

Adsorption von I₂ durch makrocyclische Polyaza-Dithiophenolato-Komplexe unter Bildung von Charge-Transfer-Addukten**

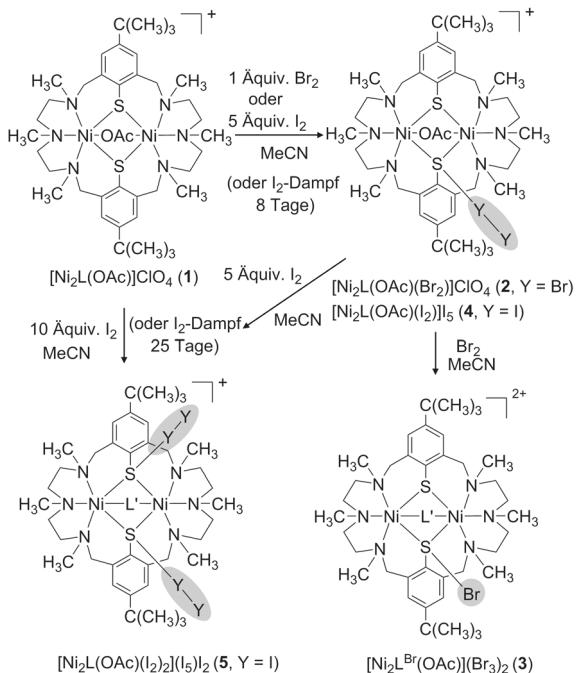
Matthias Golecki, Norman Beyer, Gunther Steinfeld, Vasile Lozan, Sergei Voitekhovich, Muhamed Sehabi, Jens Möllmer, Hans-Jörg Krüger und Berthold Kersting*

Abstract: Der makrocyclische Komplex $[Ni_2(L)(OAc)]ClO_4$ kann Iod bis zu 270 % seines Eigengewichts gemäß einer Masse von 17 I₂-Molekülen adsorbieren, obwohl seine Struktur keinerlei permanente Porosität aufweist. Schwingungsspektroskopische und kristallographische Untersuchungen zeigen, dass zunächst zwei I₂-Moleküle in Form von Thiophenolat→I₂-CT-Addukten gebunden werden, welche die weitere Diffusion und sukzessive Sorption anderer I₂-Moleküle zu einem Polyiodid-artigen Netzwerk ermöglichen. Die effizienten Sorptions- und Desorptionseigenschaften machen dieses Material geeignet für den Nachweis, die Speicherung oder die kontrollierte Abgabe von Iod.

Charge-Transfer-Komplexe (CTs) von Halogenen sind derzeit ein populäres Forschungsfeld dank ihrer Anwendung in so vielfältigen Bereichen wie dem Einsatz in Batterien für Herzschrittmacher,^[1] als Medikamente zur Wundheilung und Therapie von Infektionen,^[2] als Ladungsträger in Farbstoff-Solarzellen (DSSCs) oder als Superkondensatoren.^[3] Entsprechend wurde in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe neuer CT-Komplexe vorgestellt,^[4] zumeist Polyhalogenide^[5] der leichteren und reaktiveren Halogene.^[6,7] Nur selten finden sich darunter Addukte von Alkoholaten und Thiolaten,^[8] mutmaßlich, weil die Halogen-CT-Addukte elektronenreicher Donoren weitaus geringere Stabilitäten aufweisen. Ihrer erschwerten Handhabung entsprechend

wurden nur wenige solcher Verbindungen neu charakterisiert. Denn in der Tat disproportionieren Thiolat-Dihalogen-Addukte ($RS^- \rightarrow Hal_2$, Hal = I, Br) sehr leicht und wurden sogar noch nie in freier Form isoliert. Der Zugang zu diesem Verbindungstyp eröffnet sich erst dann, wenn das Thiolatanion gleichzeitig Metallionen koordiniert.^[9]

In einer vorangegangenen Arbeit hatten wir einen bis dato einzigartigen Thiolat→Br₂-CT-Komplex $[Ni_2L(OAc)(Br_2)]ClO_4$ (**2**) vorgestellt (Schema 1), bei dem das Brommolekül in der Koordinationsphäre des makrocyclischen



Schema 1. Strukturen und Synthesen der Komplexe **1–5**.

