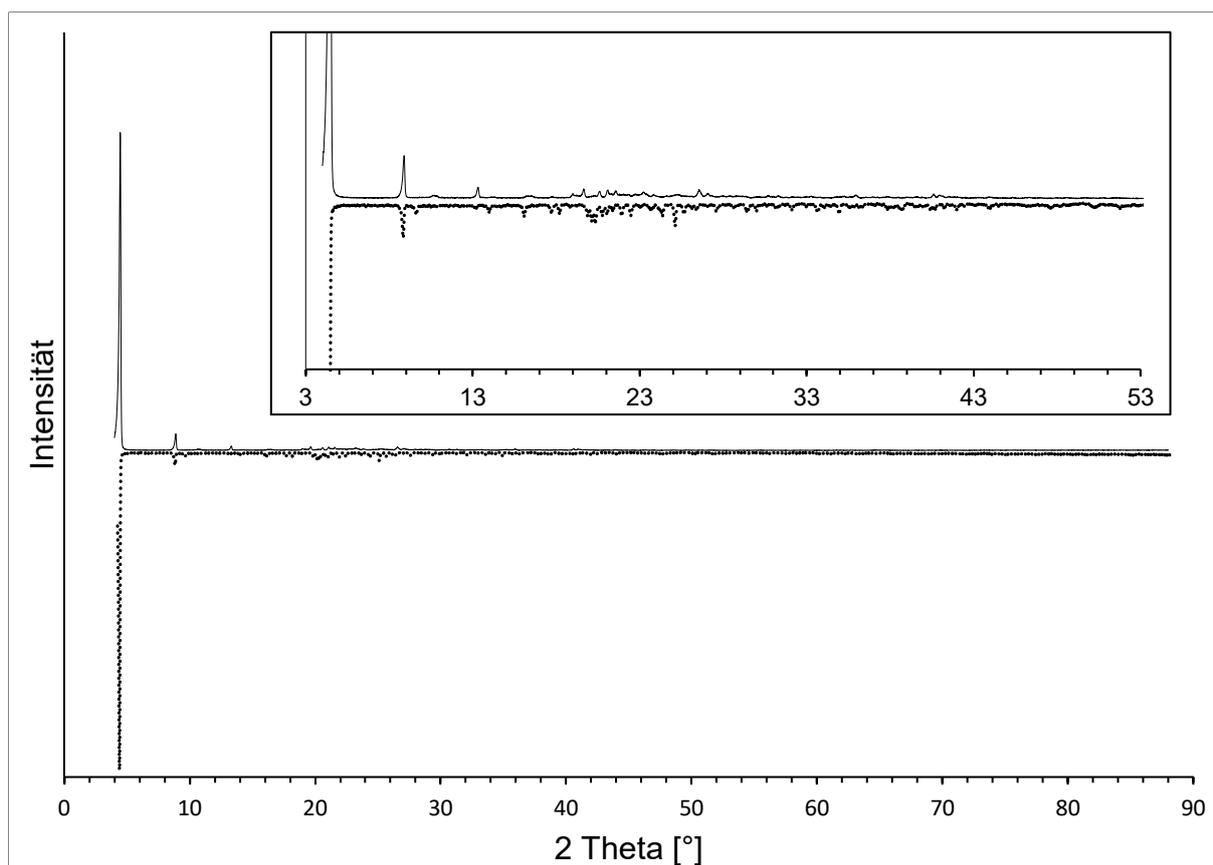


Abbildung 76: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von Verbindung **7** (durchgängige Linie) und aus den Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (gestrichelte Linie) mit vergrößertem Ausschnitt.

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3530 (m), 3481 (m), 3387 (m), 2955 (s), 2931 (s), 2871 (m), 1641 (w), 1465 (w), 1413 (w), 1379 (w), 1304 (m), 1258 (s), 1231 (vs), 1214 (vs), 1181 (vs), 1154 (vs), 1054 (vs), 1042 (vs), 983 (m), 789 (m), 727 (w), 666 (w), 614 (m), 599 (m), 544 (m), 532 (m), 519 (m), 471 (w), 455 (w), 378 (w), 370 (w), 359 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2959 (m), 2928 (vs), 2897 (vs), 2873 (vs), 2728 (w), 1442 (m), 1416 (m), 1306 (m), 1228 (w), 1167 (w), 1112 (m), 1061 (vs), 971 (w), 899 (m), 856 (w), 794 (m), 740 (w), 611 (w), 537 (m), 456 (m), 413 (m), 375 (m), 346 (m), 291 (s), 77 (s).

Experimenteller Teil

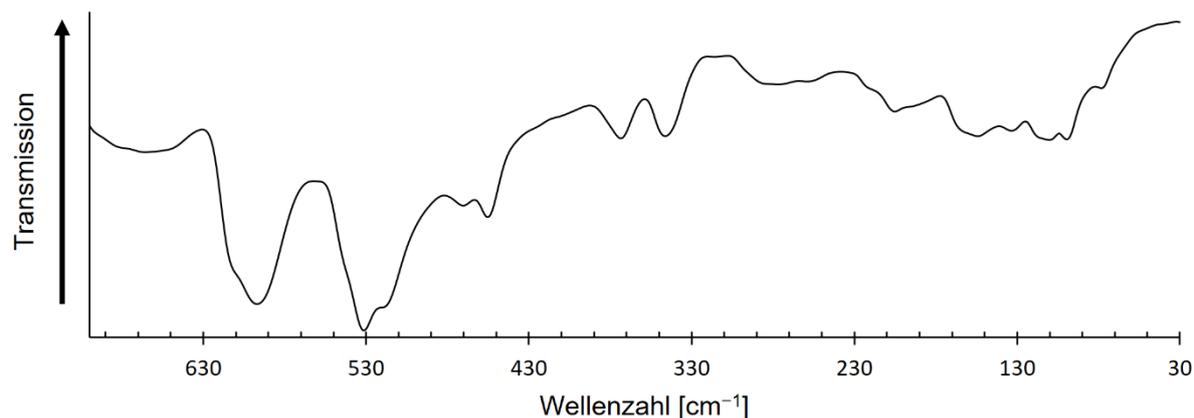


Abbildung 77: Ferninfrarot-Spektrum von **7**.

Thermoanalytische Untersuchung

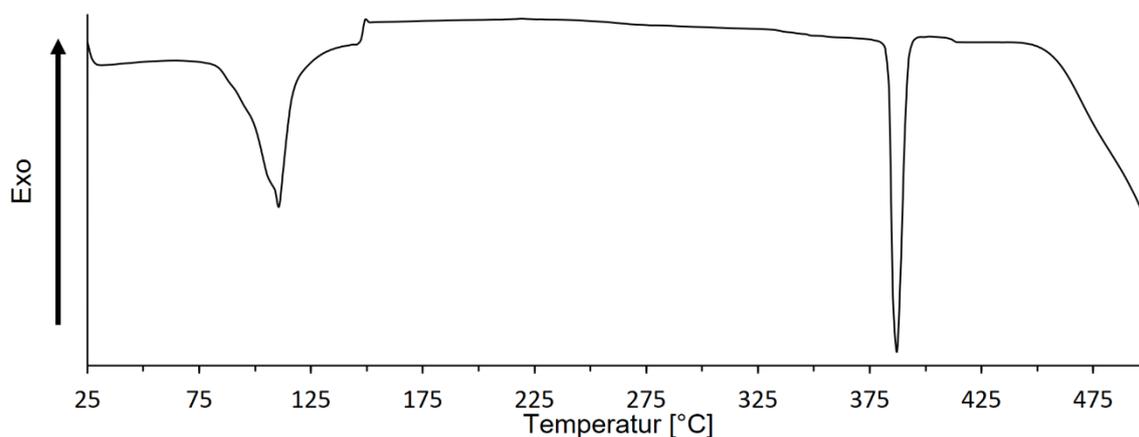


Abbildung 78: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **7**.

Einkristallstrukturanalyse

Die Kristalle der Verbindung **7** werden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Direkt aus der Mutterlösung werden die Kristalle mit perfluoriertem Öl an einem Glasfaden befestigt und dieser wird dann an dem Goniometerkopf angebracht. Es werden 286 Bilder in zwei Messdurchläufen gemessen. Das F_o^2/σ Verhältnis liegt bei 11,7. Im Rahmen der Strukturverfeinerung wurden SIMU- und RIGU-restraints verwendet, um die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome an physikalisch sinnvolle Werte anzunähern. Trotz einer Absorptionskorrektur liegt aufgrund der in Kapitel 3.1 angesprochenen Probleme in der Nähe der zwei Metallatome noch eine Restelektronendichte von bis zu $8,33 \text{ e}^{-3}$ vor, sodass für diese Verbindung nur ein vorläufiges Strukturmodell entworfen werden konnte. Aufgrund der verbleibenden

Experimenteller Teil

Restelektronendichte konnten die Wasserstoffatompositionen des Aqualiganden nicht eindeutig festgestellt werden. Darüber hinaus weist der aufgenommene Datensatz auf einen Anteil einer nicht mercedrischen Verzwilligung hin. Über das Programm Platon^[213] können vier Zwillingsgesetze identifiziert werden und eine HKLF5-Datei erstellt werden. Bei einer Verfeinerung des *batch scale factors* zu 0,26406 kann eine signifikante Verbesserung der Gütefaktoren des Strukturmodells festgestellt werden.

Tabelle 72: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **7**.

Verbindung	7
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₄ Ba ₂ O ₁₄ S ₄
Molare Masse [g/mol]	911,47
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallsystem	triklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1775,5(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	1,705 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,494
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 8,9743(6) Å <i>b</i> = 10,0521(7) Å <i>c</i> = 20,0634(16) Å <i>α</i> = 79,68(3) ° <i>β</i> = 85,69(3) ° <i>γ</i> = 89,90(3) °
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	904
Reflexe / Restraints / Parameter	8109/307/367
Goof ^[a]	1,54
Vollständigkeit [%]	98,8
Messbereich [°]	2,1 bis 27,7
Gemessene Reflexe	23133
Unabhängige Reflexe	8109 [<i>R</i> (int) = 0,159]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>i</i> > 2σ(<i>i</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,1322 <i>wR</i> ₂ = 0,3652
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,1724 <i>wR</i> ₂ = 0,4077
Restelektronendichte	7,2 und -3,26 e Å ⁻³

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.1.8 Synthese und Charakterisierung von Bariumhexansulfonat-monohydrat (8)

Zur Synthese von **8** wird zunächst Hexansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-hexansulfonat über eine mit dem Ionentauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Daraufhin wird auf 0,52 g (2,63 mmol) Bariumcarbonat so lange die hergestellte Hexansulfonsäure gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Es wird 14 ml destilliertes Wasser als Lösemittel verwendet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von vier Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 485,80 g/mol

Schmelzpunkt: 371 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **8** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 73: Elementaranalyse von **8**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	29,79	5,66	13,46
Berechnet	29,67	5,81	13,20

Schwingungsspektroskopie:

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3389 (s), 2960 (s), 2929 (vs), 2865 (sh), 2857 (s), 1638 (m), 1467 (m), 1490 (w), 1378 (w), 1329 (w), 1304 (w), 1290 (m), 1276 (m), 1246 (m), 1212 (vs), 1155 (vs), 1090 (m), 1055 (s), 1041 (s), 894 (w), 791 (m), 727 (m), 651 (w), 615 (m), 591 (m), 545 (m), 535 (s), 516 (m), 438 (m), 372 (w), 363 (m), 354 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2964 (s), 2931 (vs), 2919 (vs), 2889 (vs), 2733 (w), 2713 (w), 1443 (s), 1412 (m), 1365 (w), 1303 (m), 1222 (m), 1188 (w), 1163 (m), 1116 (m), 1063 (vs), 1003 (w), 893 (m), 800 (m), 615 (w), 591 (w), 545 (m), 442 (m), 344 (m), 327 (m), 245 (s), 85 (s).

Experimenteller Teil

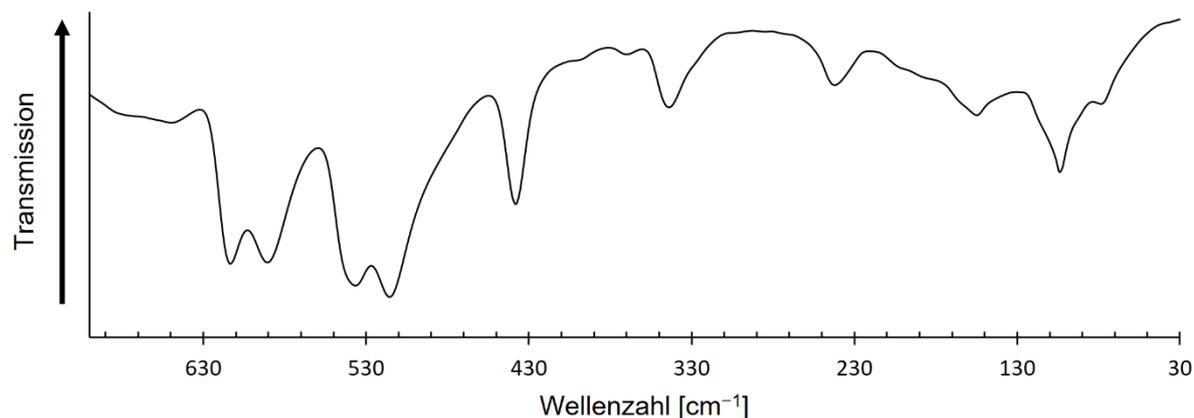


Abbildung 79: Ferninfrarot-Spektrum von **8**.

Thermoanalytische Untersuchung

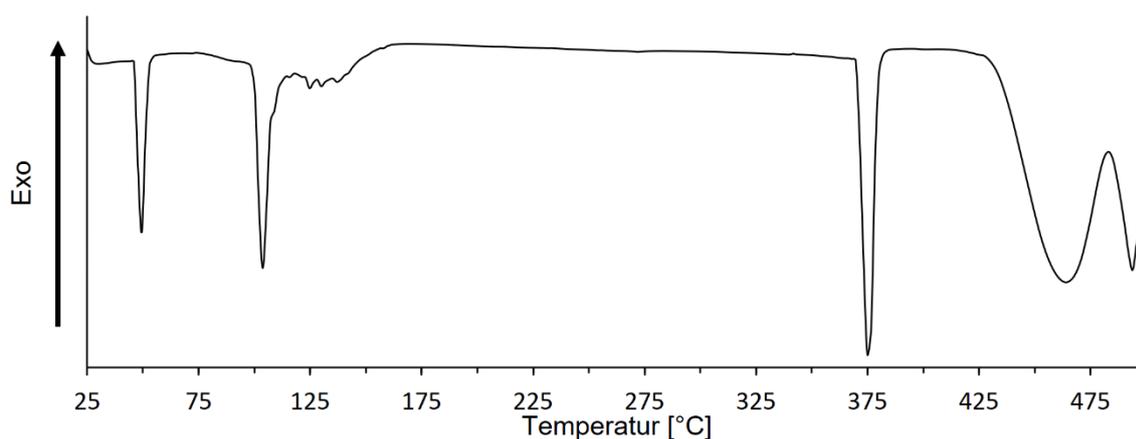


Abbildung 80: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **8**.

Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristallstrukturanalyse von **8** werden Kristalle aus der Mutterlauge auf einen Objektträger mit perfluoriertem Öl überführt. Ein für die Messung geeigneter Einkristall wird unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und mit einer CryoLoop™ am Goniometerkopf befestigt. Mit einer Belichtungszeit von 1,5 Sekunden werden innerhalb von 13 Messdurchläufen 982 Bilder aufgenommen. Mittels DFIX- und DANG-restraints werden die Positionen der Wasserstoffatome des Aqualiganden im Verlauf der Verfeinerung idealisiert. Im Rahmen des Strukturverfeinerungsprozesses wird für das Kohlenstoffatom C6 der ISOR Befehl verwendet.

Experimenteller Teil

Tabelle 74: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **8**.

Verbindung	8
Empirische Formel	$C_{12}H_{28}BaO_7S_2$
Molare Masse [g/mol]	485,8
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	1911,01(9)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	2,182 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,689
Messgerät	Xcalibur, Eos
Gitterparameter	$a = 21,6180(6) \text{\AA}$ $b = 8,8704(2) \text{\AA}$ $c = 10,0834(3) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98,765(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Messtemperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [\AA]	0,71073
F(000)	720
Reflexe / Restraints / Parameter	4392/3/209
$GooF^{[a]}$	1,12
Vollständigkeit [%]	99,8
Messbereich [$^\circ$]	3,5 bis 27,5
Gemessene Reflexe	37164
Unabhängige Reflexe	4392 [$R(\text{int}) = 0,055$]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [$ \gt 2\sigma(I) ^{[b,c]}$]	$R_1 = 0,0230$ $wR_2 = 0,0571$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0266$ $wR_2 = 0,0608$
Restelektronendichte	0,78 und $-0,64 \text{ e \AA}^{-3}$

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ $m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.1.9 Synthese und Charakterisierung von Bariumheptansulfonat-monohydrat (9)

Zur Synthese von **9** wird zunächst Heptansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-heptansulfonat über eine mit dem Ionentauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Dann wird auf 0,54 g (2,73 mmol) Bariumcarbonat so lange die hergestellte Heptansulfonsäure gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Es wird ein Lösemittelgemisch von 12 ml destilliertem Wasser und 3 ml Ethanol verwendet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von fünf Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 513,85 g/mol

Schmelzpunkt: 362 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **9** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 75: Elementaranalyse von **9**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	31,97	6,17	11,15
Berechnet	32,85	5,91	12,59

Experimenteller Teil

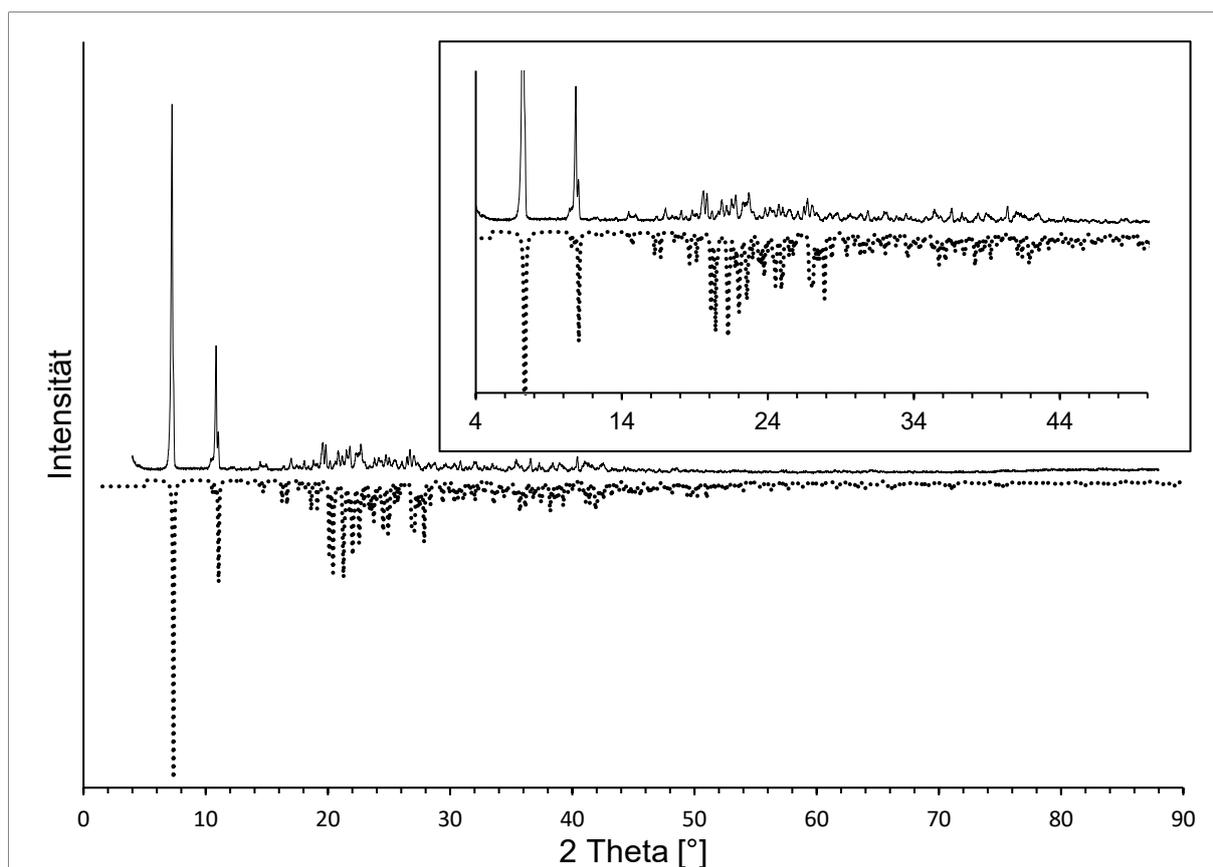


Abbildung 81: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von Verbindung **9** (durchgängige Linie) und aus den Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (gestrichelte Linie) mit vergrößertem Ausschnitt.

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3384 (s), 2956 (s), 2921 (vs), 2872 (s), 2853 (s), 1640 (m), 1466 (m), 1413 (w), 1379 (m), 1302 (m), 1277 (m), 1257 (m), 1234 (s), 1213 (vs), 1153 (vs), 1097 (m), 1056 (s), 1041 (s), 990 794 (m), 767 (w), 723 (m), 667 (w), 615 (m), 593 (m), 545 (m), 532 (s), 517 (m), 476 (m), 418 (w), 398 (w), 382 (w), 365 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2962 (s), 2932 (vs), 2887 (vs), 2875 (sh), 2728 (m), 1446 (s), 1411 (m), 1367 (w), 1298 (m), 1242 (w), 1219 (m), 1163 (m), 1121 (m), 1062 (vs), 1039 (m), 990 (sh), 892 (m), 798 (s), 724 (w), 614 (m), 547 (m), 476 (m), 442 (m), 416 (m), 385 (m), 343 (m), 271 (m), 223 (s), 82 (s).

Experimenteller Teil

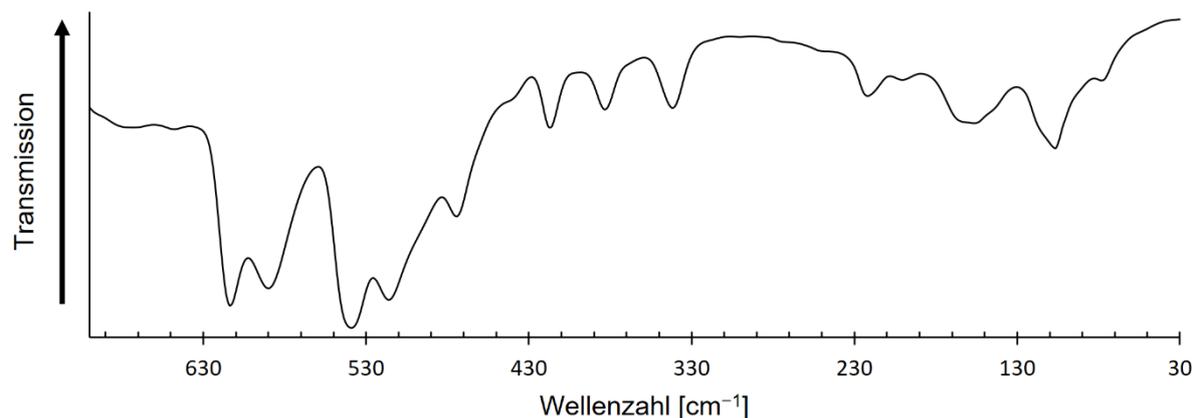


Abbildung 82: Ferninfrarot-Spektrum von **9**.

Thermoanalytische Untersuchung

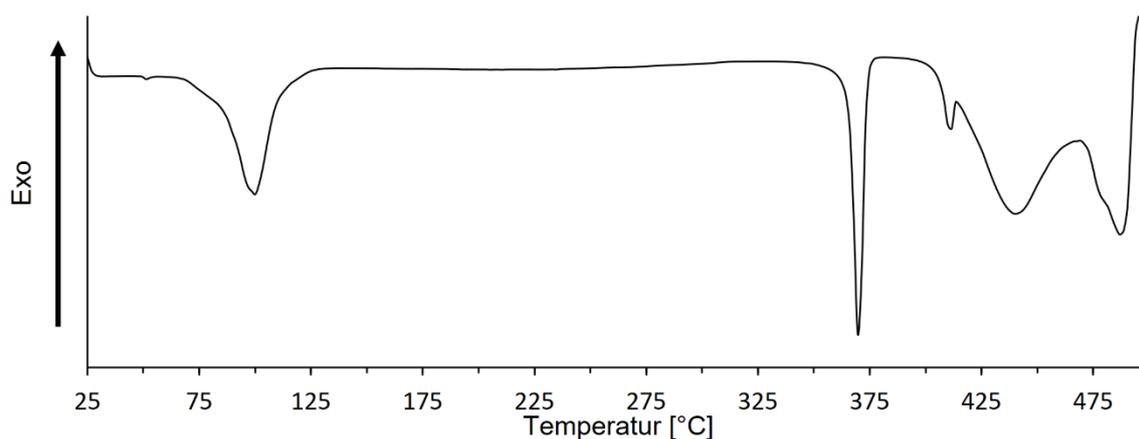


Abbildung 83: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **9**.

Einkristallstrukturanalyse

Analog zu Verbindung **8** werden die Kristalle von **9** aus der Mutterlauge auf einen Objektträger mit perfluoriertem Öl überführt, sodass unter dem Polarisationsmikroskop ein für das Beugungsexperiment geeigneter Kristall ausgewählt werden kann. Anschließend wird dieser mit einer CryoLoop™ am Goniometerkopf befestigt. Mit einer Belichtungszeit von 3 Sekunden werden über 18 Messdurchläufe 1000 Bilder aufgenommen. Im Zuge der Strukturverfeinerung wurden DFIX- und DANG-restraints für die Positionen der Wasserstoffatome am Aqualiganden und RIGU- und SIMU-restraints für die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome verwendet. Trotz einer Absorptionskorrektur befinden sich aufgrund der in Kapitel 3.1 angesprochenen Problematiken

Experimenteller Teil

Restelektronendichten von 7,61 und 6,83 eÅ⁻³ in der Nähe der zwei Metallatome, daher konnte für die Verbindung **9** nur ein vorläufiges Strukturmodell entworfen werden. Im Rahmen des Strukturverfeinerungsprozesses werden für die Sauerstoffatome O5, O6, O7 und das Schwefelatom S2 der ISOR Befehle verwendet.

Tabelle 76: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **9**.

Verbindung	9
Empirische Formel	C ₂₈ H ₆₄ Ba ₂ O ₁₄ S ₄
Molare Masse [g/mol]	1027,71
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallsystem	triklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2125,1(3)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	1,606 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,093
Messgerät	Xcalibur, Eos
Gitterparameter	<i>a</i> = 8,8206(8) Å <i>b</i> = 10,0602(5) Å <i>c</i> = 24,2867(16) Å <i>α</i> = 80,633(4) ° <i>β</i> = 88,064(7) ° <i>γ</i> = 89,992(6) °
Messtemperatur [K]	140(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	1040
Reflexe / Restraints / Parameter	9488/385/453
GooF ^[a]	1,06
Vollständigkeit [%]	96,9
Messbereich [°]	3,3 bis 27,5
Gemessene Reflexe	23120
Unabhängige Reflexe	9488 [<i>R</i> (int) = 0,074]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0785 <i>wR</i> ₂ = 0,2029
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0970 <i>wR</i> ₂ = 0,2333
Restelektronendichte	7,61 und -3,59 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.1.10 Synthese und Charakterisierung von Bariumoctansulfonat-monohydrat (10)

Zur Synthese von **10** wird zunächst Octansulfonsäure hergestellt, indem Natrium-1-octansulfonat über eine mit dem Ionentauschergel Dowex 50WX8 gefüllte Säule geleitet wird. Dann wird auf 0,49 g (2,48 mmol) Bariumcarbonat so lange die hergestellte Octansulfonsäure gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Zum Auflösen wird ein Lösemittelgemisch von 12 ml destilliertem Wasser und 3 ml Ethanol verwendet. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von zwei Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 513,85 g/mol

Schmelzpunkt: 355 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **10** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 77: Elementaranalyse von **10**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	35,84	6,77	12,09
Berechnet	35,46	6,70	11,83

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3381 (s), 2961 (s), 2919 (vs), 2873 (s), 2851 (vs), 1632 (m), 1465 (m), 1410 (m), 1378 (w), 1330 (w), 1293 (m), 1264 (m), 1225 (s), 1211 (vs), 1154 (vs), 1090 (m), 1055 (s), 1040 (s), 980(sh), 892 (w), 856 (w), 797 (m), 791 (sh), 751 (w), 730 (m), 723 (m), 615 (m), 591 (m), 545 (m), 537 (s), 516 (m), 484 (m), 445 (w), 426 (w), 380 (w), 364 (w), 353 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2962 (s), 2918 (vs), 2883 (vs), 2730 (m), 2700 (w), 1444 (s), 1410 (m), 1299 (m), 1215 (w), 1162 (w), 1123 (m), 1062 (vs), 1039 (m), 930 (w), 892 (m), 850 (w), 798 (s), 725 (w), 667 (w), 614 (m), 601 (m), 546 (m), 486 (m), 447 (m), 380 (m), 344 (m), 248 (m), 191 (m), 86 (s).

Experimenteller Teil

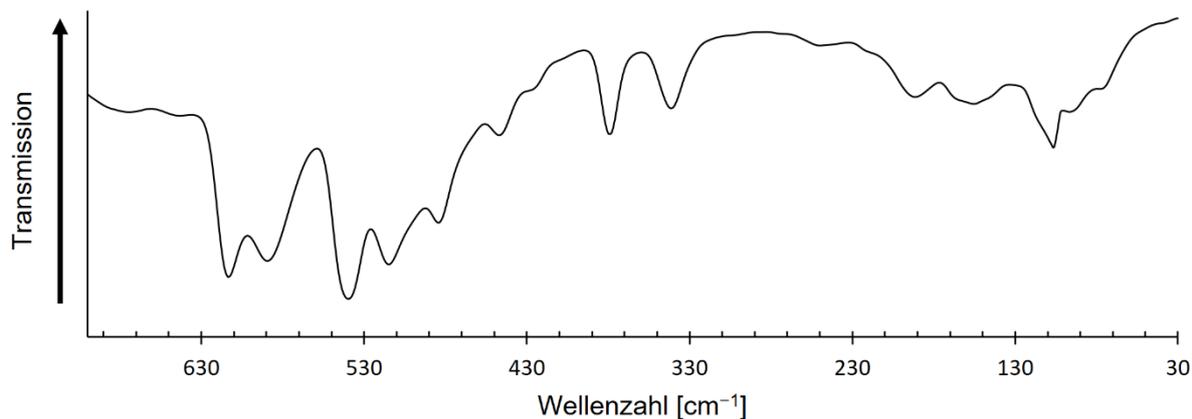


Abbildung 84: Ferninfrarot-Spektrum von **10**.

Thermoanalytische Untersuchung

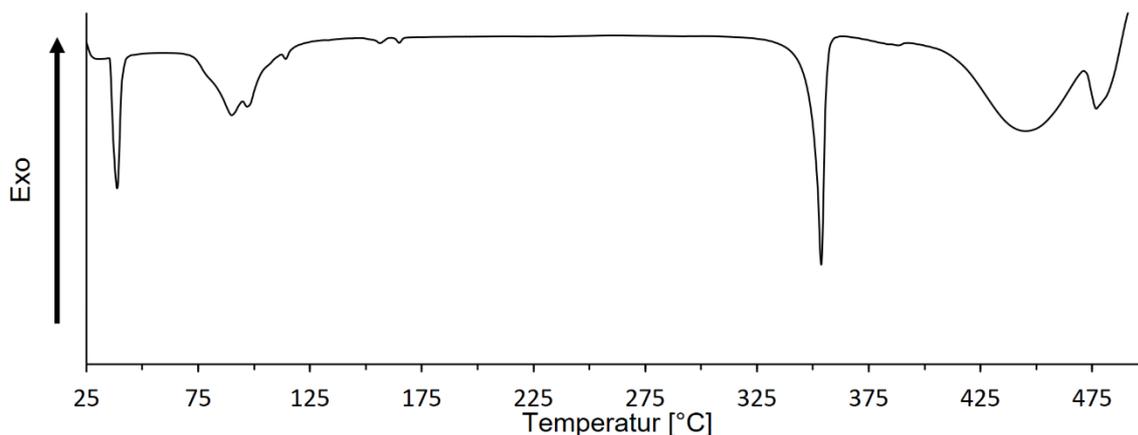


Abbildung 85: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **10**.

