Heterobimetallische 3d-4f-Komplexe mit Bis(1,2-dithiooxalato)nickelat(II) als planarem Brückenbaustein

Heterobimetallic 3d-4f-Complexes with Bis(1,2-dithiooxalato)nickelate(II) as Planar Bridging Block

Matthias Siebold, Alexandra Kelling, Uwe Schilde und Peter Strauch

Universität Potsdam, Institut für Chemie, PF 601553, D-14415 Potsdam

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Strauch. Fax: 0049 (0)331/977-5054.
E-mail: ps@chem.uni-potsdam.de

Z. Naturforsch. **60b,** 1149 – 1157 (2005); eingegangen am 24. August 2005

Planar bis(1,2-dithiooxalato)nickelates(II) react in aqueous solutions of lanthanide ions to form pentanuclear, heterobimetallic complexes of the general composition $[\{Ln(H_2O)_n\}_2\{Ni(dto)_2\}_3]\cdot xH_2O$ (Ln = Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}; $n = 4$ or 5; $x = 9-12$). With $[\{Nd(H_2O)_5\}_2\{Ni(S_2C_2O_2)_2\}_3]\cdot xH_2O$ ($x = 10-12$) (**1**) and $[\{Er(H_2O)_4\}_2\{Ni(S_2C_2O_2)_2\}_3]\cdot xH_2O$ ($x = 9-10$) (**2**) we were able to isolate two complexes of this series as single crystals, which were characterized by X-ray structure analysis. Depending on the individual ionic radii of the lanthanide ions, the compounds crystallize in two different crystal systems with the following unit cell parameters: **1**, monoclinic in $P2_1/c$ with $a = 11.3987(13)$, $b = 11.4878(8)$, $c = 20.823(2)$ Å, $\beta = 98.907(9)^\circ$ and $Z = 2$; **2**, triclinic in $P1$ with $a = 10.5091(6)$, $b = 11.0604(6)$, $c = 11.2823(6)$ Å, $\alpha = 107.899(4)^\circ$, $\beta = 91.436(4)^\circ$, $\gamma = 112.918(4)^\circ$ and $Z = 1$. The channels and cavities appearing in the packing of the molecules are occupied by uncoordinated water molecules. High magnetic moments up to 14.65 BM./f.u. have been observed at room temperature due to the combined moments of the individual lanthanide ions.

Key words: Lanthanides, 1,2-Dithiooxalate, Crystal Structure, Nickel(II)

Einleitung

Die Koordinationschemie der Lanthanoide mit Liganden vom Oxalat-Typ ist in den vergangenen Jahrzehnten unter verschiedensten Aspekten studiert worden und hat in letzter Zeit eine neue Renaissance erfahren [1 – 4]. Diese Chemie ist von ein-, zwei- [1] und überwiegend dreidimensionalen Koordinationspolymeren mit teilweise interessanten porösen Strukturmotiven (Honigwaben-Strukturen) geprägt. Die Zahl molekularer Komplexverbindungen der 4f-Elemente mit Oxalat als Ligand ist sehr übersichtlich [5 – 7]. Obwohl die Lanthanoide eine ausgeprägte Tendenz zur bevorzugten Koordination an relativ „harte“ Donorzentren (O, N) zeigen, sind Beispiele für Koordinationsverbindungen mit ausgesprochen „weichen“ Donoratomen (S, Se, Te) in der Literatur zu finden [8 – 13]. Aus der Liganden-klasse der Thiooxalate sind einige wenige Arbeiten über polymere und oligomere, heterobimetallische 1,2-Dithiooxalat-Komplexe bekannt, bei denen NiS_4-koordinierte, dianionische $[(O_2C_2S_2)Ni(S_2C_2O_2)]$-Bausteine durch „harte“ Seltenerdmetall-Ionen [14 – 19] zusammen mit den vereinzelten Coliganden (Wasser [14 – 19], Oxalat [16, 19], Quadratat [18], Glycin [17] oder β-Alanin [19]) verknüpft werden. Diese Mehrkernkomplexe bestehen im kristallinen Festkörper strukturell aus einem Netzwerk von Ketten, Bändern und Schichten mit verschiedenen Stapelvarianten. Die gemischten Nickel/Lanthanoid-Komplexe $[\{(Ln)_2(H_2O)_n\}\{Ni(dto)_2\}_3]\cdot xH_2O$ (mit Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) [14] weisen Festkörperleitfähigkeiten im Bereich von $10^{-8} - 2\cdot 10^{-7}$ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ auf. Die Untersuchungen dieser Mehrkernkomplexe beschränkten sich bisher jedoch ausschließlich auf Synthese und röntgenkristallstrukturanalytische Charakterisierung der Verbindungen. Über die magnetischen Eigenschaften gibt es beispielsweise noch keine Informationen. Vor allem heterobimetallische 3d-4f-Komplexverbindungen sollten aus magnetochemischer Sicht interessant sein [20], wobei besonders isolierte 3d-4f-Kombinationen geeignete Untersuchungsobjekte für das Studium der Wechselwirkungen darstellen.

0932–0776 / 05 / 1100–1149 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Verbindung	**1**	**2**
Summenformel	$C_{12}H_{44}Nd_2Ni_3O_{34}S_{12}$	$C_{12}H_{36}Er_2Ni_3O_{30}S_{12}$
Molmasse / g·mol^{-1}	1581,80	1555,78
Temperatur / K	210(2)	210(2)
Kristallabmessungen / mm	$0{,}20 \times 0{,}1 \times 0{,}1$	$0{,}78 \times 0{,}45 \times 0{,}25$
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin / $P2_1/c$	triklin / $P\bar{1}$
Elementarzellenparameter	(siehe Tab. 2)	
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	3,806	5,525
Messbereich / °	1,98 bis 29,26	1,92 bis 29,50
hkl-Werte	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 15$, $-28 \leq l \leq 28$	$-14 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 15$
Messmethode	ω-scan, $\Delta\omega = 1°$	ω-scan, $\Delta\omega = 1°$
Gemessene Reflexe	23231	33984
Unabhängige Reflexe	6645	6288
Parameter	357	323
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0398 / 0,0845	0,0338 / 0,0874
R_1/wR_2 (alle Daten)	0,0620 / 0,0884	0,0345 / 0,0879
Restelektronendichte /e·Å^{-3}	1,039 und −1,522	4,612 und −2,631
Hinterlegungsnummer	CCDC 265766	CCDC 265767

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für die Komplexe **1** und **2**.