Komplexe $[Ni_2L(OAc)]ClO_4$ (**1**) als CT-Addukt stabilisiert wurde.^[10] Die zunächst erwartete Folgereaktion von Komplex **2** zu einem Bis(Br₂)-Addukt $[Ni_2L(OAc)(Br_2)_2]^+$ blieb nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Brom allerdings aus, und stattdessen kam es zu der bereits oben erwähnten Disproportionierung der Charge-Transfer-Gruppe unter Abspaltung eines Bromidions und zur Bildung eines Sulfenyl-Bromid-Komplexes $[Ni_2L^{Br}(OAc)]^{2+}$ (**3**). Dass entsprechende Bis(CT)-Addukte dennoch erhalten werden können, möchten wir hier zeigen, jedoch gelang dies unter Verwendung des gegenüber Br₂ deutlich schwächeren Elektronenpaarakzeptors I₂. Darüber hinaus weist Komplex **1** die höchst bemer-

[*] M. Golecki, N. Beyer, Dr. G. Steinfeld, Dr. M. Sehabi, Prof. Dr. B. Kersting

Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: b.kersting@uni-leipzig.de

Dr. V. Lozan
Laboratory of Coordination Chemistry, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau (Moldawien)

Dr. S. Voitekhovich
Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk (Weißrussland)

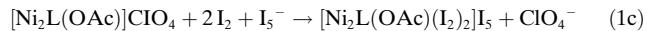
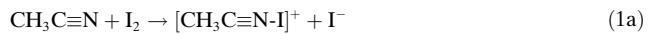
Dr. J. Möllmer
Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Leipzig (Deutschland)
Prof. Dr. H.-J. Krüger
Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt KE 585/8-1) und der Universität Leipzig für die finanzielle Unterstützung. Ebenso danken wir Prof. Dr. H. Krautscheid und Prof. Dr. R. Gläser für die Bereitstellung von Geräten zur Durchführung von Einkristallstrukturanalysen und zur Messung von N₂-Adsorptions- isothermen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201405199> zu finden.

kenswerte Fähigkeit auf, erstaunlich große Mengen I_2 aus der Gasphase zu absorbieren. Die entscheidende Rolle im Sorptionsprozess spielen dabei $RS^- \rightarrow Hal_2$ -CT-Wechselwirkungen. Während in anderen Fällen die Aufnahme von I_2 in poröse Systeme wie Stärke, Zeolith des Typs MFI,^[11] organische Zeolithe^[12] und Metall-organische Gerüste (MOFs)^[13] schon lange zum etablierten Wissen gehört, gab es bislang keinerlei Hinweise auf Sorptionen von I_2 durch Metall-Thiolat-Komplexe, die in ihren Kristallgittern sogar zunächst überhaupt keine Hohlräume aufweisen.^[8,14]

Das Bis(I_2)-Addukt $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^- (I_5)I_2$ (**5**) kann reproduzierbar in Ausbeuten um 80 % durch die Reaktion des Mono(I_2)-Addukts $[Ni_2L(OAc)(I_2)]I_5$ (**4**)^[15] mit einem fünffachen Überschuss I_2 in Acetonitril erhalten werden (Schema 1). Das gleiche Produkt **5** kann auch direkt aus $[Ni_2L(OAc)]ClO_4$ (**1**) hergestellt werden, wozu jedoch zehn Äquivalente I_2 benötigt werden. Schließlich wird **5** auch dann erhalten, wenn das Perchlorsalz **1** zunächst 25 Tage einer Iodatmosphäre ausgesetzt und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert wird. Anzumerken ist, dass das Bis(CT)-Addukt **5** als Polyiodidsalz anfällt. Dies wird auf die Disproportionierung von I_2 in MeCN,^[16] die nachfolgende Bildung des Pentaiodidanions und des Bis(CT)-Adduktions $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$ sowie einen Anionenaustausch gemäß Gleichungen (1a)–(1c) zurückgeführt.