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle von **10** werden direkt aus der Mutterlauge ausgewählt, an einer CryoLoop™ befestigt und diese an den Goniometerkopf montiert. Anschließend werden in sieben Messdurchläufen 2285 Bilder aufgenommen. Hierbei wurde der Messbereich von $2\theta \leq 30^\circ$ mit zehn Sekunden und $2\theta \geq 30^\circ$ mit zwanzig Sekunden belichtet. Das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis liegt bei 31,3. Im Rahmen der Strukturverfeinerung werden die Positionen der Wasserstoffatome des Aqualiganden durch einen DFIX- und DANG-restraint idealisiert. Im Rahmen des Strukturverfeinerungsprozesses werden für das Sauerstoffatom O7 und das Kohlenstoffatom C8 der ISOR-Befehl verwendet. Die in

Experimenteller Teil

Kapitel 3.1 angesprochenen Problematiken haben starken Einfluss auf die Datenqualität der Messung. Trotz einer Absorptionskorrektur weist das Strukturmodell Restelektronendichtepeaks mit einer Höhe von bis zu $13,83 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe des Metallatoms auf. Somit sollte das Strukturmodell nur als vorläufiges Strukturmodell betrachtet werden.

Tabelle 78: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **10**.

Verbindung	10
Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BaO}_7\text{S}_2$
Molare Masse [g/mol]	541,91
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2273,0(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,584 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	1,962
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II Duo
Gitterparameter	$a = 25,865(2) \text{ \AA}$ $b = 8,7990(8) \text{ \AA}$ $c = 10,0895(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98,155(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Messtemperatur [K]	140(2)
Wellenlänge [\AA]	0,71073
F(000)	1104
Reflexe / Restraints / Parameter	6273/171/244
$\text{GooF}^{[a]}$	1,08
Vollständigkeit [%]	100
Messbereich [$^\circ$]	0,8 bis 29,6
Gemessene Reflexe	27673
Unabhängige Reflexe	5273 [$R(\text{int}) = 0,063$]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [$ \gt 2\sigma(I) ^{[b,c]}$]	$R_1 = 0,0856$ $wR_2 = 0,2176$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0933$ $wR_2 = 0,2274$
Restelektronendichte	13,83 und $-3,15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

[a] $\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ $m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

4.2.11 Synthese und Charakterisierung von Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonat-sulfat (**11**)

Zur Synthese von **11** wird 1,6 g (4,50 mmol) Bariummethansulfonat, welches vorher aus Methansulfonsäure und Bariumcarbonat hergestellt wurde, mit einer Lösung aus 1 g (1,50 mmol) Aluminiumsulfat-octadecahydrat und 12 ml destilliertem Wasser versetzt. Nach dem Abzentrifugieren des ausgefallenen Bariumsulfats wird die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von sechs Tagen farblose nadelförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{CH}_3\text{SO}_3\text{SO}_4$

Molare Masse: 326,23

Schmelzpunkt: 483 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **11** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 79: Elementaranalyse von **11**. Die vorgefundenen Werte weichen aufgrund von synthesebedingten Rückständen an Aluminiumsulfat von den berechneten Werten ab.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	4,57	5,15	20,62
Berechnet	3,68	4,63	19,66

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3423 (sh), 2980 (vs), 2953 (vs), 2890 (vs), 2520 (sh), 1652 (m), 1422 (w), 1344 (w), 1181 (s), 1100 (s), 1075 (s), 1043 (vs), 979 (m), 940 (m), 887 (m), 781 (m), 614 (m), 567 (m), 543 (m), 514 (m), 368 (w), 355 (w), 351 (m).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 3032 (m), 2944 (m), 1427 (m), 1200 (w), 1167 (w), 1130 (m), 1084 (sh), 1048 (vs), 996 (s), 787 (s), 610 (m), 551 (s), 523 (s), 516 (sh), 447 (s), 453 (s), 415 (s), 341 (s), 289 (sh), 235 (s), 95 (s).

Experimenteller Teil

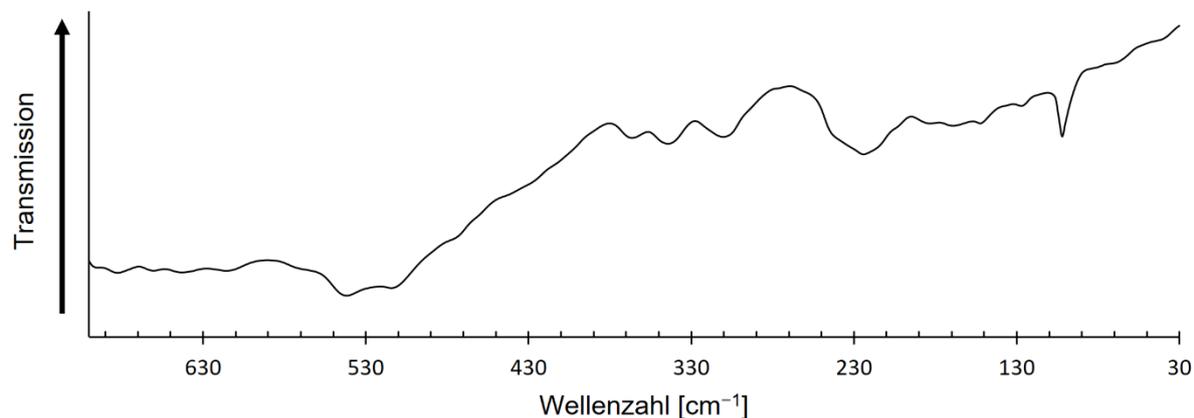


Abbildung 86: Ferninfrarot-Spektrum von **11**.

Thermoanalytische Untersuchung

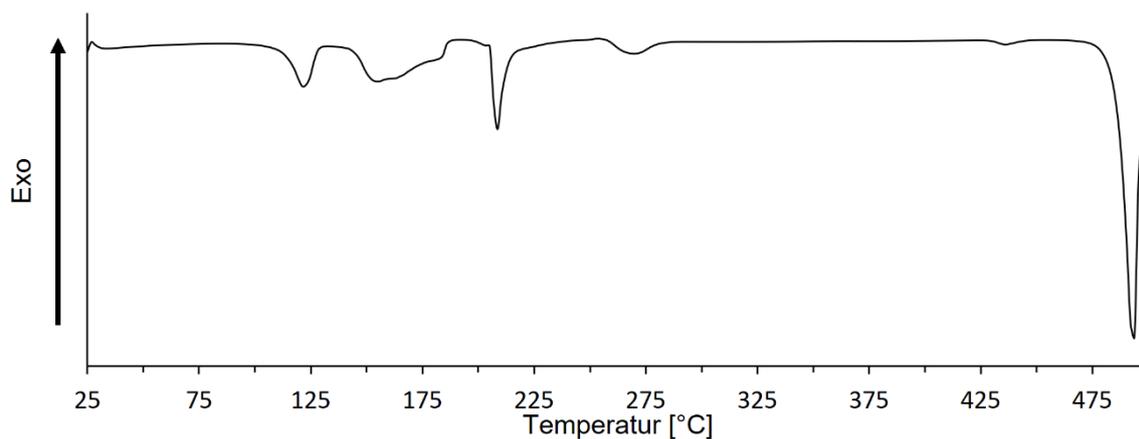


Abbildung 87: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **11**.

Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird ein geeigneter Kristall der Verbindung **11** direkt aus der Mutterlauge an einer CryoLoop™ befestigt und diese an den Goniometerkopf montiert. Anschließend werden in drei Messdurchläufen 1774 Bilder aufgenommen, wobei das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis bei 30,35 liegt. Die Wasserstoffatombesetzungen der Aqualiganden konnten während der Differenz-Fourier Synthesen identifiziert und frei verfeinert werden.

Experimenteller Teil

Tabelle 80: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **11**.

Verbindung	11
Empirische Formel	CH ₁₅ AlO ₁₃ S ₂
Molare Masse [g/mol]	326,23
Kristallform, Farbe	farblose Nadeln
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	582,03(12)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	2,182 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,867
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II Duo
Gitterparameter	<i>a</i> = 5,9540(7) Å <i>b</i> = 7,4978(8) Å <i>c</i> = 13,2837(16) Å <i>α</i> = 86,893(5)° <i>β</i> = 81,703(5)° <i>γ</i> = 83,004(6)°
Messtemperatur [K]	295(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	340
Reflexe / Restraints / Parameter	2672/0/191
GooF ^[a]	1,07
Vollständigkeit [%]	99,8
Messbereich [°]	1,6 bis 25,0
Gemessene Reflexe	8127
Unabhängige Reflexe	2048 [<i>R</i> (int) = 0,052]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>i</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0349 <i>wR</i> ₂ = 0,0905
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0426 <i>wR</i> ₂ = 0,0964
Restelektronendichte	0,39 und -0,56 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.2.12 Synthese und Charakterisierung von Hexaaquaaluminium(III)-ethansulfonat-sulfat-dihydrat (**12**)

Zur Synthese von **12** wird 0,5 g (1,3 mmol) Bariumethansulfonat-monohydrat mit einer Lösung aus 0,29 g (0,44 mmol) Aluminiumsulfat-octadecahydrat und 8 ml destilliertem Wasser versetzt. Nach dem Abzentrifugieren des ausgefallenen Bariumsulfats wird die Lösung mit 2 ml destilliertem Wasser in eine Kristallisierschale gegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von vier Tagen farblose nadelförmige und plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 376,29

Schmelzpunkt: 402 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **12** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 81: Elementaranalyse von **12**. Die vorgefundenen Werte weichen aufgrund von synthesebedingten Rückständen an Aluminiumsulfat von den berechneten Werten ab.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	7,22	6,08	16,20
Berechnet	6,38	5,63	17,04

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3484 (sh), 2981 (vs), 2946 (vs), 2981 (sh), 2501 (m), 1642 (m), 1460 (w), 1421 (w), 1298 (w), 1248 (w), 1150 (sh), 1101 (sh), 1063 (s), 1040 (s), 987 (m), 926 (m), 884 (m), 763 (m), 745 (m), 680 (m), 620 (sh), 583 (m), 563 (m), 523 (m), 374 (w), 360 (w), 351 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2981 (m), 2944 (m), 2890 (w), 1460 (m), 1422 (m), 1249 (w), 1128 (w), 1087 (w), 1048 (s), 992 (vs), 751 (m), 612 (w), 579 (w), 525 (m), 466 (m), 439 (sh), 392 (m), 344 (m), 289 (sh), 79 (m).

Experimenteller Teil

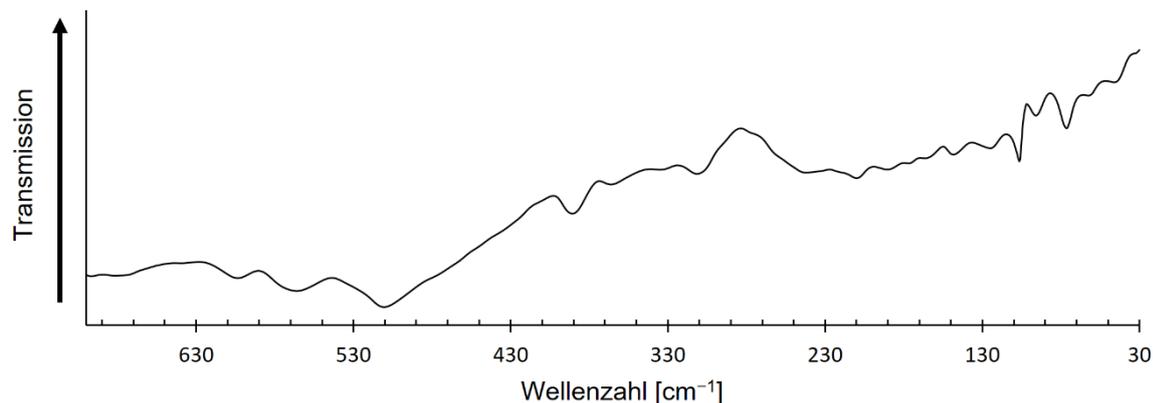


Abbildung 88: Ferninfrarot-Spektrum von **12**.

Thermoanalytische Untersuchung

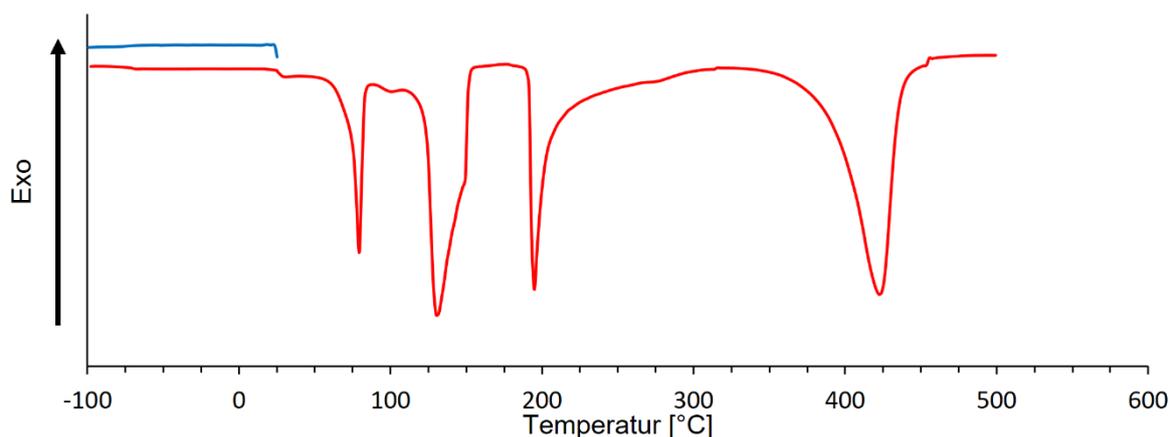


Abbildung 89: Thermoanalytische Untersuchung von **12** mit farblicher Markierung der Abkühlkurve (blau) und Aufheizkurve (rot).

Die Kristalle für die Verbindungen **12a** und **12b** wurden aus unterschiedlichen Ansätzen jeweils direkt aus der Mutterlauge an einer CryoLoop™ befestigt und diese anschließend an den Goniometerkopf montiert. Für **12a** werden in 40 Messdurchläufen 4984 Bilder aufgenommen mit einer Belichtungszeit von bis zu 3 Sekunden pro Bild. Für **12b** wurden in fünf Messdurchläufen 1663 Bilder aufgenommen, wobei das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis bei 10,1 liegt. In **12a** konnten die Positionen der Wasserstoffatome der Aqualiganden während der Differenz-Fourier Synthesen identifiziert und frei verfeinert werden. Für **12b** wurde im Rahmen des Strukturverfeinerungsprozesses eine Idealisierung der Wasserstoffatompositionen an den Aqualiganden mittels DFIX- und DANG-restraints vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 82: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **12a** und **12b**.

Verbindung	12a	12b
Empirische Formel	$C_2H_{21}AlO_{15}S_2$	$C_2H_{21}AlO_{15}S_2$
Molare Masse [g/mol]	376,29	376,29
Kristallform, Farbe	farblose Nadeln	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Kristallsystem	triklin	triklin
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	752,34(2)	716,46(12)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Berechnete Dichte	1,661 mg/m ³	1,744
Absorptionskoeffizient	4,496	0,507
Messgerät	Rigaku XtaLAB Synergy-S	Bruker Kappa APEX-II Duo
Gitterparameter	<i>a</i> = 6,0469(1) \AA <i>b</i> = 7,3854(1) \AA <i>c</i> = 17,1626(1) \AA α = 87,8480(10) $^\circ$ β = 83,1110(10) $^\circ$ γ = 81,4615(2) $^\circ$	6,2432(6) \AA 7,1853(7) \AA 15,0980(15) \AA 86,951(5) $^\circ$ 86,852(4) $^\circ$ 84,136(10) $^\circ$
Messtemperatur [K]	100(2)	140(2)
Wellenlänge [\AA]	1,54184	0,71073
F(000)	396	396
Reflexe / Restraints / Parameter	2713/0/230	3263/21/230
GooF ^[a]	1,06	1,04
Vollständigkeit [%]	100	99,5
Messbereich [$^\circ$]	2,6 bis 67,5	2,5 bis 27,5
Gemessene Reflexe	13719	11180
Unabhängige Reflexe	2713 [<i>R</i> (int) = 0,034]	3263 [<i>R</i> (int) = 0,063]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0244 <i>wR</i> ₂ = 0,0652	<i>R</i> ₁ = 0,0510 <i>wR</i> ₂ = 0,1334
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0265 <i>wR</i> ₂ = 0,0661	<i>R</i> ₁ = 0,0760 <i>wR</i> ₂ = 0,1523
Restelektronendichte [$e \text{\AA}^{-3}$]	0,32 und -0,38	0,72 und -0,67

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.2.13 Synthese und Charakterisierung von Tris[hexaaquaaluminium(III)]-pentakis(propansulfonat)bis(sulfat)-pentahydrat (**13**)

Zur Synthese von **13** wird 1 g Bariumpropansulfonat-monohydrat (2,6 mmol), welches vorher aus Propansulfonsäure und Bariumcarbonat hergestellt wurde, mit einer Lösung aus 0,55 g (0,83 mmol) Aluminiumsulfat-octadecahydrat und 20 ml destilliertem Wasser versetzt. Nach dem Abzentrifugieren des ausgefallenen Bariumsulfats wird die Lösung mit 3 ml destilliertem Wasser verdünnt in eine Kristallisierschale gegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur entstehen innerhalb von elf Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Molare Masse: 1303,18

Schmelzpunkt: 412 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **13** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 83: Elementaranalyse von **13**. Die vorgefundenen Werte weichen aufgrund von synthesebedingten Rückständen an Aluminiumsulfat von den berechneten Werten ab.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	14,27	6,53	16,73
Berechnet	13,83	6,27	17,22

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3044 (vs), 2965 (vs), 2935 (vs), 2877 (vs), 2514 (m), 1683 (m), 1466 (m), 1410 (w), 1386 (w), 1353 (w), 1304 (w), 1271 (m), 1225 (m), 1194 (s), 1147 (s), 1113 (vs), 1065 (m), 1044 (s), 1007 (m), 917 (m), 787 (m), 724 (m), 587 (m), 527 (m), 513 (m), 374 (m), 363 (w), 355 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2937 (vs), 2879 (s), 1457 (m), 1415 (m), 1302 (W), 1196 (w), 1100 (m), 1057 (vs), 1038 (s), 994 (w), 910 (w), 791 (s), 586 (m) 539 (s), 445 (m) 376 (s), 320 (s), 289 (sh) 89 (s).

Experimenteller Teil

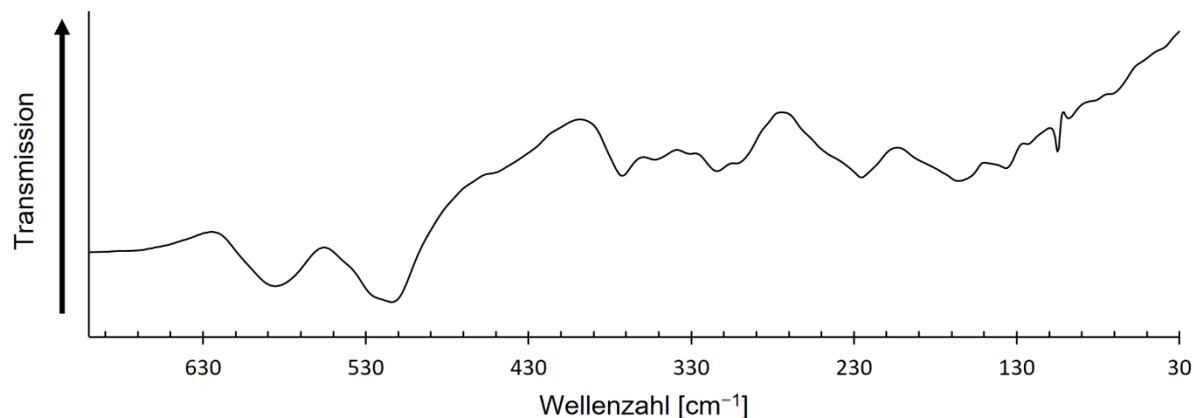


Abbildung 90: Ferninfrarot-Spektrum von **13**.

Thermoanalytische Untersuchung

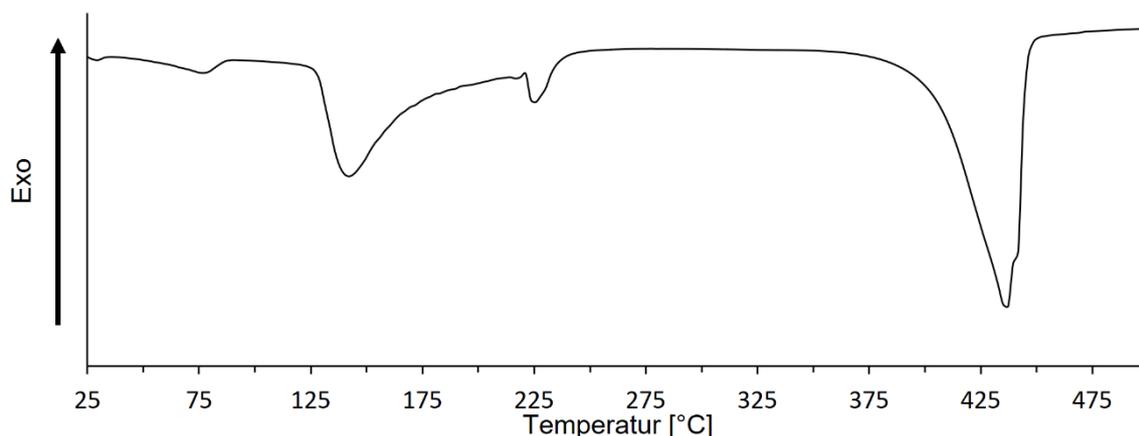


Abbildung 91: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **13**.

Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird ein geeigneter Kristall der Verbindung **13** direkt aus der Mutterlauge an einer CryoLoop™ befestigt und diese an den Goniometerkopf montiert. Anschließend werden in sieben Messdurchläufen 2231 Bilder aufgenommen, wobei das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis bei 11,6 liegt. Im Zuge der Verfeinerung des Strukturmodells ergibt sich die Notwendigkeit, für die Atomlagen der Propansulfonat-Anionen Teillagen einzuführen. Dies führt zu besseren Gütefaktoren und plausibleren anisotropen Auslenkungsparametern. Darüber hinaus ergab sich im Zuge der Verfeinerung des Strukturmodells die Notwendigkeit auch für die freien Wassermoleküle mit den Sauerstoffatomen O44, O45 und O46 Teillagen einzuführen und die

Experimenteller Teil

Wasserstoffatompositionen durch mehrere restraints an chemisch und physikalisch sinnvolle Positionen anzunähern. Somit sollte das Strukturmodell nur als vorläufiges Strukturmodell betrachtet werden.

Tabelle 84: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **13**.

Verbindung	13
Empirische Formel	C ₁₅ H ₈₁ Al ₃ O ₄₆ S ₇
Molare Masse [g/mol]	1303,15
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallsystem	triklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2817,4(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	1,536 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,435
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,2225(5) Å <i>b</i> = 12,8531(5) Å <i>c</i> = 19,4958(8) Å <i>α</i> = 87,374(2)° <i>β</i> = 81,531(2)° <i>γ</i> = 68,447(2)°
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	1380
Reflexe / Restraints / Parameter	9949/184/1024
Goof ^[a]	1,01
Vollständigkeit [%]	99,9
Messbereich [°]	1,7 bis 25,0
Gemessene Reflexe	42285
Unabhängige Reflexe	9949 [<i>R</i> (int) = 0,043]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0443 <i>wR</i> ₂ = 0,1060
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0763 <i>wR</i> ₂ = 0,1273
Restelektronendichte	0,57 und -0,44 e Å ⁻³

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{|\sum w(F_o^2 - F_c^2)|}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.2.14 Synthese und Charakterisierung von Pentaquahydroxidogallium(III)-bis(ethansulfonat) (**14**)

Zur Synthese von **14** wird 0,09 g (1,29 mmol) Gallium in einem Überschuss aus 0,31 ml Ethansulfonsäure aufgelöst und die Lösung mit 10 ml zusätzlichem Wasser auf 60 °C erhitzt. Innerhalb von zwölf Tagen entstehen farblose hexagonale Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2$

Molare Masse: 395,05 g/mol

Schmelzpunkt: 384 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **14** findet auf einem Mettler Toledo MP 90 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min statt.

Tabelle 85: Elementaranalyse von **14**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	11,83	5,40	15,81
Berechnet	12,16	5,36	16,23

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3409 (s), 3085 (vs), 2993 (vs), 2973 (vs), 2947 (vs), 2932 (s), 2894 (sh), 2504 (sh), 1651 (m), 1456 (m), 1425 (w), 1386 (w), 1297 (w), 1247 (m), 1132 (s), 1032(vs), 978 (s), 813 (m), 789 (m), 742 (s), 568 (m), 507 (m), 387 (m), 379 (w), 372 (w), 363 (w), 355 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2998 (m), 2973 (m), 2949 (m), 2933 (s), 2887 (w), 2837 (w), 2748 (w), 1457 (m), 1434 (m), 1387 (w), 1301 (w), 1246 (w), 1191 (w), 1138 (w), 1050 (vs), 991 (m), 751 (s), 568 (m), 536 (m), 397 (s), 338 (m), 274 (m), 231 (m), 94 (s), 76 (m).

Experimenteller Teil

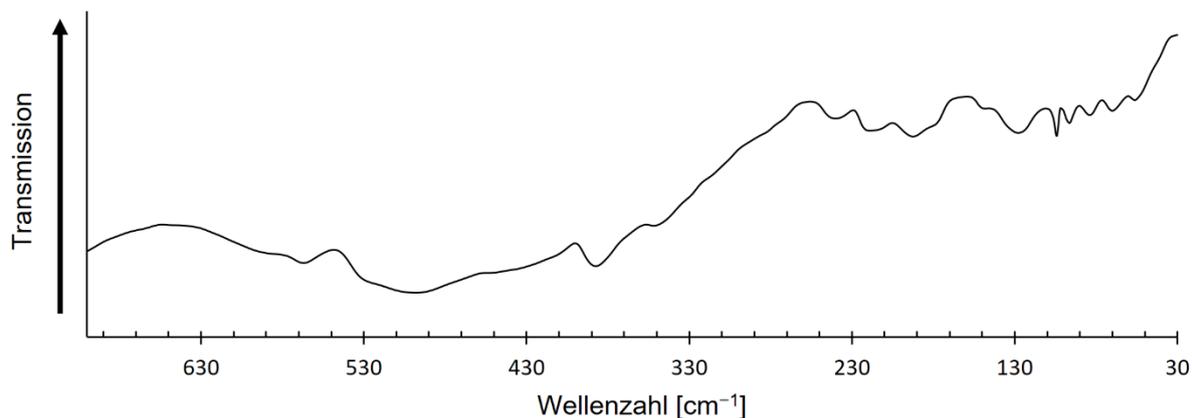


Abbildung 92: Ferninfrarot-Spektrum von **14**.

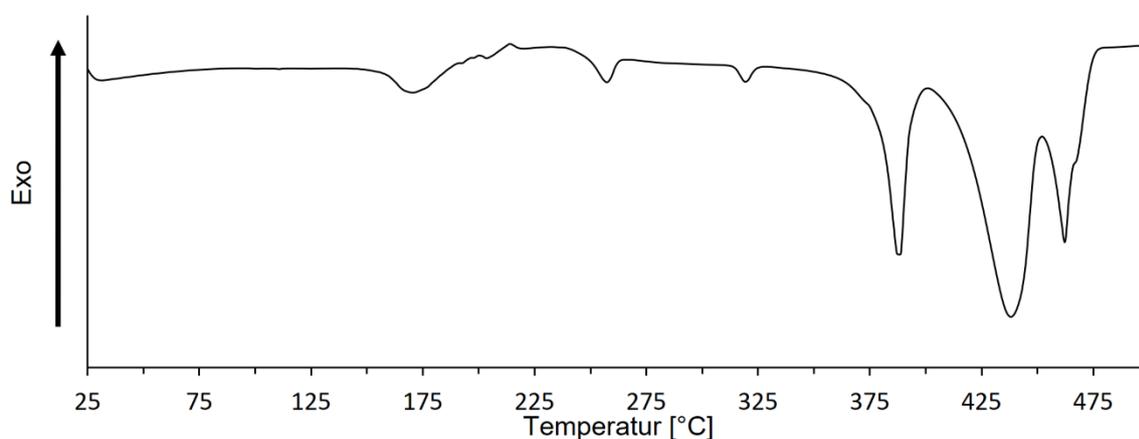


Abbildung 93: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **14**.

Einkristallstrukturanalyse

Für das Röntgenbeugungsexperiment geeignete Kristalle der Verbindung **14** werden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, direkt aus der Mutterlauge entnommen und mit perfluoriertem Öl am Goniometerkopf befestigt. Mit einer Belichtungszeit von 20 Minuten pro Bild werden über drei Durchläufe 440 Bilder aufgenommen, wobei nach der Integration das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis bei 53,5 lag. Die Wasserstoffatompositionen der Aqualiganden konnten während der Differenz-Fourier Synthesen identifiziert und frei verfeinert werden. Es wurde jedoch dem Wasserstoffatom H15 im Zuge der Verfeinerungen ein Besetzungsfaktor von 0,5 zugewiesen und eine Idealisierung der Wasserstoffatomlage mittels DFIX- und DANG-restraints unter Berücksichtigung des Ergebnisses einer Differenz-Fourier-Synthese vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 86: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **14**.

Verbindung	14
Empirische Formel	C ₄ H ₂₁ GaO ₁₂ S ₂
Molare Masse [g/mol]	395,05
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Kristallsystem	triklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	362,01(5)
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte	1,812 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,241
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 5,6167(5) Å <i>b</i> = 6,1830(5) Å <i>c</i> = 10,5415(9) Å <i>α</i> = 82,176(7) ° <i>β</i> = 88,873(7) ° <i>γ</i> = 86,590(7) °
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	204
Reflexe / Restraints / Parameter	1656/4/107
Goof ^[a]	1,13
Vollständigkeit [%]	99,8
Messbereich [°]	2,0 bis 27,5
Gemessene Reflexe	6463
Unabhängige Reflexe	1656 [<i>R</i> (int) = 0,053]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0221 <i>wR</i> ₂ = 0,0519
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0261 <i>wR</i> ₂ = 0,0544
Restelektronendichte	0,37 und -0,24 e Å ⁻³

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.2.15 Synthese und Charakterisierung von Indium(III)-ethansulfonat (**15**)

Zur Synthese von **15** wird 0,12 g Indium in einem Überschuss aus 0,37 ml Ethansulfonsäure aufgelöst und die Lösung mit 7 ml zusätzlichem Wasser auf 70 °C erhitzt. Innerhalb von sechs Tagen entstehen farblose, hygroskopische, plättchenförmige Kristalle. Durch eine Aufbewahrung von **15** an der Luft wird Wasser aus dieser aufgenommen, was zu einer Gewichtszunahme und anschließend zum Auflösen der Kristalle führt. Die Isolation einzelner Kristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment gelingt nur durch die Überführung dieser in perfluoriertes Öl.

