

Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O und Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂: zwei Koordinationspolymere mit dem Acetylendicarboxylat-Dianion

Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O and Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂:

Two Co-ordination Polymers of the Acetylenedicarboxylate Dianion

Frauke Hohn, Heinrich Billetter, Ingo Pantenburg und Uwe Ruschewitz

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Uwe Ruschewitz. Fax: +49 (0)221 470 4899.

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

Herrn Professor Albrecht Mewis zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **57 b**, 1375–1381 (2002); eingegangen am 20. August 2002

Co-ordination Polymer, Dicarboxylate, Nickel

From a solution of Ni(CH₃COO)₂ · 4 H₂O and acetylenedicarboxylic acid in deionized water single crystals of Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O (*P2₁/a*, *Z* = 2, isotypic to Co(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O) were obtained by slow evaporation of the solvent. In the solid state structure nickel is octahedrally surrounded by four water molecules and two oxygen atoms of the carboxylate anions. These octahedra are connected to chains by the dicarboxylates. Heating the hexahydrate to 100 °C in a stream of argon leads to Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂ (*C2/c*, *Z* = 4, isotypic to Mn[C₂(COO)₂] · 2 H₂O). Here, the NiO₆ octahedron is built by two water molecules and four oxygen atoms of the dicarboxylate ligands, which connect the Ni octahedra to a three-dimensional network. Thermoanalytical investigations show another mass loss at about 200 °C, which leads to non-crystalline products. Finally, at about 400 °C NiO is formed. Measurements of the magnetic susceptibilities result in the expected behaviour for Ni²⁺ in an octahedral co-ordination (³A₂ ground state). The effective magnetic moment at room temperature is $\mu_{\text{eff}} = 3.20 \mu_{\text{B}}$.

Einleitung

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit Verbindungen des Dianions der Acetylendicarbonsäure (C₂(COOH)₂ ≡ H₂ADC) [1], die dem derzeit sehr stark bearbeiteten Gebiet der Koordinationspolymere zugeordnet werden können. Dabei ist das Dianion der Acetylendicarbonsäure (ADC²⁻) deshalb von besonderem Interesse, da es als ein nahezu stäbchenförmiger bifunktioneller Ligand mit einem rigiden Kohlenstoffgerüst aufgefaßt werden kann. Dies sollte insbesondere beim gezielten Aufbau von Festkörperstrukturen (crystal engineering) [2] hilfreich sein. Uns interessiert aber ferner, ob sich die Salze der Acetylendicarbonsäure als Vorläufermoleküle zur Darstellung von Metallacetylidene eignen. So wurde z. B. berichtet, daß sich Kupferacetylendicarboxylate in schlagempfindliches Cu₂C₂ umwandeln lassen [3, 4].

Erste Arbeiten zu Metallverbindungen mit dem ADC²⁻-Anion gehen auf Robl zurück, dem Anfang der 90er Jahre die Synthese und strukturelle Charakterisierung von BeADC · 4 H₂O [5],

MnADC · 2 H₂O [6] und BaADC · H₂O [7] gelang. Vor kurzem wurde schließlich über Zn(ADC)₂ · (HTEA)₂ berichtet [8], das protoniertes Triethylamin (HTEA⁺) in den Lücken einer offenen Gerüststruktur enthält. Ferner sind zahlreiche Salze des Monoanions der Acetylendicarbonsäure bekannt (HADC⁻) [9 - 15], die insbesondere wegen der in ihren Kristallstrukturen auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen von Interesse sind. Schließlich wurde über DTA- und thermogravimetrische Untersuchungen an Übergangsmetallacetylendicarboxylaten berichtet, die die Existenz weiterer Verbindungen in diesem System nahelegen [4, 16]. Wir konnten schließlich Co(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O darstellen und strukturell charakterisieren [17], in dem CoO₆-Oktaeder vorliegen, die aus vier H₂O-Molekülen und zwei monodentaten Carboxylatgruppen von unterschiedlichen ADC²⁻-Liganden gebildet werden. Durch die Verknüpfung über die ADC²⁻-Liganden werden diese CoO₆-Oktaeder zu Ketten verknüpft. Durch Entwässerung gelangt man zu Co(ADC)(H₂O)₂ [17], das isotyp zu MnADC · 2 H₂O kristallisiert [6]. Ferner konnten wir mit