Komplex	Nd_2Ni_3	Nd_2Ni_3 [15]	Eu_2Ni_3 [15]	Er_2Ni_3	Er_2Ni_3 [15]	Yb_2Ni_3 [15]
a /Å	10,3987(13)	10,454(4)	10,463(2)	10,5091(6)	10,57(1)	10,572(5)
b /Å	11,4878(8)	11,428(4)	11,398(1)	11,0604(6)	11,094(8)	11,062(3)
c /Å	20,823(2)	20,738(9)	20,703(2)	11,1823(6)	11,262(9)	11,271(9)
α /°	90	90	90	107,899(4)	108,12(9)	108,02(2)
β /°	98,907(9)	99,10(2)	99,23(1)	91,436(4)	91,5(2)	91,97(4)
γ /°	90	90	90	112,918(4)	113,06(7)	112,94(4)
V /Å^3	2457,4(5)	2451(2)	2437(2)	1133,64(11)	1138(7)	1136(2)
$\rho_{ber.}$/g·cm^{-3}	2,14	2,11	2,16	2,28	2,26	2,28
Z	2	2	2	1	1	1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$

Tab. 2. Elementarzellenparameter der Komplexe **1** und **2** im Vergleich zu den Literaturdaten [15].

So wurden in molekularen Gd(III)/Cu(II)-Komplexen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren beobachtet [21 – 28]. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Ln(III)/Ni(II)-Komplexen waren eher selten [29 – 33]. Heterobimetallische 3d-4f-Komplexe, die Übergangsmetallionen und trivalente Lanthanoid-Ionen enthalten, waren in den letzten Jahren Gegenstand von verschiedenen Studien [34 – 42]. Derartige Komplexe versprechen Anwendungen beim Gestalten von bimetallischen Katalysatoren und neuartigen „molecular devices“ sowie als Vorstufen magnetischer Materialien.

Ergebnisse und Diskussion

Zur weiteren Untersuchung der Serie von fünfkernigen, heterobimetallischen 3d-4f-Komplexen mit der Metallionenzusammensetzung Ln_2Ni_3 (Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}) wurden die entsprechenden Komplexe in Anlehnung an die von Trombe *et al.* publizierte Synthese [14, 15] hergestellt. Dabei wurden die Vertreter mit der Metallionenzusammensetzung Pr_2Ni_3, Tb_2Ni_3, Ho_2Ni_3, Tm_2Ni_3 und Lu_2Ni_3 erstmals synthetisiert und komplettieren nunmehr diese Serie mit Ausnahme des radioaktiven Promethiums. Neben den bekannten Europium- und Ytterbium-Komplexen [14, 15] wurden zwei weitere Vertreter dieser Serie, der Nd_2Ni_3-Komplex und der Er_2Ni_3-Komplex, kristallin erhalten und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert, da außer den Elementarzellenparametern keine Molekül- und Kristallstrukturdaten verfügbar waren.

Strukturuntersuchungen

Die Kristalldaten und die Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen der beiden untersuchten Komplexverbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Kristalle von guter Qualität wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus jeweils gesättigten Lösungen der Komplexe in Wasser erhalten.

Im Vergleich mit den bisher bekannten Elementarzellenparametern eines Teils dieser Serie von

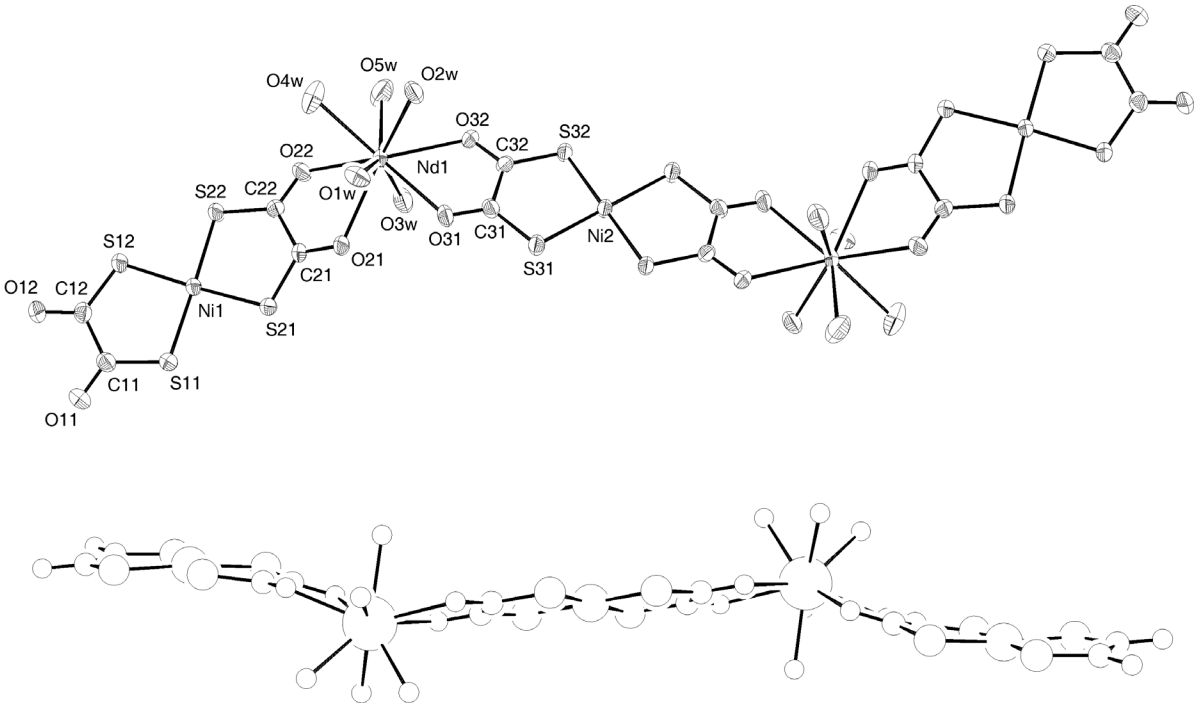

Abb. 1. Der Nd_2Ni_3-Komplex (**1**) in zwei verschiedenen Orientierungen. Die Wasserstoffatome und die „freien“ Kristallwassermoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

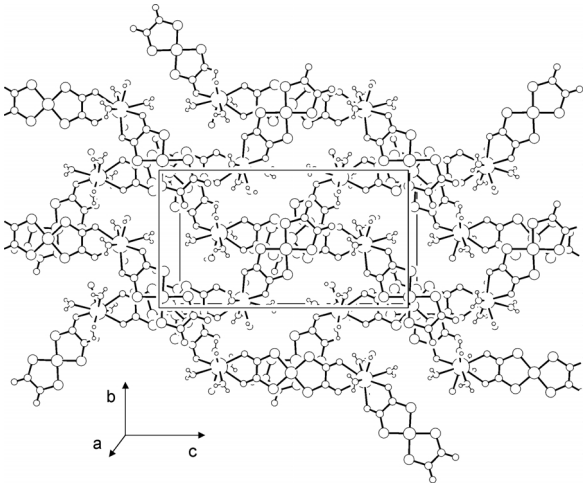

Abb 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Nd_2Ni_3-Komplexes (**1**) mit Sicht auf die 100-Ebene.