Strukturierte Summenformel: $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_3$

Molare Masse: 442,19 g/mol

Schmelzpunkt: 440 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **15** findet auf einem Mettler Toledo DSC 30 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min statt.

Tabelle 87: Elementaranalyse von **15**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	16,48	4,64	20,54
Berechnet	16,30	3,42	21,75

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3110 (m), 3007 (m), 2987 (m), 2948 (m), 2885 (m), 1650 (w), 1453 (m), 1418 (m), 1382 (w), 1301 (m), 1251 (s), 1240 (s), 1132 (sh), 1099 (s), 1069 (s), 1035 (vs), 977 (vs), 786 (m), 743 (s), 578 (m), 536 (m), 495 (m), 390 (m), 375 (m), 356 (w), 352 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2990 (s), 2945 (vs), 2886 (m), 2819 (w), 2747 (w), 1460 (m), 1416 (m), 1309 (m), 1261 (m), 1242 (m), 1097 (s), 1065 (s), 1045 (s), 982 (m), 751 (s), 582 (m), 540 (m), 521 (m), 500 (m), 400 (vs), 344 (m), 278 (m), 230 (m), 172 (m), 114 (s).

Experimenteller Teil

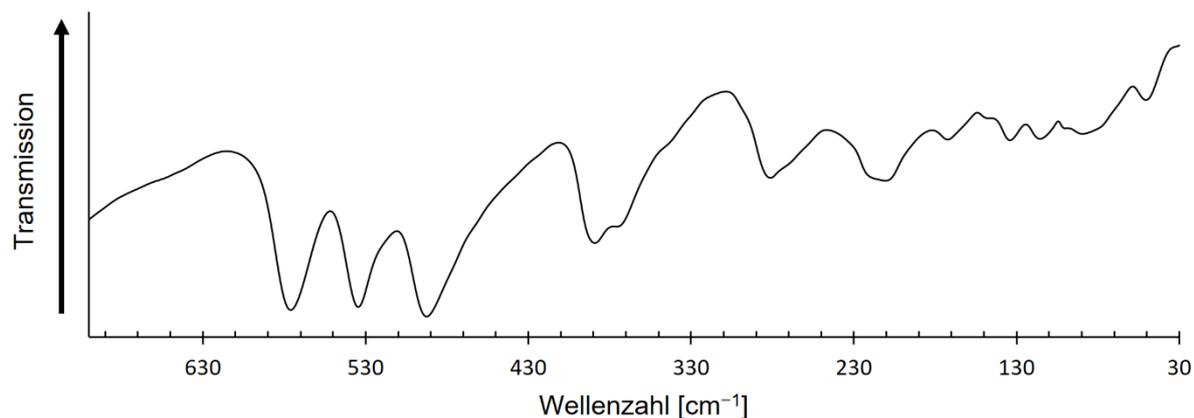


Abbildung 94: Ferninfrarot-Spektrum von **15**.

Thermoanalytische Untersuchung

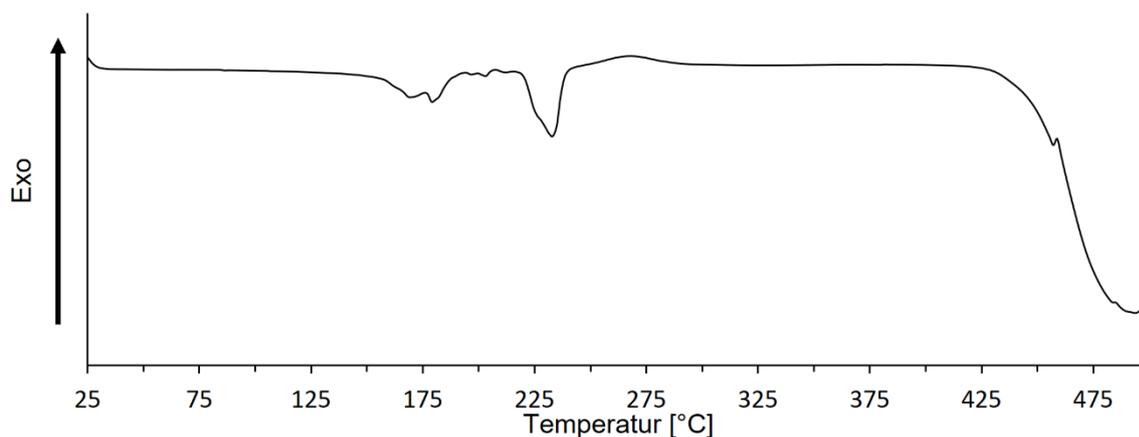


Abbildung 95: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **15**.

Einkristallstrukturanalyse

Da Verbindung **15** stark hygroskopisch ist, wird für die Auswahl eines geeigneten Einkristalls ein Teil der Probe in perfluoriertes Öl überführt, sodass anschließend unter dem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Kristall ausgewählt werden kann. Dieser wird dann an einer CryoLoop™ befestigt, welche anschließend an den Goniometerkopf montiert wird. Über sieben Messdurchläufe werden 1852 Bilder aufgenommen. Eine Überprüfung der kristallographischen Daten mittels des Programms Platon^[213] empfiehlt die Strukturlösung in der höhersymmetrischeren Raumgruppe *R*-3*c*. Auch der gemittelte Erwartungswert (*E*-Wert) deutet mit 0,934 eher auf ein zentrosymmetrisches Strukturmodell als auf ein azentrisches Strukturmodell hin. Dieses alternative zentrosymmetrische Strukturmodell kann jedoch bei einer Detailbetrachtung

Experimenteller Teil

ausgeschlossen werden, denn insbesondere die Orientierung der Ethylgruppen in Bezug auf die dreizählige Drehachse sprechen für das azentrische Strukturmodell. Darüber hinaus passt die experimentell bestimmte Elektronendichteverteilung besser zu dem azentrischen Strukturmodell.

Tabelle 88: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **15**.

Verbindung	15
Empirische Formel	C ₆ H ₁₅ InO ₉ S ₃
Molare Masse [g/mol]	442,18
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>R</i> 3c
Kristallsystem	trigonal
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2075,9(3)
Zahl der Formeleinheiten	6
Berechnete Dichte	2,122 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,196
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II Duo
Gitterparameter	<i>a</i> = 16,0391(9) Å <i>b</i> = 16,0391(9) Å <i>c</i> = 9,3179(6) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 120°
Messtemperatur [K]	120(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	1320
Reflexe / Restraints / Parameter	830/1/60
Goof ^[a]	1,133
Vollständigkeit [%]	99,4
Messbereich [°]	2,5 bis 27,5
Gemessene Reflexe	5364
Unabhängige Reflexe	830 [<i>R</i> (int) = 0,029]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0152 <i>wR</i> ₂ = 0,0331
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0179 <i>wR</i> ₂ = 0,0335
Restelektronendichte	0,54 und -0,59 e Å ⁻³
Flack Parameter	0,02(2)

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

4.2.16 Synthese und Charakterisierung von Ammoniumpropansulfonat (**16**)

Zur Synthese von **16** wird 0,64 ml Propansulfonsäure auf 0,5 g (6,41 mmol) Ammoniumcarbonat gegeben. Mit 6 ml destilliertem Wasser entstehen bei Raumtemperatur durch Verdampfen des Lösemittels innerhalb von fünf Tagen farblose plättchenförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$

Molare Masse: 141,12 g/mol

Schmelzpunkt: 175 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **16** findet auf einem Mettler Toledo MP 90 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min statt.

Tabelle 89: Elementaranalyse von **16**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Stickstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	25,47	7,91	9,79	22,57
Berechnet	25,52	7,85	9,92	22,71

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3172 (s), 3024 (vs), 2989 (sh), 2936 (s), 2879 (s), 2108 (w), 1852 (w), 1461 (s), 1443 (s), 1377 (w), 1343 (w), 1296 (w), 1261 (m), 1226 (m), 1203 (s), 1170 (s), 1146 (s), 1061 (m), 1039 (s), 980 (sh), 864 (w), 787 (m), 745 (w), 601 (m), 542 (m), 524 (m), 375 (w), 364 (w), 355 (w).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2981 (m), 2935 (s), 2876 (m), 1427 (m), 1050 (s), 887 (w), 791 (s), 545 (m), 380 (m), 324 (s), 84 (s).

Experimenteller Teil

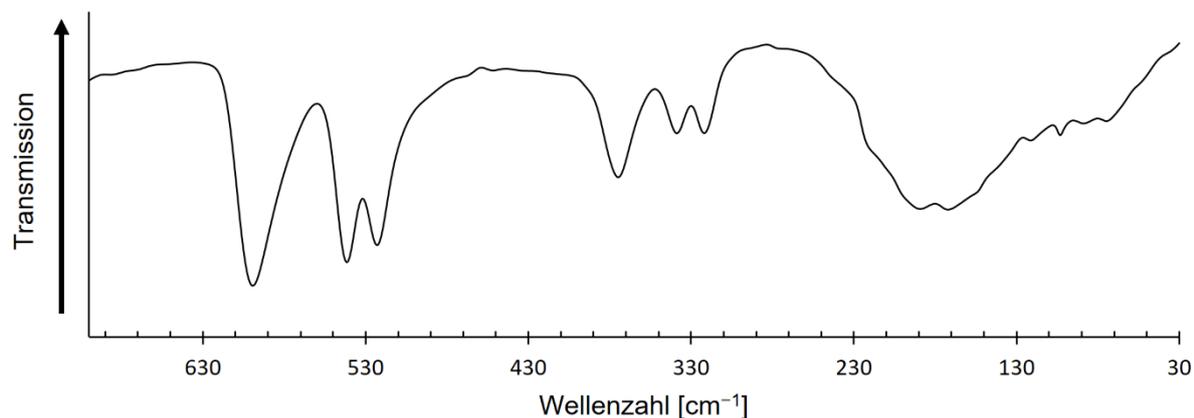


Abbildung 96: Ferninfrarot-Spektrum von **16**.

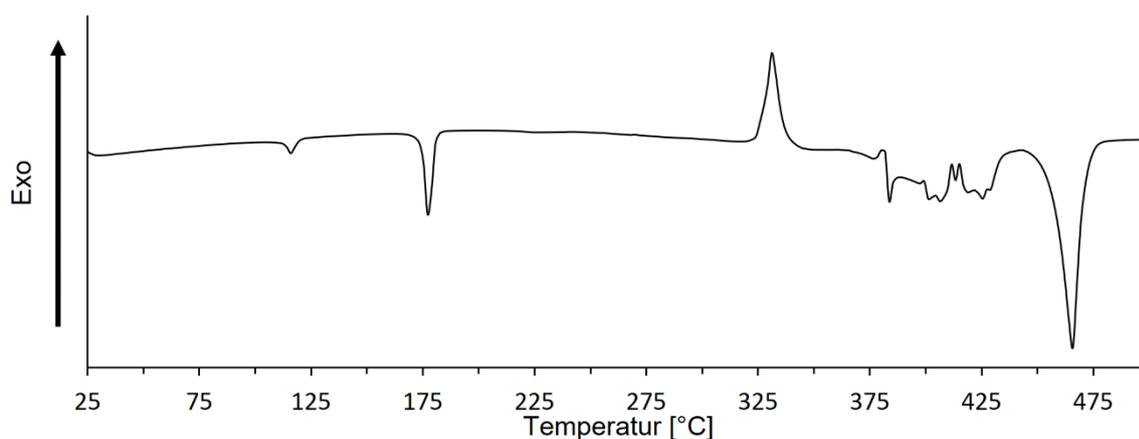


Abbildung 97: Verlauf der Aufheizkurve einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung von Verbindung **16**.

Einkristallstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop werden geeignete Einkristalle der Verbindung **16** ausgewählt, direkt aus der Mutterlauge entnommen und mit perfluoriertem Öl an einem Glasfaden am Goniometerkopf angebracht. Die Messung findet mit einer Belichtungszeit von zehn Minuten pro Bild statt. Bei der Integration der Daten von 212 Bildern konnte ein durchschnittliches F_o^2/σ Verhältnis von 26,9 erreicht werden. Die Wasserstoffatompositionen des Ammonium-Kations konnten während der Differenz-Fourier Synthesen identifiziert und frei verfeinert werden.

Experimenteller Teil

Tabelle 90: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **16**.

Verbindung	16
Empirische Formel	C ₃ H ₁₁ O ₃ NS
Molare Masse [g/mol]	141,19
Kristallform, Farbe	farblose Plättchen
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	706,30(8)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,328 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,391
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 7,9693(6) Å <i>b</i> = 6,6393(3) Å <i>c</i> = 13,7077(10) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 103,139(6) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	304
Reflexe / Restraints / Parameter	1242/0/87
Goof ^[a]	1,20
Vollständigkeit [%]	99,9
Messbereich [°]	2,6 bis 27,5
Gemessene Reflexe	7955
Unabhängige Reflexe	1242 [<i>R</i> (int) = 0,065]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0325 <i>wR</i> ₂ = 0,860
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0399 <i>wR</i> ₂ = 0,0791
Restelektronendichte	0,36 und -0,21 e Å ⁻³

[a] $Goof = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(\alpha \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

4.2.17 Synthese und Charakterisierung von Ammoniumbutansulfonat (**17**)

Zur Synthese von **17** wird 0,70 ml Butansulfonsäure auf 0,5 g (6,41 mmol) Ammoniumcarbonat gegeben. Mit 6 ml destilliertem Wasser entstehen bei Raumtemperatur durch Verdampfen des Lösemittels innerhalb von sechs Tagen farblose nadelförmige Kristalle.

Strukturierte Summenformel: $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3$

Molare Masse: 155,22 g/mol

Schmelzpunkt: 217 °C

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von **17** findet auf einem Mettler Toledo MP 90 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min statt.

Tabelle 91: Elementaranalyse von **17**.

	Anteil Kohlenstoff [%]	Anteil Wasserstoff [%]	Anteil Stickstoff [%]	Anteil Schwefel [%]
Gefunden	30,11	8,28	8,72	20,32
Berechnet	30,95	8,44	9,02	20,66

Schwingungsspektroskopie

IR-Schwingungsbanden [cm^{-1}]: 3175 (vs), 3042 (vs), 2961 (vs), 2937 (vs), 2874 (s), 1696 (w), 1464 (sh), 1424 (s), 1312 (w), 1276 (w), 1241 (m), 1155 (vs), 1067 (m), 1038 (s), 980 (sh), 919 (w), 898 (w), 786 (m), 723 (w), 592 (m), 551 (m), 521 (m), 440 (m), 351 (m).

Raman-Linien [cm^{-1}]: 2935 (m), 2923 (vs), 2877 (s), 1452 (m), 1422 (w), 1306 (w), 1193 (w), 1106 (m), 1054 (vs), 802 (m), 791 (s), 602 (m), 552 (s), 522 (m), 318 (s), 78 (s).

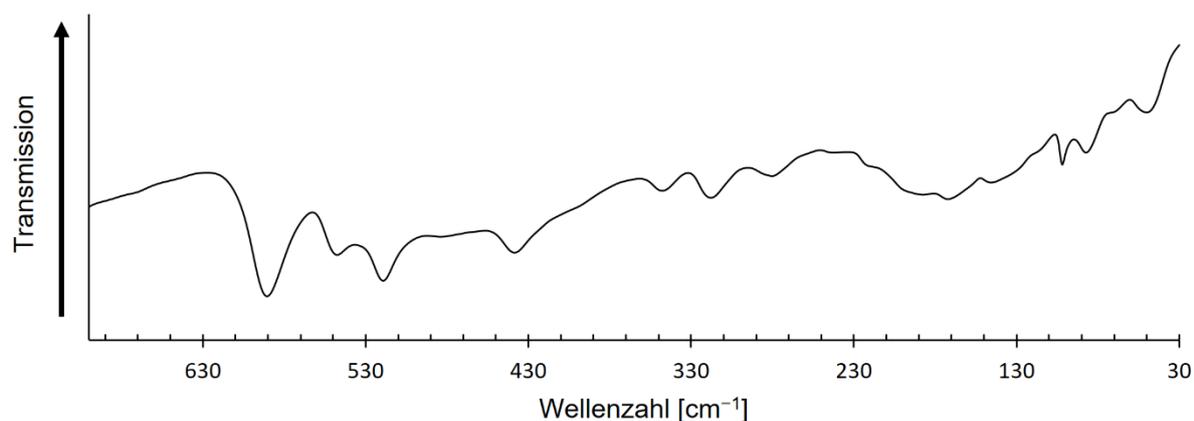


Abbildung 98: Ferninfrarot-Spektrum von **17**.

Experimenteller Teil

Einkristallstrukturanalyse

Die Kristalle der Verbindung **17** werden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Direkt aus der Mutterlösung werden die Kristalle mit perfluoriertem Öl an einer CryoLoop™ befestigt und diese an den Goniometerkopf montiert. Es werden insgesamt 308 Bilder in zwei Messdurchläufen gemessen mit einer Belichtungszeit von 20 Minuten pro Bild. Das durchschnittliche F_o^2/σ Verhältnis liegt bei 5,2. Die Wasserstoffatompositionen des Ammonium-Kations konnten während der Differenz-Fourier Synthesen identifiziert und frei verfeinert werden.

Tabelle 92: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **17**.

Verbindung	17
Empirische Formel	C ₄ H ₁₃ NO ₃ S
Molare Masse [g/mol]	434,61
Kristallform, Farbe	farblose Nadeln
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Kristallsystem	monoklin
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	789,85(12)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,305 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,491
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,6231(10) Å <i>b</i> = 6,8816(7) Å <i>c</i> = 9,6529(7) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 109,615(6) ° <i>γ</i> = 90 °
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
F(000)	336
Reflexe / Restraints / Parameter	1815/0/95
GooF ^[a]	1,22
Vollständigkeit [%]	99,9
Messbereich [°]	3,4 bis 27,5
Gemessene Reflexe	10808
Unabhängige Reflexe	1815 [<i>R</i> (int) = 0,193]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	<i>R</i> ₁ = 0,0796 <i>wR</i> ₂ = 0,1424
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,1397 <i>wR</i> ₂ = 0,1714
Restelektronendichte	0,40 und -0,32 e Å ⁻³

[a] $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$ *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (F_o^2)^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma \cdot F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

5 Zusammenfassung

Alkansulfonate sind aufgrund ihres tensidischen Charakters, ihrer guten Umweltverträglichkeit und den aus diesen Eigenschaften resultierenden vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten als Detergenzien oder Additiv aus der Industrie und dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Das stetig wachsende Interesse wird nicht nur durch die stetig wachsende Zahl an Publikationen zu dem Thema deutlich, sondern auch durch die Wirkung der damit einhergehenden Innovationen, die auch heutzutage noch zur Optimierung von Synthesemethoden und zu effizienteren Prozessen und größeren Produktionskapazitäten führen.

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der systematischen Untersuchung früher Hauptgruppenmetallsulfonate, wobei mit den Methoden des Crystal Engineerings sowohl kurzkettige als auch langkettige Metallsulfonate synthetisiert und charakterisiert werden sollten. Dahingehend ist es gelungen, die in Tabelle 93 aufgelisteten Verbindungen strukturellchemisch zu charakterisieren sowie hinsichtlich ihrer supramolekularen Eigenschaften und den daraus resultierenden supramolekularen Motiven im Festkörper zu untersuchen. Darüber hinaus wurde, sofern möglich, eine Einordnung der Verbindungen in den Rahmen der Literatur vorgenommen.

Tabelle 93: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.

Nr.	Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
1	Magnesiumbutansulfonat-hexahydrat	$Mg(H_2O)_6(C_4H_9SO_3)_2$
2	Calciumpropansulfonat-dihydrat	$Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 2H_2O$
3	Calciumheptansulfonat-dihydrat	$Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 2H_2O$
4	Bariumethansulfonat-monohydrat	$Ba(C_2H_5SO_3)_2 \cdot H_2O$
5	Bariumpropansulfonat-monohydrat	$Ba(C_3H_7SO_3)_2 \cdot H_2O$
6	Bariumbutansulfonat-monohydrat	$Ba(C_4H_9SO_3)_2 \cdot H_2O$
7	Bariumpentansulfonat-monohydrat	$Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot H_2O$
8	Bariumhexansulfonat-monohydrat	$Ba(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot H_2O$
9	Bariumheptansulfonat-monohydrat	$Ba(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot H_2O$
10	Bariumoctansulfonat-monohydrat	$Ba(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot H_2O$
11	Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonatsulfat	$Al(H_2O)_6(CH_3SO_3)SO_4$
12a & 12b	Hexaaquaaluminium(III)-ethansulfonatsulfat-dihydrat	$Al(H_2O)_6(C_2H_5SO_3)SO_4 \cdot 2H_2O$
13	Tris[hexaaquaaluminium(III)]-pentakis(propansulfonat)bis(sulfat)-pentahydrat	$(Al(H_2O)_6)_3(C_3H_7SO_3)_5(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$
14	Pentaaquahydroxidogallium(III)-bis(ethansulfonat)	$Ga(H_2O)_5OH(C_2H_5SO_3)_2$
15	Indium(III)-ethansulfonat	$In(C_2H_5SO_3)_3$
16	Ammoniumpropansulfonat	$NH_4C_3H_7SO_3$
17	Ammoniumbutansulfonat	$NH_4C_4H_9SO_3$

Zusammenfassung

Bei den Verbindungen **1-10** handelt es sich um Erdalkalimetallalkansulfonate. Mit Verbindungen **1**, **2** und **3** konnten Lücken in bereits existierenden homologen Reihen geschlossen werden. Homöotypie-Beziehungen zwischen den bereits bekannten Magnesiumalkansulfonat-hexahydraten und Calciumalkansulfonat-dihydraten konnten dadurch aufgezeigt und strukturelle Unterschiede innerhalb der Reihe diskutiert werden.

Bei Verbindungen **4-10** handelt es sich um Substanzen aus der Klasse der Bariumalkansulfonate. Bisher beschränkten sich die strukturellen Charakterisierungen dieser Substanzklasse auf den einfachsten Vertreter, das Bariummethansulfonat und dessen Hydrate. In dieser Arbeit wurden weiterführende ergänzende Untersuchungen zu langkettigen Bariumalkansulfonaten durchgeführt. Auch hier konnte wieder ein kristallographischer Zusammenhang zwischen den einzelnen synthetisierten Verbindungen identifiziert werden.

Durch die Charakterisierung und Einordnung der Verbindungen **1-10** in den Kontext der bereits literaturbekannten Verbindungen ist es nicht nur gelungen, Regelmäßigkeiten und Trends innerhalb der einzelnen homologen Reihen zu identifizieren, sondern auch grundlegende Unterschiede zwischen den jeweiligen homologen Reihen aufzuzeigen. Diese können zum Teil durch Abbildung 99 graphisch zusammengefasst dargestellt werden.

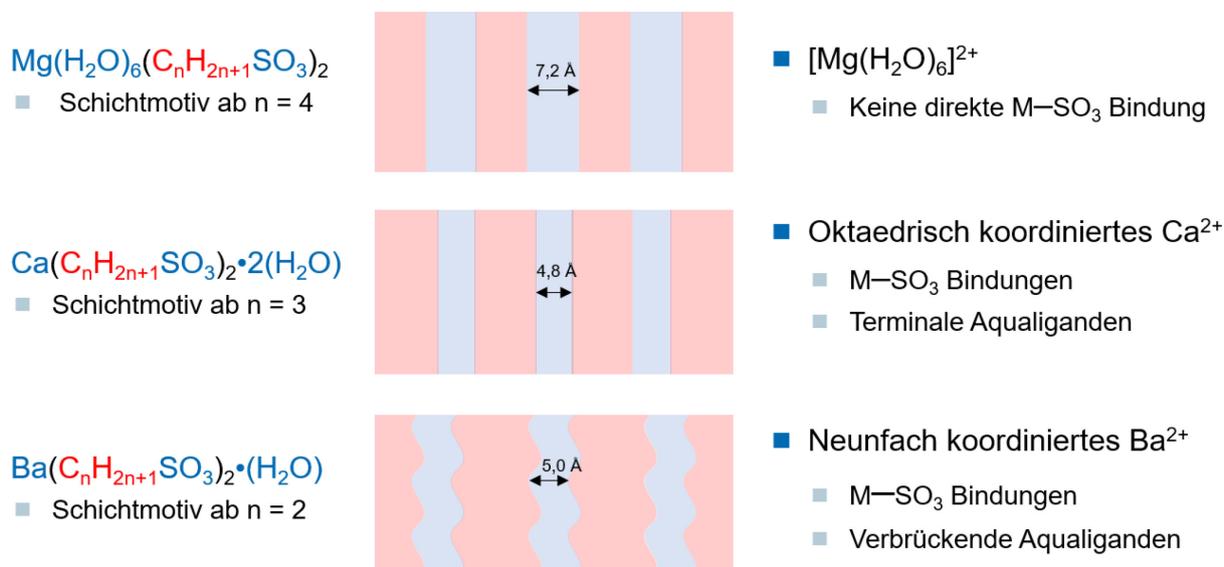


Abbildung 99: Vereinfachte exemplarische Darstellung der Unterschiede der Schichtstrukturen, die bei den wichtigsten Substanzklassen der Erdalkalimetallalkansulfonate vorgefunden werden. Die farbliche Codierung der Bausteine in den allgemeinen Formeln repräsentiert die Zugehörigkeit zu den hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Schichten. Die Dicke der hydrophoben Schicht ist mit dem verwendeten Alkansulfonat-Anion variabel, wohingegen die Dicke der hydrophilen Schicht innerhalb der jeweiligen homologen Reihe gleichbleibt.

Zusammenfassung

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zu Alkansulfonaten der Borgruppe ist es gelungen, die Verbindungen **11-15** herzustellen. Bei den Verbindungen **11**, **12** und **13** handelt es sich um unterschiedlich hydratisierte Aluminiumalkansulfonat/Aluminiumsulfat-Doppelsalze. Dabei konnten für Verbindung **12** zwei grundlegend unterschiedliche Polymorphe (**12a** und **12b**) isoliert werden. Die hier vorgestellten Doppelsalze weisen nicht wie die meisten literaturbekannten Aluminiumkomplexe zwei kationische Spezies auf, deren Ladung durch Sulfat-Anionen ausgeglichen wird, sondern bestehen aus Aluminium-Kationen und zwei unterschiedlichen anionischen Spezies. Vergleichbare Literaturverbindungen sind damit wesentlich seltener vorzufinden. Durch die Verwendung von Alkansulfonaten mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge konnten zwei grundlegend unterschiedliche Baumuster der Festkörperstruktur, Tendenzen in Bezug auf die Hydratation und mögliche Gründe für unterschiedliche Verhältnisse von Sulfat-Anionen und Sulfonat-Anionen identifiziert werden.

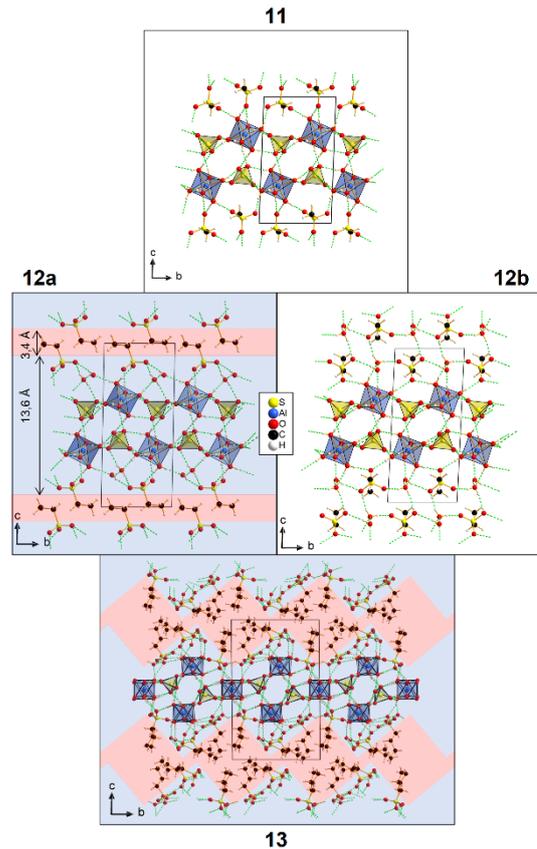


Abbildung 100: Vergleich der Festkörperstrukturen der Verbindungen **11-13**. Hydrophile (blau) und hydrophobe (rot) Bereiche sind bei einer strikten Trennung farblich hervorgehoben.

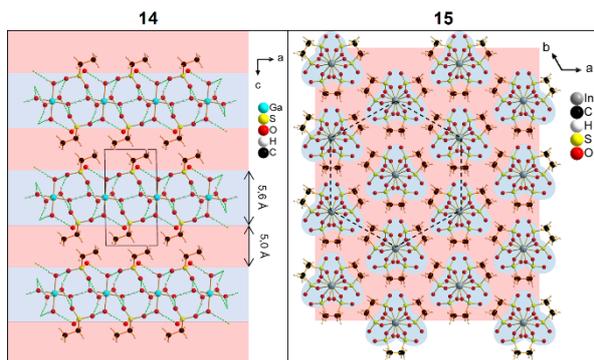


Abbildung 101: Festkörperstrukturen der Verbindungen **14** und **15** mit farblicher Kennzeichnung der hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Bereiche.

Mit Verbindung **14** und **15** ist es gelungen, zwei neuartige Gallium und Indium Salze der Ethansulfonsäure strukturell zu charakterisieren, die mit literaturbekannten Verbindungen verglichen wurden. Wie schon bei den Erdalkalimetallalkansulfonaten beobachtet wurde, sind die Festkörperstrukturen auch in diesem Fall sehr stark durch das Kation und die Hydratationsstufe beeinflusst. Bei **14** handelt es sich außerdem um einen einfach deprotonierten Hauptgruppen-Metallaquakomplex, welcher einen doppelschichtartigen Aufbau aufweist, wie er auch bei anderen literaturbekannten Metallalkansulfonaten

Zusammenfassung

beobachtet werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht die Stabilisierung des Kations, welches als reaktives Intermediat im Prozess der Hydrolyse entsteht. Dahingegen weist **15** als wasserfreie Verbindung im Festkörperverbund eine Kolumnarstruktur mit hexagonaler Stabpackung auf.

Zu guter Letzt konnten im Rahmen dieser Arbeit mit Verbindung **16** und **17** noch zwei bisher strukturell nicht charakterisierte Salze aus der homologen Reihe der wasserfreien Ammoniumalkansulfonate vorgestellt werden. Überraschenderweise wird in Verbindung **16** eine Anordnung der Bausteine innerhalb der Festkörperstruktur in Form einer Einzelschicht gefunden. Somit unterscheidet sich

diese von der typischen doppelschichtartigen Anordnung, wie sie bei kurzkettigen und langkettigen Ammoniumalkansulfonaten vorliegt. Hierbei ist die für Verbindung **17** vorgefundene Festkörperstruktur sehr ähnlich der von Metallsalzen der Butansulfonsäure, weshalb auch ein Vergleich mit literaturbekannten Metallalkansulfonaten nahe lag.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse schließen große Kenntnislücken in der Kristallchemie der Erdalkalimetallalkansulfonate. Mit der Entdeckung der Sulfonat/Sulfat-Doppelsalze des Aluminiums werden außerdem weitere interessante Ansätze zum Studium von Metallalkansulfonaten der dritten Hauptgruppe aufgezeigt.

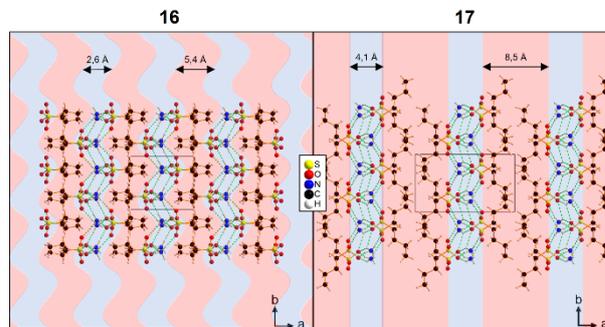


Abbildung 102: Festkörperstruktur der Verbindungen **16** und **17** mit farblich hervorgehobenen hydrophilen (blau) und hydrophoben (rot) Schichten.