	Ni(C ₂ (COO) ₂)(H ₂ O) ₄ · 2 H ₂ O	Ni(C ₂ (COO) ₂)(H ₂ O) ₂
Methode	Einkristall (0.2 mm × 0.1 mm × 0.1 mm)	Pulver (Kapillare: ∅ 0,3 mm)
Meßgerät	Stoe IPDS II	Stoe Stadi P
λ	Mo-K _α	Cu-K _{α1}
Raumgruppe; Z	P2 ₁ /a (Nr. 14); 2	C2/c (Nr. 15); 4
Gitterkonstanten	a = 513,2(1); b = 1072,8(3); c = 893,6(2) pm; β = 96,72(2) ^o	a = 1314,56(4); b = 717,86(2); c = 752,51(2) pm; β = 122,241(1) ^o
Zellvolumen	0,4886(2) nm ³	0,60064(4) nm ³
d _{ber.}	1,895(1) g/cm ³	2,2864(2) g/cm ³
Meßbereich	5,96° < 2θ < 51,96° (verfeinerter Bereich)	13,00° < 2θ < 90,00°
Zahl der Reflexe:		
gemessen	9739	243
unabhängig	962	—
beobachtet (I ₀ > 2 σ(I))	747	—
R _{int}	0,1430	—
Anzahl der Parameter	94	42
R-Werte	R1 = 0,0250; wR2 = 0,0528 (I ₀ > 2σ(I)) R1 = 0,0401; wR2 = 0,0562 (alle Daten)	R _p = 0,0405 wR _p = 0,0307 R _{Bragg} = 0,0305
Δρ _{min/max}	-0,483 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³ / 0,424 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	-0,268 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³ / 0,225 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³

Tab. 1. Details der Röntgenstrukturuntersuchungen an Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O und Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂.

Tab. 2. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O und Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂.

Atom	x	y	z	U _{iso} /pm ²
Ni(C ₂ (COO) ₂)(H ₂ O) ₄ · 2 H ₂ O:				
Ni	0	1/2	0	147(1)
C1	0,7504(4)	0,4471(2)	0,6885(3)	210(5)
O11	0,9217(4)	0,3711(2)	0,6665(2)	416(6)
O12	0,7191(3)	0,4969(2)	0,8137(2)	213(3)
C2	0,5667(4)	0,4852(3)	0,5567(3)	235(5)
O2	0,8136(3)	0,6604(2)	0,0605(2)	219(4)
H21	0,880(7)	0,675(3)	0,147(4)	390(90)
H22	0,836(6)	0,714(3)	0,023(4)	220(100)
O3	0,2491(3)	0,6055(2)	0,8837(2)	205(4)
H31	0,199(7)	0,627(4)	0,798(5)	430(100)
H32	0,378(6)	0,575(3)	0,862(3)	230(80)
O4	0,0264(4)	0,6940(2)	0,6206(2)	279(4)
H41	0,033(6)	0,672(3)	0,537(4)	350(100)
H42	0,890(7)	0,721(3)	0,629(3)	310(90)
Ni(C ₂ (COO) ₂)(H ₂ O) ₂ :				
Ni	1/4	1/4	0	402(8)
O1 ^{a)}	0,3669(2)	0,2771(5)	0,3133(3)	226(9) ^{b)}
O2 ^{a)}	0,2713(2)	0,4848(3)	0,3932(3)	226(9) ^{b)}
C1 ^{a)}	0,3596(1)	0,3850(3)	0,4365(1)	200(10) ^{c)}
C2 ^{a)}	0,4610(2)	0,3828(4)	0,6586(1)	200(10) ^{c)}
H ₂ O	0,3967(2)	0,1259(3)	0,9995(4)	10(10)

a) ADC²⁻-Anion mit *soft constraints* verfeinert (s. Text);
b), c) gemeinsam verfeinert.