Komplexen [15], sind in dieser Reihe in Abhängigkeit von den Ionenradien der jeweiligen Lanthanoid-Ionen zwei unterschiedliche Kristallsysteme zu erwarten. Für die etwas größeren Ionenradien tritt überwiegend das monokline Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ auf. Mit abnehmenden Ionenradien erfolgt ein Übergang zum triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Dieser Übergang erfolgt ab Holmium und gilt bis zum Lutetium. Die beiden untersuchten Komplexe Nd_2Ni_3 und Er_2Ni_3 sollten damit in unterschiedlichen Kristallsystemen kristallisieren, da sie jeweils einer der beiden Gruppen zuzuordnen sind. Der Komplex **1**, [μ_2-*O,O',O",O"'*-bis(1,2-dithiooxalato-*S,S'*)nickel(II)]bis[-*O,O'*-bis(1,2-dithiooxalato-*S,S'*)-nickel(II)pentaquaneodym(III)]hydrat, gehört zur monoklinen Gruppe und hat die Bruttozusammensetzung

$$[\{Nd(H_2O)_5\}_2\{Ni(S_2C_2O_2)_2\}_3]\cdot xH_2O\ (x = 10-12).$$

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des fünfkernigen, heterobimetallischen Nd_2Ni_3-Komplexes in zwei Orientierungen. Man erkennt sehr gut die Z-Form des Moleküls. Die mittlere der drei Bis(1,2-dithiooxalato)nickelat(II)-Einheiten verknüpft die beiden Lanthanoid-Ionen als planare Brücke. Die beiden weiteren Bis(1,2-dithiooxalato)nickelat(II)-Anionen sind jeweils über zwei der peripheren Sauerstoffatome an die beiden Lanthanoid-Ionen koordiniert. Die übrigen Koordinationsstellen werden von je fünf Wassermolekülen besetzt, sodass die beiden

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe Nd_2Ni_3 (**1**) und Eu_2Ni_3 [15].

		Nd_2Ni_3	Eu_2Ni_3 [15]
Bindungslängen /Å	Ln–O21	2,593(3)	2,544(4)
	Ln–O22	2,505(4)	2,484(5)
	Ln–O31	2,513(4)	2,482(5)
	Ln–O32	2,579(3)	2,533(4)
	Ln–O_{W1}	2,441(5)	2,401(5)
	Ln–O_{W2}	2,422(4)	2,408(5)
	Ln–O_{W3}	2,459(4)	2,400(5)
	Ln–O_{W4}	2,527(4)	2,396(5)
	Ln–O_{W5}	2,433(6)	2,489(6)
	Ni1–S11	2,1822(14)	2,185(2)
	Ni1–S12	2,1787(13)	2,174(2)
	Ni1–S21	2,2013(13)	2,199(2)
	Ni1–S22	2,1786(14)	2,174(2)
	Ni2–S31	2,1861(12)	2,182(2)
	Ni2–S32	2,1744(11)	2,174(2)
	C11–O11	1,223(6)	1,206(9)
	C12–O12	1,245(6)	1,216(8)
	C21–O21	1,257(5)	1,250(7)
	C22–O22	1,246(6)	1,239(8)
	C31–O31	1,254(6)	1,259(8)
	C32–O32	1,258(5)	1,267(7)
Intermetallabstände:	Ni1-Ni2	11,514	
(intramolekular)	Nd-Ni1	6,263	
	Nd-Ni2	6,277	
	Nd-Nd	12,555	
(intermolekular)	Ni1-Ni2'	3,5323	
Bisswinkel /°	O21–Ln1–O22	61,91(10)	62,66
	O31–Ln1–O32	62,60(11)	63,47
	S11–Ni1–S12	91,81(5)	91,69(7)
	S21–Ni1–S22	91,87(5)	91,93(7)
	S31–Ni2–S32	92,62(4)	92,79(6)

Neodym-Ionen die Koordinationszahl 9 aufweisen. Die neun Donoratome in der Koordinationssphäre des Lanthanoid-Ions sitzen auf den Ecken eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas. Das Molekül ist zentrosymmetrisch und das kristallographische Symmetriezentrum ist durch das Ni2-Atom besetzt. Das Kristallsystem ist monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Das gesamte Molekül ist im Unterschied zu den Bis(1,2-dithiooxalato)nickelat(II)-Einheiten nicht planar, da die koordinierten Sauerstoffatome der Thiooxalatliganden und das Neodym-Ion nicht in einer Ebene liegen.

Der Nd_2Ni_3-Komplex ist mit sehr geringen Abweichungen isostrukturell zum Eu_2Ni_3-Komplex [14, 15] (siehe Tab. 2). Die Abweichungen sind auf die geringen Unterschiede der Ionenradien zurückzuführen (Ln^{3+}: $r_{Nd} = 0{,}995$ Å; $r_{Eu} = 0{,}950$ Å [15]). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Nd_2Ni_3- und des Eu_2Ni_3-Komplexes sind in Tab. 3 zusammengefasst. Die Koordinationsgeometrie der Bis(1,2-dithiooxalato)nickelat(II)-Einheiten ist gegenüber dem freien Nickelkomplex weitestgehend unverändert, weshalb sie hier nicht gesondert diskutiert wird. Lediglich die an der Koordination zu den Lanthanoid-Ionen beteiligten peripheren Carbonylgruppen erfahren erwartungsgemäß eine Verlängerung der C–O-Bindungsabstände. Dies lässt sich gut im IR-Spektrum anhand der Verschiebung der charakteristischen Carbonylschwingungen verfolgen. Im typischen Carbonylbereich zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} ist eine relativ breite Bande ausgewiesen. Diese ergibt sich durch Überlappung der Absorptionsbande der Carbonylgruppe im nicht O-koordinierten Bis(1,2-dithiooxalato)nickelat(II)-Anion bei etwa 1602 cm^{-1} und der Absorptionsbande der an das Lanthanoid-Ion koordinierten Carbonylgruppen, die um etwa 100 cm^{-1} zu kürzeren Wellenzahlen hin verschoben ist und bei etwa 1495 cm^{-1} liegt. Hinzu kommt, dass einige der nicht koordinierten Carbonylgruppen an Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen beteiligt sind, was zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Carbonylbande führt.