Die dabei beobachtete, weitaus geringere Löslichkeit der Polyiodidsalze ist das Resultat sekundärer CT-Wechselwirkungen der Halogen-haltigen Spezies untereinander, ersichtlich aus den Kristallstrukturen. Beide Verbindungen sind kristalline Feststoffe, luftstabil und paramagnetisch (Ni^{II} (d^8 , $S=1$)).^[15] Sie lassen sich mit IR- und UV/Vis-Spektroskopie leicht identifizieren ($\nu(OAc)=1585$ (**4**), 1578 cm⁻¹ (**5**); $n-\sigma^*$, $\sigma-\sigma^*=362, 292$ (**4**); 362, 284 nm (**5**)).

Die Bildung des Bis(I_2)-CT-Addukts wurde durch die Bestimmung der Kristallstruktur von **5**–MeCN zweifelsfrei bestätigt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige, aber chemisch identische $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$ -Kationen (Abbildung 1), zwei I_5^- -Anionen, zwei I_2 -Moleküle und zwei MeCN-Moleküle. Die $RS \rightarrow I$ -Verknüpfungen sind stets linear, wobei die I–I-Abstände durch die CT-Wechselwirkung erwartungsgemäß größer sind als im freien I_2 (2.667(2) Å).^[17] Auch die S–I-Abstände sind viel größer als bei einer kovalenten RS–I-Einfachbindung (2.37 Å).^[18,19]

Aus Arbeiten von Tebbe et al. ist bereits bekannt, dass I–I-Abstände und -Winkel in Iod-reichen Polyiodiden oft

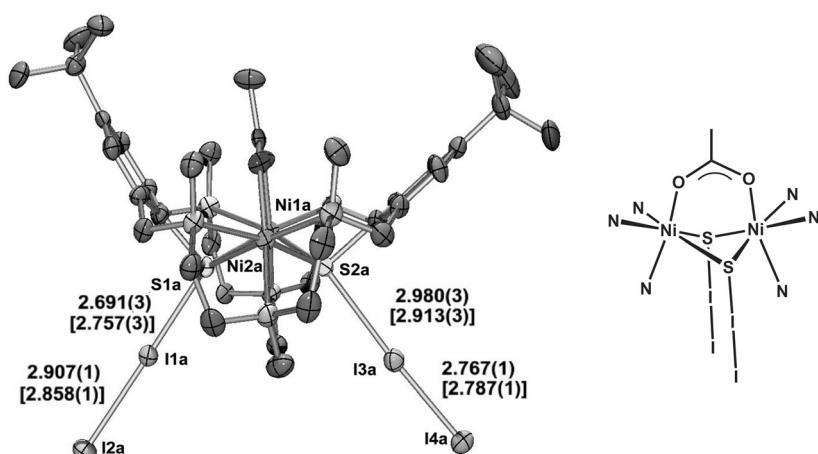
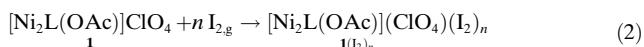


Abbildung 1. Links: Struktur des CT-Addukts $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$ (Molekül A) in Kristallen von 5-MeCN (50% thermische Ellipsoide, H-Atome sind nicht dargestellt, Bindungslängen sind in Å angegeben; Werte von Molekül B in eckigen Klammern). Rechts: Illustration der koordinativen Bindungen im $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$ -Kation.

charakteristisch sind und dazu herangezogen werden können, die zugehörige Spezies zu definieren.^[4] So wird beispielsweise das anionische Polyiodid I_{29}^{3-} in $[(C_5H_5)_2Fe]_3I_{29}^{[4]}$ aus I_3^- - und I_5^- -Bausteinen sowie verbrückenden I_2 -Molekülen aufgebaut, die untereinander über vernetzende sekundäre Wechselwirkungen verbunden werden. In der von uns vorgestellten Verbindung **5** gibt es ähnliche Vernetzungsmuster zwischen den V-förmigen I_5^- -Anionen, dem $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$ -Kation und den cokristallisierten I_2 -Molekülen, wie Abbildung 2 illustriert. Bislang waren nur wenige $RS \rightarrow I_2$ -CT-Addukte bekannt. Ein Nickel-Thiolat-Komplex $NiL'-I_2$ ($H_2L'=N,N'$ -Bis(2-mercaptopropylpropan)-1,5-diazacyclooctan) wurde von Dahrensborg et al. beschrieben.^[9] Ferner wurde von einem zweikernigen Mo_2S_2 -Komplex mit zwei $S^{(\text{Sulfido})} \rightarrow I_2$ -Brücken berichtet.^[20]