SrADC das erste wasserfreie Salz der Acetylendi-carbonsäure darstellen [18]. Diese interessante Verbindung mit einer dreidimensionalen Gerüststruktur zeigt bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur einen negativen Volumenausdehnungskoeffizienten.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun erstmalig über die Synthesen und Kristallstrukturen von Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O und Ni(ADC)(H₂O)₂, die Isotyp zu denen der entsprechenden Kobaltverbindungen sind, sowie über die Ergebnisse magnetochemischer und thermoanalytischer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Aus einer Lösung von 1,244 g Ni(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (Fa. Fluka, ≥ 99,0%; 5 mmol) und 0,570 g H₂ADC (Fa. Fluka, 99%; 5 mmol) in 20 ml deionisiertem Wasser fallen bei Zimmertemperatur nach langsamem Verdampfen des Lösungsmittels innerhalb weniger Tage grüne, transparente Kristalle von Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O aus. Nach Waschen mit Ethanol und Ether wurde von diesen Kristallen ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall isoliert und in einem Markröhrchen abgeschmolzen. C₄H₁₂O₁₀Ni (278,82): ber. C 17,23; H 4,34; gef. C 16,88; H 4,46. Das Raman-Spektrum (Bru-

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) von Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O und Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂.

Ni(C ₂ (COO) ₂)(H ₂ O) ₄ · 2 H ₂ O		Ni(C ₂ (COO) ₂)(H ₂ O) ₂	
Ni-O2	207,1(2) 2×	Ni-O1	202,3(1) 2×
Ni-O12	207,1(1) 2×	Ni-H ₂ O	212,6(3) 2×
Ni-O3	207,5(2) 2×	Ni-O2	214,2(2) 2×
C1-O11	123,2(3)	C1-O1	125 ^{a)}
C1-O12	126,7(3)	C1-O2	125 ^{a)}
C2-C2	119,7(5)	C2-C2	120 ^{a)}
C1-C2	147,7(3)	C1-C2	148 ^{a)}
O-H	68(3)-82(4)	—	—
O2-Ni-O12	85,63(7) 2×	O1-Ni-O2	79,5(1) 2×
O2-Ni-O3	89,54(9) 2×	O1-Ni-H ₂ O	85,20(7) 2×
O12-Ni-O3	89,00(7) 2×	O2-Ni-H ₂ O	85,9(1) 2×
O3-Ni-O12	91,00(7) 2×	O2-Ni-H ₂ O	94,1(1) 2×
O2-Ni-O3	90,46(9) 2×	O1-Ni-H ₂ O	94,80(7) 2×
O12-Ni-O2	94,37(7) 2×	O1-Ni-O2	100,5(1) 2×
O11-C1-O12	125,9(2)	a)	a)
O12-C1-C2	116,9(2)	a)	a)
O11-C1-C2	117,2(2)	a)	a)
C2-C2-C1	174,9(3)	a)	a)
H-O-H	94(3)-110(3)	—	—

a) ADC²⁻-Anion mit *soft constraints* verfeinert (s. Text).

ker IFS 66v/S mit Ramanzusatz FRA 106/S, Nd:YAG Laser, $\lambda = 1064$ nm) zeigt starke Banden bei 1398 und 2223 cm⁻¹. Die Bande bei 2223 cm⁻¹ kann dabei der C≡C-Streckschwingung zugeordnet werden, die somit wie auch in Co(ADC)(H₂O)₂ [17] gegenüber der reinen Säure zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (zwei Banden: 2272 bzw. 2241 cm⁻¹).

Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O gibt im Gegensatz zu Co(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O, das sich schon bei Zimmertemperatur zum Co(ADC)(H₂O)₂ umwandelt, weniger bereitwillig Kristallwasser ab. Auf Grundlage der DTA/TG-Untersuchungen (s. unten) konnten aber Bedingungen gefunden werden, bei denen sich das Dihydrat Ni(ADC)(H₂O)₂ darstellen läßt. Dazu wurde das Hexahydrat Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O bei 100 °C über Nacht im Argon-Strom erhitzt, wobei sich röntgenographisch phasenreines Ni(ADC)(H₂O)₂ bildete (s. unten). C₄H₄O₆Ni (206,76): ber. C 23,24; H 1,95; gef. C 23,48; H 1,94. Das Raman-Spektrum ist von dieser Kristallwasserabgabe praktisch unbeeinflusst, es zeigt nunmehr starke Signale bei 2227 und 1400 cm⁻¹, die praktisch denen im Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O entsprechen.

Kristallstrukturuntersuchungen

Ein Einkristall von Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O wurde auf einem Stoe IPDS II Einkristalldiffraktometer

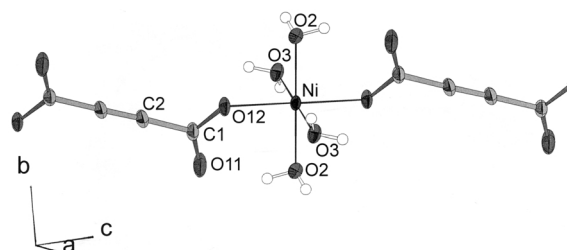


Abb. 1. Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O: Koordinationspolyeder um das Ni²⁺-Ion mit der Numerierung der Atome (Auslenkungsparameter mit 50% Wahrscheinlichkeit).

