

Solvensfreie Synthese von Übergangsmetall-azolat- und -azin- Netzwerken mit Struktureigenschafts- Beziehungen bezüglich Polarisierbarkeit und sorptionsabhängiger Lumineszenz

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Fabian Schönfeld, M.Sc.

aus

Aachen

Würzburg, 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
2. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
2. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
3. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

15.04.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, das ich die vorliegende Dissertation „Solvensfreie Synthese von Übergangsmetall-azolat- und -azin-Netzwerken mit Struktureigenschafts-Beziehungen bezüglich Polarisierbarkeit und sorptionsabhängiger Lumineszenz“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form in einem anderen Prüfungsvorhaben vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Fabian Schönfeld

Im Gedenken an Cornelia Rauch

Abstract

This work elaborates on the use of solvent free approach towards the generation of coordination polymers based on the 3d transition metals Mn, Fe, Co and Zn by use of N-heterocyclic amine ligand melts. Metals employed were either used as elemental metals in a redox-based approach derived from previous works or in the form of metal chlorides in an adduct-based strategy. Products obtained from reactions with the ligands imidazole (ImH), pyrazole (PzH), benzimidazole (bzImH), 1,2,3-triazole (1,2,3-TzH), 1,2,4-triazole (1,2,4-TzH) and piperazine (pipz) led to a variety of new compounds and crystal structures, especially with the ligand piperazine. The obtained products were subsequently used for studies in structure-property relations in the fields of polarizability and in the case of the triazolate frameworks for investigations into the dependence between luminescent properties and physisorption properties.

Among these newly discovered and characterized compounds, the polymeric character and degree of linkage varies from complexes (zero-dimensional) such as $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})]$ (**26**) and $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})]$ (**27**), to strands (one-dimensional) such as $^1_\infty[\text{TMCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ ($\text{TM} = \text{Mn}$ (**29**), Fe (**30**), Co (**31**)), nets (two-dimensional) such as $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) and frameworks (three-dimensional) such as $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**). Thermal analysis and subsequent changes in reaction conditions were able to show the relations between the obtained products and their thermodynamic stability not only in the aforementioned products, but also for a number of previously known compounds, most notably the imidazolates $^3_\infty[\text{TM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\text{TM} = \text{Mn}$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**)).

Introducing small quantities of Mn^{2+} into the metal organic framework (MOF) $^3_\infty[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**21**) leads to the compound $^3_\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) and activation of photoluminescent properties whilst retaining initial microporosity. This luminescent, microporous framework was used as a model system for the analysis of changes in photoluminescence during physisorption of several analyst gases at different temperatures. The obtained results could play a highly important role for the characterization of potential sensor materials and can be employed as a step-stone for mechanistic considerations in these highly interesting structure-property relations.

The successful redox-reactions of elemental metals with the ligands ImH, PzH, bzImH and 1,2,3-TzH allowed for an investigation of dielectric properties, comparing the influence of sample composition (compacted powders vs. mechanically prepared pellets) as well as structural features such as rigidity of crystal structures and their dimensional linkage on the permittivity of a family of compounds with very similar compositions. Additionally, these properties were also analysed with regards to changes in temperatures ranging from $-100\text{ }^\circ\text{C}$ and up to $150\text{ }^\circ\text{C}$. In this particular instance, the analysis of dielectric properties conducted on the MOFs $^3_\infty[\text{TM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\text{TM} = \text{Mn}$ (**18**), Fe (**19**), Co (**20**), Zn (**21**)) contributes to another highly important field of properties in MOF chemistry, which has been discussed for quite some time, but is still underdeveloped.