Angesichts der hohen Affinität von Komplex **1** für Iod interessierte uns auch die mögliche Bildung des Addukts aus festem **1** und gasförmigem Iod [Gl. (2)]. Dazu wurde eine



mikrokristalline Probe von **1** (30 mg) zermörtelt und in einer geschlossenen Kammer bei 294 K einer Iodatmosphäre ausgesetzt.^[21] Die graduellen Farbverschiebungen von Hellgrün nach Schwarz gehen einher mit einer erheblichen Massenzunahme um rund 270 % (Abbildung 3) und einer Umwandlung in eine amorphe Substanz (Abbildung SI-1, SI: Hintergrundinformationen). Zusammen bestätigen diese Befunde klar die Adsorption von Iod nach einem bislang einzigartigen Penetrationsmechanismus. Der I_2 -Gehalt der Probe nimmt mit der Zeit graduell zu und nähert sich vermutlich einem Gleichgewichtswert von $n_{\text{sat}} \approx 10.2$ mol I_2 /mol **1**, was mit einem Masseverhältnis von 2.697 g I_2 /g **1** zu einer viel höheren Iodaufnahme führt als die 0.3–1.2 g g⁻¹, die den typischen Bereich für mikroporöse Systeme oder aktiviertes Graphit kennzeichnen.^[22–24] Dies ist insofern bemerkenswert, als dass **1** gar keine permanente Porosität aufweist, wie die N_2 -Ad-

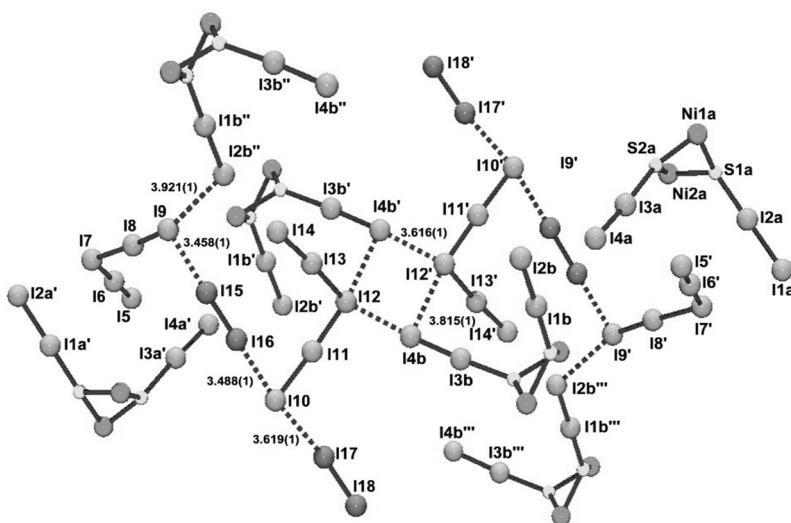


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem Polyiodidnetzwerk in Kristallen von 5-MeCN. C-, H- und N-Atome wurden weggelassen. Intermolekulare I⁻-I-Kontakte sind als gepunktete Linien dargestellt. Cokristallisierte I₂-Moleküle: I15-I16, I17-I18. Ausgewählte Bindungs-längen in Å: I5-I6 2.811(2), I6-I7 3.034(2), I7-I8 3.129(2), I8-I9 2.805(2), I10-I11 2.944(2), I11-I12 2.8658(16), I13-I14 2.7388(15), I15-I16 2.715(2), I17-I18 2.724(4). Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x, 2-y, -z ('), 1-x, 2-y, -z (''), -1+x, +y, +z ('').