Die Nd–O-Abstände sind mit den Eu–O-Abständen im Europium-Komplex vergleichbar und liegen alle im Bereich der Summe der Kovalenzradien der Bindungspartner ($r_{Nd} = 1{,}81$ Å, $r_{Eu} = 1{,}99$ Å und $r_O = 0{,}68$ Å [43]). Die Bindungen zu den koordinierten Wassermolekülen sind nur wenig kürzer als diese Richtwerte (siehe Tab. 3). Infolge der Koordination kommt es auch zu einer Vergrößerung der betroffenen C–O-Bindungslängen. Die Biss-Winkel O_{11}–Ln–O_{12} und O_{21}–Ln–O_{22} beider Komplexe stimmen sehr gut überein und liegen bei 62 – 63°.

Wie aus der Packung der Moleküle zu erkennen ist, sind die Komplexmoleküle im Festkörper so angeordnet, dass noch Kanäle und Hohlräume auftreten (siehe Abb. 2), in denen sich nichtkoordiniertes Kristallwasser befindet. Im deutlichen Unterschied zu den koordinierten Wassermolekülen, deren Position eindeutig bestimmt werden kann, sind die anderen Wassermoleküle stark fehlgeordnet und nur bedingt zu lokalisieren. Der Anteil dieser Wassermoleküle konnte mit thermoanalytischen Untersuchungen abgeschätzt werden und variiert für den Nd-Komplex zwischen 10 und 12 „freien“ Wassermolekülen pro Formeleinheit. Dieses „freie“ Wasser wird teilweise bereits in trockener Laborluft abgegeben, was die exakte Bestimmung erschwert und für die gesamte Serie dieser Komplexverbindungen gilt. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse war die vollständige Einbettung der Kristalle in Perfluoropo-

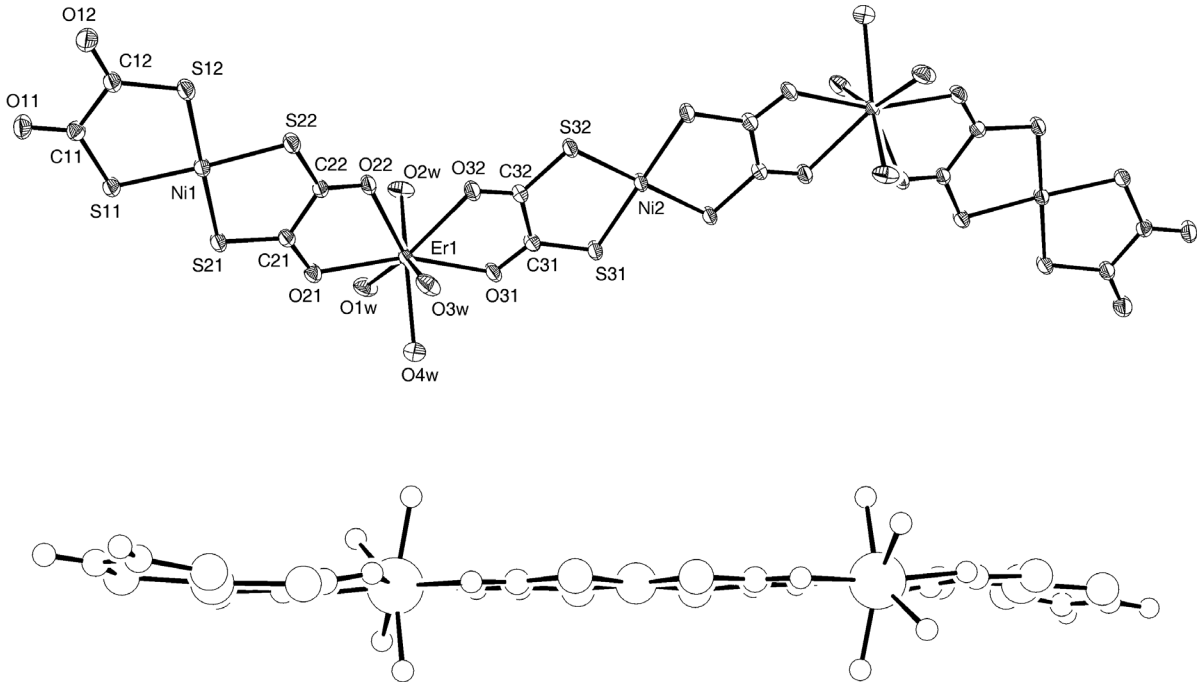

Abb. 3. Die Molekülstruktur des Er_2Ni_3-Komplexes (**2**) in zwei verschiedenen Orientierungen. Die Wasserstoffatome und die „freien“ Kristallwassermoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

lyalkylether zwingend notwendig, um den Zerfall zu verhindern.

Der zweite Komplex **2**, [μ_2-*O,O',O'',O'''*-bis(1,2-dithiooxalato-*S,S'*)nickel(II)]bis[-*O,O'*-(bis-1,2-dithiooxalato-*S,S'*)-nickel(II)tetraquaerbium(III)]hydrat, gehört zur triklinen Gruppe dieser Serie und hat die Bruttozusammensetzung

$$[\{Er(H_2O)_4\}_2\{Ni(S_2C_2O_2)_2\}_3]\cdot xH_2O\ (x = 9-10).$$

Die Molekülstruktur (siehe Abb. 3) des Er_2Ni_3-Komplexes ist mit der Struktur des aus der Literatur bekannten Yb_2Ni_3-Komplexes [15] gut vergleichbar und unterscheidet sich von der des oben beschriebenen Nd_2Ni_3-Komplexes durch die mit 4 statt 5 geringere Anzahl von koordinierten Wassermolekülen. Die Erbium-Ionen haben die Koordinationszahl 8 und bilden ein zweifach-überkapptes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder aus. Das Molekül ist ebenfalls verzerrt Z-förmig gebaut, aber im Unterschied zum Nd_2Ni_3-Komplex fast völlig planar. Lediglich die koordinierten Aqualiganden liegen außerhalb der Molekülebene (Abb. 3). Die Unterschiede in den Atomabständen korrelieren wieder mit den verschiedenen Ionenradien (Ln^{3+}:r_{Er} = 0,881 Å; r_{Yb} =