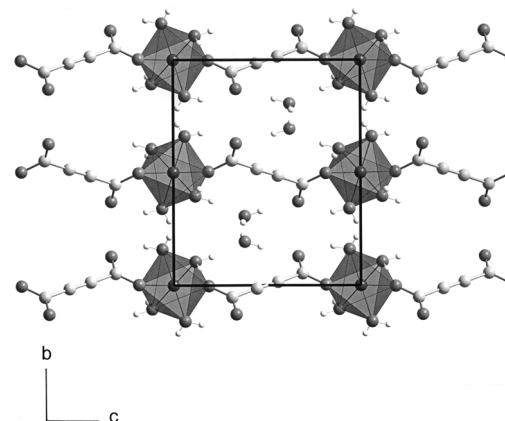


Abb. 2. Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O: Blick auf die Kristallstruktur entlang [100] (große, dunkle Kugeln: Ni; große, helle Kugeln: C; große, graue Kugeln: O; kleine, helle Kugeln: H).

(Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) bei 293 K untersucht. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden [19]. Das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt werden [20]. Die sehr gute Qualität des Kristalls und der erhaltenen Daten erlaubte es, die Lagen der Wasserstoffatome zu bestimmen und diese frei zu verfeinern. In den Tabellen 1 und 2 sind die Details und Ergebnisse dieser Untersuchung aufgeführt [21], in Tab. 3 sind wichtige interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

Abb. 1 zeigt die Koordinationsumgebung des Nickelions. Vier Wassermoleküle und zwei Carboxylat-Sauerstoffatome bilden ein nur sehr wenig verzerrtes Oktaeder, wie Tab. 3 belegt. Das Acetylendicarboxylat-Dianion verknüpft die Oktaeder untereinander, wobei sich Ketten bilden, die parallel zur Flächendiagonale der (010)-Ebene verlaufen

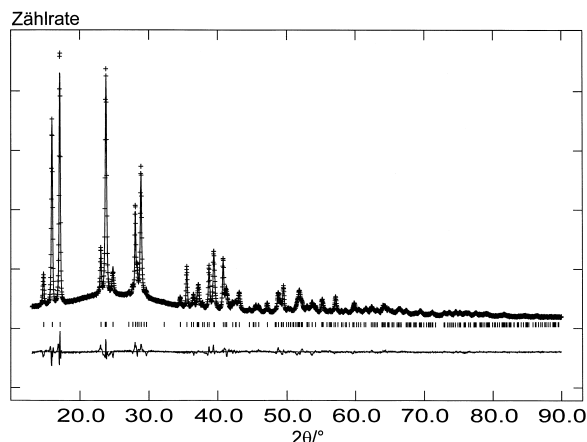


Abb. 3. Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ni}(\text{C}_2(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ (Stoe Stadi P, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung). Das beobachtete (+) und das berechnete Diffraktogramm (durchgezogene Linie) sowie die Differenz zwischen beiden ist gezeigt. Vertikale Striche markieren die Lagen der Reflexe von $\text{Ni}(\text{C}_2(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_2$.

und in der Art einer (verzerrten) hexagonalen Stabpackung angeordnet sind. Einen Blick auf diese Ketten in einer Projektion entlang [100] zeigt Abb. 2. Hier sind auch weitere Wassermoleküle zu erkennen, die die Ketten separieren und über Wasserstoffbrückenbindungen mit diesen verknüpft sind (O4 - H31: 186,9(14) pm; H41 - O11: 192,0(4) pm). In Abb. 1 wird deutlich, daß nur ein Sauerstoffatom der Carboxylateinheit an das Nickelion koordiniert (O12), während das zweite frei in den Raum gerichtet ist (O11). Dies ist im Einklang mit einer höheren Beweglichkeit von O11 senkrecht zur C1-O11-Bindung, wie sie aus den Auslenkungsparametern in Abb. 1 abgelesen werden kann, und einem kürzeren C1-O11-Abstand (123,2 pm gegenüber 126,7 pm für C1-O12). Die Abstände und Winkel innerhalb des Acetylendicarboxylations entsprechen ansonsten den erwarteten Werten, auch die H-O-H-Winkel innerhalb der frei verfeinerten Wassermoleküle sind nahe an den Erwartungswerten (s. Tab. 3).