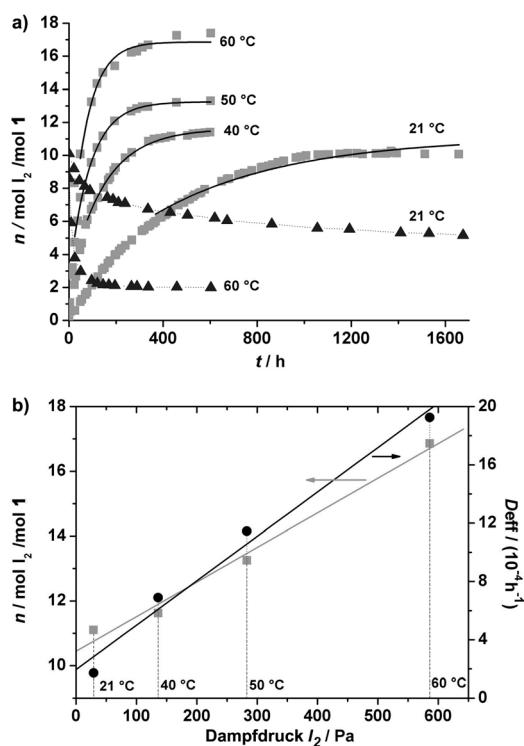


Abbildung 3. a) Auftragung der Zahl (n) adsorbiert (graue Quadrate) und resorbierter I₂-Moleküle (schwarze Dreiecke) pro Mol **1** als Funktion der Zeit bei isothermen und isobaren Bedingungen für 21, 40, 50 und 60°C. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Anpassung der Daten an Gleichung (3) mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. b) Auftragung der Sättigungskurve n_{sat} und der effektiven Diffusionskonstante D_{eff} gegen den I₂-Dampfdruck. Gezeigt sind die Regressionsgeraden, erhalten aus Anpassungen an die gemessenen Daten, d.h. $n_{\text{sat}} = 10.4(3) + 0.0107(9) \cdot p(\text{I}_2, \text{gas})$; $D_{\text{eff}} = 1.9(10) \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} + 0.0030(3) \cdot 10^{-3} \cdot p(\text{I}_2, \text{gas}) \cdot \text{h}^{-1} \text{ Pa}$.

sorptionsisothermen bei 77 K zeigen (BET-Oberflächen $A_{\text{BET}} < 1.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siehe Abbildung SI-2).

Die obigen Resultate legen nahe, dass die Penetration von I₂ mit der Bildung von Öffnungen in der Oberflächenstruktur von Komplex **1** einhergeht, die es den I₂-Molekülen ermöglichen, thermisch von einer Position zu einer benachbarten zu springen. Offenbar läuft dies nach einem Fickschen Diffusionsmechanismus ab, ähnlich dem, der für zweiatomige Gase in amorphen Polymermatrices beobachtet wird.^[22] Aus diesem Grund wurde die Sorption von Iod durch Komplex **1** auch als Funktion der Temperatur untersucht. Abbildung 3 zeigt die bei 40, 50 und 60°C aufgenommenen Daten. Dabei werden zwei Trends offensichtlich: Zunächst erhöht sich mit steigender Temperatur die Gleichgewichtslage der Löslichkeit von Iod (n_{sat}) leicht von 11.1(1) bei 21°C zu 16.46(1) mol I₂/mol **1** bei 60°C. Darüber hinaus steigt die Rate der I₂-Adsorption mit der Temperatur sehr beträchtlich. Die erforderliche Zeit ($\tau_{1/2}$), um den halben Sättigungsgrad zu erreichen (n_{sat}), sinkt um mehr als eine Größenordnung von über 300 h bei 21°C auf 30 h bei 60°C.

Vergleichbare Phänomene sind von anderen Feststoffen kaum bekannt. Theoretische Untersuchungen gibt es zur Sorption von I₂ durch amorphe Polymerschäume.^[25] Dabei wurde die isotherme, eindimensionale Diffusion durch einen Polymerfilm der Dicke L mithilfe des zweiten Fickschen Gesetzes beschrieben.^[26] Mit dem gleichen Modell wurden die Sorptionsdaten von **1** in Bezug zur Langzeitnäherung ($n/n_{\text{sat}} > 0.4$) [Gl. (3)] gesetzt.

$$n_t = n_{\text{sat}} \left(1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \exp \left(\frac{-\pi^2 D t}{L^2} \right) \right) \quad (3)$$