Summary

6 Summary

Alkanesulfonates have become an indispensable part of everyday life and industry due to their tensidic character, their environmental compatibility and the great number of applications as detergents or additives resulting from these properties. The continuously growing interest is evident not only from the steadily increasing number of publications on the subject, but also from the effect of the associated innovations, which up to date results in the optimisation of synthesis methods and more efficient processes and greater production capacities.

The focus of this work was on the systematic investigation of early main group metal sulfonates, using the concept of crystal engineering to synthesize and characterize both short-chain and long-chain metal sulfonates. In this respect, it was possible to characterise the compounds listed in table 1 structurally and to investigate their supramolecular properties and the resulting supramolecular motifs in the solid state. Furthermore, a comparison with compounds from the literature was made where possible.

Table 1: Overview of the compounds synthesized in this work.

No.	Systematic name	Formula
1	Magnesiumbutanesulfonate-hexahydrate	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2$
2	Calciumpropanesulfonate-dihydrate	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	Calciumheptanesulfonate-dihydrate	$\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	Bariummethanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	Bariumpropanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	Bariumbutanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7	Bariumpentanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	Bariumhexanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	Bariumheptanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	Bariumoctanesulfonate-monohydrate	$\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	Hexaaquaaluminum(III)-methanesulfonatesulfate	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CH}_3\text{SO}_3)\text{SO}_4$
12a & 12b	Hexaaquaaluminum(III)-ethanesulfonatesulfate-dihydrate	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13	Tris[hexaaquaaluminum(III)]-pentakis(propanesulfonate)bis(sulfate)-pentahydrate	$(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
14	Pentaaquahydroxidogallium(III)-bis(ethanesulfonate)	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2$
15	Indium(III)-ethanesulfonate	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_3$
16	Ammoniumpropanesulfonate	$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$
17	Ammoniumbutanesulfonate	$\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3$

Summary

Selected alkaline earth metal alkanesulfonates were prepared, namely compounds **1-10**. With the characterisation of compounds **1**, **2** and **3** substantial gaps in homologous series were filled. Thus, homeotype relationships between the already known magnesium alkanesulfonate-hexahydrates and calcium alkanesulfonate-dihydrates could be shown and structural changes within the series could be discussed.

Compounds **4-10** are barium alkanesulfonates. So far, the structural characterisation of substances of this class was limited to the simplest representative, the barium methanesulfonate and its hydrates. In the course of this work, further investigations on long-chained barium alkanesulfonates revealed a close crystallographic relationship between the individual compounds.

By characterising and classifying compounds **1-10** in the context of the compounds already known from the literature, it was not only possible to identify regularities and trends within the individual homologous series, but also to show fundamental differences between the respective homologous series. These can be summarised graphically in figure 1.

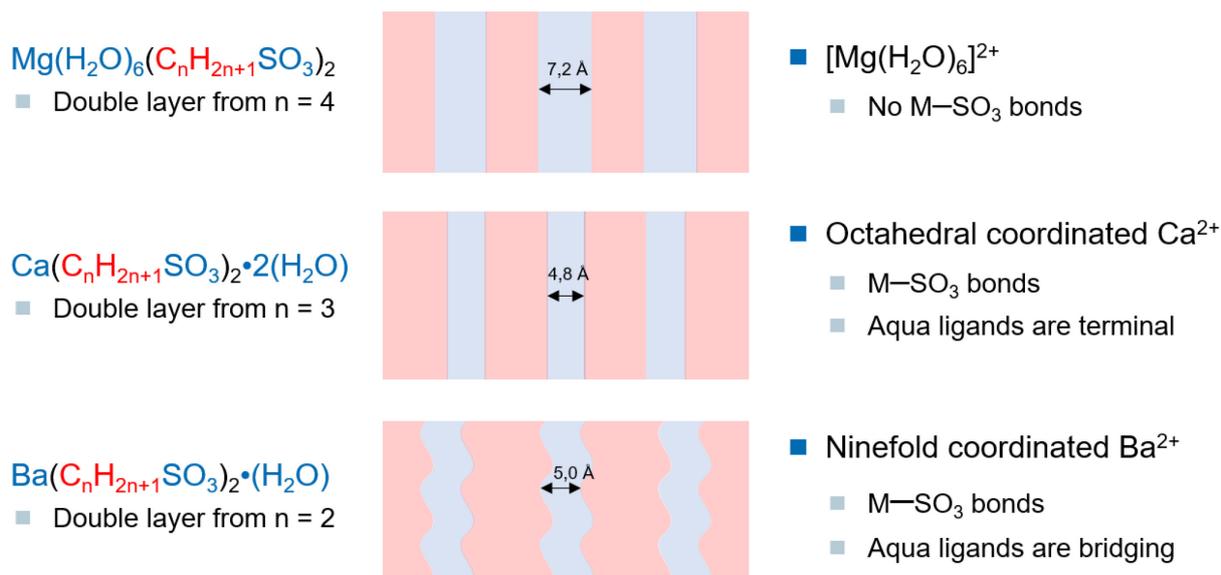


Figure 1: Simplified exemplary representation of the differences between the layer structures found in the respective substance classes of the alkaline earth metal alkanesulfonates. The colour coding of the building blocks in the general molecular formulae represents the affiliation to the hydrophilic (blue) and hydrophobic (red) layers. The thickness of the hydrophobic layer varies with the alkanesulfonate anion used, whereas the thickness of the hydrophilic layer remains the same within the respective homologous series.

Summary

By Crystal Engineering experiments with alkanesulfonates of the boron group, it was possible to synthesize compounds **11-15**. Compounds **11**, **12** and **13** are aluminium alkanesulfonate/aluminium sulfonate double salts with a varying degree of hydration. Moreover, for compound **12** two fundamentally different polymorphs (**12a** and **12b**) could be studied. Unlike most literature compounds the aluminium double salts presented here do not have two cationic species whose charge is balanced by sulfate anions but consist of a single type of cation and two different types of anions. Comparable literature compounds are thus much rarer. By using alkane sulfonates with different alkyl chain lengths, two fundamentally different compositions of the solid state structure, tendencies with regard to hydration and possible reasons for different ratios of sulfate anions and sulfonate anions could be identified.

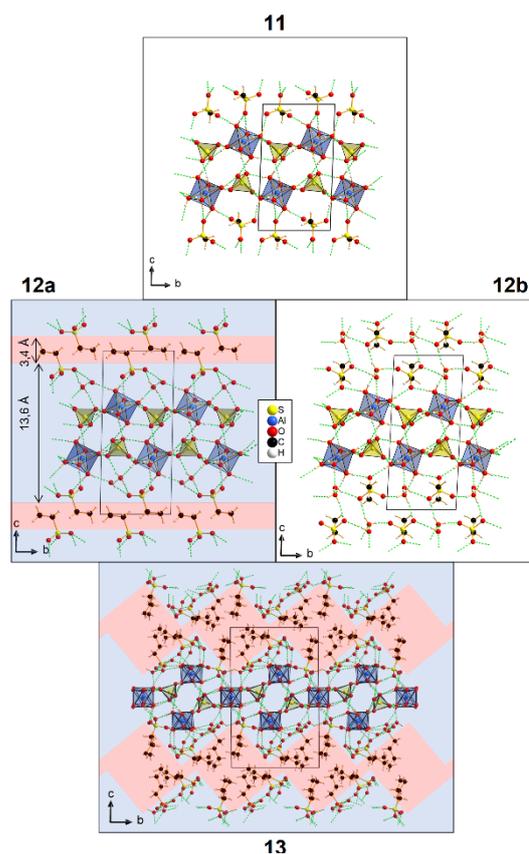


Figure 2: Comparison of the solid state structures of compounds **11-13**. Hydrophilic (blue) and hydrophobic (red) regions are highlighted by colour in the case of strict separation.

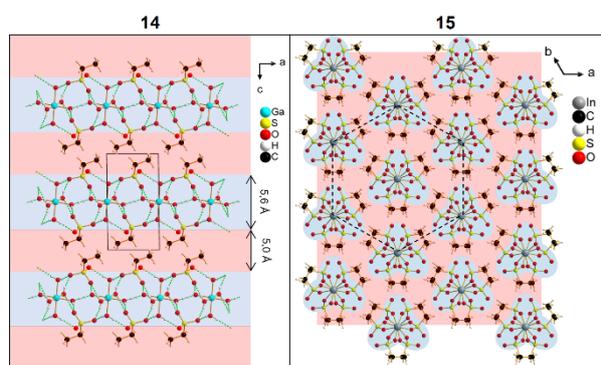


Figure 3: Solid state structures of compounds **14** and **15** with colour coding of the hydrophilic (blue) and hydrophobic (red) regions.

With compound **14** and **15** two new indium and gallium salts of ethanesulfonic acid were structurally characterized and compared to similar compounds from literature. As can also be observed with the alkaline earth metal alkanesulfonates, the solid state structures in this case are also very strongly influenced by the cation and the degree of hydration. Compound **14** is a singly deprotonated main group metal aqua complex, which can be considered as the first reactive intermediate in the process of aqua ion hydrolysis and in this case is stabilised in a chain-polymeric network with bridging H_3O_2^- ions and the layered solid state structure. In contrast, as an anhydrous compound, **15** has a columnar structure with hexagonal rod packing in the solid state.

Summary

Finally, two previously structurally uncharacterized salts from the homologous series of anhydrous ammonium alkanesulfonates, compounds **16** and **17**, were presented in this work. Surprisingly, in compound **16** an arrangement of the building blocks within the solid state structure in the form of a single layer could be observed. This differs from the typical double-layer arrangement found in short-chain and long-chain ammonium alkanesulfonates. The solid state structure found for compound **17** is very similar to that of metal salts of butanesulfonic acid, which allows a comparison to be made between **17** and other metal alkanesulfonates known from the literature.

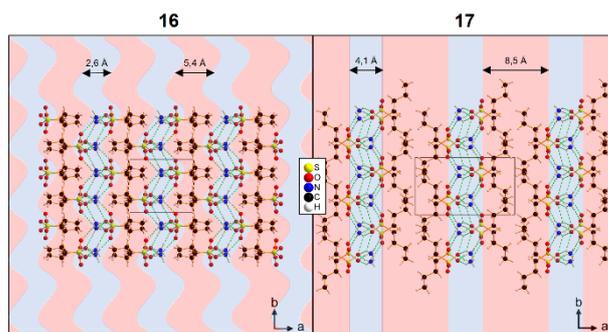


Figure 4: Solid state structure of compounds **16** and **17** with hydrophilic (blue) and hydrophobic (red) layers highlighted in colour.

In summary, the results presented in this work close major gaps in the understanding of the comparative structural chemistry of alkaline earth metal alkanesulfonates and reveal further interesting aspects for further studies of the metal alkanesulfonates of the boron group.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151–160.
- [2] J. M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762–1763.
- [3] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871–892.
- [4] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89–112.
- [5] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446–2492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2382–2426.
- [6] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [7] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [8] J. M. Lehn, *Science* **1985**, 227, 849–856.
- [9] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie. Eine Einführung*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1992**, S. 15.
- [10] J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **1995**.
- [11] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [12] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400–2403.
- [13] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1009–1020.
- [14] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418–2421.
- [15] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1021–1027; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059.
- [16] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 177–185.
- [17] G. R. Desiraju, *The crystal as a supramolecular entity*, Wiley, Chichester, New York, **1996**.
- [18] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2311–2327.
- [19] E. T. Kool, *Annu. Rev. Biophys.* **2001**, 30, 1–22.
- [20] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [21] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320–326.
- [22] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397–407.
- [23] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565–573.

- [24] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91.
- [25] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76.
- [26] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629–1658.
- [27] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond: In chemistry and structural biology*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1999**.
- [28] M. K. Beyer, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 7307–7312.
- [29] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 909–915.
- [30] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [31] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, Oxford, **1997**.
- [32] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, **1960**.
- [33] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 52–60; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 52–59.
- [34] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza et al., *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637–1641.
- [35] I. d. Brown, d. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244–247.
- [36] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr.* **2016**, B72, 171–179.
- [37] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010–1026.
- [38] Brown I.D., K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1957–1959.
- [39] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6858–6919.
- [40] I. D. Brown, "Accumulated table of bond valence parameters", zu finden unter https://www.iucr.org/__data/assets/file/0011/150779/bvparm2020.cif, zugegriffen am 05.10.2022.
- [41] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9925–9932.
- [42] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **1990**, B46, 256–262.
- [43] J. Bernstein, L. Shimoni, R. E. Davis, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.
- [44] Grell, Bernstein, Tinhofer, *Acta Crystallogr.* **1999**, B55, 1030–1043.

- [45] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Crystallogr. Rev.* **2002**, 8, 1–56.
- [46] Motherwell, Shields, Allen, *Acta Crystallogr.* **1999**, B55, 1044–1056.
- [47] V. R. Pedireddi, W. Jones, A. P. Chorlton, R. Docherty, *Chem. Commun.* **1996**, 997–1002.
- [48] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601–4610.
- [49] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, 412, 397–400.
- [50] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–678.
- [51] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8492–8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8342–8356.
- [52] G. R. Desiraju, *Crystal engineering. The design of organic solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [53] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375–1406.
- [54] C. B. Aakeröy, *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 569–586.
- [55] D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 601–608.
- [56] D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2751–2754.
- [57] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441–449.
- [58] T. Kato, *Science* **2002**, 295, 2414–2418.
- [59] T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 782–789.
- [60] Guymon, Hoggan, Clark, Rieker, Walba, Bowman, *Science* **1997**, 275, 57–59.
- [61] P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2699–2715.
- [62] P. Sahoo, D. K. Kumar, S. R. Raghavan, P. Dastidar, *Chem.: Asian J.* **2011**, 6, 1038–1047.
- [63] V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1941–1952.
- [64] K. Bouchmella, S. G. Dutremez, C. Guérin, J.-C. Longato, F. Dahan, *Chemistry* **2010**, 16, 2528–2536.
- [65] W. Frank, A. Jablonka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2037.
- [66] S. Wallus, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2009**.
- [67] A. C. Schaap, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2011**.
- [68] T. Trella, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2012**, E68, m1136-m1137.
- [69] Q.-Y. Z. L.-C. Wang (Hrsg.) *Lecture Notes in Chemistry*, v.87, Springer, Berlin, **2015**.

- [70] J. Graf, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1894–1902.
- [71] F. Thoelen, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2019**, *E75*, 557–561.
- [72] M. Bujak, W. Frank, *Z. Kristallogr. N. Cryst. Struct.* **2014**, *229*, 379–380.
- [73] F. Thoelen, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.
- [74] M. Bujak, W. Frank, *Polyhedron* **2014**, *68*, 199–204.
- [75] J. H. R. Clarke, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2226–2233.
- [76] A. K. Covington, R. Thompson, *J. Solution Chem.* **1974**, *3*, 603–617.
- [77] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [78] F. I. Danilov, V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, O. S. Kabat, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2011**, *89*, 151–154.
- [79] A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. V. Gruzdeva, T. V. Luk'yanenko, F. I. Danilov, *J. Power Sources* **2009**, *191*, 103–110.
- [80] E. Huttunen-Saarivirta, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *160*, 288–294.
- [81] BASF SE, *Lutropur®-the friendly acid* **2011**, BASF SE, Ludwigshafen am Rhein.
- [82] A. J. W. Brook, R. K. Robertson, *J. Chem. Soc., B* **1971**, 1161–1163.
- [83] S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, S. Magnet, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782–3784.
- [84] M. G. Zolotukhin, H. M. Colquhoun, L. G. Sestiaa, D. R. Rueda, D. Flot, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4766–4771.
- [85] F. I. Danilov, I. V. Sknar, Y. E. Sknar, *Russ. J. Electrochem.* **2014**, *50*, 293–296.
- [86] S. C. Baker, D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Nature* **1991**, *350*, 627–628.
- [87] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, *Green Chem.* **1999**, *1*, 127–140.
- [88] R. M. Reed, H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 570–571.
- [89] C. R. Noller, J. J. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1090–1094.
- [90] W. A. Proell, C. E. Adams, B. H. Shoemaker, *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 1129–1132.
- [91] D. L. Vivian, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2559–2560.
- [92] L. Orthner, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 302–305.
- [93] C. E. Johnson, W.F. Wolff, Patent US2727920A, **1955**.
- [94] A. Collmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 101–110.
- [95] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 90.
- [96] M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2016**, *94*, 10.
- [97] J. C. Snyder, A. V. Grosse, Patent US2493038A, **1950**.

- [98] L. J. Lobree, A. T. Bell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 736–742.
- [99] T. Ott, I. Biertümpel, Patent US20160289181A1, **2016**.
- [100] C. Díaz-Urrutia, T. Ott, *Science* **2019**, *363*, 1326–1329.
- [101] T. Ott, I. Biertümpel, Klaus Bunthoff, Alan Richards, US9902689B2, **2018**.
- [102] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, D. G. Marangoni, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2003**, *99*, 3–48.
- [103] J. K. Weil, F. D. Smith, A. J. Stirton, R. G. Bistline, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 538–541.
- [104] K. Tamaki, Y. Ohara, M. Inabe, T. Mori, F. Numata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1930–1934.
- [105] E. Hochberg, E. H. Abbott, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 506–510.
- [106] R. Sowada, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 945–948.
- [107] M. Wang, H. Gong, H. Jiang, Z. Wang, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1953–1960.
- [108] J. Ma, H. Jiang, H. Gong, *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, *37*, 87–92.
- [109] J. Ma, H. Jiang, H. Gong, Z. Sun, *Pet. Sci. Technol.* **2006**, *24*, 431–440.
- [110] T. Schirmeister, C. Schmuck, P. R. Wich, D. Bamberger, *Beyer/Walter Organische Chemie. Mit 2309 Abbildungen und 28 Tabellen und Poster "Taschenfalter"*, 25. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [111] M. Koel, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2005**, *35*, 177–192.
- [112] J. O. Yu, A. P. Côté, G. D. Enright, G. K. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 582–583.
- [113] J. Falbe, H. Bannuscher (Hrsg.) *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive. 55 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **1978**.
- [114] T. F. Tadros, *Applied surfactants. Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [115] J. Jensen, *Sci. Total Environ.* **1999**, *226*, 93–111.
- [116] R. M. Reed, H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 322–332.
- [117] L. L. Neff, O. L. Wheeler, H. V. Tartar, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1989–1992.
- [118] A. L. Lelong, H. V. Tartar, E. C. Lingafelter, J. K. O'Loane, R. D. Cadle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5411–5414.
- [119] E. C. Lingafelter, O. L. Wheeler, H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1490–1493.

- [120] D. M. Small, *The physical chemistry of lipids. From alkanes to phospholipids*, 2. Aufl., Plenum Press, New York, NY, **1988**.
- [121] E. Gorter, F. Grendel, *J. Exp. Med.* **1925**, *41*, 439–443.
- [122] M. Goto, E. Asada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2111–2113.
- [123] V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti, A. F. Martelli, *J. Chem. Soc., B* **1971**, 548–553.
- [124] E. Moreno-Calvo, G. Gbabode, R. Cordobilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, P. Negrier, D. Mondieig, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13141–13149.
- [125] I. Pascher, M. Lundmark, P.-G. Nyholm, S. Sundell, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* **1992**, *1113*, 339–373.
- [126] V. Vand, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 104–105.
- [127] E. Segerman, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 789–796.
- [128] S. Abrahamsson, B. Dahlen, H. Löfgren, I. Pascher, *Prog. Chem. Fats other Lipids* **1978**, *16*, 125–143.
- [129] G. Förster, A. Meister, A. Blume, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 294–302.
- [130] M. J. Buerger, *Am. Mineral.* **1945**, *30*, 469–482.
- [131] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1994**, S. 191.
- [132] H. J. Bunge, *Textures Microstruct.* **1997**, *29*, 1–26.
- [133] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung ; mit 24 Tabellen*, 5. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1994**, S. 44.
- [134] M. Järvinen, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 525–531.
- [135] T. Paakkari, M. Blomberg, R. Serimaa, M. Järvinen, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 393–397.
- [136] M. Järvinen, M. Merisalo, A. Pesonen, O. Inkinen, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 313–318.
- [137] S. K. Sharma, Snyder, C. E., Jr., Gschwender, *L. J. Lubr. Eng.* **1999**, *55*, 27–32.
- [138] M. S. Amiri Kerahroodi, K. Rahmani, M. Yousefi, *Oxid. Met.* **2018**, *89*, 565–588.
- [139] G. A. Mead, Patent DE1644884A1, **1971**.
- [140] C. R. Dickey, P. M. Williamson, Patent US4192758A, **1980**.
- [141] L. W. Sproule, W. C. Pattenden, Patent US2535101A, **1950**.
- [142] F. E. Genceli Guner, M. Lutz, T. Sakurai, A. L. Spek, T. Hondoh, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4327–4333.

- [143] R. Singh, G. Kociok-Köhn, A. Kaur Jassal, L. Singh, *Polyhedron* **2020**, *175*, 114200–114213.
- [144] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 1478–1481.
- [145] F. Freese, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.
- [146] T. Trella, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [147] Y. Garaud, F. Charbonnier, R. Faure, *J. Appl. Crystallogr.* **1980**, *13*, 190.
- [148] C. H. Wei, B. E. Hingerty, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1992–1997.
- [149] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2154.
- [150] L. H. Jensen, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2730.
- [151] L. H. Jensen, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1729–1730.
- [152] J. E. Minor, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 183–184.
- [153] L. A. Wilcox, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5761–5762.
- [154] K. H. Ide, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *235*, 305–323.
- [155] F. E. Genceli, C. Himawan, G. J. Witkamp, *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, e1757-e1762.
- [156] M. Wang, Z. G. Song, H. Jiang, H. Gong, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 801–806.
- [157] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1286–1288.
- [158] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1675–1681.
- [159] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12784–12801.
- [160] K. Neuschulz, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2015**.
- [161] H. Edwards, D. N. Smith, *J. Mol. Struct.* **1990**, *238*, 27–41.
- [162] K. Ohno, M. Fukuda, H. Yoshida, H. Tamaoki, H. Matsuura, *J. Mol. Struct.* **2000**, *553*, 49–59.
- [163] C. C. Pye, W. W. Rudolph, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9933–9943.
- [164] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 6. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [165] K. Fujimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 850–852.
- [166] W. Frank, *Private Mitteilung*, **2022**.

- [167] M. Richert, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [168] O. C. Gagné, F. C. Hawthorne, *Acta Crystallogr.* **2015**, *B71*, 562–578.
- [169] J. M. Broomhead, A. D. I. Nicol, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 88–92.
- [170] G. A. Baker, S. Pandey, E. P. Maziarz III, F. V. Bright, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, *15*, 37–48.
- [171] F. H. Laves, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1980**, *151*, 21–29.
- [172] F. Laves, *Angew. Chem.* **1944**, *57*, 30–33.
- [173] T. A. Yee, L. Suescun, F. A. Rabuffetti, *J. Solid State Chem.* **2019**, *270*, 242–246.
- [174] H. Wondratschek, U. Müller, H. Fuess, T. Hahn, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, M. G. Rossmann et al., *International Tables for Crystallography*, International Union of Crystallography, Chester, England, **2006**, S. 114.
- [175] S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3010–3015.
- [176] P. T. Muthiah, S. Francis, G. Bocelli, A. Cantoni, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, m1164-m1167.
- [177] S. Wöhlbrandt, A. Igeska, E. Svensson Grape, S. Øien-Ødegaard, A. Ken Inge, N. Stock, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2724–2733.
- [178] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, G, **2012**.
- [179] A. M. James, M. P. Lord, *Macmillan's chemical and physical data*, Macmillan, London, **1992**, S. 486.
- [180] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [181] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1–20.
- [182] M. Wang, Z.-G. Song, H. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, *41*, 315–321.
- [183] Wang, M., Jiang, H., Gong, H., Wang, R. and Liu, L. J., *Sci. Technol. Chem. Ind.* **2003**, *5*, 40–43.
- [184] Wang, M., Jiang, H., Gong, H. & Wang, R., *Ind. Catal.* **2003**, *11*, 22–25.
- [185] Z. Song, X. Sun, L. Liu, Y. Cui, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 2123–2131.
- [186] Z. Song, L. Liu, Y. Wang, X. Sun, *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 1091–1099.
- [187] B. Banowski, M. Claas, Patent DE102013220783A1, **2015**.
- [188] R. Wang, R. Li, H. Jiang, H. Gong, Y. Bi, *J. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 1327–1338.

- [189] A. Boukhris, C. Lecomte, A. Coutsolelos, R. Guillard, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 151–165.
- [190] E. R. Parnham, R. E. Morris, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3682–3684.
- [191] A. J. Anderson, H. Yang, R. T. Downs, *Am. Mineral.* **2015**, *100*, 330–333.
- [192] F. G. Svensson, *Acta Crystallogr.* **2021**, *E77*, 58–61.
- [193] G. K. Çilgi, H. Cetişli, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 855–861.
- [194] W. W. Rudolph, P. Schmidt, *Thermochim. Acta* **2011**, *521*, 112–120.
- [195] B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, m233-m234.
- [196] D. Peláez, H.-D. Meyer, *Chem. Phys.* **2017**, *482*, 100–105.
- [197] D. Peláez, K. Sadri, H.-D. Meyer, *Spectrochim. Acta. A* **2014**, *119*, 42–51.
- [198] E. G. Diken, J. M. Headrick, J. R. Roscioli, J. C. Bopp, M. A. Johnson, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1487–1490.
- [199] W. W. Rudolph, R. Mason, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5030–5040.
- [200] O. Treu Filho, J. Ciríaco Pinheiro, R. Toshiaki Kondo, *J. Mol. Struct. Theochem* **2004**, *668*, 109–112.
- [201] W. Rudolph, S. Schönherr, *Z. Phys. Chem.* **1989**, *2700*, 1121–1134.
- [202] D. M. Adams, D. J. Hills, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 782–788.
- [203] K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4904–4908.
- [204] S. J. Louisnathan, R. J. Hill, G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **1977**, *1*, 53–69.
- [205] D. R. Buchanan, P. M. Harris, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 954–960.
- [206] D. Lazar, B. Ribár, B. Prelesnik, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2282–2285.
- [207] M. B. Hay, S. C. B. Myneni, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10595–10603.
- [208] I. D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry. The bond valence model*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- [209] S. Wallus, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2008**, *C64*, m384-m386.
- [210] J. Mazurek, A. Fernandez-Casares, *Acta Crystallogr.* **2019**, *E75*, 1586–1589.
- [211] H. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7194–7199.
- [212] T. S. Cameron, W. J. Chute, G. Owen, J. Aherne, A. Linden, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 231–235.
- [213] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [214] R. Shankar, R. Singh, S. Mendiratta, A. K. Jassal, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2081–2087.

- [215] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [216] K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 144310-1-144310-8.
- [217] K. Suzuki, M. Tachikawa, M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184307-1-184307-7.
- [218] M. Ardon, A. Bino, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1343–1347.
- [219] R. van Eldik, A. Roodt, J. G. Leipoldt, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, L41-L43.
- [220] R. Aakesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandstroem, U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8691–8704.
- [221] S. Svane, F. Kryuchkov, A. Lennartson, C. J. McKenzie, F. Kjeldsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 3216–3219; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3270–3273.
- [222] Georgi Genchev, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [223] G.-L. Law, K.-L. Wong, K.-K. Lau, S. Lap, P. A. Tanner, F. Kuo, W.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4074–4079.
- [224] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1609–1615.
- [225] R. Fuchs, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1984**, *B 39*, 1662–1663.
- [226] M. K. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [227] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **1977**, *A 33*, 914–923.
- [228] G. C. Gordon J. B. Thomas, E. M. Suszcynsky-Meister, M. R. Sivik, G. S. Miracle, Patent US11091606B2, **2021**.
- [229] J. Kleinwaechter, E. B. Bond, M. G. McKee, H. Eroglu, T. J. Werner, J. Chan, J. T. Fung, J. G. Sheehan, P. D. Trokhan, J. A. Ibrahim, B. M. Woods, Patent US 10786972 B2, **2020**.
- [230] S. W. Heinzman, B. M. Woods, J. A. Bowles, J. B. Thomas, Patent US 20140308862 A1, **2014**.
- [231] T. Frišćić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 66–73.
- [232] J. J. Calvin, M. Asplund, Z. Akimbekov, G. Ayoub, A. D. Katsenis, A. Navrotsky, T. Frišćić, B. F. Woodfield, *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *116*, 341–351.
- [233] Y. Peng, G. Li, J. Li, S. Yu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4286–4288.

- [234] B. Gänswein, V. Krämer, *Thermochim. Acta* **1976**, *16*, 395–397.
- [235] B. Gänswein, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 125–132.
- [236] D. A. Kosova, T. I. Navalayeu, A. I. Maksimov, T. S. Babkina, I. A. Uspenskaya, *Fluid Ph. Equilibria* **2017**, *443*, 23–31.
- [237] S. M. Aucott, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, K. E. Holmes, L. M. Gilby, P. F. Kelly, *Acta Crystallogr.* **2005**, *C61*, o134-o137.
- [238] C. H. Wei, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1839–1842.
- [239] T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4340–4344.
- [240] M. E. Jacox, W. E. Thompson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 768–775.
- [241] D. A. Haynes, J. A. Chisholm, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 584–588.
- [242] Jennifer Schumann, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [243] *LEICA application suite*, Leica Microsystems, **2015**.
- [244] *vario MICRO. 3.1.13*, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany, **2015**.
- [245] *OPUS. 6.5*, Bruker Corp., Billerica, MA, USA, **2009**.
- [246] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- [247] *X-Area*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2009**.
- [248] *APEX2. v2014.11-0*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2014**.
- [249] *CrysAlisPRO*, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England., **2022**.
- [250] *IPDS Software*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2000**.
- [251] *XPREP*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **1997**.
- [252] *X-Red*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2001**.
- [253] *X-Shape*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1996**.
- [254] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [255] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [256] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [257] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [258] S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 920–925.

Anhang

8 Anhang

Tabelle 94: Ausgewählte Winkel der Verbindungen 4-10.