Abb. 2 macht deutlich, daß zwei Wassermoleküle (pro Formeleinheit) nur sehr schwach gebunden sind, und es überrascht deshalb nicht, daß $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ schon bei ca. 100 °C Kristallwasser verliert, allerdings werden in einem Schritt vier Kristallwassermoleküle pro Formeleinheit abgegeben, so daß sich $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_2$ bildet. Dabei zerfallen die Einkristalle, so daß die Struk-

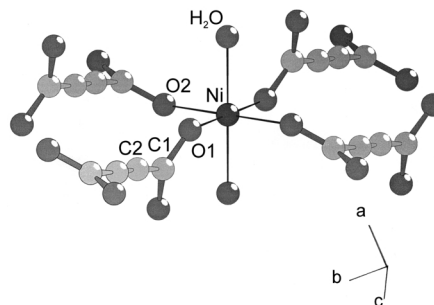


Abb. 4. $\text{Ni}(\text{C}_2(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_2$: Koordinationspolyeder um das Ni^{2+} -Ion mit der Numerierung der Atome.

turuntersuchungen an einem pulverförmigen Präparat durchgeführt werden mußten. Dazu wurde ein fein zerriebenes Pulver unter Argon-Atmosphäre in ein Markröhrchen (\varnothing 0,3 mm) überführt und abgeschmolzen. Die Messung erfolgte mit einem Röntgenpulverdiffraktometer der Fa. Stoe (Stadi P, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Germanium-Monochromator) bei Zimmertemperatur. Die Reflexe des erhaltenen Diffraktogramms ließen sich ausnahmslos monoklin indizieren [22]. Da sehr schnell klar wurde, daß $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_2$ isotyp zur entsprechenden Kobaltverbindung kristallisiert, konnte mit den gewonnenen Gitterkonstanten und den Atomlageparametern von $\text{Co}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_2$ als Startparameter eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt werden [23]. Allerdings ließen sich die Atomlageparameter des ADC^{2-} -Anions nicht sinnvoll verfeinern, so daß *soft constraints* eingeführt wurden (C2 - C2 120 pm, C1 - C2 148 pm, C1 - O 125 pm, O1 - O2 223 pm), die eine freie Drehbarkeit der Carboxylat-Gruppen zueinander erlaubten. Mit diesen Einschränkungen konvergierte die Verfeinerung schnell, die erhaltenen Ergebnisse können Tab. 1 und 2 sowie Abb. 3 entnommen werden. In Tab. 3 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel angegeben.

Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Sie wurden deshalb bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt, was sich im deutlichen kleineren isotropen Auslenkungsparameter des als H_2O bezeichneten Sauerstoffatoms widerspiegelt. In Abb. 4 ist das Koordinationspolyeder um das Nickelkation gezeigt. Auch hier wird ein diesmal allerdings stärker verzerrtes Oktaeder gebildet, wobei sich in der Koordinationssphäre vier Carboxylat-Sauerstoffatome und zwei Wassermoleküle befinden. Wieder koordiniert das

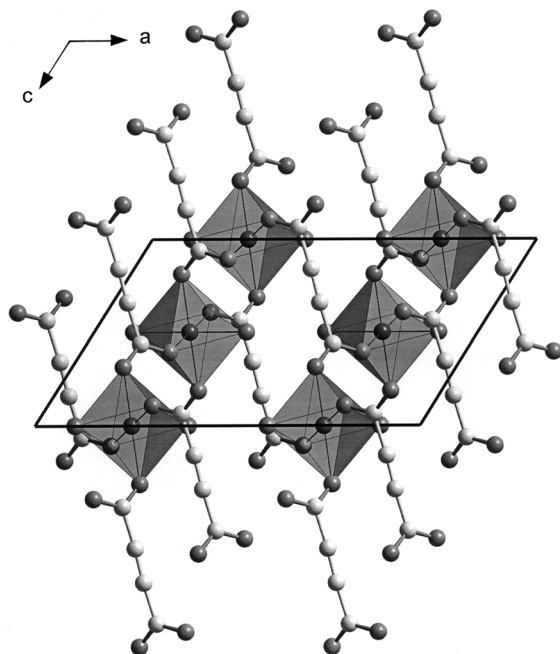


Abb. 5. Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₂: Blick auf die Kristallstruktur entlang [010] (große, dunkle Kugeln: Ni; große, helle Kugeln: C; große, graue Kugeln: O).