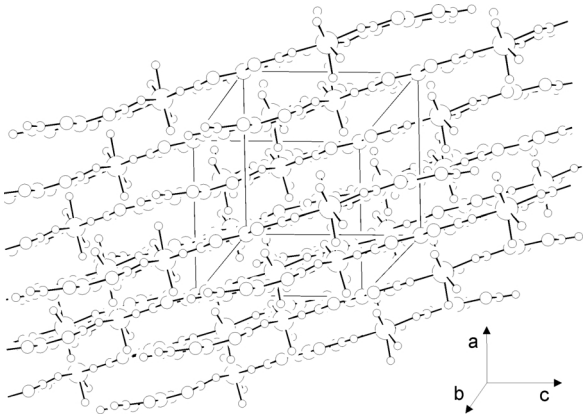

Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Er_2Ni_3-Komplexes (**2**) mit Sicht auf die 010-Ebene. Die Wasserstoffatome und die „freien“ Kristallwassermoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

0,858 Å [15]). Die relativ hohe Restelektronendichte (siehe Tab. 1) ist im Wesentlichen mit geringem Abstand (0,7 – 0,8 Å) im Bereich der Erbium-Ionen lokalisiert. In Tab. 2 sind die Elementarzellenparameter und in Tab. 4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe Er_2Ni_3 und Yb_2Ni_3 zusammengefasst. In der Koordinationssphäre der Lanthanoid-Ionen liegen

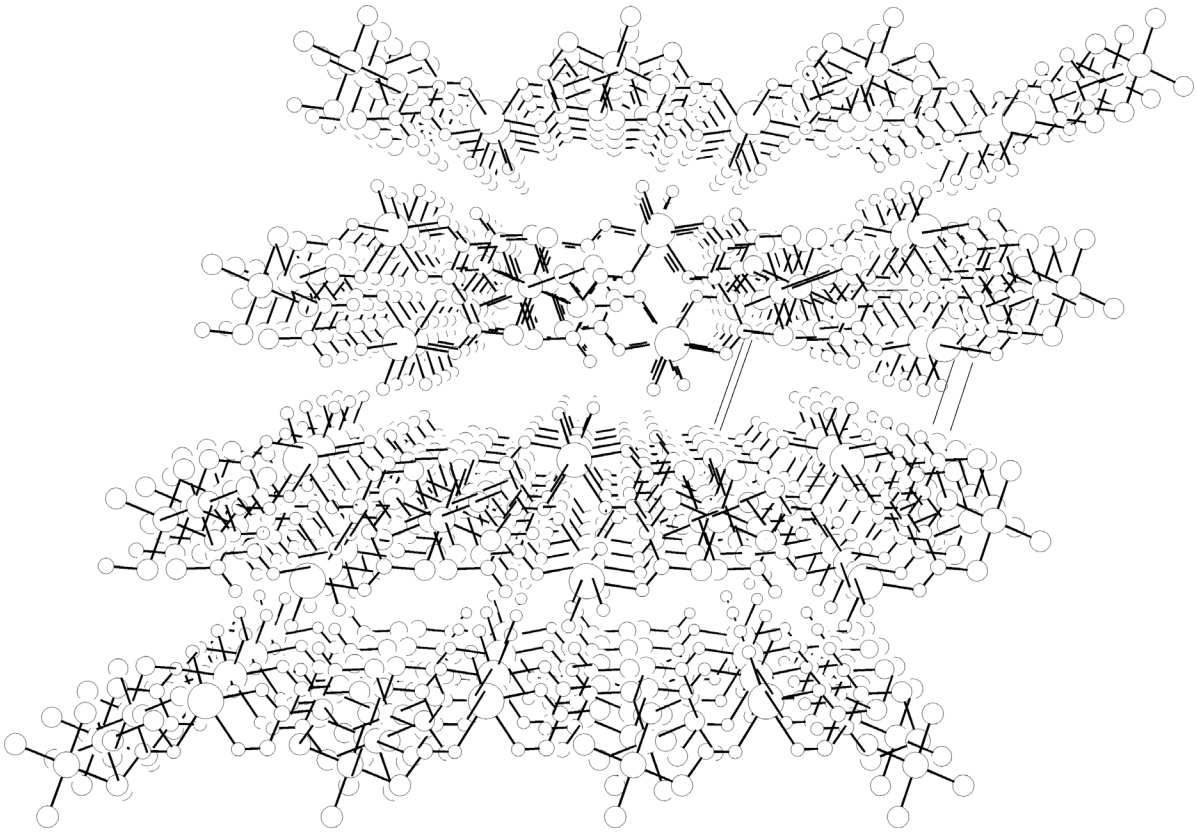

Abb. 5. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Er_2Ni_3-Komplexes (**2**) mit Sicht auf die 100-Ebene. Die Wasserstoffatome und die „freien“ Kristallwassermoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

die Bindungslängen wieder im Bereich der Summen der jeweiligen Kovalenzradien (r_{Er} = 1,73 Å, r_{Yb} = 1,94 Å und r_O = 0,68 Å [43]).

Abb. 4 und 5 zeigen Ausschnitte aus der Kristallstruktur des Er_2Ni_3-Komplexes in zwei verschiedenen Orientierungen. Die Komplexe der triklinen Gruppe bilden kein Netzwerk, wie bei der monoklinen Gruppe, sondern Bänder. Diese Bänder ordnen sich parallel zueinander an, wobei ebenfalls Kanäle entstehen, die mit Kristallwasser gefüllt sind. Die Anzahl der „freien Wassermoleküle“ im Er_2Ni_3-Komplex wurde thermoanalytisch zu 9 – 10 Wassermolekülen pro Formeleinheit bestimmt.

Magnetische Untersuchungen

Die besondere elektronische Situation der Lanthanoid-Ionen mit der allgemeinen Elektronenkonfiguration $4f^n\ 5s^2\ p^6$ ist von der starken Abschirmung der f-Elektronen durch die 5s- und 5p-Elektronen geprägt. Darüber hinaus führt, mit Ausnahme von Gd^{3+} und Eu^{2+}, die geringe Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand zur thermischen Population des letzteren, was mehr als sieben ungepaarte Elektronen und dementsprechend größere magnetische Momente erwarten lässt. Die Serie der hergestellten Lanthanoid-Nickel-Komplexe wurde hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens untersucht. Der Gesamtmagnetismus der fünfkernigen, bimetallischen Komplexe ist größer als der Magnetismus der freien Ionen. Dieser erhöhte Magnetismus kommt durch das kooperative Zusammenwirken der beiden paramagnetische Zentren zustande. Da die 4f-Elektronen aufgrund ihrer effektiven Abschirmung kaum an der Bindungsbildung beteiligt sind, ist eine direkte Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Lanthanoid-Ionen wenig wahrscheinlich. Die magnetischen Gesamtmomente der Komplexe lassen sich demnach mit der einfachen Beziehung in der folgenden Gleichung berechnen [32]:

$$\mu_{\mathrm{eff}}{}^2 = \mu_{\mathrm{eff}}(\mathrm{Ln1})^2 + \mu_{\mathrm{eff}}(\mathrm{Ln2})^2$$

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe Er_2Ni_3 (**2**) und Yb_2Ni_3 [15].