4			5		
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz	Atompaar	Abstand [Å]	Valenz
Ba1—O7 ⁱ	2,719 (2)	0,29	Ba1—O7	2,719(2)	0,29
Ba1—O2	2,749(2)	0,27	Ba1—O2	2,7516(19)	0,27
Ba1—O6 ⁱⁱ	2,7681(19)	0,26	Ba1—O6 ⁱ	2,773(2)	0,25
Ba1—O5 ⁱⁱⁱ	2,7783(19)	0,25	Ba1—O3 ⁱⁱ	2,773(2)	0,25
Ba1—O1 ⁱⁱⁱ	2,793(2)	0,24	Ba1—O5 ⁱⁱⁱ	2,780(2)	0,25
Ba1—O3 ^{iv}	2,804(2)	0,23	Ba1—O1 ⁱ	2,783(2)	0,25
Ba1—O5	2,8430(19)	0,21	Ba1—O5 ⁱⁱ	2,846(2)	0,21
Ba1—O1	2,930(2)	0,17	Ba1—O1	2,929(2)	0,17
Ba1—O6	2,988(2)	0,14	Ba1—O6 ⁱⁱ	3,0048(19)	0,14
		$\Sigma = 2,06$			$\Sigma = 2,07$
(i) x, -y+3/2, z-1/2; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (iv) x, -y+3/2, z+1/2; (v) -x+1, y+1/2, -z+1/2.			(i) -x+1, y+1/2, -z+1/2; (ii) x, -y+1/2, z-1/2; (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (v) x, -y+1/2, z+1/2.		
6			8		
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz	Atompaar	Abstand [Å]	Valenz
Ba1—O7 ⁱ	2,729(9)	0,29	Ba1—O7	2,7235(17)	0,29
Ba1—O1	2,769(9)	0,26	Ba1—O6 ⁱ	2,7542(16)	0,27
Ba1—O3 ⁱⁱ	2,778(10)	0,25	Ba1—O3 ⁱⁱ	2,7627(16)	0,26
Ba1—O6 ⁱⁱⁱ	2,792(8)	0,24	Ba1—O2	2,7630(17)	0,26
Ba1—O2	2,805(10)	0,23	Ba1—O5 ⁱⁱⁱ	2,7712(16)	0,25
Ba1—O5 ^{iv}	2,810(8)	0,23	Ba1—O1	2,7862(18)	0,24
Ba1—O5	2,864(9)	0,20	Ba1—O5 ⁱⁱ	2,8214(16)	0,22
Ba1—O1 ^v	2,956(9)	0,15	Ba1—O1 ^{iv}	2,9243(18)	0,17
Ba1—O6	3,033(9)	0,13	Ba1—O6 ⁱⁱ	3,0609(17)	0,12
		$\Sigma = 1,97$			$\Sigma = 2,08$
(i) x, -y+3/2, z-1/2; (ii) x, -y+3/2, z+1/2; (iii) -x+1, -y+2, -z+2; (iv) -x+1, y+1/2, -z+3/2; (v) -x+1, y-1/2, -z+3/2.			(i) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) x, -y+3/2, z-1/2; (iv) x, -y+3/2, z+1/2; (v) -x+1, y+1/2, -z+1/2.		
7			9		
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz	Atompaar	Abstand [Å]	Valenz
Ba1—O11 ⁱ	2,694(13)	0,31	Ba2—O12	2,697(13)	0,31
Ba1—O3	2,745(14)	0,27	Ba2—O8 ⁱⁱ	2,751(14)	0,27
Ba1—O6	2,764(15)	0,26	Ba2—O5 ⁱ	2,765(14)	0,26
Ba1—O13	2,782(12)	0,25	Ba2—O10 ^{iv}	2,764(12)	0,26
Ba1—O1	2,815(14)	0,23	Ba2—O14 ^v	2,803(12)	0,23
Ba1—O9	2,822(12)	0,22	Ba2—O2	2,803(15)	0,23
Ba1—O14 ⁱⁱ	2,842(13)	0,21	Ba2—O9	2,842(14)	0,21
Ba1—O2 ⁱⁱⁱ	2,920(13)	0,17	Ba2—O1	2,931(12)	0,17
Ba1—O13 ⁱⁱ	3,054(14)	0,12	Ba2—O10	3,066(12)	0,11
		$\Sigma = 2,04$			$\Sigma = 2,06$
(i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y, -z+1; (iii) x-1, y, z; (iv) -x+2, -y+1, -z+1; (v) -x+2, -y, -z+1; (vi) x+1, y, z.			(i) -x+2, -y, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+2, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, -y, -z+1; (v) x+1, y, z; (vi) x-1, y, z.		
10			9		
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz	Atompaar	Abstand [Å]	Valenz
Ba1—O4 ⁱ	2,722(6)	0,29	Ba2—O8 ⁱⁱ	2,719(6)	0,29
Ba1—O11 ⁱⁱ	2,748(6)	0,27	Ba2—O6	2,751(6)	0,27
Ba1—O7 ⁱⁱⁱ	2,750(6)	0,27	Ba2—O5 ⁱ	2,753(5)	0,27
Ba1—O14 ^{iv}	2,753(6)	0,27	Ba2—O12	2,756(6)	0,27
Ba1—O3	2,765(5)	0,26	Ba2—O9	2,764(6)	0,26
Ba1—O2 ^v	2,781(6)	0,25	Ba2—O1	2,789(6)	0,24
Ba1—O6	2,820(6)	0,22	Ba2—O3 ^{vi}	2,803(6)	0,23
Ba1—O1	2,906(6)	0,18	Ba2—O2	2,912(6)	0,17
Ba1—O7	3,069(6)	0,11	Ba2—O5 ^{vi}	3,068(6)	0,11
		$\Sigma = 2,12$			$\Sigma = 2,12$
(i) -x+2, -y, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+2, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, -y, -z+1; (v) x+1, y, z; (vi) x-1, y, z.			(i) -x+2, -y, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+2, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, -y, -z+1; (v) x+1, y, z; (vi) x-1, y, z.		
10			10		
Atompaar	Abstand [Å]	Valenz	Atompaar	Abstand [Å]	Valenz
Ba1—O5	2,722(4)	0,29	Ba1—O5	2,722(4)	0,29
Ba1—O3	2,745(4)	0,27	Ba1—O3	2,745(4)	0,27
Ba1—O6 ⁱ	2,750(4)	0,27	Ba1—O6 ⁱ	2,750(4)	0,27
Ba1—O7 ⁱⁱ	2,751(4)	0,27	Ba1—O7 ⁱⁱ	2,751(4)	0,27
Ba1—O2 ⁱⁱⁱ	2,761(4)	0,26	Ba1—O2 ⁱⁱⁱ	2,761(4)	0,26
Ba1—O1 ⁱ	2,778(4)	0,25	Ba1—O1 ⁱ	2,778(4)	0,25
Ba1—O7 ^{iv}	2,821(4)	0,22	Ba1—O7 ^{iv}	2,821(4)	0,22
Ba1—O1	2,905(4)	0,18	Ba1—O1	2,905(4)	0,18
Ba1—O6 ^{iv}	3,067(4)	0,11	Ba1—O6 ^{iv}	3,067(4)	0,11
		$\Sigma = 2,13$			$\Sigma = 2,13$
(i) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) x, -y+3/2, z-1/2; (iv) x, -y+3/2, z+1/2; (v) -x+1, y+1/2, -z+1/2.			(i) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) x, -y+3/2, z-1/2; (iv) x, -y+3/2, z+1/2; (v) -x+1, y+1/2, -z+1/2.		

Anhang

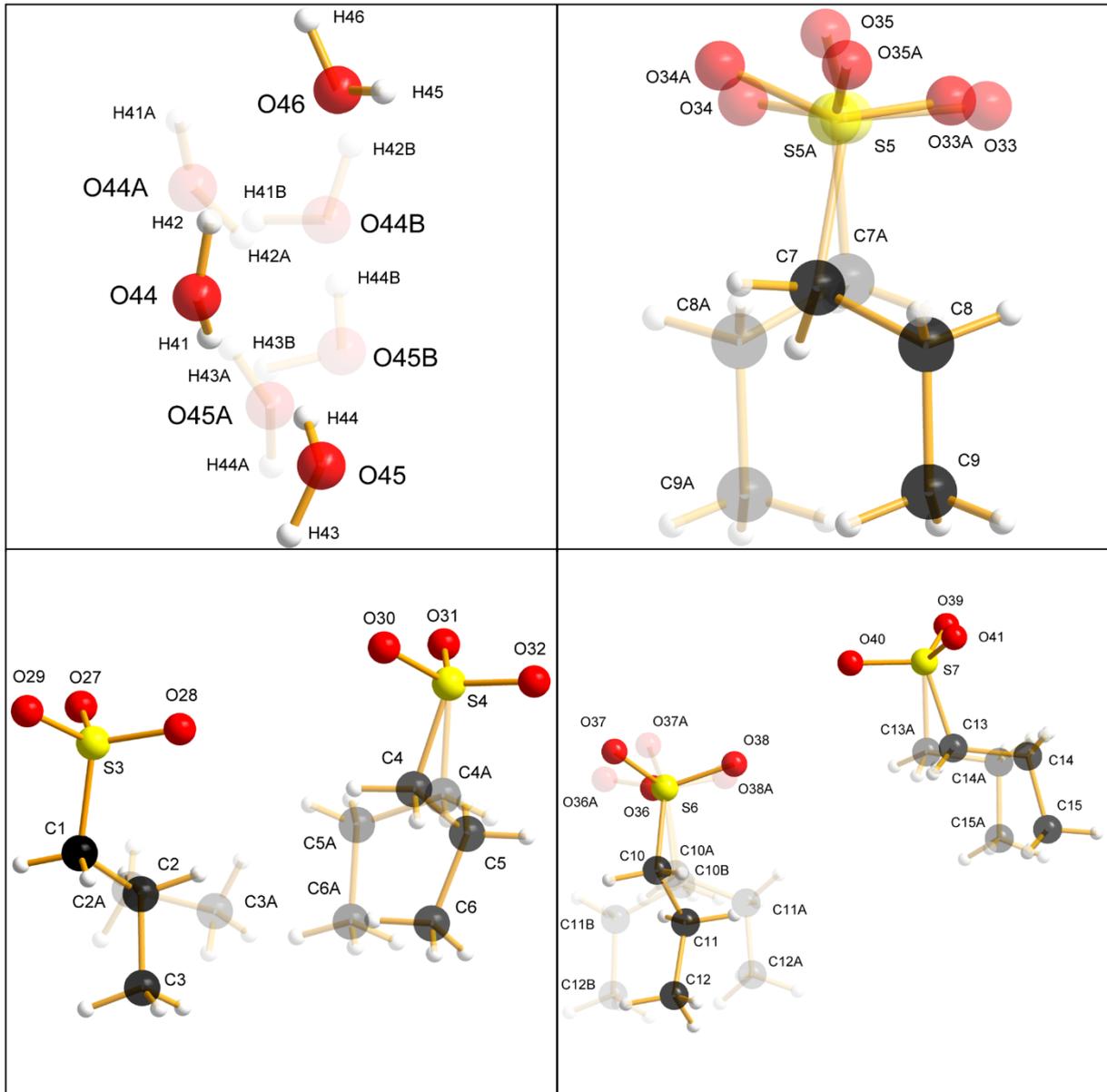


Abbildung 103: Teilbesetzungslagen der freien Wassermoleküle und Alkansulfonat-Anionen in der Struktur von Verbindung **13**. Die Transparenz der Atome und Bindungen orientiert sich am strukturellen Besetzungsfaktor der Atome.

Anhang

Tabelle 95: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **1**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{iso}^1/U_{eq}^2
S1	0,64252(2)	0,71044(7)	0,35304(6)	0,03299(17)
Mg1	0,7500	0,2500	0,5000	0,0290(2)
O11	0,74025(6)	-0,0113(2)	0,59379(18)	0,0366(3)
H12	0,7509(9)	-0,051(4)	0,673(4)	0,055*
H13	0,7185(10)	-0,084(5)	0,566(3)	0,055*
O10	0,71200(5)	0,3934(2)	0,62308(16)	0,0328(3)
H11	0,6934(9)	0,314(4)	0,651(3)	0,049*
H10	0,6993(9)	0,497(5)	0,590(3)	0,049*
O12	0,69543(5)	0,2041(2)	0,33568(17)	0,0353(3)
H15	0,6767(10)	0,287(4)	0,322(3)	0,053*
H14	0,6835(9)	0,097(5)	0,308(3)	0,053*
O3	0,65646(5)	0,8370(2)	0,24736(17)	0,0380(4)
O1	0,67238(5)	0,7282(2)	0,49660(18)	0,0388(4)
O2	0,63549(5)	0,5067(2)	0,30475(18)	0,0410(4)
C1	0,59139(7)	0,8009(3)	0,3719(3)	0,0402(5)
H1A	0,5689	0,7709	0,2827	0,048*
H1B	0,5832	0,7302	0,4524	0,048*
C2	0,59109(7)	1,0223(3)	0,4005(3)	0,0400(5)
H2A	0,6166	1,0574	0,4793	0,048*
H2B	0,5935	1,0952	0,3129	0,048*
C3	0,54917(8)	1,0826(4)	0,4424(3)	0,0508(6)
H3A	0,5486	1,0205	0,5358	0,061*
H3B	0,5238	1,0323	0,3690	0,061*
C4	0,54484(11)	1,3061(4)	0,4555(4)	0,0671(9)
H4A	0,5436	1,3679	0,3618	0,101*
H4B	0,5702	1,3573	0,5269	0,101*
H4C	0,5180	1,3366	0,4863	0,101*

Tabelle 96: Atomauslenkungsparameter [Å²] von **1**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0398(3)	0,0263(3)	0,0339(3)	0,00062(18)	0,0106(2)	-0,00088(18)
Mg1	0,0392(5)	0,0256(4)	0,0232(5)	-0,0005(4)	0,0093(4)	0,0004(3)
O11	0,0476(9)	0,0311(8)	0,0310(8)	-0,0044(6)	0,0089(7)	0,0049(6)
O10	0,0431(8)	0,0279(7)	0,0290(7)	0,0016(6)	0,0119(6)	0,0010(6)
O12	0,0423(8)	0,0300(8)	0,0317(8)	0,0013(6)	0,0049(6)	-0,0016(6)
O3	0,0506(8)	0,0310(7)	0,0350(8)	0,0006(6)	0,0155(7)	0,0001(6)
O1	0,0466(8)	0,0336(8)	0,0346(9)	-0,0007(6)	0,0063(6)	0,0009(6)
O2	0,0466(8)	0,0277(8)	0,0484(10)	-0,0002(6)	0,0109(7)	-0,0062(6)
C1	0,0420(11)	0,0334(11)	0,0472(14)	-0,0002(8)	0,0149(10)	-0,0038(9)
C2	0,0446(11)	0,0332(11)	0,0430(13)	0,0031(9)	0,0121(10)	-0,0016(9)
C3	0,0513(13)	0,0410(13)	0,0644(17)	0,0053(10)	0,0224(12)	-0,0058(11)
C4	0,0745(19)	0,0459(16)	0,087(2)	0,0175(13)	0,0308(18)	-0,0046(15)

Anhang

Tabelle 97: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **2**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{iso}^1/U_{eq}^2
Ca1	0,0000	0,5000	0,5000	0,0480(4)
O1	0,3280(5)	0,54369(14)	0,3311(6)	0,0592(8)
C1	0,4965(8)	0,6447(2)	0,4246(8)	0,0568(10)
H1A	0,5315	0,6335	0,5908	0,068*
H1B	0,6250	0,6718	0,3763	0,068*
O4	-0,0035(6)	0,43216(17)	0,1954(5)	0,0620(9)
H1	-0,137(5)	0,426(3)	0,129(9)	0,093*
H2	0,095(7)	0,431(3)	0,087(7)	0,093*
O3	0,7547(5)	0,56095(15)	0,2679(6)	0,0592(8)
S1	0,50720(17)	0,58330(5)	0,24262(18)	0,0488(4)
O2	0,4538(6)	0,60148(15)	0,0021(5)	0,0612(8)
C3	0,2379(14)	0,7250(3)	0,5782(13)	0,101(2)
H3A	0,3452	0,7555	0,5221	0,152*
H3B	0,2921	0,7131	0,7370	0,152*
H3C	0,0694	0,7392	0,5839	0,152*
C2	0,2491(9)	0,6741(2)	0,4093(9)	0,0677(13)
H2A	0,1193	0,6464	0,4490	0,081*
H2B	0,2181	0,6874	0,2452	0,081*

Tabelle 98: Atomauslenkungsparameter [Å²] von **2**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ca1	0,0388(6)	0,0585(7)	0,0467(6)	-0,0021(5)	0,0007(4)	0,0014(5)
O1	0,0429(15)	0,0667(19)	0,0685(19)	-0,0088(14)	0,0109(14)	0,0031(15)
C1	0,056(2)	0,066(3)	0,048(2)	-0,003(2)	-0,0061(18)	0,000(2)
O4	0,0548(18)	0,084(2)	0,0468(16)	-0,0063(17)	0,0038(13)	-0,0072(16)
O3	0,0402(15)	0,075(2)	0,0622(19)	0,0032(14)	0,0027(13)	0,0049(16)
S1	0,0387(5)	0,0624(6)	0,0453(6)	-0,0016(4)	0,0001(4)	0,0042(4)
O2	0,0636(19)	0,075(2)	0,0445(16)	-0,0021(16)	-0,0049(14)	0,0049(14)
C3	0,112(5)	0,096(4)	0,096(5)	0,020(4)	0,003(4)	-0,026(4)
C2	0,063(3)	0,071(3)	0,069(3)	0,004(2)	0,002(2)	-0,006(2)

Tabelle 99: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **3**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{iso}^1/U_{eq}^2
Ca1	1,000000	0,500000	0,500000	0,0334(2)
H1	0,891(6)	0,4497(13)	0,118(8)	0,11(2)*
S1	0,49810(15)	0,44552(2)	0,74055(13)	0,0346(2)
O1	0,6746(4)	0,46886(6)	0,6338(4)	0,0408(5)
C1	0,4672(7)	0,40838(9)	0,5485(6)	0,0419(7)
H1A	0,357682	0,391492	0,618463	0,050*
H1B	0,391704	0,415684	0,393453	0,050*
O2	0,5797(4)	0,43318(7)	0,9792(4)	0,0432(6)
H2	1,103(7)	0,4616(12)	0,059(6)	0,075(15)*
C2	0,7103(7)	0,39067(9)	0,5088(6)	0,0424(8)

Anhang

H2A	0,780645	0,381841	0,662102	0,051*
H2B	0,823814	0,407876	0,448697	0,051*
O3	0,2522(4)	0,46192(6)	0,7392(4)	0,0390(5)
C3	0,6813(7)	0,35997(9)	0,3278(7)	0,0479(8)
H3A	0,603491	0,340293	0,405218	0,057*
H3B	0,573091	0,367279	0,191323	0,057*
O4	1,0149(5)	0,46031(7)	0,1796(4)	0,0425(6)
C4	0,9248(8)	0,34779(10)	0,2357(7)	0,0538(9)
H4A	1,031544	0,340149	0,372278	0,065*
H4B	1,003816	0,367653	0,161619	0,065*
C5	0,9002(8)	0,31786(10)	0,0525(8)	0,0566(10)
H5A	0,829492	0,297540	0,129151	0,068*
H5B	0,786622	0,325015	-0,080202	0,068*
C6	1,1406(10)	0,30724(13)	-0,0476(10)	0,0778(14)
H6A	1,254435	0,300183	0,085260	0,093*
H6B	1,210972	0,327534	-0,124777	0,093*
C7	1,1163(14)	0,27704(14)	-0,2309(11)	0,101(2)
H7A	0,995007	0,283089	-0,357250	0,152*
H7B	1,066054	0,255989	-0,151118	0,152*
H7C	1,272436	0,273117	-0,299178	0,152*

Tabelle 100: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **3**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ca1	0,0316(4)	0,0398(5)	0,0292(4)	-0,0013(4)	0,0044(3)	0,0006(3)
S1	0,0318(4)	0,0410(4)	0,0313(4)	-0,0011(3)	0,0039(3)	0,0024(3)
O1	0,0348(12)	0,0436(12)	0,0448(12)	-0,0061(10)	0,0096(10)	0,0037(10)
C1	0,0441(19)	0,0446(17)	0,0374(16)	-0,0033(15)	0,0049(14)	-0,0027(14)
O2	0,0411(13)	0,0546(13)	0,0336(11)	-0,0011(11)	-0,0010(10)	0,0048(10)
C2	0,0421(18)	0,0436(17)	0,0413(17)	0,0025(15)	0,0018(15)	-0,0007(14)
O3	0,0345(12)	0,0488(13)	0,0339(11)	0,0049(10)	0,0056(9)	0,0025(10)
C3	0,048(2)	0,0448(18)	0,0508(19)	-0,0002(16)	0,0060(17)	-0,0034(16)
O4	0,0409(13)	0,0533(14)	0,0337(11)	-0,0036(12)	0,0053(10)	-0,0045(10)
C4	0,058(2)	0,0482(19)	0,056(2)	0,0039(18)	0,0120(19)	-0,0058(17)
C5	0,066(3)	0,047(2)	0,057(2)	0,0026(19)	0,008(2)	-0,0049(17)
C6	0,080(3)	0,071(3)	0,084(3)	0,009(3)	0,022(3)	-0,021(3)
C7	0,135(6)	0,074(3)	0,099(4)	0,006(4)	0,048(4)	-0,029(3)

Tabelle 101: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 von **4**. [1] für alle H-Atome [2]
 U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Ba1	0,55786(2)	0,58272(2)	0,28806(2)	0,01618(8)
S1	0,77272(5)	0,68988(8)	0,05922(6)	0,02067(14)
S2	0,38239(5)	0,76884(7)	0,46056(6)	0,01661(13)
O1	0,61676(16)	0,8917(2)	0,2391(2)	0,0237(4)
O2	0,72922(17)	0,6031(2)	0,1592(2)	0,0277(4)
O3	0,70466(18)	0,8173(3)	0,0103(2)	0,0315(5)
O4	0,79969(18)	0,6009(3)	-0,0505(2)	0,0308(5)

Anhang

O5	0,41244(15)	0,8097(2)	0,33135(18)	0,0221(4)
O6	0,42837(17)	0,6235(2)	0,5046(2)	0,0252(4)
O7	0,40805(17)	0,8831(2)	0,5626(2)	0,0264(4)
C1	0,8920(3)	0,7679(4)	0,1475(4)	0,0387(8)
H1A	0,925393	0,827713	0,085022	0,046*
H1AB	0,875922	0,834487	0,218447	0,046*
C2	0,9691(3)	0,6475(8)	0,2108(5)	0,0694(15)
H2A	0,989207	0,585701	0,140300	0,104*
H2B	0,935474	0,585877	0,270364	0,104*
H2C	1,031756	0,694250	0,262163	0,104*
C3	0,2432(2)	0,7453(3)	0,4265(3)	0,0240(5)
H3A	0,210262	0,838804	0,389733	0,029*
H3AB	0,225236	0,667723	0,357485	0,029*
C4	0,1978(3)	0,7020(5)	0,5504(3)	0,0428(8)
H4A	0,121231	0,697649	0,527254	0,064*
H4B	0,218222	0,775839	0,620727	0,064*
H4C	0,225033	0,604854	0,582313	0,064*
H1	0,642(3)	0,895(4)	0,169(2)	0,039(11)*
H2	0,667(3)	0,921(4)	0,298(3)	0,046(13)*

Tabelle 102: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **4**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,01979(11)	0,01427(10)	0,01462(10)	0,00000(4)	0,00343(6)	0,00017(4)
S1	0,0194(3)	0,0240(3)	0,0186(3)	0,0003(2)	0,0034(2)	0,0004(2)
S2	0,0199(3)	0,0158(3)	0,0140(3)	0,0012(2)	0,0027(2)	0,0004(2)
O1	0,0269(10)	0,0261(9)	0,0183(9)	0,0029(8)	0,0044(8)	-0,0011(8)
O2	0,0296(11)	0,0279(10)	0,0282(10)	-0,0025(8)	0,0120(9)	0,0013(8)
O3	0,0379(12)	0,0331(11)	0,0226(9)	0,0119(9)	0,0026(8)	0,0040(8)
O4	0,0310(11)	0,0367(12)	0,0262(10)	0,0041(9)	0,0089(9)	-0,0055(9)
O5	0,0287(10)	0,0200(9)	0,0194(8)	0,0022(7)	0,0088(7)	0,0034(7)
O6	0,0335(10)	0,0195(9)	0,0234(9)	0,0062(8)	0,0074(8)	0,0076(8)
O7	0,0287(10)	0,0267(9)	0,0219(9)	0,0001(8)	-0,0004(8)	-0,0084(8)
C1	0,0299(16)	0,048(2)	0,0360(16)	-0,0142(14)	0,0015(13)	-0,0034(15)
C2	0,0281(18)	0,103(4)	0,069(3)	0,003(2)	-0,0141(18)	0,020(3)
C3	0,0198(12)	0,0293(13)	0,0221(12)	-0,0013(10)	0,0018(9)	0,0028(10)
C4	0,0287(16)	0,069(3)	0,0331(16)	-0,0062(16)	0,0114(13)	0,0069(17)

Tabelle 103: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 von **5**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Ba1	0,54745(2)	0,41813(2)	0,24000(2)	0,01358(4)
S1	0,72331(3)	0,30657(7)	0,56517(5)	0,01785(11)
S2	0,40313(3)	0,26895(6)	0,48635(4)	0,01387(10)
O1	0,59544(10)	0,10805(18)	0,31335(15)	0,0202(3)
H2	0,6137(16)	0,114(3)	0,392(2)	0,030*
H1	0,6367(15)	0,094(3)	0,275(2)	0,030*
O4	0,74805(10)	0,39536(19)	0,68731(15)	0,0256(4)

Anhang

O2	0,68943(10)	0,39512(18)	0,44499(15)	0,0242(4)
O7	0,42723(9)	0,38562(18)	0,40042(15)	0,0215(3)
O6	0,44039(10)	0,12368(18)	0,46195(14)	0,0219(3)
O5	0,42554(9)	0,30630(17)	0,63082(13)	0,0183(3)
C1	0,81753(14)	0,2191(3)	0,5299(2)	0,0306(6)
H1A	0,8436	0,1599	0,6077	0,037*
H1B	0,8013	0,1514	0,4540	0,037*
O3	0,66413(10)	0,1839(2)	0,58325(15)	0,0274(4)
C2	0,8839(2)	0,3284(5)	0,4969(4)	0,0631(10)
H2A	0,9052	0,3886	0,5765	0,076*
H2B	0,8562	0,3952	0,4258	0,076*
C3	0,9597(2)	0,2522(6)	0,4515(5)	0,108(2)
H3A	0,9392	0,1950	0,3711	0,162*
H3B	0,9878	0,1868	0,5219	0,162*
H3C	1,0001	0,3264	0,4327	0,162*
C4	0,28903(13)	0,2494(3)	0,44901(19)	0,0197(4)
H4A	0,2719	0,1717	0,5062	0,024*
H4B	0,2627	0,3423	0,4706	0,024*
C5	0,25474(15)	0,2105(4)	0,3021(2)	0,0347(6)
H5A	0,2785	0,2798	0,2441	0,042*
H5B	0,2737	0,1105	0,2836	0,042*
C6	0,15678(17)	0,2172(4)	0,2691(3)	0,0545(9)
H6A	0,1372	0,1882	0,1765	0,082*
H6B	0,1379	0,3175	0,2822	0,082*
H6C	0,1331	0,1503	0,3276	0,082*

Tabelle 104: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **5**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,01802(6)	0,01109(8)	0,01195(6)	0,00002(4)	0,00358(4)	0,00013(4)
S1	0,0188(2)	0,0197(3)	0,0150(2)	-0,0013(2)	0,00312(17)	-0,0008(2)
S2	0,0179(2)	0,0129(3)	0,01113(19)	0,00076(19)	0,00362(16)	-0,00038(18)
O1	0,0244(8)	0,0219(10)	0,0146(6)	-0,0031(7)	0,0048(6)	-0,0020(6)
O4	0,0283(8)	0,0282(11)	0,0190(7)	-0,0039(7)	0,0012(6)	-0,0057(6)
O2	0,0290(8)	0,0224(10)	0,0195(7)	0,0009(7)	-0,0001(6)	0,0020(6)
O7	0,0241(7)	0,0212(10)	0,0212(7)	-0,0008(6)	0,0093(6)	0,0054(6)
O6	0,0289(8)	0,0170(9)	0,0194(7)	0,0074(7)	0,0033(6)	-0,0034(6)
O5	0,0249(7)	0,0181(9)	0,0114(6)	0,0021(6)	0,0022(5)	-0,0030(6)
C1	0,0246(11)	0,0365(17)	0,0308(11)	0,0092(10)	0,0051(9)	-0,0035(11)
O3	0,0321(8)	0,0309(11)	0,0210(7)	-0,0125(7)	0,0093(6)	-0,0017(7)
C2	0,0345(15)	0,083(3)	0,078(2)	-0,0086(17)	0,0280(15)	-0,008(2)
C3	0,0353(18)	0,183(6)	0,115(4)	-0,001(3)	0,036(2)	-0,037(4)
C4	0,0187(9)	0,0228(13)	0,0185(9)	-0,0009(9)	0,0060(7)	-0,0007(9)
C5	0,0254(11)	0,0527(19)	0,0241(11)	-0,0005(11)	-0,0009(9)	-0,0106(11)
C6	0,0296(14)	0,075(3)	0,0518(17)	0,0042(15)	-0,0114(12)	-0,0162(17)

Anhang

Tabelle 105: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **6**. [1] für alle H-Atome [2]
 U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{iso}^1/U_{eq}^2
Ba1	0,54249(3)	0,91959(5)	0,78347(5)	0,0293(2)
S1	0,69762(16)	0,8042(3)	0,5476(3)	0,0355(5)
S2	0,41370(15)	0,7316(2)	0,9652(2)	0,0296(5)
C2	0,8471(10)	0,810(3)	0,686(2)	0,090(5)
H2A	0,864570	0,870400	0,617122	0,108*
H2B	0,827987	0,875731	0,750313	0,108*
O1	0,4166(5)	1,1088(8)	0,7675(7)	0,0364(16)
H2	0,375(3)	1,104(11)	0,715(7)	0,02(2)*
H1	0,404(6)	1,121(17)	0,841(5)	0,05(4)*
O6	0,4459(5)	0,8774(8)	1,0070(7)	0,0372(16)
O3	0,6420(5)	0,6890(10)	0,5005(8)	0,0473(19)
O4	0,7199(5)	0,8909(10)	0,4402(9)	0,0463(18)
O2	0,6729(5)	0,8902(9)	0,6516(9)	0,0455(18)
O7	0,4344(5)	0,6188(9)	1,0639(8)	0,0425(17)
C1	0,7813(8)	0,7063(15)	0,6242(15)	0,056(3)
H1A	0,766586	0,642163	0,693241	0,067*
H1B	0,800396	0,644172	0,557748	0,067*
C3	0,9138(13)	0,720(4)	0,755(3)	0,143(10)
H3A	0,894228	0,645964	0,811644	0,172*
H3B	0,938810	0,668469	0,688876	0,172*
C4	0,9699(16)	0,812(6)	0,836(5)	0,222(18)
H4A	1,020446	0,793246	0,812274	0,333*
H4B	0,969819	0,788893	0,928489	0,333*
H4C	0,956738	0,914066	0,820307	0,333*
C5	0,3113(6)	0,7475(13)	0,9373(11)	0,039(2)
H5A	0,297013	0,825442	0,872485	0,047*
H5B	0,289501	0,655558	0,899228	0,047*
C6	0,2762(8)	0,781(2)	1,0618(14)	0,063(4)
H6A	0,293957	0,877616	1,095847	0,076*
H6B	0,293448	0,707996	1,129612	0,076*
C7	0,1859(9)	0,781(3)	1,033(2)	0,098(6)
H7A	0,169575	0,874982	0,992804	0,118*
H7B	0,170600	0,704777	0,966692	0,118*
C8	0,1430(17)	0,756(5)	1,142(3)	0,184(16)
H8A	0,168942	0,741624	1,227440	0,220*
H8B	0,089155	0,755711	1,126574	0,220*
O5	0,4354(5)	0,6942(8)	0,8365(7)	0,0375(16)

Tabelle 106: Atomauslenkungsparameter [Å²] von **6**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0429(4)	0,0184(3)	0,0268(3)	-0,0001(2)	0,0057(2)	-0,00058(19)
S1	0,0401(13)	0,0312(11)	0,0355(12)	-0,0014(10)	0,0065(10)	0,0010(10)
S2	0,0430(13)	0,0207(10)	0,0255(10)	-0,0015(9)	0,0056(9)	-0,0013(8)
C2	0,063(9)	0,103(12)	0,098(13)	0,006(8)	-0,008(8)	-0,001(11)
O1	0,058(5)	0,026(3)	0,024(3)	0,007(3)	0,001(3)	-0,001(3)