Carboxylation in einem monodentaten Modus, allerdings sind diesmal abwechselnd beide Sauerstoffatome in die Koordination einbezogen. Der längste Ni-O-Abstand (214,2 pm) besteht zwischen Nickel und dem Atom O2 des Carboxylatanions. Diese Oktaeder werden nun durch die Dicarboxylatliganden zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wie man es Abb. 5 entnehmen kann.

Thermoanalytische Untersuchungen

Um Informationen über den thermischen Abbau von Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O zu erhalten, wurde eine gekoppelte DTA/TG-Untersuchung zwischen Zimmertemperatur und 600 °C unter Argon durchgeführt (Netzsch STA 409C, Heizrate: 10 °C/min, Abkühlen bis ca. 150 °C). Das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung zeigt Abb. 6.

Es ist ein dreistufiger Prozeß zu erkennen, wobei der 1. Massenverlust von ca. 25 % bei ca. 100 °C auf die Umwandlung von Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O in Ni(ADC)(H₂O)₂ zurückzuführen ist (ber.: 25,8%). Auf Grundlage dieses Ergebnisses konnte dann, wie schon erwähnt, Ni(ADC)(H₂O)₂ phasenrein dargestellt werden. Diese Umwandlung läßt

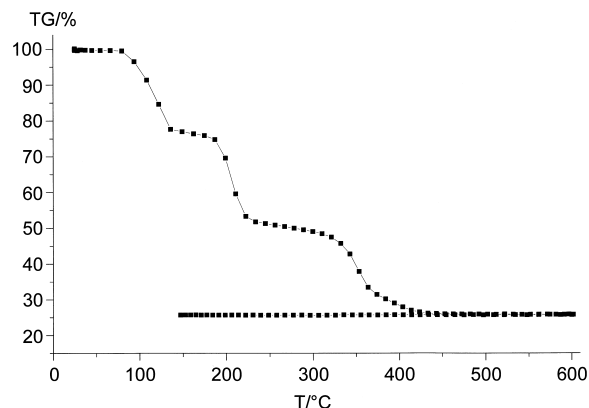


Abb. 6. Thermogravimetrische Untersuchung an Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O (Heizrate: 10 °C/min).

sich auch mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgen. In diesen Untersuchungen können allerdings keine Hinweise für die in der 2. Stufe ablaufende Umwandlung erhalten werden, da ein röntgenamorphes Produkt entsteht. Ein Massenverlust von ebenfalls ca. 25% deutet aber darauf hin, daß nicht nur die verbliebenen zwei Wassermoleküle abgespalten werden (ber.: 12,9%), sondern darüber hinaus höchstwahrscheinlich eine Zersetzung des organischen Anions und damit einhergehend eine Zersetzung des anorganisch-organischen Gerüsts eintritt. Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die wir an Co(ADC)(H₂O)₂ erhalten haben [17]. Das Abbauprodukt der 3. Stufe ist dann nach den röntgenographischen Untersuchungen NiO, was gut mit der erhaltenen Restmasse von ca. 25,7% in der TGMessung übereinstimmt (ber.: 26,8%). Ganz analoge Ergebnisse wurden anhand von DTA/TG-Untersuchungen an röntgenographisch phasenreinem Ni(ADC)(H₂O)₂ erhalten.

Versucht man Ni(ADC)(H₂O)₄ · 2 H₂O bei Zimmertemperatur im Vakuum zu entwässern, so erhält man ein Produkt, dessen Röntgenpulverdiffraktogramm neben den erwarteten Reflexen des Ni(ADC)(H₂O)₂ zusätzlich einen deutlich erhöhten Untergrund aufweist, was auf ein röntgenamorphes Nebenprodukt hindeutet. Dies und auch die leichte Farbänderung von grün nach gelb-grün belegt, daß Ni(ADC)(H₂O)₂ durch Entwässerung im Vakuum nicht phasenrein erhalten werden kann, sondern daß parallel im Vakuum schon die 2. Umwandlung (s. Abb. 6) einsetzt.