Dabei fanden sich gute Übereinstimmungen, die nahelegen, dass der Sorptionsprozess tatsächlich diffusionskontrolliert nach Fickscher Kinetik abläuft. Die gesteigerte Sorptionsrate bei 60°C erklärt sich dann aus dem immens auf das etwa 20-fache steigenden Ioddampfdruck. Beide Werte n_{sat} und $D_{\text{eff}} = D/L^2$ entwickeln sich in linearer Abhängigkeit zu ebendiesem, wobei die Diffusion hier weitaus kleiner ist als in vernetzten Polymeren,^[22,27] was aufgrund der höheren Flexibilität von Polymerketten durchaus zu erwarten ist.^[28]

Werden iodreiche Proben Luft ausgesetzt, tritt Desorpti-on von Iod ein (Abbildung 3a). Dabei verläuft die Freisetzung von I₂(g) bei 20°C langsam und blieb im Zeitrahmen des Experiments (zwei Monate) unvollständig. Die Erhöhung der Temperatur auf 60°C führt jedoch zu zügigem Gewichtsverlust. Gewichtskonstanz wird nach rund sechs Tagen erreicht, bei einem finalen Gehalt von zwei I₂-Molekülen pro Formeleinheit von Komplex **1**. Das Schwingungsspektrum dieses Materials zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1579 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{OAc})$), die ein starkes Indiz dafür ist, dass die beiden verbliebenen Iodmoleküle mit dem Komplex das Bis(I₂)-Addukt [Ni₂L]⁺ bilden.

(OAc)(I₂)₂]ClO₄ bilden. Bestätigt wurde dies auch thermogravimetrisch an einer Probe der Zusammensetzung [Ni₂L(OAc)(I₂)₂](I₂)(ClO₄), (erhalten aus Komplex **1** in I₂-Atmosphäre nach acht Tagen). Diese Verbindung zersetzt sich in zwei Stufen (75–180°C: 14.2%, 232°C: 37.8%) gemäß einer sequenziellen Freisetzung von Iodmolekülen, die chemisch unterschiedlich ins Ausgangsmaterial integriert waren (erste Stufe: Freisetzung eines „freien“, Clathrat-artigen I₂-Moleküls, theor. 14.8%; zweite Stufe: Freisetzung von zwei CT-gebundenen I₂-Molekülen, theor. 29.6%). Auch hier weist die geringe Tendenz zur Verdampfung des Clathrat-artigen I₂-Moleküls auf die oben beschriebenen sekundären CT-Wechselwirkungen RS→I₂···(I₂)_n hin, die ähnlich zu denen sind, die für die Kristallstruktur von **5**·MeCN beschrieben wurden. Daraus lässt sich für den vorliegenden Fall schließen, dass das reversible Gleichgewicht zwischen Festphase und Gasraum tatsächlich durch das CT-Addukt [Ni₂L(OAc)(I₂)₂]ClO₄ maßgeblich beeinflusst und gesteuert wird. Dabei wirken die polarisierbaren molekularen Oberflächenstrukturen als Kondensationskeime für die Adsorption von Iodmolekülen aus der Gasphase. Die Desorption aus dem Feststoff ist bei Raumtemperatur entsprechend langsam, wird aber durch höhere Temperaturen beschleunigt.

Schließlich wurde der Sorptionsprozess von Iod auch mit IR- und Raman-Spektroskopie verfolgt.^[29] Abbildung 4 zeigt die IR-Spektren von drei Proben (I–III) eines Sorptionsexperiments. Dabei wurden pro Formeleinheit **1** Iodgehalte von einem (Probe I: nach 2 Tagen), zwei (Probe II: 4 Tage) und

onsprozess ebenfalls über die Bildung von Thiolat→I₂-Addukten als erster Zwischenstufe.^[29] Auch der Verlust der Kristallinität während des Sorptionsprozesses lässt sich damit erklären. Die Bildung linearer S→I-I-CT-Bindungen induziert sterischen Stress und behindert eine weiterhin dichte Packung der Komplexmoleküle, deren Aufbrechen die Inklusion weiterer I₂-Moleküle erst möglich macht.