Anhang

O6	0,052(4)	0,027(3)	0,034(4)	-0,009(3)	0,010(3)	-0,008(3)
O3	0,058(5)	0,051(4)	0,033(4)	-0,016(4)	0,006(3)	0,002(3)
O4	0,048(5)	0,046(4)	0,046(4)	-0,001(4)	0,011(3)	0,008(4)
O2	0,055(5)	0,030(3)	0,053(4)	0,000(3)	0,016(4)	-0,003(3)
O7	0,052(4)	0,033(3)	0,039(4)	-0,004(3)	-0,007(3)	0,011(3)
C1	0,061(6)	0,050(7)	0,056(7)	0,015(5)	0,010(5)	0,001(5)
C3	0,064(11)	0,20(2)	0,16(2)	0,022(13)	-0,024(12)	0,026(18)
C4	0,064	0,32(4)	0,27(4)	-0,01(2)	-0,040(17)	-0,03(3)
C5	0,039(5)	0,041(5)	0,039(5)	0,001(4)	0,006(4)	-0,002(4)
C6	0,048(6)	0,095(11)	0,049(6)	0,015(7)	0,013(5)	-0,003(7)
C7	0,048(7)	0,154(18)	0,096(12)	0,031(10)	0,022(7)	0,022(13)
C8	0,105(17)	0,33(5)	0,12(2)	0,00(3)	0,052(15)	0,03(3)
O5	0,060(5)	0,026(3)	0,029(3)	0,002(3)	0,013(3)	-0,006(3)

Tabelle 107: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von 7. [1] für alle H-Atome [2]
 U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{iso}^1/U_{eq}^2
Ba1	0,42494(10)	0,24114(10)	0,46296(6)	0,0459(4)
Ba2	0,91241(10)	0,25907(10)	0,53701(6)	0,0459(4)
S1	0,7814(4)	0,0138(4)	0,4235(3)	0,0475(10)
S4	0,2257(5)	0,0643(5)	0,3251(3)	0,0515(11)
O2	1,1229(15)	0,3107(13)	0,4248(8)	0,057(3)
C3	0,788(4)	0,211(3)	0,2240(15)	0,091(7)
H3A	0,882309	0,164336	0,213740	0,109*
H3B	0,706636	0,164879	0,206179	0,109*
O3	0,4182(15)	0,4411(13)	0,3503(8)	0,054(3)
O4	0,4223(17)	0,6862(13)	0,3042(9)	0,063(4)
C4	0,800(5)	0,348(4)	0,1875(19)	0,117(11)
H4A	0,881698	0,395883	0,203999	0,140*
H4B	0,705432	0,395598	0,195332	0,140*
C5	0,832(6)	0,347(6)	0,110(2)	0,145(17)
H5A	0,737446	0,354316	0,087807	0,217*
H5B	0,880263	0,261681	0,103588	0,217*
H5C	0,897682	0,422912	0,089242	0,217*
O5	0,2100(17)	0,5815(13)	0,3747(9)	0,060(3)
C6	0,7722(18)	0,5467(16)	0,3345(12)	0,050(3)
H6A	0,856121	0,491009	0,320674	0,060*
H6B	0,681505	0,517213	0,315749	0,060*
C7	0,805(3)	0,691(2)	0,3030(15)	0,077(6)
H7A	0,905321	0,717348	0,313834	0,093*
H7B	0,730720	0,750340	0,321913	0,093*
O7	0,1405(17)	0,1871(15)	0,3058(8)	0,060(3)
C8	0,798(5)	0,711(3)	0,2249(19)	0,111(9)
H8A	0,883449	0,663178	0,205939	0,133*
H8B	0,705250	0,667865	0,214974	0,133*
O8	0,1332(14)	-0,0577(13)	0,3503(7)	0,052(3)
C9	0,802(6)	0,853(4)	0,190(2)	0,135(12)
H9A	0,897951	0,895587	0,197042	0,162*

Anhang

H9B	0,719900	0,902651	0,209576	0,162*
O9	0,7071(15)	0,3718(13)	0,4418(8)	0,055(3)
C10	0,787(6)	0,863(4)	0,112(2)	0,136(15)
H10A	0,808732	0,955931	0,088776	0,204*
H10B	0,685474	0,837376	0,104594	0,204*
H10C	0,858526	0,801669	0,094080	0,204*
O10	0,8853(14)	0,5415(12)	0,4507(8)	0,054(3)
C11	0,244(2)	0,526(2)	0,2556(13)	0,062(4)
H11A	0,174476	0,448215	0,271473	0,074*
H11B	0,184851	0,604133	0,236094	0,074*
C12	0,353(3)	0,491(3)	0,2019(14)	0,071(5)
H12A	0,419099	0,419232	0,222576	0,085*
H12B	0,415405	0,571909	0,182746	0,085*
C13	0,274(4)	0,442(3)	0,1423(15)	0,090(7)
H13A	0,208236	0,363193	0,162063	0,108*
H13B	0,209425	0,514971	0,121173	0,108*
C14	0,378(5)	0,402(4)	0,0883(18)	0,113(10)
H14A	0,448683	0,334260	0,109211	0,136*
H14B	0,436778	0,482446	0,064691	0,136*
C15	0,293(6)	0,343(7)	0,036(3)	0,161(19)
H15A	0,225149	0,410694	0,014553	0,241*
H15B	0,235844	0,262801	0,059354	0,241*
H15C	0,364964	0,317170	0,001518	0,241*
C16	0,332(2)	0,029(2)	0,2531(12)	0,058(4)
H16A	0,394529	0,109802	0,233404	0,070*
H16B	0,400126	-0,045866	0,267932	0,070*
C17	0,243(3)	-0,008(3)	0,1977(14)	0,074(5)
H17A	0,168843	-0,078930	0,218545	0,088*
H17B	0,187544	0,072306	0,177323	0,088*
C18	0,336(4)	-0,059(4)	0,1419(19)	0,101(8)
H18A	0,407174	0,014060	0,119505	0,121*
H18B	0,396232	-0,135938	0,162621	0,121*
C19	0,249(5)	-0,103(5)	0,0889(19)	0,116(10)
H19A	0,173405	-0,170458	0,112088	0,139*
H19B	0,193697	-0,023347	0,066713	0,139*
C20	0,332(7)	-0,160(6)	0,036(3)	0,17(2)
H20A	0,264307	-0,210847	0,013912	0,257*
H20B	0,409056	-0,220192	0,056423	0,257*

Tabelle 108: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von 7.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0295(5)	0,0335(5)	0,0769(8)	-0,0002(3)	-0,0066(4)	-0,0149(4)
Ba2	0,0290(5)	0,0331(5)	0,0777(8)	-0,0001(3)	-0,0065(4)	-0,0144(4)
S1	0,0333(18)	0,0300(18)	0,081(3)	-0,0001(14)	-0,0074(17)	-0,0140(18)
S4	0,040(2)	0,039(2)	0,076(3)	-0,0008(16)	-0,0072(19)	-0,0093(19)
O2	0,048(6)	0,038(6)	0,089(10)	0,002(5)	-0,007(6)	-0,026(6)
C3	0,116(19)	0,087(15)	0,071(10)	-0,017(13)	-0,032(11)	-0,010(9)
O3	0,047(6)	0,043(6)	0,071(8)	0,001(5)	-0,006(5)	-0,008(5)

Anhang

O4	0,064(8)	0,029(5)	0,096(11)	-0,004(5)	-0,002(7)	-0,012(6)
C4	0,14(3)	0,109(18)	0,086(14)	0,006(17)	-0,008(16)	0,015(13)
C5	0,15(4)	0,19(4)	0,079(15)	0,01(3)	-0,003(19)	0,018(18)
O5	0,060(7)	0,033(6)	0,088(9)	-0,004(5)	0,003(7)	-0,012(6)
C6	0,036(7)	0,023(6)	0,096(9)	0,007(5)	-0,009(6)	-0,021(6)
C7	0,096(16)	0,031(7)	0,101(12)	-0,005(8)	0,036(11)	-0,017(8)
O7	0,060(8)	0,055(7)	0,066(9)	0,004(6)	-0,006(6)	-0,014(6)
C8	0,15(2)	0,068(14)	0,106(12)	0,003(15)	0,035(14)	-0,009(10)
O8	0,041(6)	0,045(6)	0,071(8)	-0,003(5)	-0,004(5)	-0,014(5)
C9	0,17(3)	0,086(17)	0,129(17)	0,015(18)	0,03(2)	0,016(15)
O9	0,045(6)	0,039(5)	0,082(8)	-0,003(4)	-0,007(6)	-0,009(5)
C10	0,20(4)	0,062(18)	0,135(17)	0,06(2)	0,02(2)	-0,007(15)
O10	0,040(5)	0,032(5)	0,092(9)	0,009(4)	-0,017(6)	-0,011(6)
C11	0,047(9)	0,050(10)	0,094(10)	-0,001(7)	-0,012(7)	-0,026(8)
C12	0,058(11)	0,070(12)	0,085(11)	0,022(9)	-0,010(8)	-0,016(9)
C13	0,120(18)	0,076(15)	0,073(12)	-0,022(13)	0,000(11)	-0,016(11)
C14	0,14(2)	0,12(2)	0,076(15)	-0,025(18)	0,020(14)	-0,022(14)
C15	0,17(4)	0,21(5)	0,11(3)	-0,03(3)	0,01(2)	-0,08(3)
C16	0,040(8)	0,059(10)	0,073(9)	0,007(7)	-0,002(6)	-0,007(7)
C17	0,061(11)	0,077(14)	0,088(12)	0,010(10)	-0,013(9)	-0,026(10)
C18	0,111(19)	0,097(18)	0,100(15)	0,026(15)	0,001(12)	-0,037(13)
C19	0,15(3)	0,11(2)	0,091(17)	0,01(2)	0,000(16)	-0,039(16)
C20	0,24(5)	0,16(4)	0,12(3)	0,01(3)	0,03(3)	-0,07(3)
O11	0,031(5)	0,045(6)	0,094(9)	0,005(5)	-0,011(5)	-0,028(6)
O12	0,034(5)	0,048(6)	0,092(9)	0,000(4)	-0,007(5)	-0,028(6)
S2	0,0330(18)	0,0348(19)	0,070(3)	-0,0009(14)	-0,0032(16)	-0,0128(17)
S3	0,045(2)	0,0337(19)	0,081(3)	0,0007(16)	-0,003(2)	-0,0156(19)
O1	0,045(6)	0,022(5)	0,089(8)	0,005(4)	-0,005(5)	-0,014(5)
C2	0,080(13)	0,043(8)	0,071(10)	-0,001(8)	-0,020(9)	-0,011(7)
O13	0,037(5)	0,042(6)	0,087(8)	0,000(4)	0,002(5)	-0,016(6)
O14	0,041(6)	0,037(6)	0,083(9)	0,005(4)	-0,004(6)	-0,011(5)
C1	0,028(7)	0,037(7)	0,089(9)	-0,003(5)	-0,006(6)	-0,014(6)
O6	0,048(7)	0,054(7)	0,099(9)	0,004(5)	-0,013(6)	-0,023(7)

Tabelle 109: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **8**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen Uⁱⁱ-Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U _{iso} ¹ /U _{eq} ²
Ba1	0,46541(2)	0,58220(2)	0,76078(2)	0,00910(5)
S1	0,33797(3)	0,69844(7)	0,44606(5)	0,01251(12)
H2	0,6000(13)	0,408(4)	0,769(3)	0,038(11)*
S2	0,56977(3)	0,72994(6)	0,50929(5)	0,00959(11)
O3	0,38201(8)	0,8195(2)	0,42420(17)	0,0181(4)
C3	0,17133(14)	0,7730(4)	0,5871(3)	0,0330(7)
H3A	0,189672	0,839803	0,658594	0,040*
H3B	0,149380	0,834833	0,515627	0,040*
O1	0,56957(8)	0,3939(2)	0,80913(17)	0,0146(3)
C1	0,27120(12)	0,7931(3)	0,4879(3)	0,0181(5)
H1A	0,284608	0,865315	0,558648	0,022*

Anhang

H1B	0,251322	0,848702	0,410070	0,022*
H1	0,5854(15)	0,388(4)	0,8879(18)	0,036(10)*
O2	0,36200(8)	0,6078(2)	0,56403(17)	0,0162(4)
C2	0,22360(13)	0,6873(3)	0,5339(3)	0,0268(6)
H2A	0,244508	0,621959	0,603863	0,032*
H2B	0,205627	0,624264	0,459204	0,032*
O4	0,31831(9)	0,6102(2)	0,32546(17)	0,0194(4)
O5	0,55253(8)	0,69515(18)	0,36573(15)	0,0128(3)
O6	0,54295(8)	0,8758(2)	0,53868(17)	0,0161(3)
C4	0,12456(16)	0,6698(5)	0,6400(4)	0,0444(9)
H4A	0,105861	0,604297	0,567899	0,053*
H4B	0,146833	0,606567	0,710020	0,053*
C6	0,02615(19)	0,6472(8)	0,7465(5)	0,0829(19)
H6A	0,009149	0,579630	0,675921	0,124*
H6B	-0,007071	0,705264	0,774426	0,124*
H6C	0,046865	0,590145	0,821281	0,124*
C5	0,07274(18)	0,7523(6)	0,6960(4)	0,0578(12)
H5A	0,091262	0,816617	0,769247	0,069*
H5B	0,050658	0,816463	0,626571	0,069*
O7	0,55311(8)	0,6099(2)	0,59493(17)	0,0164(4)
C7	0,65232(11)	0,7477(3)	0,5355(2)	0,0131(4)
H7A	0,669982	0,659781	0,498017	0,016*
H7B	0,663455	0,835160	0,486406	0,016*
C8	0,68225(11)	0,7637(3)	0,6822(2)	0,0157(5)
H8A	0,671520	0,861000	0,716292	0,019*
H8B	0,666348	0,685895	0,735538	0,019*
C9	0,75329(12)	0,7498(3)	0,6937(2)	0,0200(5)
H9A	0,762983	0,660292	0,645469	0,024*
H9B	0,769049	0,836137	0,650196	0,024*
C10	0,78747(12)	0,7402(3)	0,8370(2)	0,0226(6)
H10A	0,779916	0,832098	0,884234	0,027*
H10B	0,770532	0,656849	0,882308	0,027*
C11	0,85767(13)	0,7183(4)	0,8441(3)	0,0310(7)
H11A	0,874530	0,801362	0,798264	0,037*
H11B	0,865197	0,626138	0,797338	0,037*
C12	0,89221(15)	0,7097(5)	0,9876(3)	0,0473(10)
H12A	0,935747	0,689839	0,986116	0,071*
H12B	0,874741	0,630073	1,034722	0,071*
H12C	0,887867	0,803789	1,032362	0,071*

Tabelle 110: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **8**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,01027(8)	0,00835(8)	0,00878(8)	-0,00003(4)	0,00176(5)	0,00014(4)
S1	0,0116(3)	0,0143(3)	0,0117(3)	-0,0010(2)	0,0019(2)	-0,0010(2)
S2	0,0101(3)	0,0107(3)	0,0081(2)	0,0006(2)	0,00175(19)	-0,00050(19)
O3	0,0190(9)	0,0207(9)	0,0161(8)	-0,0069(7)	0,0074(7)	-0,0006(7)
C3	0,0189(14)	0,0433(19)	0,0386(17)	0,0048(13)	0,0103(12)	0,0017(14)
O1	0,0154(9)	0,0167(8)	0,0119(8)	0,0010(7)	0,0024(7)	0,0014(7)

Anhang

C1	0,0146(12)	0,0194(12)	0,0204(12)	0,0041(10)	0,0035(9)	0,0008(10)
O2	0,0152(9)	0,0191(9)	0,0139(8)	0,0023(7)	0,0005(7)	0,0005(7)
C2	0,0190(14)	0,0281(15)	0,0348(15)	-0,0012(11)	0,0088(11)	0,0002(12)
O4	0,0202(10)	0,0240(9)	0,0131(8)	-0,0018(8)	-0,0003(7)	-0,0043(7)
O5	0,0145(8)	0,0135(8)	0,0097(7)	0,0009(6)	-0,0006(6)	-0,0016(6)
O6	0,0191(9)	0,0138(8)	0,0154(8)	0,0059(7)	0,0026(7)	-0,0038(7)
C4	0,0229(16)	0,065(3)	0,049(2)	-0,0009(16)	0,0160(14)	0,0099(18)
C6	0,030(2)	0,146(5)	0,079(3)	0,012(3)	0,027(2)	0,051(3)
C5	0,0273(19)	0,097(4)	0,053(2)	0,012(2)	0,0193(17)	0,018(2)
O7	0,0179(9)	0,0159(8)	0,0168(8)	-0,0005(7)	0,0070(7)	0,0042(7)
C7	0,0104(11)	0,0177(12)	0,0114(10)	-0,0020(9)	0,0025(8)	0,0005(9)
C8	0,0135(12)	0,0212(13)	0,0117(10)	-0,0013(9)	-0,0001(9)	-0,0021(9)
C9	0,0144(12)	0,0298(14)	0,0155(11)	-0,0008(10)	0,0011(9)	-0,0012(10)
C10	0,0158(13)	0,0367(16)	0,0149(11)	0,0001(11)	0,0007(9)	-0,0015(11)
C11	0,0184(14)	0,054(2)	0,0200(13)	0,0035(13)	0,0005(11)	0,0008(13)
C12	0,0222(16)	0,093(3)	0,0241(15)	0,0037(18)	-0,0047(12)	0,0035(17)

Tabelle 111: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **9**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U _{iso} ¹ /U _{eq} ²
Ba1	0,91425(5)	0,25957(4)	0,53079(2)	0,00954(16)
O1	0,6001(6)	0,1894(6)	0,5623(3)	0,0154(12)
H1	0,594(16)	0,107(3)	0,563(4)	0,05(4)*
S1	1,2242(2)	-0,01087(18)	0,56262(9)	0,0100(4)
C1	1,2402(9)	-0,0395(8)	0,6351(3)	0,0131(15)
H1A	1,330483	0,009922	0,644279	0,016*
H1AB	1,150260	-0,000652	0,651913	0,016*
Ba2	0,41945(5)	0,24044(4)	0,46916(2)	0,00950(15)
S2	0,7350(2)	0,51092(18)	0,43724(8)	0,0097(4)
O2	0,1104(7)	0,3104(6)	0,4376(3)	0,0152(12)
H3	0,113(18)	0,392(3)	0,439(4)	0,07(5)*
H2	0,588(10)	0,197(8)	0,5955(13)	0,00(2)*
C2	1,2538(10)	-0,1875(9)	0,6625(4)	0,0194(17)
H2A	1,173907	-0,241491	0,648728	0,023*
H2AB	1,353573	-0,222776	0,652003	0,023*
C3	1,2379(11)	-0,2019(9)	0,7259(4)	0,0222(18)
H3A	1,322783	-0,153100	0,739456	0,027*
H3AB	1,142396	-0,158433	0,735781	0,027*
S3	0,3130(2)	0,5560(2)	0,35532(9)	0,0156(4)
O3	1,1914(6)	0,1336(5)	0,5470(3)	0,0145(12)
C4	1,2372(13)	-0,3461(10)	0,7557(4)	0,028(2)
H4A	1,331802	-0,390249	0,745346	0,033*
H4AB	1,151020	-0,394587	0,742799	0,033*
O5	1,3717(6)	-0,0405(6)	0,5387(3)	0,0168(12)
S4	0,2109(2)	0,0557(2)	0,35529(9)	0,0145(4)
H4	0,107(12)	0,292(9)	0,4055(18)	0,022*
O4	1,1032(6)	-0,0950(6)	0,5474(3)	0,0172(13)
C5	1,2242(14)	-0,3590(11)	0,8194(4)	0,032(2)

Anhang

H5A	1,309620	-0,310169	0,832620	0,039*
H5AB	1,128651	-0,316674	0,830141	0,039*
O6	0,6984(6)	0,3655(5)	0,4526(3)	0,0156(12)
C6	1,226(2)	-0,5058(13)	0,8478(5)	0,055(4)
H6A	1,318505	-0,549843	0,835354	0,066*
H6AB	1,136831	-0,553474	0,836522	0,066*
O7	0,8785(6)	0,5407(6)	0,4615(3)	0,0151(12)
C9	0,7809(10)	0,6879(9)	0,3377(4)	0,0185(17)
H9A	0,699291	0,741833	0,352119	0,022*
H9AB	0,879458	0,722118	0,348040	0,022*
O10	0,4038(7)	0,6766(6)	0,3371(3)	0,0179(13)
C8	0,7616(9)	0,5391(8)	0,3641(4)	0,0149(16)
H8A	0,852542	0,489204	0,354252	0,018*
H8AB	0,673289	0,501552	0,347635	0,018*
O9	0,4037(6)	0,4370(6)	0,3757(3)	0,0164(12)
C7	1,223(3)	-0,5166(16)	0,9115(6)	0,096(8)
H7A	1,323416	-0,494979	0,923618	0,144*
H7B	1,194410	-0,608588	0,928749	0,144*
H7C	1,148340	-0,453194	0,922988	0,144*
O8	0,6121(6)	0,5960(6)	0,4524(3)	0,0162(12)
C10	0,7747(11)	0,7032(9)	0,2745(4)	0,0236(18)
H10A	0,680697	0,659578	0,264916	0,028*
H10B	0,861646	0,654468	0,260432	0,028*
O11	0,1926(7)	0,5781(6)	0,3960(3)	0,0194(13)
C13	0,7821(18)	1,0052(12)	0,1515(5)	0,050(3)
H13A	0,876172	1,047819	0,161539	0,060*
H13B	0,694939	1,055269	0,164542	0,060*
O14	0,1175(7)	-0,0641(6)	0,3760(3)	0,0170(12)
C12	0,7747(16)	0,8600(11)	0,1812(5)	0,039(3)
H12A	0,680177	0,817689	0,171309	0,047*
H12B	0,861338	0,809840	0,167843	0,047*
O13	0,1238(7)	0,1766(6)	0,3370(3)	0,0200(13)
C11	0,7786(12)	0,8484(10)	0,2442(4)	0,027(2)
H11A	0,690680	0,897074	0,257564	0,033*
H11B	0,871944	0,892752	0,253967	0,033*
O12	0,3249(6)	0,0775(6)	0,3960(3)	0,0167(12)
C14	0,779(2)	1,0167(16)	0,0871(6)	0,075(5)
H14A	0,829902	1,100467	0,069601	0,113*
H14B	0,673958	1,017269	0,075521	0,113*
H14C	0,832379	0,939709	0,075542	0,113*
C15	0,2163(10)	0,5165(9)	0,2983(4)	0,0195(17)
H15A	0,140315	0,445382	0,312089	0,023*
H15B	0,160669	0,597358	0,281071	0,023*
C18	0,3300(16)	0,3570(14)	0,1666(5)	0,045(3)
H18A	0,397546	0,429406	0,147022	0,054*
H18B	0,394565	0,285203	0,186325	0,054*
C17	0,2274(14)	0,4139(12)	0,2095(5)	0,036(2)
H17A	0,164867	0,487293	0,189828	0,043*
H17B	0,157933	0,342047	0,228290	0,043*
C16	0,3190(12)	0,4681(11)	0,2532(4)	0,028(2)

Anhang

H16A	0,383474	0,543963	0,234679	0,034*
H16B	0,386597	0,396352	0,271121	0,034*
C19	0,2380(19)	0,2995(15)	0,1239(6)	0,059(4)
H19A	0,170949	0,227024	0,143763	0,071*
H19B	0,172488	0,371347	0,104810	0,071*
C20	0,334(3)	0,2435(18)	0,0806(6)	0,090(6)
H20A	0,403286	0,175504	0,099789	0,108*
H20B	0,396209	0,317270	0,059270	0,108*
C21	0,243(3)	0,179(2)	0,0398(8)	0,119(9)
H21A	0,221605	0,246426	0,007151	0,179*
H21B	0,147219	0,143331	0,058024	0,179*
H21C	0,301592	0,105189	0,027886	0,179*
C22	0,3188(11)	0,0160(10)	0,2974(4)	0,0248(19)
H22A	0,375678	0,097233	0,279402	0,030*
H22B	0,393536	-0,054228	0,310862	0,030*
C23	0,2221(13)	-0,0336(11)	0,2546(4)	0,030(2)
H23A	0,157359	0,040919	0,237190	0,036*
H23B	0,154722	-0,106924	0,273524	0,036*
C24	0,3180(14)	-0,0853(13)	0,2092(5)	0,036(2)
H24A	0,386917	-0,156121	0,227008	0,044*
H24B	0,381556	-0,010475	0,189196	0,044*
C25	0,2234(17)	-0,1433(14)	0,1668(5)	0,047(3)
H25A	0,156409	-0,215143	0,187191	0,056*
H25B	0,157669	-0,071197	0,148024	0,056*
C26	0,317(2)	-0,2015(15)	0,1222(6)	0,058(4)
H26A	0,386240	-0,130440	0,102596	0,070*
H26B	0,380436	-0,275497	0,140935	0,070*
C27	0,224(2)	-0,2543(17)	0,0799(6)	0,072(5)
H27A	0,150596	-0,321041	0,099784	0,087*
H27B	0,165869	-0,178873	0,059608	0,087*
C28	0,314(3)	-0,318(2)	0,0387(8)	0,110(8)
H28A	0,245605	-0,349211	0,012369	0,165*
H28B	0,369325	-0,395491	0,058223	0,165*
H28C	0,386326	-0,252759	0,018311	0,165*

Tabelle 112: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **9**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0027(2)	0,0056(2)	0,0213(3)	-0,00053(16)	-0,00059(17)	-0,00524(18)
O1	0,010(3)	0,014(3)	0,022(3)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,003(2)
S1	0,0057(8)	0,0038(8)	0,0216(10)	0,0001(6)	0,0001(7)	-0,0052(7)
C1	0,015(4)	0,011(4)	0,014(4)	-0,004(3)	0,003(3)	-0,004(3)
Ba2	0,0027(2)	0,0055(2)	0,0212(3)	-0,00041(16)	-0,00051(17)	-0,00483(18)
S2	0,0068(8)	0,0034(8)	0,0203(10)	-0,0007(6)	-0,0016(7)	-0,0057(7)
O2	0,013(3)	0,013(3)	0,022(3)	0,000(2)	-0,004(2)	-0,008(2)
C2	0,013(4)	0,013(4)	0,031(4)	0,001(3)	-0,004(3)	0,000(3)
C3	0,023(4)	0,016(4)	0,028(4)	0,001(3)	-0,004(4)	-0,002(3)
S3	0,0104(9)	0,0117(10)	0,0251(11)	-0,0021(7)	0,0009(8)	-0,0046(8)
O3	0,011(3)	0,003(2)	0,029(3)	0,002(2)	0,002(2)	-0,001(2)

Anhang

C4	0,042(6)	0,016(4)	0,025(4)	-0,003(4)	0,000(4)	-0,005(3)
O5	0,009(2)	0,010(3)	0,031(3)	0,005(2)	0,007(2)	-0,002(2)
S4	0,0095(9)	0,0112(9)	0,0233(11)	0,0016(7)	-0,0022(7)	-0,0040(8)
O4	0,011(3)	0,008(3)	0,035(4)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,010(2)
C5	0,051(7)	0,022(5)	0,026(5)	-0,001(4)	-0,006(4)	-0,007(4)
O6	0,013(3)	0,003(2)	0,031(3)	-0,0019(19)	-0,007(2)	-0,002(2)
C6	0,110(13)	0,024(6)	0,030(6)	-0,002(6)	-0,002(7)	-0,001(4)
O7	0,007(2)	0,015(3)	0,025(3)	-0,002(2)	-0,009(2)	-0,006(2)
C9	0,016(4)	0,013(4)	0,027(4)	-0,005(3)	-0,002(3)	-0,004(3)
O10	0,015(3)	0,015(3)	0,023(3)	-0,007(2)	0,000(2)	-0,003(2)
C8	0,014(4)	0,011(4)	0,021(4)	0,002(3)	-0,003(3)	-0,007(3)
O9	0,012(3)	0,012(3)	0,026(3)	-0,002(2)	-0,002(2)	-0,005(2)
C7	0,21(2)	0,036(9)	0,036(7)	0,003(11)	0,002(10)	0,007(6)
O8	0,008(3)	0,014(3)	0,029(3)	0,004(2)	0,001(2)	-0,011(2)
C10	0,021(4)	0,018(4)	0,032(4)	-0,004(3)	0,000(4)	-0,002(3)
O11	0,011(3)	0,014(3)	0,034(4)	-0,003(2)	0,007(2)	-0,008(3)
C13	0,083(10)	0,026(6)	0,039(6)	-0,007(6)	0,003(6)	0,002(5)
O14	0,017(3)	0,009(3)	0,027(3)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,012(2)
C12	0,062(8)	0,023(5)	0,030(5)	-0,002(5)	0,001(5)	0,000(4)
O13	0,023(3)	0,013(3)	0,024(3)	0,007(2)	-0,003(3)	-0,001(2)
C11	0,038(6)	0,018(4)	0,026(4)	-0,003(4)	0,000(4)	-0,006(3)
O12	0,011(3)	0,015(3)	0,025(3)	0,003(2)	-0,006(2)	-0,007(2)
C14	0,143(17)	0,044(9)	0,035(6)	-0,008(9)	-0,014(8)	0,008(6)
C15	0,016(4)	0,017(4)	0,026(4)	0,000(3)	-0,004(3)	-0,005(3)
C18	0,067(8)	0,043(7)	0,028(6)	-0,005(6)	0,003(5)	-0,012(5)
C17	0,043(6)	0,038(6)	0,028(5)	0,001(5)	-0,006(4)	-0,009(4)
C16	0,027(5)	0,029(5)	0,030(5)	0,005(4)	-0,001(4)	-0,008(4)
C19	0,104(12)	0,039(7)	0,038(7)	-0,015(7)	-0,006(6)	-0,016(6)
C20	0,18(2)	0,052(10)	0,044(9)	-0,001(10)	0,008(9)	-0,023(7)
C21	0,26(3)	0,054(12)	0,049(10)	-0,014(14)	-0,016(13)	-0,024(9)
C22	0,019(4)	0,026(5)	0,030(5)	0,004(4)	0,005(3)	-0,006(4)
C23	0,039(6)	0,027(5)	0,025(5)	-0,001(4)	0,000(4)	-0,005(4)
C24	0,044(6)	0,040(6)	0,027(5)	0,004(5)	0,004(4)	-0,011(4)
C25	0,070(9)	0,042(7)	0,031(6)	-0,001(6)	-0,007(5)	-0,014(5)
C26	0,101(12)	0,041(8)	0,033(7)	0,003(7)	0,000(6)	-0,013(5)
C27	0,138(15)	0,046(9)	0,037(7)	-0,009(9)	-0,007(7)	-0,017(6)
C28	0,22(3)	0,067(13)	0,049(10)	0,028(14)	-0,012(11)	-0,035(9)

Tabelle 113: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **10**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen Uⁱ-Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U _{iso} ¹ /U _{eq} ²
Ba1	0,47117(2)	0,58309(3)	0,26177(3)	0,00650(15)
S1	0,36493(5)	0,80087(17)	0,45285(13)	0,0103(3)
O1	0,44186(17)	0,8950(5)	0,1929(4)	0,0107(8)
H2	0,421(3)	0,933(9)	0,243(8)	0,016*
C1	0,3107(2)	0,6962(7)	0,4959(7)	0,0164(11)
H1A	0,2937	0,6414	0,4157	0,020*
H1B	0,3235	0,6194	0,5645	0,020*