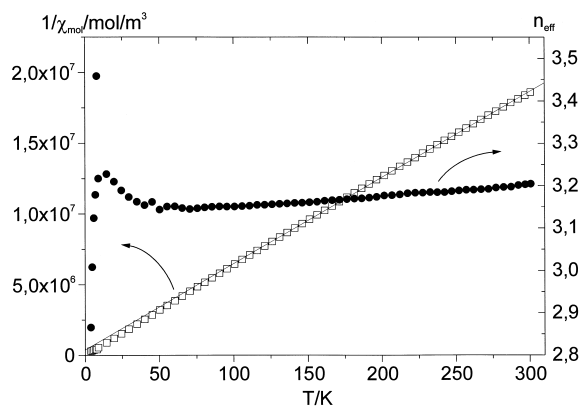


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Ni}(\text{C}_2(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Neben $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$ mit einer berechneten Curie-Weiss-Geraden ($100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) sind die effektiven Bohr-Magnetonen (n_{eff}) in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt.

Magnetochemische Untersuchungen

Die magnetochemischen Eigenschaften von $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_2$ wurden mit Hilfe eines SQUID Magnetometers (MPS5, Fa. Quantum Design, Einwage 0,1026 g) im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 3,85 K bei drei verschiedenen Feldstärken (0,01 T, 0,05 T, 0,1 T) untersucht. Die Kühlung erfolgte bei abgeschaltetem magnetischen Feld (*zero field cooling*). Da auch bei tiefen Temperaturen keine Feldabhängigkeit der Suszeptibilitäten zu beobachten war, sind im folgenden nur die bei einem angelegten Feld von 0,05 T gemessenen Werte angegeben. Die in Abb. 7 gezeigten Werte sind ferner um den berechneten Anteil für die diamagnetische Suszeptibilität korrigiert [24]. Das in Abb. 7 gezeigte Verhalten, insbesondere der Verlauf $n_{\text{eff}} = f(T)$ ist typisch für ein $3d^8$ -Ion in einer oktaedrischen Umgebung mit einem 3A_2 -Grundzustand [25].

Das effektive magnetische Moment bei Zimmertemperatur (296,9 K) beträgt $3,20 \mu_B$. Dieses Moment liegt in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen mit Ni^{2+} in einer oktaedrischen Umgebung gefunden wurde [26]. Unterhalb von 50 K ist ein Abweichen der $1/\chi_{\text{mol}}$ -Werte von der Curie-Weiss-Geraden als auch der n_{eff} -Werte vom vorher linearen Verlauf zu beobachten. Dies deutet auf Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren hin. Der negative θ -Wert von *ca.*

–6 K macht antiferromagnetische Wechselwirkungen wahrscheinlich.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung kann $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden, in dessen Kristallstruktur $\text{Ni}(\text{OR})_{2/2}(\text{OH}_2)_4$ -Oktaeder ($R = \text{OC}-\text{C}_2-\text{CO}_2$) zu eindimensionalen Ketten verknüpft sind. Bei *ca.* 100 °C gibt $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Argon-Strom vier Wassermoleküle pro Formeleinheit ab, es bildet sich $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_2$, in dem $\text{Ni}(\text{OR})_{4/4}(\text{OH}_2)_2$ -Oktaeder über die bifunktionellen Carboxylat-Liganden zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Eine noch stärkere Vernetzung nach weiterer Wasserabgabe konnte nicht beobachtet werden, da sich die anfallenden Produkte als röntgenamorph erwiesen. Die beiden vorgestellten Nickelacetylendicarboxylate sind isotyp zu den bereits publizierten Kobaltverbindungen [17], der strukturelle Vergleich zeigt keine Besonderheiten. Es ist allerdings auffällig, daß $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erst bei 100 °C vier Wassermoleküle abgibt, wohingegen in der analogen Kobaltverbindung diese Umwandlung schon bei Zimmertemperatur erfolgt. Dies spricht für eine stärkere Bindung der Wassermoleküle im Nickelkomplex, die Ni-OH₂-Abstände sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in der Kobaltverbindung *ca.* 3 pm kürzer. Die magnetochemischen Untersuchungen an $\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_2$ sind in Übereinstimmung mit diesen strukturellen Befunden, da das typische Verhalten für Ni^{2+} in einer oktaedrischen Umgebung mit einem 3A_2 -Grundzustand beobachtet wird. Das effektive magnetische Moment bei Zimmertemperatur ($\mu_{\text{eff}} = 3,20 \mu_B$) ist vergleichbar mit den Momenten, die für andere Verbindungen mit Ni^{2+} in einer oktaedrischen Umgebung gefunden wurden.