Zusammengefasst bildet der makrocyclische Amin-Thiophenolat-Komplex **1** ein stabiles Bis(I₂)-Charge-Transfer-Addukt, dessen RS→I₂-Einheiten weitere bindende „sekundäre“ I···I-Wechselwirkungen eingehen können. Am Anfang der verblüffenden Chemie dieser Verbindungen steht zweifelsfrei die spezielle Fähigkeit der Nickel-Thiophenolat-Komplexe zur Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten unter Verwendung der freien Elektronenpaare des Schwefels. Die weitgehend unpolare, aber polarisierbare Moleküloberfläche des Nickelkomplexes erleichtert dabei die Stabilisierung des elementaren Iods (vergleichbar mit Iod in Benzol). Die effizienten Sorptions- und Desorptionseigenschaften lassen dieses Material geeignet für den Nachweis, die Speicherung oder die kontrollierte Abgabe von Iod erscheinen. Auch die Entfernung von Iod mit dem radioaktiven Isotop ¹²⁹I aus heterogener Materie sollte damit machbar sein.^[12]

Eingegangen am 12. Mai 2014

Online veröffentlicht am 30. Juli 2014

Stichwörter: Adsorption · Charge-Transfer-Komplexe · Iod · Strukturaufklärung · Thiophenolate

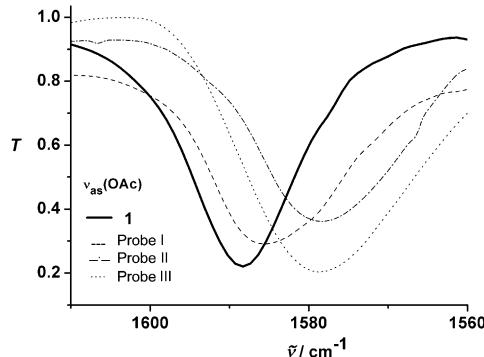


Abbildung 4. Auswahl der FT-IR-Spektren von festem **1** und drei weiteren Proben mit I₂/1-Zusammensetzungen von 1:1, 2:1 und 8:1, erhalten, indem **1** einem Ioddampfdruck über 48, 96 bzw. 600 h unter isothermen und isobaren Bedingungen (294 K, p_i(I₂) = 29 Pa) ausgesetzt wurde.

acht Molekülen (Probe III: 25 Tage) beobachtet. Das Spektrum der Ausgangsstoff **1** ist zum Vergleich ebenfalls gezeigt.

Bis ein I₂/**1**-Verhältnis von 2:1 (z.B. Probe II) erreicht wird, ist eine sukzessive Rotverschiebung der asymmetrischen Carboxylat-Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{OAc})$ auszumachen. Jenseits dieses Verhältnisses verändern sich die Carboxylat-Schwingungsmoden nicht mehr. Ähnliche Rotverschiebungen der Carboxylat-Streckschwingung wurden auch für die Komplexe **4** und **5** beobachtet und sind auf die Bildung der CT-Addukte zurückzuführen. Folglich verläuft der Sorptions-

- [1] C. L. Schmidt, P. M. Skarstad, *J. Power Sources* **1997**, *65*, 121–128.
- [2] K. Reimer, P. M. Vogt, B. Broegmann, J. Hauser, O. Rossbach, A. Kramer, P. Rudolph, B. Bosse, H. Schreier, W. Fleischer, *Dermatology* **2000**, *201*, 235–241.
- [3] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826; c) G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, *Electrochim. Commun.* **2011**, *13*, 38–41.
- [4] Die Chemie von Polyiodiden wurde ausführlich untersucht:
a) K. F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1403–1405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1345–1346; b) I. Pantenburg, I. Mueller, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 654–658.
- [5] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [6] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5073–5077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4970–4973.
- [7] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11732–11736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11528–11532.
- [8] Halogenaddukte von regulären Elektronenpaardonoren (Alkohole, Ether, Thioether, Thione) sind recht häufig: a) A. J. Blake, F. A. Devillanova, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 195–205; b) H. Bock, Z. Havlas, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, *Chem. Commun.* **1996**, 1529–1531; c) M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3122–3133.
- [9] E. J. Lyon, G. Musie, J. H. Reibenspies, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6942–6946.