		Er_2Ni_3	Yb_2Ni_3 [15]
Bindungslängen /Å	Ln–O21	2,380(2)	2,359(4)
	Ln–O22	2,355(2)	2,329(4)
	Ln–O31	2,361(2)	2,341(4)
	Ln–O32	2,406(2)	2,395(4)
	Ln–O_{W1}	2,318(3)	2,311(4)
	Ln–O_{W2}	2,302(3)	2,281(4)
	Ln–O_{W3}	2,286(3)	2,262(4)
	Ln–O_{W4}	2,348(3)	2,326(4)
	Ni1–S11	2,1771(8)	2,177(2)
	Ni1–S12	2,1715(9)	2,170(2)
	Ni1–S21	2,1936(8)	2,196(2)
	Ni1–S22	2,1874(9)	2,189(2)
	Ni2–S31	2,1835(8)	2,188(2)
	Ni2–S32	2,1832(7)	2,182(2)
	C11–O11	1,232(4)	1,234(7)
	C12–O12	1,226(4)	1,223(7)
	C21–O21	1,262(3)	1,251(7)
	C22–O22	1,254(4)	1,248(7)
	C31–O31	1,247(4)	1,256(7)
	C32–O32	1,241(3)	1,238(7)
Intermetallabstände:	Ni1-Ni2	11,116	
(intramolekular)	Er-Ni1	6,076	
	Er-Ni2	6,102	
	Er-Er	12,205	
(intermolekular)	Ni1-Ni2'	3,5564	
Bisswinkel /°	O21–Ln1–O22	67,05(8)	67,33
	O31–Ln1–O32	66,27(8)	66,30
	S11–Ni1–S12	91,83(3)	91,75(6)
	S21–Ni1–S22	92,42(3)	92,93(7)
	S31–Ni2–S32	92,83(3)	92,79(6)

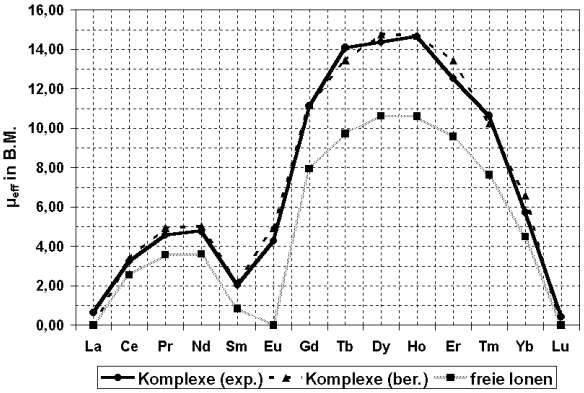

Abb. 6. Vergleich der bei Raumtemperatur experimentell ermittelten (exp.) und der berechneten (ber.) magnetischen Momente der Komplexe **1** und **2**, sowie zum Vergleich die mittleren magnetischen Momente der freien Ln^{3+}-Ionen (Ionen) [44].

In Abb. 6 sind die experimentell ermittelten magnetischen Momente dieser Serie von Ln_2Ni_3-Komplexen grafisch dargestellt. Zum Vergleich enthält das Diagramm noch die mittleren magnetischen Momente für die freien Ln^{3+} Ionen [44] und die nach der obigen Beziehung berechneten Werte für die Komplexe mit zwei Lanthanoid-Zentren. Der Vergleich mit den bei Raumtemperatur experimentell ermittelten magnetischen Momenten zeigt im Allgemeinen eine recht gute Übereinstimmung, was gegen merkliche Austauschwechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren in den Komplexen spricht. Der vorhandene, geringe Restparamagnetismus in den Komplexen La_2Ni_3 und im Lu_2Ni_3, die beide diamagnetisch sein sollten, ist auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen, die bereits in den Ausgangsverbindungen nachzuweisen sind. Die denkbare Ausbildung paramagnetischer, oktaedrischer Ni^{2+}-Zentren lässt sich in der Röntgenkristallstrukturanalyse nicht bestätigen und müsste sich gleichermaßen auf alle Komplexe dieser Serie auswirken.

Experimenteller Teil

Methoden

IR-Spektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs 16PC FT-IR der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Komplexe wurden als Kaliumbromid-Presslinge im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} vermessen. Als Referenz diente ein reiner Kaliumbromid-Pressling.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät der Firma Elementar Analysensysteme GmbH vom Typ „vario EL III CHNS“ bestimmt.

Schmelzpunkte: Versuche zur Schmelzpunktbestimmung erfolgten mit einem Mikroheiztisch „Boetius“. Alle Komplexe wiesen keine scharfen Schmelzpunkte auf und zersetzten sich über einen breiten Temperaturbereich.

Röntgenkristallstrukturanalysen: Die Röntgendatensätze wurden mit einem Image Plate Diffraction System IPDS-2 der Firma STOE unter Verwendung von MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator) aufgenommen. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS-86 [45] (direkte Methoden) und zur Strukturverfeinerung SHELXL-97 [46] verwendet. Eine sphärische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-AREA [47] durchgeführt. Zur Darstellung der Molekül- und Kristallstrukturen kam das Programm ORTEP-3 [48] zur Anwendung. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Sie können über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif oder deposit@ccdc.cam.ac.uk unter Angabe der Hinterlegungsnummern kostenlos angefordert werden.

Magnetische Messungen: Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten der Komplexe erfolgte bei Raum-

temperatur mit einer Magnetwaage „MSB-Auto“ der Firma Sherwood Scientific Ltd.

Synthesen

Die Synthese des Liganden Kalium-1,2-dithiooxalat erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von C. Matz und R. Mattes [49], die entsprechend modifiziert wurde [50]. Das so erhaltene Kalium-1,2-dithiooxalat wurde direkt zur weiteren Synthese der Komplexe eingesetzt. IR (KBr): $\nu = 1514$ (C–O), 1371 (C–C–O), 1114 (C–C–S), 873 cm^{-1} (C–S). – $C_2O_2S_2K_2$ (198,3): ber. C 12,10, S 32,27; gef. C 12,04, S 25,21.

Synthese der Lanthanoid(III)-Nickel(II)-Komplexe: Die Synthese der Komplexe erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Gleizes *et al.* [51].