In der Zwischenzeit ist es uns gelungen, ein Kupferacetylendicarboxylat, $\text{Cu}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, darzustellen und strukturell aufzuklären, in dem $\text{Cu}(\text{OR})_{2/2}(\text{OH}_2)_3$ -Polyeder ($R = \text{OC}-\text{C}_2-\text{CO}_2$; quadratische Pyramiden, 4+1-Koordination) über die bifunktionellen Dicarboxylate zu einem kettenförmigen Polymer verknüpft sind [27]. Diese Verbindung ist, wie bereits über andere Acetylendicarboxylate des Cu^{2+} -Ions berichtet [3, 4], sehr empfindlich und zersetzt sich nach einiger Zeit schon unter Normalbedingungen.

Dank

Wir danken Dr. Dirk Hinz-Hübner für die Aufnahme des Röntgenpulverdiffraktogramms, Frau Regina Schulze für die Durchführung der DTA-/TG-Messung und die Aufnahme der Raman-Spektren sowie Priv.-Doz. Angela Möller und Jörg Baier (2. Physikalisches Institut der Universität zu Köln, Arbeitsgruppe Prof. A. Freimuth) für die magnetochemische Untersuchung.

- [1] J. D. Dunitz, J. Monteath Robertson, *J. Chem. Soc.* 148 (1947); V. Benghiat, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1769 (1972); A. C. Larson, D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1579 (1973).
- [2] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **23**, 283 (1994); L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2755 (1994); D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3213 (1997); M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 1727 (1997); S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **110**, 1558 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 1460 (1998); S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1739 (1998); A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **183**, 117 (1999); B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **101**, 1629 (2001); M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **34**, 319 (2001).
- [3] W. Zamiduo, R. Baraona, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **39**, 339 (1994).
- [4] B. J. McCormick, C. Siemer, F. Afroz, J. R. Wasson, D. M. Eichhorn, B. Scott, S. Shah, K. Noffsinger, P. K. Kahol, *Synth. Metals* **120**, 969 (2001).
- [5] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **45 b**, 1499 (1990); C. Robl, S. Hentschel, G. J. McIntyre, *J. Solid State Chem.* **96**, 318 (1992).
- [6] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 188 (1990).
- [7] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **596**, 149 (1991).
- [8] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8239 (2001).
- [9] I. Leban, L. Golic, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 703 (1973).
- [10] J. Blain, J. C. Speakman, L. A. Stamp, L. Golic, I. Leban, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 706 (1973).
- [11] I. Leban, *Crystallogr. Struct. Commun.* **3**, 237 (1974).
- [12] I. Leban, *Crystallogr. Struct. Commun.* **3**, 241 (1974).
- [13] M. P. Gupta, A. P. Mahata, *Crystallogr. Struct. Commun.* **5**, 557 (1976).
- [14] M. P. Gupta, J. L. Agrawal, *Crystallogr. Struct. Commun.* **6**, 103 (1977).
- [15] R. Mattes, G. Plescher, *Acta Crystallogr.* **B37**, 697 (1981).
- [16] J. R. Allan, P. C. Beaumont, L. Macindoe, G. H. W. Milburn, A. Werninck, *Thermochimica Acta* **117**, 51 (1987).
- [17] I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 1697 (2002).
- [18] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **8**, 4536 (2002).
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A46**, 467 (1990).
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, A Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Deutschland (1993).
- [21] Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur von Ni(C₂(COO)₂)(H₂O)₄ · 2 H₂O wurden unter der Nummer CCDC-190244 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).
- [22] Win XPOW, Version 1.04, STOE & Cie GmbH (1998).
- [23] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR **86**, 748 (1987); überarbeitete PC-Version (März 2000).
- [24] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik; Neue Serie, Gruppe II: Atom- und Molekularphysik, Bd. 2, Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente, Springer, Berlin (1966); W. Haberditzl, *Angew. Chem.* **78**, 277 (1966).
- [25] H. Lueken, *Magnetochemie*, S. 257, Abb. 4.35, Teubner, Stuttgart - Leipzig (1999).
- [26] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, S. 179, Tab. 5.3-12, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- [27] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, Publikation in Vorbereitung.