- [10] G. Steinfeld, V. Lozan, H.-J. Krüger, B. Kersting, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1988–1991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1954–1957.
- [11] G. Wirnsberger, H. P. Fritzer, A. Popitsch, G. van der Goor, P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2951–2953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2777–2779.
- [12] T. Hertzsch, F. Budde, E. Weber, J. Hulliger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2385–2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2281–2284.
- [13] a) H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15844–15851; b) M.-H. Zeng, Q.-X. Wang, Y.-X. Tan, S. Hu, H.-X. Zhao, L.-S. Long, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2561–2563.
- [14] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2452–2454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2362–2364.
- [15] Y. Krupskaya, A. Alfonsov, A. Parameswaran, V. Kataev, R. Klingeler, G. Steinfeld, N. Beyer, M. Gressenbuch, B. Kersting, B. Büchner, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1961–1970.
- [16] N. Herzmann, I. Pantenburg, I. Müller, W. Tyrra, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2209–2216.
- [17] I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1739–1740.
- [18] R. Minkwitz, H. Preut, J. Sawatzki, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 399–402.
- [19] T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 234–240.
- [20] J. Allshouse, R. C. Haltiwanger, V. Allured, M. R. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2505–2506.
- [21] Kristallgröße <0.1 µm (geschätzt durch optische Mikroskopie).
- [22] Y. Wang, G. A. Sotzing, R. A. Weiss, *Polymer* **2006**, *47*, 2728–2740.
- [23] C. R. Fox, „Industrial wastewater control and recovery of organic chemicals by adsorption“ in *Adsorption Technology, a Step by Step Approach to Process Evaluation and Application, Chemical Industries Series, Bd. 19* (Hrsg.: F. L. Slejko), Marcel Dekker, New York, **1985**, S. 167–182.
- [24] Unter unseren experimentellen Bedingungen betragen die Iodzahlen für Adsorptionskapazitäten von $MgSO_4$, $CaCl_2$ und $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$: 17, 300 bzw. 87 mg g⁻¹ (bei 298 K, $p_i(I_2) = 45$ Pa, 1600 h).
- [25] C. E. Rogers in *Polymer Permeability*, (Hrsg.: J. Comyn), Elsevier Applied Science, London, **1986**, Kap. 2.
- [26] *Diffusion in Polymers* (Hrsg.: J. Crank, G. S. Park), Academic Press, London, **1968**.
- [27] Die Diffusionskonstante D [cm²s⁻¹] kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Setzt man für L den Abstand Probenmitte-Probenoberfläche ca. 0.2 cm an, so ergibt sich für $D(21^\circ C) = 0.00027\text{ h}^{-1} \times (0.2\text{ cm})^2 / 3600\text{ s h}^{-1} = 3 \times 10^{-9}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $D(60^\circ C) = 0.0019\text{ h}^{-1} \times (0.2\text{ cm})^2 / 3600\text{ s h}^{-1} = 2 \times 10^{-8}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um endgültige Zahlen, sondern nur um Richtwerte.
- [28] Die Sorption von I_2 wurde auch für andere $[M_2L(\mu-L')]ClO_4$ -Komplexe des N_6S_2 -Liganden beobachtet (z.B. $M = Ni^{II}$, $L' = O_2COMe$, $n_{sat}^{294K} = 10.3$; $M = Zn^{II}$, $L' = OAc$, $n_{sat} = 15.0$; $M = Co^{II}$, $L' = OAc$, $n_{sat} = 7.2$). Daraus lässt sich folgern, dass dies eine allgemeine Eigenschaft Thiolat-verbrückter Metallkomplexe ist.
- [29] Ein Vergleich der IR-Spektren von $[Ni_2L(OAc)]ClO_4$ (**1**) und $[Ni_2L(OAc)(I_2)](ClO_4)(I_2)_x$ (Probe III) zeigt kleine Verschiebungen der (dreifach aufgespaltenen) ν_3 - und ν_4 -Schwingungen des ClO_4^- -Ions (Abbildung SI-4). Dies lässt darauf schließen, dass auch das ClO_4^- -Ion mit den I_2 -Molekülen wechselwirkt. Das Raman-Spektrum (Abbildung SI-5) der Probe III zeigt intensive Signale bei 170, 231 und 233 cm⁻¹, die den I-I- und den RS-I₂-Valenzschwingungen zugeordnet werden. W. Kiefer, H. Herbstein, *J. Raman Spectrosc.* **1973**, *1*, 417–431.