In je einem 10-ml-Becherglas wurden 120 mg (0,5 mmol) $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 0,6 mmol $LnX_3 \cdot yH_2O$ in möglichst wenig Wasser (2 – 3 ml) gelöst. In einem weiteren 10-ml-Becherglas wurden 198 mg (1,0 mmol) K_2dto in 2 ml Wasser gelöst. Die gelbe, klare K_2dto-Lösung wurde unter Rühren in die $NiCl_2$-Salzlösung getropft. Die erhaltene, tief violette $K_2[Ni(dto)_2]$-Lösung und die Lanthanoidsalzlösung wurden auf etwa 40 – 50 °C erwärmt und anschließend letztere unter Rühren langsam zu der Lösung des $[Ni(dto)_2]^{2-}$ hinzugetropft. Diese Suspension wurde noch 15 min bei 40 – 50 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der kristalline Feststoff wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Mit Ausnahme von $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ wurden ausschließlich die dreiwertigen Chloride zur Synthese eingesetzt. Die Ausbeuten lagen durchgängig im Bereich von 60 – 80 %. Für die Elementaranalysen wurde als Bruttozusammensetzung für die monokline Reihe (La-Dy) $[Ln(H_2O)_5]_2[Ni(S_2C_2O_2)_2]_3 \cdot 11\,H_2O$ und für die trikline Reihe (Ho-Lu) $[Ln(H_2O)_4]_2[Ni(S_2C_2O_2)_2]_3 \cdot 10\,H_2O$ zugrundegelegt. Ho_2Ni_3, Tm_2Ni_3 und Lu_2Ni_3 wurden vor der Elementaranalyse (C, H, N), die unabhängig von der S-Schwefelbestimmung erfolgte, längere Zeit im Exsikkator gelagert und haben dort offensichtlich ihr „freies“ Wasser abgegeben. Für diese Komplexe sind zusätzlich die Werte der „wasserfreien“ Verbindungen angegeben.

La_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3378$ (H_2O), 1495 (C–O), 1132, 1093 (C–C–S), 946 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3La_2$ (1553,13): ber. C 9,26, H 2,7, S 26,10; gef. C 8,84, H 2,31, S 24,77. – μ_{eff}: ber. 0; gef. $0{,}6^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Ce_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3342$ (H_2O), 1494 (C–O), 1133, 1092 (C–C–S), 944 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Ce_2$ (1555,55): ber. C 9,26, H 2,7, S 24,73; gef. C 9,34, H 2,5, S 25,05. – μ_{eff}: ber. 3,39; gef. $3{,}2^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Pr_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3300$ (H_2O), 1493 (C–O), 1135, 1093 (C–C–S), 946 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Pr_2$ (1557,13): ber. C 9,25, H 2,7, S 24,71; gef. C 9,18, H 2,5, S 24,77. – μ_{eff}: ber. 4,95; gef. $4{,}6^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Nd_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3358$ (H_2O), 1493 (C–O), 1139, 1095 (C–C–S), 947 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Nd_2$ (1563,79): ber. C 9,21, H 2,7, S 24,60; gef. C 9,13, H 2,5, S 24,68, – μ_{eff}: ber. 5,02; gef. $4{,}8^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Sm_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3278$ (H_2O), 1494 (C–O), 1138, 1093 (C–C–S), 946 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Sm_2$ (1566,01): ber. C 9,20, H 2,7, S 24,57; gef. C 9,11, H 2,6, S 24,79, – μ_{eff}: ber. 2,19; gef. $2{,}0^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Eu_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3331$ (H_2O), 1493 (C–O), 1139, 1092 (C–C–S), 945 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Eu_2$ (1579,23): ber. C 9,12, H 2,7, S 24,36; gef. C 9,06, H 2,5, S 25,33, – μ_{eff}: ber. 4,95; gef. $4{,}3^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Gd_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3319$ (H_2O), 1495 (C–O), 1140, 1093 (C–C–S), 946 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Gd_2$ (1589,81): ber. C 9,06, H 2,6, S 24,20; gef. C 8,98), H 2,4, S 21,40. – μ_{eff}: ber. 11,17; gef. $11{,}1^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Tb_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3305$ (H_2O), 1493 (C–O), 1141, 1092 (C–C–S), 945 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Tb_2$ (1593,27): ber. C 9,04, H 2,6, S 26,15; gef. C 9,00, H 2,5, S 20,70. – μ_{eff}: ber. 13,44; gef. $14{,}1^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Dy_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3312$ (H_2O), 1494 (C–O), 1142, 1093 (C–C–S), 946 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{42}O_{33}S_{12}Ni_3Dy_2$ (1600,31): ber. C 9,00, H 2,6, S 24,04; gef. C 9,03, H 2,3, S 24,08. – μ_{eff}: ber. 13,44; gef. $12{,}8^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Ho_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3297$ (H_2O), 1483 (C–O), 1139, 1113 (C–C–S), 969 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{36}O_{30}S_{12}Ni_3Ho_2/C_{12}H_{16}O_{20}S_{12}Ni_3Ho_2$ (1533,17/1353,17): ber. C 9,39/10,64, H 2,4/1,2, S 25,09/28,43; gef. C 10,64, H 0,9, S 23,86. – μ_{eff}: ber. 14,71; gef. $14{,}6^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Er_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3357$ (H_2O), 1501 (C–O), 1146, 1095 (C–C–S), 948 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{36}O_{30}S_{12}Ni_3Er_2$ (1537,83): ber. C 9,36, H 2,3, S 25,02; gef. C 9,24, H 2,1, S 25,10. – μ_{eff}: ber. 13,44; gef. $12{,}5^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Tm_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3368$ (H_2O), 1487 (C–O), 1143, 1096 (C–C–S), 950 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{36}O_{30}S_{12}Ni_3Tm_2/C_{12}H_{16}O_{20}S_{12}Ni_3Tm_2$ (1541,17/1361,17): ber. C 9,34/10,58, H 2,3/1,2, S 24,96/28,26; gef. C 10,25, H 1,2, S 23,10. – μ_{eff}: ber. 10,25; gef. $10{,}6^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Yb_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3302$ (H_2O), 1502 (C–O), 1149, 1097 (C–C–S), 950 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{36}O_{30}S_{12}Ni_3Yb_2$ (1549,39): ber. C 9,29, H 2,3, S 24,83; gef. C 9,17, H 2,1, S 25,61, – μ_{eff}: ber. 6,58; gef. $5{,}7^{\pm 0{,}5}$ B. M.