Abstract

Diese Arbeit befasst sich mit der Verwendung einer solvensfreien Synthesese zur Darstellung koordinationspolymerer Verbindungen basierend auf den 3d-Übergangsmetallen Mn, Fe, Co und Zn und N-heterozyklischen, aminischen Ligandenschmelzen. Die eingesetzten Metalle wurden entweder in ihrer elementaren Form in einer bereits bekannten, redox-basierten Synthese oder als Metallchloride in einer addukt-basierten Synthese verwendet. Synthesen mit den Liganden Imidazol (ImH), Pyrazol (PzH), Benzimidazol (bzImH), 1,2,3-Triazol (1,2,3-TzH), 1,2,4-Triazol (1,2,4-TzH) und Piperazin (pipz) führten zu verschiedenen neuen Verbindungen und Kristallstrukturen, speziell bei Verwendung des Liganden pipz. Die erhaltenen Produkte wurden für Untersuchungen von Struktureigenschaftsbeziehungen hinsichtlich des Polarisationsverhaltens und im Falle der 1,2,3-Triazolate für eine Untersuchung von Photolumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von Physisorptionsprozessen verwendet.

Unter den Piperazin-Verbindungen findet sich eine starke Varianz im Bereich des polymeren Charakters und des Vernetzungsgrades, welcher von Komplexen (null-dimensional) wie $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})]$ (**26**) and $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})]$ (**27**) über Stränge (eindimensional) wie $^1_\infty[\ddot{U}M\text{Cl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (**29**), Fe (**30**), Co (**31**)) bis hin zu Netzen (zweidimensional) wie $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) und Gerüsten (dreidimensional) wie $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) reicht. Thermoanalyse und darauf basierende Veränderungen in den Reaktionsbedingungen ermöglichen es, die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Phasen aufzuzeigen und ihre thermodynamischen Stabilitäten zu untersuchen, was nicht nur für die Piperazin-Verbindungen, sondern auch für andere Systeme gelang, von denen die größte Gruppe die Imidazolate des Typs $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**)) waren.

Der erfolgreiche Zusatz von geringen Mengen Mn^{2+} in das MOF $^3_\infty[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**21**) führt zur Bildung der Phase $^3_\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) und zur Aktivierung von Photolumineszenz unter Beibehaltung von Mikroporosität. Das erhaltene lumineszierende, mikroporöse Gerüst wurde als Modellsystem für die Analyse von Lumineszenzänderungen während der Physisorption verschiedener Analyse-gase und bei unterschiedlichen Temperaturen verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse können eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung potentieller Sensormaterialien spielen und sind weiterhin ein möglicher Ausgangspunkt für mechanistische Überlegungen bei diesen hochinteressanten Struktureigenschaftsbeziehungen.

Die erfolgreiche Redoxreaktion elementarer Metalle mit den Liganden ImH, PzH, bzImH und 1,2,3-TzH erlaubte eine Untersuchung dielektrischer Eigenschaften einer Gruppe von verwandten Verbindungen bezüglich verschiedener Probenformen (Pulverschüttungen gegenüber gepressten Pellets) und Strukturmerkmale wie Rigidität der Kristallstrukturen. Diese Eigenschaften wurden darüber hinaus auch temperaturabhängig in einem Bereich von $-100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Weiterhin konnte mit Untersuchungen an den MOFs $^3_\infty[\ddot{U}M(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (**18**), Fe (**19**), Co (**20**), Zn (**21**)) auch ein Beitrag zu einem Feld der MOF-Chemie geleistet werden, welches bereits stark diskutiert wurde, jedoch bislang nur sehr schwach erforscht ist.

„Alle unsere unterschiedlichen Fiktionen ergeben die gemeinsame Wirklichkeit“
Stanislav J. Lec, Neue Unfrisierte Gedanken