Anhang

S2	0,55849(5)	0,72922(15)	0,00836(12)	0,0066(3)
O3	0,40336(17)	0,6820(5)	0,4294(4)	0,0148(8)
C2	0,2701(3)	0,7970(8)	0,5498(8)	0,0214(13)
H2A	0,2532	0,8632	0,4770	0,026*
H2B	0,2878	0,8630	0,6217	0,026*
C5	0,1484(3)	0,7052(14)	0,7266(9)	0,040(2)
H5A	0,1664	0,6407	0,7992	0,048*
H5B	0,1298	0,6376	0,6571	0,048*
O6	0,53585(17)	0,8746(5)	0,0385(4)	0,0127(8)
C6	0,1077(3)	0,8101(16)	0,7841(9)	0,049(2)
H6A	0,0892	0,8739	0,7117	0,059*
H6B	0,1260	0,8781	0,8537	0,059*
O7	0,54445(16)	0,6938(5)	-0,1358(4)	0,0118(8)
C12	0,7386(2)	0,7574(9)	0,3347(7)	0,0206(13)
H12A	0,7270	0,6683	0,3827	0,025*
H12B	0,7286	0,8501	0,3805	0,025*
C7	0,0674(4)	0,708(2)	0,8464(12)	0,067(3)
H7A	0,0857	0,6386	0,9150	0,080*
H7B	0,0466	0,6459	0,7761	0,080*
C8	0,0303(5)	0,823(2)	0,9130(14)	0,075(4)
H8A	0,0064	0,8733	0,8424	0,113*
H8B	0,0518	0,8997	0,9654	0,113*
H8C	0,0101	0,7665	0,9718	0,113*
C9	0,6272(2)	0,7457(7)	0,0333(6)	0,0106(10)
H9A	0,6422	0,6537	-0,0029	0,013*
H9B	0,6371	0,8340	-0,0184	0,013*
C10	0,6516(2)	0,7654(7)	0,1804(6)	0,0136(11)
H10A	0,6412	0,8648	0,2143	0,016*
H10B	0,6388	0,6844	0,2357	0,016*
C11	0,7109(2)	0,7568(8)	0,1911(6)	0,0164(11)
H11A	0,7204	0,6628	0,1463	0,020*
H11B	0,7234	0,8443	0,1428	0,020*
C14	0,8272(3)	0,7549(10)	0,4853(7)	0,0289(16)
H14A	0,8166	0,8465	0,5318	0,035*
H14B	0,8168	0,6647	0,5339	0,035*
C13	0,7982(3)	0,7527(10)	0,3420(7)	0,0266(16)
H13A	0,8095	0,8410	0,2927	0,032*
H13B	0,8080	0,6595	0,2966	0,032*
C16	0,9155(4)	0,7606(18)	0,6344(10)	0,057(3)
H16A	0,9531	0,7483	0,6327	0,085*
H16B	0,9029	0,6784	0,6871	0,085*
H16C	0,9090	0,8587	0,6750	0,085*
C15	0,8865(3)	0,7551(15)	0,4910(9)	0,045(3)
H15A	0,8969	0,8441	0,4408	0,054*
H15B	0,8972	0,6624	0,4463	0,054*
O2	0,38384(18)	0,8924(5)	0,5709(4)	0,0137(8)
C3	0,2282(3)	0,7019(10)	0,6052(8)	0,0254(14)
H3A	0,2095	0,6394	0,5320	0,030*
H3B	0,2455	0,6319	0,6746	0,030*
O4	0,34751(18)	0,8904(6)	0,3340(4)	0,0156(9)

Anhang

C4	0,1886(3)	0,7998(11)	0,6658(9)	0,0317(16)
H4A	0,2075	0,8657	0,7362	0,038*
H4B	0,1703	0,8665	0,5953	0,038*
O5	0,54449(18)	0,6079(5)	0,0944(5)	0,0140(8)
H1	0,432(4)	0,921(10)	0,100(6)	0,03(3)*

Tabelle 114: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **10**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0123(2)	0,0024(2)	0,0052(2)	-0,00003(9)	0,00261(13)	0,00023(9)
S1	0,0136(6)	0,0102(6)	0,0071(6)	0,0000(5)	0,0011(4)	0,0011(5)
O1	0,0169(19)	0,0081(18)	0,0080(18)	-0,0005(15)	0,0046(15)	-0,0002(14)
C1	0,018(2)	0,010(3)	0,023(3)	0,0009(19)	0,006(2)	0,000(2)
S2	0,0122(6)	0,0039(6)	0,0040(5)	0,0007(4)	0,0020(4)	-0,0003(4)
O3	0,0184(19)	0,017(2)	0,0101(18)	0,0082(16)	0,0067(15)	-0,0009(16)
C2	0,018(3)	0,018(3)	0,030(3)	0,000(2)	0,008(2)	0,001(3)
C5	0,023(3)	0,070(6)	0,029(4)	-0,001(3)	0,009(3)	0,003(4)
O6	0,0201(19)	0,0098(19)	0,0085(18)	0,0023(16)	0,0034(15)	-0,0029(15)
C6	0,024(3)	0,098(8)	0,027(4)	0,000(4)	0,008(3)	-0,003(4)
O7	0,0166(18)	0,015(2)	0,0034(16)	0,0002(16)	0,0009(13)	-0,0048(14)
C12	0,016(2)	0,031(4)	0,015(3)	0,001(2)	-0,001(2)	0,000(2)
C7	0,034(4)	0,129(9)	0,041(5)	-0,003(5)	0,016(4)	-0,003(6)
C8	0,039(5)	0,136(11)	0,056(7)	-0,004(6)	0,024(5)	-0,009(7)
C9	0,013(2)	0,010(2)	0,009(2)	-0,0092(18)	0,0029(17)	-0,0068(18)
C10	0,017(2)	0,015(3)	0,009(2)	0,000(2)	-0,0006(18)	-0,002(2)
C11	0,018(2)	0,020(3)	0,011(2)	-0,002(2)	0,0005(19)	0,000(2)
C14	0,024(3)	0,045(5)	0,018(3)	-0,001(3)	-0,001(2)	-0,002(3)
C13	0,019(3)	0,045(5)	0,016(3)	0,001(3)	0,003(2)	-0,001(3)
C16	0,032(4)	0,112(11)	0,025(4)	0,001(5)	-0,004(3)	0,001(5)
C15	0,024(3)	0,091(9)	0,021(3)	0,001(4)	0,000(3)	0,002(4)
O2	0,020(2)	0,0129(19)	0,0083(18)	-0,0035(16)	0,0004(15)	0,0010(15)
C3	0,020(3)	0,031(4)	0,027(3)	-0,003(2)	0,007(2)	0,002(3)
O4	0,021(2)	0,015(2)	0,0100(19)	-0,0002(17)	-0,0006(16)	0,0028(16)
C4	0,020(3)	0,045(4)	0,031(4)	0,000(3)	0,009(3)	0,000(3)
O5	0,019(2)	0,0122(19)	0,0119(19)	-0,0016(16)	0,0064(16)	0,0028(15)

Tabelle 115: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 von **11**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^1/U_{eq}^2
S1	0,30986(10)	0,76415(7)	0,54041(4)	0,02718(15)
S2	0,55721(8)	0,74966(6)	0,87633(4)	0,01678(14)
Al1	0,06077(9)	0,24527(7)	0,79572(4)	0,01533(15)
O1	0,2173(3)	0,9404(2)	0,57687(13)	0,0434(5)
O5	0,7560(3)	0,6917(2)	0,92951(12)	0,0311(4)
O6	0,3554(3)	0,8092(2)	0,94924(12)	0,0306(4)
O7	0,6073(2)	0,89878(19)	0,80367(12)	0,0264(3)
O10	0,0108(3)	0,02005(19)	0,75564(12)	0,0225(3)
O11	0,3704(2)	0,2026(2)	0,73798(12)	0,0225(3)

Anhang

O12	0,1113(3)	0,47025(19)	0,83851(12)	0,0232(3)
O13	-0,2438(2)	0,28640(19)	0,85704(12)	0,0201(3)
O14	-0,0191(3)	0,3533(2)	0,67343(12)	0,0253(3)
O15	0,1399(3)	0,1359(2)	0,91852(11)	0,0215(3)
C1	0,5900(5)	0,7244(3)	0,56888(19)	0,0393(6)
H1A	0,6596	0,6103	0,5436	0,059*
H1B	0,5880	0,7234	0,6413	0,059*
H1C	0,6760	0,8178	0,5374	0,059*
H10	0,067(5)	-0,018(4)	0,697(2)	0,059*
H11	-0,124(6)	-0,034(4)	0,776(2)	0,059*
H12	0,437(6)	0,120(5)	0,761(3)	0,059*
H13	0,434(5)	0,222(4)	0,679(3)	0,059*
H14	0,253(6)	0,523(4)	0,830(2)	0,059*
H15	0,015(6)	0,550(4)	0,865(2)	0,059*
H16	-0,327(6)	0,382(4)	0,848(2)	0,059*
H17	-0,289(5)	0,264(4)	0,925(3)	0,059*
H18	0,032(6)	0,443(4)	0,646(2)	0,059*
H19	-0,108(6)	0,307(4)	0,634(2)	0,059*
H20	0,173(5)	0,200(4)	0,970(3)	0,059*
H21	0,186(6)	0,040(4)	0,923(3)	0,059*
O2	0,1836(4)	0,6242(3)	0,58969(16)	0,0624(6)
O3	0,3275(3)	0,7602(2)	0,42913(11)	0,0327(4)
O4	0,5106(2)	0,59577(18)	0,82144(12)	0,0246(3)

Tabelle 116: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **11**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0326(3)	0,0278(3)	0,0210(3)	-0,0104(2)	0,0033(2)	-0,0022(2)
S2	0,0123(2)	0,0165(2)	0,0208(3)	0,00083(17)	-0,00191(18)	-0,00118(18)
Al1	0,0113(3)	0,0162(3)	0,0183(3)	-0,0010(2)	-0,0020(2)	-0,0005(2)
O1	0,0510(11)	0,0405(10)	0,0335(10)	0,0037(8)	0,0077(8)	-0,0110(8)
O5	0,0246(8)	0,0337(8)	0,0367(9)	0,0107(6)	-0,0176(7)	-0,0126(7)
O6	0,0272(8)	0,0307(8)	0,0257(8)	0,0123(6)	0,0087(6)	0,0044(6)
O7	0,0188(7)	0,0215(7)	0,0369(9)	-0,0032(6)	0,0013(6)	0,0052(6)
O10	0,0200(7)	0,0215(7)	0,0256(8)	-0,0062(6)	0,0030(6)	-0,0063(6)
O11	0,0135(7)	0,0277(8)	0,0243(8)	0,0011(6)	0,0012(6)	0,0012(6)
O12	0,0157(7)	0,0189(7)	0,0353(9)	-0,0011(6)	-0,0033(6)	-0,0074(6)
O13	0,0131(7)	0,0199(7)	0,0252(8)	0,0024(5)	-0,0006(6)	0,0013(6)
O14	0,0255(8)	0,0273(8)	0,0260(8)	-0,0096(6)	-0,0107(6)	0,0083(6)
O15	0,0224(7)	0,0199(7)	0,0218(8)	0,0044(6)	-0,0068(6)	-0,0019(6)
C1	0,0455(15)	0,0432(14)	0,0306(13)	-0,0013(12)	-0,0131(11)	-0,0013(11)
O2	0,0785(16)	0,0596(13)	0,0509(13)	-0,0453(12)	0,0132(11)	0,0067(10)
O3	0,0260(8)	0,0506(10)	0,0225(8)	-0,0084(7)	-0,0013(6)	-0,0067(7)
O4	0,0185(7)	0,0211(7)	0,0358(9)	-0,0023(6)	-0,0076(6)	-0,0045(6)

Tabelle 117: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 von **12a**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}^2$
-------	-------	-------	-------	----------------------------------

Anhang

S1	-0,19587(7)	0,41058(6)	0,88623(2)	0,01494(12)
Al1	0,44401(7)	0,26914(6)	0,65754(3)	0,00778(12)
O3	-0,0277(2)	0,28002(18)	0,84142(7)	0,0247(3)
C1	-0,2035(3)	0,3297(3)	0,98450(10)	0,0214(4)
H1A	-0,0504	0,3168	1,0009	0,026*
H1B	-0,3028	0,4199	1,0189	0,026*
S2	1,04668(6)	0,23708(5)	0,40613(2)	0,00782(11)
O2	-0,1328(2)	0,59493(17)	0,88457(7)	0,0219(3)
C2	-0,2895(4)	0,1461(3)	0,99425(13)	0,0375(5)
H2A	-0,4463	0,1611	0,9830	0,056*
H2B	-0,2805	0,1002	1,0483	0,056*
H2C	-0,1971	0,0586	0,9578	0,056*
O1	-0,4208(2)	0,41449(17)	0,86230(7)	0,0216(3)
O4	0,99475(18)	0,09048(14)	0,35712(6)	0,0109(2)
O5	1,23433(18)	0,16059(15)	0,45097(6)	0,0120(2)
O6	0,84539(18)	0,30210(15)	0,46067(6)	0,0127(2)
O7	1,11129(18)	0,39008(15)	0,35535(7)	0,0124(2)
O10	0,4791(2)	0,50994(15)	0,68064(7)	0,0108(2)
H13	0,095(4)	0,302(3)	0,7410(14)	0,016*
O11	0,14037(19)	0,31171(16)	0,69773(7)	0,0109(2)
H12	0,058(4)	0,395(3)	0,6808(13)	0,016*
O12	0,4086(2)	0,03069(15)	0,62951(7)	0,0109(2)
H21	0,308(4)	0,457(3)	0,5528(12)	0,016*
O13	0,74614(19)	0,22728(16)	0,61230(7)	0,0098(2)
H20	0,325(3)	0,300(3)	0,5252(13)	0,015*
O14	0,5296(2)	0,18430(17)	0,75394(7)	0,0125(2)
H17	0,783(4)	0,246(3)	0,5648(14)	0,019*
O15	0,36458(19)	0,36049(17)	0,55847(7)	0,0101(2)
H16	0,828(4)	0,139(3)	0,6259(12)	0,015*
O16	0,5681(3)	-0,14661(19)	0,80576(9)	0,0301(3)
H18	0,541(5)	0,088(4)	0,7678(17)	0,045*
O17	0,1841(2)	0,71895(17)	0,77748(8)	0,0159(3)
H19	0,545(4)	0,257(3)	0,7876(14)	0,024*
H15	0,505(4)	-0,035(3)	0,6049(14)	0,024*
H14	0,290(4)	-0,009(3)	0,6319(13)	0,024*
H11	0,595(4)	0,552(3)	0,6716(13)	0,024*
H10	0,387(4)	0,574(3)	0,7119(14)	0,024*
H24	0,104(4)	0,780(3)	0,7490(14)	0,024*
H25	0,098(4)	0,666(3)	0,8101(14)	0,024*
H23	0,646(4)	-0,204(3)	0,8300(14)	0,024*
H22	0,439(4)	-0,187(3)	0,8081(13)	0,024*

Tabelle 118: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **12a**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0155(2)	0,0189(2)	0,0106(2)	-0,00276(16)	-0,00188(15)	-0,00064(15)
Al1	0,0082(2)	0,0069(2)	0,0083(2)	-0,00055(17)	-0,00143(17)	-0,00106(16)
O3	0,0259(7)	0,0281(7)	0,0157(6)	0,0048(6)	0,0036(5)	0,0026(5)
C1	0,0267(10)	0,0274(10)	0,0110(8)	-0,0075(8)	-0,0020(7)	0,0005(7)

Anhang

S2	0,00794(19)	0,00651(18)	0,00905(19)	-0,00051(13)	-0,00151(14)	-0,00109(13)
O2	0,0234(7)	0,0221(7)	0,0222(7)	-0,0077(5)	-0,0056(5)	0,0034(5)
C2	0,0502(14)	0,0365(12)	0,0289(11)	-0,0206(11)	-0,0028(10)	0,0089(9)
O1	0,0202(6)	0,0249(7)	0,0212(7)	-0,0016(5)	-0,0084(5)	-0,0078(5)
O4	0,0111(5)	0,0089(5)	0,0131(6)	-0,0013(4)	-0,0033(4)	-0,0024(4)
O5	0,0119(5)	0,0109(5)	0,0132(6)	0,0029(4)	-0,0056(4)	-0,0038(4)
O6	0,0122(6)	0,0113(5)	0,0124(6)	0,0031(4)	0,0015(4)	0,0005(4)
O7	0,0109(5)	0,0099(5)	0,0165(6)	-0,0029(4)	0,0001(4)	0,0010(4)
O10	0,0094(6)	0,0092(5)	0,0138(6)	-0,0020(4)	0,0005(5)	-0,0035(4)
O11	0,0101(6)	0,0115(6)	0,0102(6)	0,0004(4)	-0,0002(5)	0,0010(4)
O12	0,0084(6)	0,0087(5)	0,0155(6)	-0,0013(4)	-0,0002(4)	-0,0037(4)
O13	0,0094(5)	0,0088(5)	0,0108(6)	0,0004(4)	-0,0016(4)	0,0001(4)
O14	0,0181(6)	0,0094(6)	0,0108(6)	-0,0020(5)	-0,0050(5)	-0,0004(5)
O15	0,0130(6)	0,0069(5)	0,0103(6)	0,0016(4)	-0,0045(4)	-0,0022(4)
O16	0,0274(8)	0,0209(7)	0,0462(9)	-0,0085(6)	-0,0198(7)	0,0153(6)
O17	0,0164(6)	0,0152(6)	0,0158(6)	-0,0012(5)	-0,0025(5)	0,0000(5)

Tabelle 119: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **12b**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^1/U_{eq}^2
S1	0,70460(13)	-0,24666(11)	0,12565(5)	0,0143(2)
Al1	0,52198(15)	0,25394(13)	0,33468(6)	0,0106(2)
O1	0,6588(5)	-0,0632(4)	0,0873(2)	0,0468(9)
C1	0,9782(6)	-0,2692(7)	0,1471(2)	0,0403(12)
H1A	1,0059	-0,1678	0,1832	0,048*
H1B	1,0140	-0,3903	0,1779	0,048*
S2	0,03211(13)	0,75482(11)	0,40028(5)	0,0111(2)
O2	0,5839(4)	-0,2662(3)	0,20692(15)	0,0194(5)
C2	1,1228(6)	-0,2601(7)	0,0689(3)	0,0380(11)
H2A	1,0981	-0,3618	0,0334	0,057*
H2B	1,2738	-0,2734	0,0838	0,057*
H2C	1,0901	-0,1394	0,0387	0,057*
O3	0,6701(5)	-0,3951(4)	0,07188(17)	0,0334(7)
O4	-0,0257(4)	0,5932(3)	0,35519(15)	0,0145(5)
O5	0,2352(4)	0,6997(3)	0,44246(15)	0,0168(5)
O6	-0,1461(4)	0,8107(3)	0,46055(15)	0,0185(5)
O7	0,0637(4)	0,9127(3)	0,34052(15)	0,0154(5)
O10	0,4414(4)	0,0309(3)	0,29449(15)	0,0150(5)
H10	0,506(5)	-0,053(4)	0,270(2)	0,022*
O11	0,8040(4)	0,2094(3)	0,29243(15)	0,0150(5)
H11	0,320(4)	-0,002(5)	0,312(2)	0,022*
O12	0,5818(4)	0,4800(3)	0,37930(15)	0,0144(5)
H12	0,876(6)	0,123(4)	0,314(2)	0,022*
O13	0,2385(3)	0,2922(3)	0,38092(14)	0,0120(5)
H13	0,859(6)	0,223(5)	0,2449(16)	0,018*
O14	0,4417(4)	0,3907(3)	0,23676(14)	0,0142(5)
H14	0,693(4)	0,535(5)	0,373(2)	0,021*
O15	0,6059(4)	0,1297(3)	0,43580(15)	0,0136(5)

Anhang

H15	0,493(5)	0,554(5)	0,401(2)	0,020*
O17	0,3654(4)	0,2445(4)	0,09585(16)	0,0212(6)
H16	0,147(6)	0,386(4)	0,372(2)	0,032*
O16	0,9316(5)	0,2410(5)	0,14160(18)	0,0348(7)
H17	0,200(8)	0,262(6)	0,4320(18)	0,052*
H18	0,484(8)	0,495(4)	0,227(3)	0,052*
H19	0,417(8)	0,351(6)	0,192(2)	0,052*
H20	0,661(8)	0,192(7)	0,469(3)	0,052*
H21	0,659(8)	0,021(7)	0,446(3)	0,052*
H25	0,450(7)	0,145(4)	0,085(3)	0,052*
H24	0,375(8)	0,305(5)	0,051(2)	0,052*
H23	0,877(7)	0,334(5)	0,119(3)	0,052*
H22	1,061(4)	0,231(6)	0,124(3)	0,052*

Tabelle 120: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **12b**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0165(4)	0,0133(4)	0,0127(4)	-0,0008(3)	0,0015(3)	-0,0006(3)
Al1	0,0111(5)	0,0109(5)	0,0099(5)	-0,0018(4)	0,0001(4)	-0,0001(4)
O1	0,060(2)	0,0268(16)	0,0420(19)	0,0213(15)	0,0283(16)	0,0221(15)
C1	0,018(2)	0,087(4)	0,016(2)	-0,008(2)	-0,0013(16)	0,001(2)
S2	0,0107(4)	0,0110(4)	0,0115(4)	-0,0009(3)	0,0002(3)	0,0002(3)
O2	0,0248(14)	0,0157(12)	0,0173(13)	-0,0045(10)	0,0078(10)	-0,0026(10)
C2	0,017(2)	0,073(3)	0,023(2)	-0,007(2)	0,0042(16)	0,002(2)
O3	0,0375(17)	0,0420(17)	0,0246(15)	-0,0210(13)	0,0110(12)	-0,0187(13)
O4	0,0121(12)	0,0122(11)	0,0199(13)	-0,0019(9)	-0,0025(9)	-0,0032(10)
O5	0,0148(12)	0,0175(12)	0,0183(13)	0,0029(9)	-0,0062(10)	-0,0058(10)
O6	0,0183(13)	0,0180(12)	0,0165(12)	0,0062(10)	0,0065(10)	0,0021(10)
O7	0,0143(12)	0,0113(11)	0,0195(13)	-0,0021(9)	0,0045(9)	0,0038(10)
O10	0,0143(12)	0,0129(12)	0,0177(13)	-0,0026(9)	0,0048(10)	-0,0040(10)
O11	0,0135(12)	0,0158(12)	0,0143(12)	0,0019(9)	0,0026(9)	0,0021(10)
O12	0,0110(12)	0,0141(12)	0,0184(13)	-0,0032(9)	0,0011(10)	-0,0029(10)
O13	0,0117(12)	0,0106(11)	0,0135(12)	-0,0011(9)	0,0010(9)	0,0007(9)
O14	0,0189(12)	0,0141(12)	0,0100(12)	-0,0036(9)	-0,0009(9)	0,0009(9)
O15	0,0159(12)	0,0110(11)	0,0135(12)	0,0005(9)	-0,0011(9)	-0,0012(9)
O17	0,0228(14)	0,0227(14)	0,0175(13)	0,0009(11)	-0,0001(11)	-0,0023(11)
O16	0,0250(16)	0,057(2)	0,0215(16)	-0,0041(14)	0,0056(12)	0,0013(14)

Tabelle 121: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 von **13**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
S1	0,15913(6)	0,68947(5)	0,46281(4)	0,02230(18)
S2	0,66025(6)	0,69755(6)	0,46224(4)	0,02287(18)
S3	0,02465(7)	0,85516(6)	0,70197(4)	0,02834(19)
S4	0,50234(7)	0,86161(6)	0,70142(4)	0,0306(2)
S5	0,6755(4)	0,2175(4)	0,7386(3)	0,0415(7)
S5A	0,6324(3)	0,2055(3)	0,73618(19)	0,0415(7)
S6	0,16096(10)	0,45871(10)	0,86612(5)	0,0547(3)

Anhang

S7	0,64747(10)	0,55983(11)	0,89436(5)	0,0659(3)
AI1	0,08745(8)	0,44259(7)	0,33176(4)	0,0231(2)
AI2	0,25413(7)	0,99529(7)	0,49215(5)	0,0235(2)
AI3	0,42187(8)	0,54553(7)	0,66668(5)	0,0237(2)
O1	0,21351(18)	0,43749(19)	0,37808(11)	0,0245(5)
H1	0,223(3)	0,494(3)	0,3839(17)	0,041(11)*
H2	0,241(3)	0,394(3)	0,415(2)	0,051(11)*
O2	-0,0164(2)	0,55890(18)	0,39223(12)	0,0307(5)
H3	0,008(3)	0,582(2)	0,4204(16)	0,023(9)*
H4	-0,090(4)	0,586(4)	0,397(2)	0,074(15)*
O3	0,0606(2)	0,33308(18)	0,39289(12)	0,0264(5)
H5	0,018(3)	0,345(3)	0,430(2)	0,048(12)*
H6	0,067(3)	0,268(3)	0,3791(18)	0,049(11)*
O4	-0,04331(19)	0,4499(2)	0,28956(12)	0,0299(5)
H7	-0,068(4)	0,489(4)	0,257(2)	0,066(15)*
H8	-0,060(3)	0,394(3)	0,2877(19)	0,054(13)*
O5	0,1875(2)	0,32271(18)	0,27431(12)	0,0287(5)
H9	0,175(4)	0,306(4)	0,236(2)	0,080(16)*
H10	0,261(4)	0,303(3)	0,2774(18)	0,049(12)*
O6	0,1204(2)	0,5440(2)	0,26871(13)	0,0333(5)
H11	0,180(4)	0,521(4)	0,235(2)	0,086(17)*
H12	0,101(3)	0,612(4)	0,272(2)	0,056(13)*
O7	0,3645(2)	0,88255(18)	0,43242(13)	0,0303(5)
H14	0,356(3)	0,869(3)	0,393(2)	0,054(13)*
H13	0,433(4)	0,861(3)	0,431(2)	0,053(14)*
O8	0,37601(18)	0,99565(18)	0,54156(12)	0,0269(5)
H15	0,391(3)	0,955(3)	0,581(2)	0,062(12)*
H16	0,386(3)	1,053(3)	0,5449(17)	0,039(10)*
O9	0,2771(2)	1,10648(18)	0,43280(13)	0,0283(5)
H17	0,327(3)	1,089(3)	0,394(2)	0,049(12)*
H18	0,269(3)	1,170(3)	0,4466(18)	0,046(11)*
O10	0,2323(2)	0,88462(18)	0,55223(13)	0,0290(5)
H19	0,190(4)	0,895(3)	0,594(2)	0,065(14)*
H20	0,238(3)	0,826(3)	0,5392(18)	0,043(11)*
O11	0,1453(2)	1,10899(18)	0,55159(14)	0,0315(5)
H21	0,154(3)	1,122(3)	0,596(2)	0,059(13)*
H22	0,080(4)	1,135(3)	0,5494(19)	0,046(13)*
O12	0,1332(2)	0,9924(2)	0,44421(13)	0,0324(5)
H23	0,116(3)	1,029(3)	0,411(2)	0,054(13)*
H24	0,120(3)	0,935(3)	0,4411(18)	0,045(11)*
O13	0,5533(2)	0,5306(3)	0,71116(14)	0,0400(6)
H25	0,577(4)	0,480(3)	0,730(2)	0,050(15)*
H26	0,565(3)	0,588(3)	0,7215(19)	0,051(12)*
O14	0,29364(18)	0,55415(18)	0,62103(11)	0,0248(5)
H27	0,269(4)	0,598(4)	0,580(2)	0,078(14)*
H28	0,278(3)	0,503(3)	0,6155(17)	0,037(11)*
O15	0,4440(2)	0,66060(18)	0,61010(13)	0,0300(5)
H29	0,432(3)	0,732(3)	0,6260(18)	0,052(11)*
H30	0,485(3)	0,659(3)	0,575(2)	0,051(13)*
O16	0,5251(2)	0,43962(18)	0,60051(13)	0,0317(5)

Anhang

H31	0,596(4)	0,414(3)	0,5971(19)	0,049(12)*
H32	0,504(4)	0,408(3)	0,575(2)	0,060(14)*
O17	0,3229(2)	0,65449(18)	0,73009(13)	0,0333(5)
H33	0,247(4)	0,681(3)	0,723(2)	0,066(13)*
H34	0,326(4)	0,649(4)	0,776(3)	0,106(19)*
O18	0,3943(3)	0,4299(2)	0,71980(16)	0,0423(6)
H35	0,361(4)	0,430(4)	0,759(3)	0,085(18)*
H36	0,445(5)	0,366(5)	0,712(3)	0,11(2)*
O19	0,22881(19)	0,69286(16)	0,51773(11)	0,0324(5)
O20	0,07802(18)	0,62979(16)	0,48752(10)	0,0298(5)
O21	0,08978(17)	0,80453(15)	0,44427(11)	0,0290(5)
O22	0,24016(17)	0,62890(15)	0,40220(10)	0,0277(5)
O23	0,59776(18)	0,81129(15)	0,43792(11)	0,0304(5)
O24	0,57348(18)	0,64399(16)	0,48589(10)	0,0307(5)
O25	0,7236(2)	0,70418(16)	0,51945(11)	0,0345(5)
O26	0,74525(17)	0,63058(16)	0,40474(11)	0,0295(5)
O27	0,09260(18)	0,73821(16)	0,71606(11)	0,0343(5)
O28	0,1009(2)	0,91636(19)	0,67586(12)	0,0471(6)
O29	-0,0619(2)	0,86193(17)	0,65616(12)	0,0392(6)
O30	0,4201(2)	0,86490(19)	0,65307(13)	0,0498(7)
O31	0,5783(2)	0,74708(18)	0,71267(13)	0,0433(6)
O32	0,5665(2)	0,9351(2)	0,68114(13)	0,0516(7)
O33	0,653(2)	0,3329(13)	0,7651(10)	0,0570(16)
O34	0,7927(6)	0,1473(5)	0,7090(3)	0,0412(17)
O35	0,5861(7)	0,2260(6)	0,6925(4)	0,0437(18)
O33A	0,6514(14)	0,3042(8)	0,7531(7)	0,0570(16)
O34A	0,7280(6)	0,1381(4)	0,6858(3)	0,0668(17)
O35A	0,5186(6)	0,2285(4)	0,7116(3)	0,0513(15)
O36	0,1299(5)	0,4118(3)	0,80756(19)	0,0611(17)
O37	0,0833(5)	0,5695(5)	0,8839(3)	0,0902(19)
O38	0,2852(5)	0,4476(5)	0,8512(3)	0,0725(16)
O36A	0,052(2)	0,483(3)	0,8372(14)	0,078(12)
O37A	0,146(4)	0,571(3)	0,8947(16)	0,080(11)
O38A	0,262(3)	0,409(3)	0,827(2)	0,096(14)
O39	0,6809(2)	0,5431(2)	0,81991(13)	0,0589(7)
O40	0,5208(3)	0,6176(4)	0,91305(17)	0,1071(13)
O41	0,7105(3)	0,6146(4)	0,92499(16)	0,1083(14)
O42	0,3278(4)	0,6515(4)	0,85792(17)	0,0801(10)
H37	0,388(3)	0,645(4)	0,870(3)	0,09(2)*
H38	0,312(6)	0,598(4)	0,871(3)	0,117*
O43	0,1412(3)	0,3012(3)	0,15361(15)	0,0593(8)
H39	0,077(3)	0,346(4)	0,147(3)	0,09(2)*
H40	0,184(3)	0,331(3)	0,1287(19)	0,058(14)*
O44	0,1644(3)	1,1101(3)	0,68066(19)	0,0549(14)
H41	0,167(5)	1,051(3)	0,702(3)	0,09(2)*
H42	0,206(8)	1,149(7)	0,678(6)	0,117*
O44A	0,2358(19)	1,1527(18)	0,6669(12)	0,030(5)
H41A	0,2693	11945	0,6483	0,040*
H42A	0,2069	11276	0,7020	0,040*
O44B	0,166(2)	1,2127(18)	0,7314(12)	0,033(7)