Lu_2Ni_3: IR (KBr): $\nu = 3392$ (H_2O), 1495 (C–O), 1145, 1093 (C–C–S), 950 cm^{-1} (C–S). – $C_{12}H_{36}O_{30}S_{12}Ni_3Lu_2/C_{12}H_{16}O_{20}S_{12}Ni_3Lu_2$ (1553,25/1373,25): ber. C 9,27/10,49, H 2,3/1,2, S 24,77/28,02; gef. C 10,53, H 1,1, S 21,62. – μ_{eff}: ber. 0; gef. $0{,}4^{\pm 0{,}5}$ B. M.

[1] S. Decurtins, M. Gross, H. W. Schmalle, S. Ferlay, Inorg. Chem. **37**, 2449 (1998).
[2] J. C. Trombe, P. Thomas, C. Brouca-Cabarrecq, Solid State Sci. **3**, 309 (2001).
[3] F. Fourcade-Cavillou, J. C. Trombe, Solid State Sci. **4**, 1199 (2002).
[4] M. Camara, C. Daiguebonne, K. Boubekeur, T. Roisel, Y. Géraullt, C. Baux, F. Le Dret, O. Guillou, C. R. Chimie **6**, 405 (2003).
[5] T. Sanada, T. Suzuki, T. Yoshida, S. Kaizaki, Inorg. Chem. **37**, 4712 (1998).
[6] P. Mialane, A. Dolbecq, G. Costaz, L. Lisnard, J. Marrot, F. Sécheresse, Inorg. Chem. Commun. **5**, 702 (2002).
[7] Y. Yamada, M. Tanabe, Y. Miyashita, K. Okamoto, Polyhedron **22**, 1455 (2003).
[8] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, J. Am. Chem. Soc. **119**, 11112 (1997).
[9] Y. Tang, X. Gan, M. Tan, X. Zheng, Polyhedron **17**, 429 (1997).
[10] D. Freedman, S. Sayan, T. J. Emge, M. Croft, J. G. Brennan, J. Am. Chem. Soc. **121**, 11713 (1999).
[11] A. Y. Kornienko, T. J. Emge, J. G. Brennan, J. Am. Chem. Soc. **123**, 11933 (2001).
[12] S. T. Hatscher, W. Urland, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 2198 (2001).
[13] J. H. Mehlman, C. Rohde, T. J. Emge, J. G. Brennan, Inorg. Chem. **41**, 28 (2002).
[14] J. C. Trombe, A. Gleizes, J. Galy, C. R. Acad. Sci. Paris **294-II**, 1369 (1982).
[15] J. C. Trombe, A. Gleizes, J. Galy, Inorg. Chim. Acta **87**, 129 (1984).
[16] C. Frasse, J. C. Trombe, A. Gleizes, J. Galy, C. R. Acad. Sci. Paris **300-II**, 403 (1985).
[17] J. C. Trombe, C. Frasse, A. Gleizes, C. R. Acad. Sci. Paris **301-II**, 483 (1985).
[18] J. C. Trombe, A. Gleizes, J. Galy, C. R. Acad. Sci. Paris **302-II**, 21 (1986).
[19] J. C. Trombe, A. Gleizes, F. Dahan, J. Galy, C. R. Acad. Sci. Paris **303-II**, 907 (1986).
[20] C. Benelli, D. Gatteschi, Chem. Rev. **102**, 2369 (2002).
[21] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, J. Am. Chem. Soc. **107**, 8128 (1985).
[22] M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1822 (1991).
[23] I. Ramande, O. Kahn, Y. Jeannin, F. Robert, Inorg. Chem. **36**, 930 (1997).
[24] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, Inorg. Chem. **39**, 165 (2000).
[25] O. Guillou, P. Bergerat, O. Kahn, E. Bakalbassis, K. Boubekeur, P. Batail, M. Guillot, Inorg. Chem. **31**, 110 (1992).
[26] M. Ryazanov, V. Nikiforov, F. Lloret, M. Julve, N. Kuzmina, A. Gleizes, Inorg. Chem. **41**, 1816 (2002).
[27] C. Brewer, G. Brewer, W. R. Scheidt, M. Shang, E. E. Carpenter, Inorg. Chim. Acta **313**, 65 (2001).
[28] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, Inorg. Chem. **39**, 169 (2000).
[29] T. Sanada, T. Suzuki, S. Kaizaki, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1998,** 959 (1998).
[30] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupius, J.-P. Laurent, Inorg. Chem. **36**, 4284 (1997).
[31] Zhiqiang Xu, P. W. Read, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, B. O. Patrick, Inorg. Chem. **39**, 508 (2000).
[32] Qiu-Yun Chen, Qin-Hui Luo, Li-Min Zheng, Zhi-Lin Wang, Liu-Tong Chen, Inorg. Chem. **41**, 605 (2002).
[33] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, C. R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série IIc 417 (1998).
[34] J.-P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, J. Garcia-Tojal, J.-P. Laurent, Eur. J. Inorg. Chem. 363 (2001).
[35] Bin Zhao, Peng Cheng, Yan Dai, Cai Cheng, Dai-Zheng Liao, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 934 (2003).
[36] T. Sanada, T. Suzuki, T. Yoshida, S. Kaizaki, Inorg. Chem. **37**, 4712 (1998).
[37] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, V. Tangoulis, J. Granell, F. Lloret, Inorg. Chem. **42**, 641 (2003).
[38] R. A. Reynolds III, D. Coucouvanis, J. Am. Chem. Soc. **120**, 2009 (1998).
[39] H. Deng, S. G. Shore, J. Am. Chem. Soc. **113**, 8538 (1991).
[40] D. W. Knoeppel, S. G. Shore, Inorg. Chem. **35**, 1747 (1996).
[41] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupius, J.-P. Laurent, Inorg. Chem. **35**, 2400 (1996).
[42] C. Daiguebonne, O. Guillou, M. L. Kahn, O. Kahn, R. L. Oushoorn, K. Boubekeur, Inorg. Chem. **40**, 176 (2001).
[43] Die Werte für die Kovalenzradien sind der Cambridge Structural Database entnommen.
[44] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, p. 1784, de Gruyter Verlag, Berlin - New York (1995).
[45] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen 1986, Acta Crystallogr. **A46**, 467 (1990).
[46] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen (1997).
[47] X-AREA: Fa. Stoe (2002).
[48] Ortep-3 for Windows: L. J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. **30**, 565 (1997).
[49] C. Matz, R. Mattes, Z. Naturforsch. **33b**, 461 (1978).
[50] B. Wenzel, B. Wehse, U. Schilde, P. Strauch, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1469 (2004).
[51] A. Gleizes, F. Maury, J. Galy, Nouv. J. Chim. **8**, 521 (1984).