1. EINLEITUNG	12
2. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	17
3. ALLGEMEINER TEIL.....	19
3.1 Arbeitsmethoden	19
3.1.1 Ampullen- und Schutzgastechiken.....	19
3.1.2 Ofen-Apparaturen.....	20
3.1.3 Chemikalien, Lösemittel und Synthesebedingungen	21
3.2 Analytische Methoden.....	23
3.2.1 Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente (SCXRD – Single Crystal X-ray diffraction).....	23
3.2.2 Pulver-Röntgenbeugungsexperimente (XRPD – X-ray Powder diffraction)	25
3.2.3 Mittlere Infrarot-Spektroskopie an festen Substanzen (MIR-Spektroskopie)	26
3.2.4 In-situ Gasphasen-Infrarot-Spektroskopie	27
3.2.5 Photo-Lumineszenzspektroskopie	28
3.2.6 Simultane Differenz-Thermo-Analyse mit gekoppelter Thermogravimetrie (DTA/TG)	28
3.2.7 Elementaranalyse zur Bestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff und Schwefelgehalt (ELA / CHNS)	29
3.2.8 Volumetrische Oberflächenbestimmungen	30
3.2.9 Kopplung von Sorptionsmessung und Lumineszenzspektroskopie.....	31
3.2.10 Raster-Elektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspek-troskopie (EDX)	33
3.2.11 Dielektrische Eigenschaftsuntersuchungen	34
4. SPEZIELLER TEIL.....	36
4.1 Zu den Imidazolverbindungen von Mn, Fe, Co und Zn sowie FeCl₃	36
4.1.1 Synthese.....	36
4.1.2 Kristallstruktur von ³ ∞[ÜM ₃ (Im) ₆ (ImH) ₂] mit ÜM = Mn (1), Fe (2), Co (3) sowie von [FeCl ₂ (ImH) ₄]Cl (6) und pulverdiffraktometrische Charakterisierung der Reaktionsprodukte	38
4.1.3 IR-Spektroskopie und Elementaranalysen der Verbindungen ³ ∞[ÜM ₃ (Im) ₆ (ImH) ₂] mit ÜM = Mn (1), Fe (2), Co (3) und ³ ∞[Zn ₄ (Im) ₈ (ImH)] (4) sowie [FeCl ₂ (ImH) ₄]Cl (6)	43
4.1.4 Thermische Untersuchungen.....	45
4.1.5 Aufklärung der Hochtemperaturphasen mittels Röntgenbeugungs-experimenten	48
4.1.6 Zusammenfassung	51
4.2 Synthese und Charakterisierung der Pyrazolate ¹∞[Mn(Pz)₂(PzH)] (9) und ¹∞[ÜM(Pz)₂] (ÜM = Fe (10), Co(11), Zn(12))	53
4.2.1 Synthese der Pyrazolate ¹ ∞[Mn(Pz) ₂ (PzH)] (9) und ¹ ∞[ÜM(Pz) ₂] (ÜM = Fe (10), Co (11), Zn (12))	54

4.2.2	Kristallstrukturen der Verbindungen $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) und $^1_\infty[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10)	55
4.2.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	58
4.2.4	IR-Spektroskopie und Elementaranalyse	60
4.2.5	Thermische Untersuchungen der Verbindungen $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) und $^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (12).....	61
4.2.6	Zusammenfassung	64
4.3	Synthese und Charakterisierung der Benzimidazole $^2_\infty[\text{ÜM}(\text{bzIm})_2]$ (ÜM = Mn (14), Fe (15), Co (16), Zn (17))	65
4.3.1	Synthese der Benzimidazole $^2_\infty[\text{ÜM}(\text{bzIm})_2]$ (ÜM = Mn (14), Fe (15), Co (16), Zn (17))	66
4.3.2	Kristallstruktur der Verbindung $^2_\infty[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14)	67
4.3.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	69
4.3.4	IR-Spektroskopie der Benzimidazole und Elementaranalyse von $^2_\infty[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16).....	70
4.3.5	Thermische Untersuchungen	71
4.3.6	Zusammenfassung	73
4.4	Synthese und Charakterisierung von Triazol-Verbindungen der Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn . 74	
4.4.1	Synthesen der Triazol-Verbindungen $^3_\infty[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (ÜM = Mn (18), Fe (19), Co (20), Zn (21)), der Mischkristallreihe $^3_\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ sowie des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23).....	76
4.4.2	Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23).....	78
4.4.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Verbindungen $^3_\infty[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (ÜM = Mn (18), Fe (19) Co (20), Zn (21)), der Mischkristallreihe $^3_\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ sowie des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23).....	81
4.4.4	IR-Spektroskopie und Elementaranalyse der Triazole $^3_\infty[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (ÜM = Mn (18), Fe (19) Co (20), Zn (21)) und des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23)	84
4.4.5	Thermische Untersuchungen der Verbindungen $^3_\infty[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (19), $^3_\infty[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20) und $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23).....	86
4.4.6	Photolumineszenzeigenschaften der Mischkristallreihe $^3_\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$	88
4.4.7	REM/EDX- und XRF-Untersuchungen der Verbindung $^3_\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22)	90
4.4.8	Zusammenfassung	92
4.5	Synthese und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen der Übergangsmetallchloride MnCl_2, FeCl_2, CoCl_2, ZnCl_2 und FeCl_3 mit Piperazin.....	93
4.5.1	Synthese der Verbindungen $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (24), $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3](\text{pipz})$ (25), $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26), $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27), $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) sowie der Verbindungen des Typs $^1_\infty[\text{ÜMCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (ÜM = Mn (29), Fe (30), Co (31))	94
4.5.2	Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (24), $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot\text{pipz}$ (25) und $[\text{ÜMCl}_2(\text{pipz})_2]$ (ÜM = Co (26), Zn (27)) sowie $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28)	96
4.5.3	Kristallstrukturen der Verbindungen des Typs $^1_\infty[\text{ÜMCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (ÜM = Mn (29), Fe (30), Co (31))	106
4.5.4	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	110