Anhang

H41B	0,1987	11639	0,7008	0,043*
H42B	0,2175	12365	0,7388	0,043*
O45	-0,0768(6)	1,2449(3)	0,7251(3)	0,0791(19)
H43	-0,116(5)	1,209(5)	0,716(3)	0,103*
H44	-0,006(3)	1,203(5)	0,724(5)	0,103*
O45A	-0,022(2)	1,2453(16)	0,6944(14)	0,030(5)
H43A	0,0485	12177	0,6770	0,040*
H44A	-0,0410	11912	0,7083	0,040*
O45B	0,063(3)	1,188(2)	0,7477(13)	0,039(8)
H43B	0,0566	11747	0,7074	0,050*
H44B	0,1350	11690	0,7487	0,050*
O46	0,2901(4)	1,2013(3)	0,7385(2)	0,0790(16)
H45	0,252(3)	1,263(3)	0,754(3)	0,103*
H46	0,352(3)	1,197(4)	0,716(3)	0,103*
C1	-0,0540(3)	0,9176(3)	0,78083(19)	0,0520(10)
H1A	-0,0993	0,9957	0,7730	0,062*
H1B	-0,1098	0,8818	0,7982	0,062*
C2	0,025(3)	0,9101(13)	0,8353(14)	0,093(3)
H2A	0,0604	0,8322	0,8480	0,112*
H2B	0,0889	0,9340	0,8147	0,112*
C3	-0,0332(11)	0,9758(8)	0,8990(4)	0,191(7)
H3A	0,0243	0,9653	0,9299	0,287*
H3B	-0,0666	10536	0,8877	0,287*
H3C	-0,0951	0,9516	0,9211	0,287*
C2A	0,028(11)	0,885(6)	0,840(7)	0,093(3)
H2AA	-0,0180	0,8842	0,8847	0,112*
H2AB	0,0900	0,8117	0,8308	0,112*
C3A	0,079(3)	0,972(3)	0,8372(15)	0,107(13)
H3AA	0,1305	0,9579	0,8720	0,161*
H3AB	0,1232	0,9715	0,7923	0,161*
H3AC	0,0160	10435	0,8458	0,161*
C4	0,4102(11)	0,9030(8)	0,7815(5)	0,052(2)
H4AA	0,3574	0,9803	0,7787	0,063*
H4AB	0,3617	0,8574	0,7908	0,063*
C5	0,4804(10)	0,8914(8)	0,8398(4)	0,112(4)
H5A	0,5274	0,9385	0,8317	0,135*
H5B	0,5341	0,8145	0,8428	0,135*
C6	0,395(2)	0,9262(14)	0,9069(6)	0,237(10)
H6A	0,4393	0,9192	0,9448	0,355*
H6B	0,3427	10026	0,9037	0,355*
H6C	0,3493	0,8789	0,9147	0,355*
C4A	0,427(2)	0,9331(16)	0,7795(11)	0,052(2)
H4A	0,4839	0,9358	0,8082	0,063*
H4B	0,3782	10094	0,7693	0,063*
C5A	0,3466(14)	0,8751(10)	0,8195(6)	0,071(5)
H5AA	0,2876	0,8750	0,7912	0,086*
H5AB	0,3947	0,7979	0,8277	0,086*
C6A	0,2839(16)	0,9325(16)	0,8885(7)	0,093(6)
H6AA	0,2353	0,8936	0,9115	0,139*
H6AB	0,3419	0,9314	0,9170	0,139*

Anhang

H6AC	0,2349	10085	0,8805	0,139*
C7	0,6317(15)	0,1341(11)	0,8112(4)	0,080(3)
H7A	0,6153	0,0748	0,7909	0,097*
H7B	0,6999	0,0987	0,8354	0,097*
C8	0,5282(6)	0,1935(8)	0,8637(3)	0,114(3)
H8A	0,4566	0,1956	0,8469	0,136*
H8B	0,5232	0,2702	0,8673	0,136*
C9	0,5300(9)	0,1439(13)	0,9354(4)	0,182(7)
H9A	0,4599	0,1881	0,9653	0,273*
H9B	0,5323	0,0687	0,9331	0,273*
H9C	0,5991	0,1435	0,9536	0,273*
C7A	0,656(5)	0,154(4)	0,8253(12)	0,080(3)
H7AA	0,7355	0,1415	0,8342	0,097*
H7AB	0,5984	0,2049	0,8602	0,097*
C8A	0,635(2)	0,049(2)	0,8209(13)	0,153(14)
H8AA	0,7003	-0,0042	0,7911	0,183*
H8AB	0,5622	0,0627	0,8019	0,183*
C9A	0,626(3)	0,002(2)	0,8965(11)	0,118(11)
H9AA	0,6127	-0,0668	0,8955	0,177*
H9AB	0,6988	-0,0110	0,9147	0,177*
H9AC	0,5613	0,0555	0,9254	0,177*
C10	0,1429(8)	0,3846(6)	0,9411(4)	0,067(2)
H10A	0,1903	0,3950	0,9740	0,081*
H10B	0,0602	0,4142	0,9619	0,081*
C11	0,1792(10)	0,2613(6)	0,9266(4)	0,117(4)
H11A	0,2635	0,2309	0,9093	0,140*
H11B	0,1370	0,2518	0,8903	0,140*
C12	0,1548(14)	0,1949(7)	0,9893(4)	0,161(7)
H12A	0,1799	0,1175	0,9765	0,242*
H12B	0,1978	0,2021	10251	0,242*
H12C	0,0713	0,2230	10060	0,242*
C10A	0,170(3)	0,354(3)	0,927(3)	0,067(2)
H10C	0,1525	0,3877	0,9731	0,081*
H10D	0,1096	0,3241	0,9228	0,081*
C11A	0,289(3)	0,258(2)	0,9228(19)	0,108(15)
H11C	0,3008	0,2149	0,8809	0,129*
H11D	0,3517	0,2874	0,9199	0,129*
C12A	0,295(6)	0,183(4)	0,984(2)	0,18(2)
H12D	0,3708	0,1227	0,9799	0,272*
H12E	0,2841	0,2247	10260	0,272*
H12F	0,2332	0,1523	0,9870	0,272*
C10B	0,180(2)	0,333(4)	0,927(4)	0,067(2)
H10E	0,2388	0,2653	0,9051	0,081*
H10F	0,2054	0,3457	0,9698	0,081*
C11B	0,0599(18)	0,322(2)	0,9420(15)	0,039(7)
H11E	0,0409	0,3017	0,8992	0,047*
H11F	0,0010	0,3948	0,9564	0,047*
C12B	0,049(6)	0,238(5)	0,997(3)	0,18(2)
H12G	-0,0305	0,2374	10023	0,272*
H12H	0,1046	0,1650	0,9826	0,272*

Anhang

H12I	0,0646	0,2583	10399	0,272*
C13	0,687(2)	0,4260(14)	0,9351(15)	0,132(5)
H13A	0,6543	0,4366	0,9838	0,158*
H13B	0,6513	0,3816	0,9144	0,158*
C14	0,815(2)	0,3634(14)	0,9299(10)	0,155(7)
H14A	0,8521	0,4079	0,9493	0,186*
H14B	0,8482	0,3491	0,8814	0,186*
C15	0,841(2)	0,2553(12)	0,9672(9)	0,185(10)
H15A	0,9254	0,2162	0,9627	0,277*
H15B	0,8092	0,2694	10153	0,277*
H15C	0,8053	0,2106	0,9475	0,277*
C13A	0,640(3)	0,436(2)	0,937(3)	0,132(5)
H13C	0,6271	0,4449	0,9866	0,158*
H13D	0,5781	0,4157	0,9222	0,158*
C14A	0,760(3)	0,353(2)	0,9120(13)	0,116(9)
H14C	0,8234	0,3797	0,9164	0,139*
H14D	0,7675	0,3276	0,8648	0,139*
C15A	0,754(5)	0,264(3)	0,9651(18)	0,226(18)
H15D	0,8267	0,2003	0,9580	0,340*
H15E	0,7436	0,2943	10109	0,340*
H15F	0,6885	0,2429	0,9601	0,340*

Tabelle 122: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **13**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0198(4)	0,0168(3)	0,0318(4)	-0,0075(3)	-0,0064(3)	0,0013(3)
S2	0,0208(4)	0,0176(4)	0,0322(4)	-0,0082(3)	-0,0068(3)	0,0011(3)
S3	0,0276(4)	0,0238(4)	0,0337(4)	-0,0086(3)	-0,0062(3)	-0,0011(3)
S4	0,0312(5)	0,0294(4)	0,0332(4)	-0,0126(4)	-0,0063(4)	0,0013(3)
S5	0,037(2)	0,0354(10)	0,0417(7)	-0,0018(12)	-0,0039(16)	0,0036(7)
S5A	0,037(2)	0,0354(10)	0,0417(7)	-0,0018(12)	-0,0039(16)	0,0036(7)
S6	0,0526(7)	0,0728(7)	0,0440(6)	-0,0263(6)	-0,0192(5)	0,0175(5)
S7	0,0562(7)	0,1083(10)	0,0367(6)	-0,0348(7)	-0,0101(5)	0,0185(6)
Al1	0,0199(5)	0,0226(4)	0,0278(5)	-0,0082(4)	-0,0055(4)	0,0013(4)
Al2	0,0188(5)	0,0157(4)	0,0381(5)	-0,0068(4)	-0,0108(4)	0,0041(4)
Al3	0,0200(5)	0,0202(4)	0,0320(5)	-0,0077(4)	-0,0066(4)	0,0015(4)
O1	0,0224(12)	0,0207(11)	0,0342(13)	-0,0098(10)	-0,0107(10)	0,0023(10)
O2	0,0216(13)	0,0332(12)	0,0382(14)	-0,0087(11)	-0,0079(11)	-0,0092(10)
O3	0,0304(13)	0,0245(12)	0,0272(13)	-0,0137(10)	-0,0029(10)	-0,0001(9)
O4	0,0279(13)	0,0308(13)	0,0352(14)	-0,0130(11)	-0,0129(10)	0,0052(11)
O5	0,0225(13)	0,0323(12)	0,0317(14)	-0,0091(10)	-0,0059(11)	-0,0042(10)
O6	0,0316(14)	0,0267(13)	0,0418(14)	-0,0114(11)	-0,0053(11)	0,0069(11)
O7	0,0259(15)	0,0267(12)	0,0393(15)	-0,0080(11)	-0,0108(11)	-0,0035(10)
O8	0,0250(12)	0,0171(11)	0,0409(14)	-0,0080(10)	-0,0129(10)	0,0052(10)
O9	0,0315(13)	0,0191(11)	0,0371(14)	-0,0120(10)	-0,0076(11)	0,0042(10)
O10	0,0321(13)	0,0181(11)	0,0413(15)	-0,0129(10)	-0,0102(11)	0,0047(10)
O11	0,0190(13)	0,0242(12)	0,0492(17)	-0,0040(10)	-0,0088(12)	-0,0002(10)
O12	0,0302(13)	0,0230(12)	0,0523(16)	-0,0144(11)	-0,0230(11)	0,0126(11)
O13	0,0297(14)	0,0412(17)	0,0512(17)	-0,0112(13)	-0,0157(12)	-0,0023(14)

Anhang

O14	0,0221(12)	0,0192(11)	0,0359(13)	-0,0092(10)	-0,0081(9)	0,0000(9)
O15	0,0323(13)	0,0254(12)	0,0364(14)	-0,0161(10)	-0,0032(11)	0,0014(10)
O16	0,0188(13)	0,0313(12)	0,0449(15)	-0,0078(11)	-0,0048(11)	-0,0096(11)
O17	0,0234(13)	0,0373(13)	0,0369(15)	-0,0063(11)	-0,0083(11)	-0,0058(10)
O18	0,0426(16)	0,0386(15)	0,0472(17)	-0,0174(13)	-0,0100(13)	0,0177(12)
O19	0,0391(13)	0,0216(11)	0,0441(13)	-0,0143(10)	-0,0227(11)	0,0069(9)
O20	0,0317(12)	0,0296(11)	0,0336(12)	-0,0193(10)	0,0006(10)	-0,0037(9)
O21	0,0228(11)	0,0184(10)	0,0462(13)	-0,0056(9)	-0,0119(10)	0,0026(9)
O22	0,0210(11)	0,0243(10)	0,0383(12)	-0,0097(9)	-0,0004(9)	-0,0023(9)
O23	0,0267(12)	0,0183(10)	0,0490(13)	-0,0076(9)	-0,0162(10)	0,0025(9)
O24	0,0332(12)	0,0308(11)	0,0352(12)	-0,0214(10)	0,0001(10)	-0,0040(9)
O25	0,0462(14)	0,0244(11)	0,0422(13)	-0,0182(10)	-0,0222(11)	0,0054(9)
O26	0,0224(11)	0,0256(11)	0,0411(13)	-0,0099(9)	-0,0018(10)	-0,0046(9)
O27	0,0274(12)	0,0233(11)	0,0519(14)	-0,0051(9)	-0,0146(11)	-0,0034(10)
O28	0,0533(16)	0,0432(14)	0,0556(16)	-0,0325(13)	0,0000(13)	-0,0063(11)
O29	0,0486(15)	0,0266(11)	0,0494(14)	-0,0153(11)	-0,0265(12)	0,0092(10)
O30	0,0675(18)	0,0335(13)	0,0621(16)	-0,0247(13)	-0,0409(14)	0,0199(11)
O31	0,0318(13)	0,0323(12)	0,0639(16)	-0,0054(11)	-0,0163(12)	-0,0018(11)
O32	0,0643(18)	0,0500(15)	0,0545(16)	-0,0404(14)	0,0021(13)	-0,0080(12)
O33	0,086(2)	0,019(6)	0,056(5)	0,001(4)	-0,026(3)	-0,026(3)
O34	0,032(4)	0,028(3)	0,057(4)	-0,001(3)	-0,015(3)	0,010(3)
O35	0,029(5)	0,030(3)	0,065(5)	0,000(3)	-0,015(4)	-0,007(3)
O33A	0,086(2)	0,019(6)	0,056(5)	0,001(4)	-0,026(3)	-0,026(3)
O34A	0,063(4)	0,062(3)	0,051(3)	0,002(3)	0,005(3)	-0,004(3)
O35A	0,049(4)	0,032(3)	0,070(4)	-0,007(3)	-0,022(3)	0,006(2)
O36	0,078(4)	0,063(3)	0,052(2)	-0,029(3)	-0,037(2)	0,0206(19)
O37	0,075(4)	0,089(3)	0,101(4)	-0,010(3)	-0,044(3)	-0,006(3)
O38	0,055(3)	0,113(4)	0,059(3)	-0,040(3)	-0,014(2)	0,018(3)
O36A	0,030(14)	0,14(3)	0,064(17)	-0,025(16)	-0,031(12)	0,056(17)
O37A	0,11(2)	0,066(15)	0,060(17)	-0,040(18)	0,037(16)	0,006(12)
O38A	0,09(2)	0,08(2)	0,11(3)	-0,039(16)	0,03(2)	0,046(18)
O39	0,0523(17)	0,081(2)	0,0402(15)	-0,0212(15)	-0,0066(13)	0,0049(13)
O40	0,060(2)	0,193(4)	0,065(2)	-0,044(3)	-0,0014(18)	-0,010(2)
O41	0,099(3)	0,213(4)	0,0474(19)	-0,094(3)	-0,0123(18)	-0,014(2)
O42	0,085(3)	0,125(3)	0,0430(19)	-0,049(3)	-0,0151(18)	-0,0127(19)
O43	0,055(2)	0,080(2)	0,0409(17)	-0,018(2)	-0,0122(16)	-0,0096(15)
O44	0,071(3)	0,041(2)	0,056(2)	-0,0222(18)	-0,0125(18)	-0,0028(16)
O44A	0,029(7)	0,032(6)	0,036(7)	-0,018(5)	-0,001(4)	0,002(4)
O44B	0,033(9)	0,033(8)	0,033(9)	-0,010(5)	-0,011(5)	-0,006(5)
O45	0,081(4)	0,035(2)	0,104(4)	-0,010(2)	0,006(4)	0,012(2)
O45A	0,029(7)	0,032(6)	0,036(7)	-0,018(5)	-0,001(4)	0,002(4)
O45B	0,040(11)	0,038(11)	0,030(11)	-0,003(9)	-0,010(9)	-0,003(8)
O46	0,082(3)	0,075(3)	0,090(3)	-0,043(2)	0,004(2)	-0,025(2)
C1	0,055(2)	0,039(2)	0,049(2)	-0,0037(18)	0,0029(19)	-0,0115(17)
C2	0,148(6)	0,065(9)	0,057(5)	-0,017(8)	-0,037(4)	-0,014(8)
C3	0,278(15)	0,163(10)	0,074(7)	0,003(9)	-0,046(8)	-0,070(6)
C2A	0,148(6)	0,065(9)	0,057(5)	-0,017(8)	-0,037(4)	-0,014(8)
C3A	0,14(3)	0,12(3)	0,08(2)	-0,07(2)	-0,02(2)	-0,016(18)
C4	0,055(5)	0,039(6)	0,059(3)	-0,026(4)	0,022(3)	0,007(4)
C5	0,196(10)	0,119(7)	0,034(4)	-0,077(7)	0,004(5)	-0,014(4)

Anhang

C6	0,39(3)	0,253(17)	0,089(9)	-0,178(18)	0,079(13)	-0,079(10)
C4A	0,055(5)	0,039(6)	0,059(3)	-0,026(4)	0,022(3)	0,007(4)
C5A	0,108(12)	0,055(8)	0,056(9)	-0,037(8)	-0,004(8)	-0,012(6)
C6A	0,098(12)	0,151(15)	0,032(7)	-0,054(11)	0,016(7)	-0,031(8)
C7	0,067(9)	0,076(7)	0,067(5)	0,005(4)	-0,005(5)	0,026(5)
C8	0,054(5)	0,192(9)	0,061(5)	-0,013(5)	0,002(4)	0,017(5)
C9	0,110(8)	0,33(2)	0,078(6)	-0,063(10)	-0,001(6)	0,052(9)
C7A	0,067(9)	0,076(7)	0,067(5)	0,005(4)	-0,005(5)	0,026(5)
C8A	0,10(2)	0,10(2)	0,26(4)	-0,007(18)	-0,11(3)	0,03(2)
C9A	0,17(3)	0,12(2)	0,081(16)	-0,06(2)	-0,053(17)	0,078(16)
C10	0,084(5)	0,076(6)	0,036(4)	-0,024(4)	-0,005(3)	0,008(4)
C11	0,159(10)	0,088(6)	0,085(6)	-0,032(6)	0,000(6)	0,036(5)
C12	0,31(2)	0,089(7)	0,063(5)	-0,061(9)	0,005(8)	0,014(5)
C10A	0,084(5)	0,076(6)	0,036(4)	-0,024(4)	-0,005(3)	0,008(4)
C11A	0,20(4)	0,12(3)	0,05(2)	-0,11(3)	-0,03(2)	-0,005(19)
C12A	0,14(4)	0,18(4)	0,21(5)	-0,01(3)	-0,07(4)	-0,09(4)
C10B	0,084(5)	0,076(6)	0,036(4)	-0,024(4)	-0,005(3)	0,008(4)
C11B	0,036(8)	0,042(8)	0,040(8)	-0,017(5)	0,002(5)	0,007(5)
C12B	0,14(4)	0,18(4)	0,21(5)	-0,01(3)	-0,07(4)	-0,09(4)
C13	0,112(14)	0,158(7)	0,082(5)	-0,010(9)	0,004(12)	0,039(5)
C14	0,169(14)	0,132(11)	0,150(12)	-0,022(10)	-0,068(10)	0,020(9)
C15	0,204(19)	0,128(12)	0,128(11)	0,055(11)	-0,046(13)	0,021(8)
C13A	0,112(14)	0,158(7)	0,082(5)	-0,010(9)	0,004(12)	0,039(5)
C14A	0,100(16)	0,142(15)	0,091(13)	-0,016(12)	-0,032(11)	-0,026(11)
C15A	0,19(3)	0,32(4)	0,13(2)	-0,05(3)	-0,02(2)	0,00(2)

Tabelle 123: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **14**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{iso}/U_{eq}^2
Ga1	0,0000	1,0000	0,5000	0,01389(9)
S1	0,46927(7)	0,49561(6)	0,76566(4)	0,01686(11)
O1	0,3681(2)	0,6898(2)	0,81615(12)	0,0231(3)
O2	0,3352(2)	0,4464(2)	0,65562(12)	0,0227(3)
O3	0,7255(2)	0,5083(2)	0,73573(13)	0,0227(3)
H14	0,088(5)	0,838(5)	0,722(3)	0,034*
H16	0,315(5)	1,182(4)	0,561(2)	0,034*
O12	-0,0313(3)	0,8785(2)	0,68686(13)	0,0198(3)
O11	0,1410(2)	0,7138(2)	0,46226(13)	0,0203(3)
O13	0,30984(15)	1,0811(2)	0,53091(13)	0,0213(3)
H15	0,441(3)	1,027(6)	0,509(4)	0,032*
C1	0,4485(3)	0,2664(3)	0,88510(18)	0,0233(4)
H1F	0,5098	0,1333	0,8497	0,028*
H1G	0,5504	0,2848	0,9580	0,028*
C2	0,1946(4)	0,2354(4)	0,9334(2)	0,0401(5)
H2A	0,0921	0,2197	0,8614	0,060*
H2B	0,1363	0,3629	0,9734	0,060*
H2C	0,1915	0,1037	0,9966	0,060*
H11	0,208(7)	0,642(6)	0,517(3)	0,060*

Anhang

H12	0,161(6)	0,680(6)	0,395(3)	0,060*
H13	-0,115(7)	0,785(6)	0,698(3)	0,060*

Tabelle 124: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **14**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0,01123(13)	0,01337(13)	0,01760(14)	-0,00047(9)	-0,00060(9)	-0,00402(9)
S1	0,0188(2)	0,0163(2)	0,0158(2)	0,00037(15)	-0,00317(16)	-0,00360(15)
O1	0,0267(7)	0,0210(6)	0,0228(6)	0,0035(5)	-0,0053(5)	-0,0080(5)
O2	0,0290(7)	0,0192(6)	0,0208(6)	0,0019(5)	-0,0103(5)	-0,0058(5)
O3	0,0202(6)	0,0235(6)	0,0246(6)	-0,0019(5)	0,0006(5)	-0,0041(5)
O12	0,0185(6)	0,0205(6)	0,0202(6)	-0,0022(5)	-0,0016(5)	-0,0015(5)
O11	0,0245(7)	0,0170(6)	0,0197(6)	0,0048(5)	-0,0030(5)	-0,0053(5)
O13	0,0125(6)	0,0216(6)	0,0325(7)	-0,0018(5)	-0,0011(5)	-0,0129(5)
C1	0,0244(9)	0,0209(8)	0,0233(9)	0,0007(7)	-0,0036(7)	0,0018(7)
C2	0,0323(12)	0,0399(13)	0,0438(13)	-0,0051(10)	0,0048(10)	0,0110(10)
O13	0,0125(6)	0,0216(6)	0,0325(7)	-0,0018(5)	-0,0011(5)	-0,0129(5)
C1	0,0244(9)	0,0209(8)	0,0233(9)	0,0007(7)	-0,0036(7)	0,0018(7)
C2	0,0323(12)	0,0399(13)	0,0438(13)	-0,0051(10)	0,0048(10)	0,0110(10)

Tabelle 125: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 von **15**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
In1	0,3333	0,6667	0,30728(18)	0,00773(9)
O1	0,4540(2)	0,7461(3)	0,4418(3)	0,0151(7)
C1	0,6042(3)	0,8399(3)	0,5964(5)	0,0169(9)
H1A	0,6475	0,8703	0,5134	0,020*
H1AB	0,6305	0,8851	0,6783	0,020*
S1	0,49026(6)	0,82212(6)	0,5539(2)	0,00962(13)
O2	0,4300(2)	0,7874(2)	0,6838(3)	0,0139(7)
C2	0,6043(2)	0,7472(3)	0,6353(4)	0,0201(7)
H2A	0,5784	0,7019	0,5548	0,030*
H2B	0,5642	0,7182	0,7204	0,030*
H2C	0,6703	0,7621	0,6554	0,030*
O3	0,4995(2)	0,9111(2)	0,5053(4)	0,0200(7)

Tabelle 126: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **15**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
In1	0,00912(10)	0,00912(10)	0,00494(14)	0,00456(5)	0,000	0,000
O1	0,0119(14)	0,0198(14)	0,0110(15)	0,0060(11)	-0,0033(12)	-0,0058(13)
C1	0,0112(19)	0,0175(17)	0,0172(19)	0,0037(14)	-0,0028(15)	-0,0017(15)
S1	0,0094(5)	0,0094(5)	0,0077(3)	0,0029(2)	0,0001(4)	0,0009(5)
O2	0,0159(15)	0,0127(13)	0,0111(15)	0,0056(11)	0,0056(12)	0,0028(11)
C2	0,0175(16)	0,0267(18)	0,0209(18)	0,0147(14)	-0,0029(15)	-0,0022(15)
O3	0,0236(14)	0,0172(15)	0,0167(15)	0,0083(13)	0,0032(12)	0,0036(12)

Anhang

Tabelle 127: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **16**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^1/U_{eq}^2
S1	0,74042(6)	0,26359(7)	0,57714(3)	0,02418(17)
O1	0,77247(18)	0,4779(2)	0,57543(12)	0,0420(4)
N1	1,0066(2)	0,7923(3)	0,63639(14)	0,0276(4)
C1	0,5223(2)	0,2327(3)	0,58233(14)	0,0278(4)
H1E	0,448	0,2812	0,5187	0,033*
H1F	0,4987	0,0874	0,5884	0,033*
H1A	0,934(3)	0,691(4)	0,6146(18)	0,042*
H1B	1,078(3)	0,802(4)	0,5955(18)	0,040(6)*
H1C	1,056(4)	0,761(4)	0,696(2)	0,060*
H1D	0,952(4)	0,910(5)	0,638(2)	0,060*
O2	0,84393(17)	0,1664(2)	0,66691(10)	0,0332(4)
C2	0,4742(3)	0,3447(3)	0,66910(16)	0,0359(5)
H2A	0,5514	0,3016	0,7329	0,043*
H2B	0,4905	0,4912	0,6613	0,043*
O3	0,76041(18)	0,1595(2)	0,48696(11)	0,0402(4)
C3	0,2879(3)	0,3038(4)	0,67306(19)	0,0451(6)
H3A	0,2113	0,3469	0,6101	0,068*
H3B	0,26	0,3787	0,7289	0,068*
H3C	0,2724	0,1593	0,6828	0,068*

Tabelle 128: Atomauslenkungsparameter [Å²] von **16**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0221(3)	0,0248(3)	0,0256(3)	-0,00325(19)	0,00557(18)	-0,00103(19)
O1	0,0328(8)	0,0293(8)	0,0617(11)	-0,0069(6)	0,0060(7)	0,0058(7)
N1	0,0273(9)	0,0280(9)	0,0289(9)	-0,0013(7)	0,0093(8)	-0,0001(7)
C1	0,0227(9)	0,0300(10)	0,0314(10)	-0,0040(8)	0,0080(8)	-0,0034(8)
O2	0,0294(7)	0,0381(8)	0,0311(8)	0,0064(6)	0,0049(6)	0,0032(6)
C2	0,0344(11)	0,0366(12)	0,0398(12)	-0,0014(9)	0,0153(9)	-0,0090(9)
O3	0,0336(8)	0,0585(10)	0,0327(8)	-0,0117(7)	0,0164(6)	-0,0130(7)
C3	0,0375(12)	0,0513(14)	0,0532(14)	0,0036(11)	0,0243(11)	-0,0055(11)

Tabelle 129: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Å² von **17**. [1] für alle H-Atome [2] U_{iso} – Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors.

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^1/U_{eq}^2
S1	0,66462(10)	0,67150(16)	0,58936(12)	0,0242(3)
O1	0,6719(3)	0,5097(5)	0,6893(4)	0,0380(9)
O2	0,5704(3)	0,8019(4)	0,5806(3)	0,0313(8)
O3	0,6629(3)	0,6121(4)	0,4434(3)	0,0305(8)
N1	0,5577(4)	0,1800(7)	0,7353(5)	0,0292(9)
C1	0,7893(4)	0,8095(7)	0,6669(5)	0,0288(11)
H101	0,7952	0,8498	0,7677	0,035*
H102	0,8552	0,7272	0,6741	0,035*
C2	0,7914(5)	0,9922(7)	0,5746(6)	0,0352(12)
H111	0,7703	0,9545	0,4698	0,042*

Anhang

H112	0,7345	10858	0,5835	0,042*
C3	0,9053(5)	1,0911(7)	0,6214(6)	0,0418(13)
H131	0,9626	0,9984	0,6125	0,050*
H132	0,9265	11305	0,7258	0,050*
C4	0,9037(5)	1,2700(7)	0,5270(7)	0,0494(15)
H141	0,8748	12339	0,4228	0,074*
H142	0,9802	13213	0,5512	0,074*
H143	0,855	13697	0,5465	0,074*
H1A	0,596(6)	0,289(10)	0,725(7)	0,074*
H1B	0,517(6)	0,131(9)	0,649(8)	0,074*
H1D	0,602(6)	0,098(9)	0,806(8)	0,074*
H1C	0,502(6)	0,206(9)	0,765(8)	0,074*

Tabelle 130: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von 17.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0296(6)	0,0218(5)	0,0200(5)	-0,0038(6)	0,0067(4)	-0,0015(5)
O1	0,046(2)	0,0307(18)	0,034(2)	-0,0103(16)	0,0095(17)	0,0055(15)
O2	0,0322(19)	0,0320(18)	0,0299(17)	-0,0009(15)	0,0109(15)	-0,0037(14)
O3	0,035(2)	0,0298(17)	0,0263(17)	-0,0040(14)	0,0100(15)	-0,0071(13)
N1	0,032(2)	0,027(2)	0,028(2)	0,003(2)	0,0095(18)	0,0051(19)
C1	0,030(3)	0,029(2)	0,025(2)	-0,005(2)	0,005(2)	-0,001(2)
C2	0,037(3)	0,036(3)	0,032(3)	-0,005(2)	0,011(2)	-0,002(2)
C3	0,044(4)	0,044(3)	0,036(3)	-0,010(2)	0,012(3)	-0,003(2)
C4	0,051(4)	0,037(3)	0,065(4)	-0,011(3)	0,026(3)	0,003(3)
S1	0,0296(6)	0,0218(5)	0,0200(5)	-0,0038(6)	0,0067(4)	-0,0015(5)
O1	0,046(2)	0,0307(18)	0,034(2)	-0,0103(16)	0,0095(17)	0,0055(15)

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Frank bedanken für die Integration in den Arbeitskreis, die intensive Betreuung bei Fragestellungen aller Art und den Freiraum bei praktischen Tätigkeiten.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ich danke dem CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) für die Aufnahme der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten.

Das ZIM (Zentrum für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) stellte die Computerinfrastruktur und Unterstützung für quantenchemische Rechnungen zur Verfügung.

Bei Herrn Tobias Herrmann bedanke ich mich für informativen Gespräche, konstruktive Anregungen und die Einsicht in die verschiedenen Analysemethoden.

Mein Dank für die unermüdliche Unterstützung gilt darüber hinaus Herrn Felix Thoelen und Herrn Marten Lichte, welche mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Durch die interessanten Gespräche und die lockere Arbeitsatmosphäre sind auch die längsten Arbeitstage schöne Erinnerungen.

Johannes Merkelbach, Christos Romas, Maik Wyshusek und Ann-Kathrin Scherer danke ich für die immerwährend unterhaltsamen Ausflüge in die kulinarische Welt der großen Mensa. Außerdem standet ihr mir immer mit eurem grenzenlosen Ideenreichtum zur Seite, wenn ich selbst mal nicht weiterwusste.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. Reiß, Herrn Roloff, Frau Hammes und Frau Skierkowska für die technische Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und die wertvollen Ratschläge.

Schließlich geht mein Dank an den ganzen Arbeitskreis der ACII für die gute Arbeitsatmosphäre, eure Freude über die mitgebrachten Kuchen und die gewährte Unterstützung.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Freunden, Familie und natürlich insbesondere meiner Lebensgefährtin, Edda Hemken, die mich bei meiner Arbeit stets unterstützt und mir zur Seite gestanden haben.

Anhang

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 15.12.2022

Felix Freese