4.5.5	IR-Spektroskopie und Elementaranalyse	113
4.5.6	Thermische Untersuchungen der Verbindungen $^{2\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25), $[(\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2)$ (26), $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27), $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) und $^{1\infty}[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (30).....	116
4.5.7	Magnetische Eigenschaften und ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28)	120
4.5.8	Zusammenfassung	121
4.6	Thermische Konversion zur Darstellung von Koordinationspolymeren aus Precursoren: Synthese und Charakterisierung der Verbindung $^{3\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32)	122
4.6.1	Synthese von $^{3\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) aus $^{2\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25) und aus $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28)	123
4.6.2	Kristallstrukturen der Verbindungen $^{3\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) und $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (33)	124
4.6.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der thermischen Konversionsprodukte aus $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) und $^{2\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25)	128
4.6.4	IR-Spektroskopie und Elementaranalyse der Verbindung $^{3\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) und des Konversionsproduktes aus $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28)	131
4.6.5	In-situ Gasphasen-MIR-Spektroskopie während der Konversionsprozesse	132
4.6.6	Zusammenfassung	133
4.7	Untersuchung sorptionsabhängiger Photolumineszenz anhand der Verbindungen $^{3\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) und $^{3\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$.....	134
4.7.1	Charakterisierung der Oberfläche der Verbindung $^{3\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) mit N_2 bei 77K und Erstellung einer optischen Isotherme mit dem Analyten N_2 bei 77K	135
4.7.2	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von Sorptionsprozessen mit dem Analyten Ar bei 77K	138
4.7.3	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von Sorptionsprozessen mit den Analyten He, N_2 und CO_2 bei Raumtemperatur	140
4.7.4	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Analyten CO_2 bei Raumtemperatur sowie eine Untersuchung mit Ar über den Einfluss einer Aktivierung ..	143
4.7.5	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von O_2 -Adsorption bei 77 K und Untersuchungen zur Reversibilität der Sorptionsprozesse bei Raumtemperatur	145
4.7.6	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften des unporösen, lumineszierenden Netzwerks $^{3\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ während der Sorption von N_2 und Ar bei 77 K	147
4.7.7	Zusammenfassung	149
4.8	Diskussion und Vergleich der dielektrischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur	152
4.8.1	REM-Untersuchungen zur Morphologie anhand von Pellets der Verbindung $^{1\infty}[\text{Zn}(\text{pz})_2]$ (12)	153
4.8.2	Unterschiede zwischen Pellets und Pulverschüttungen im frequenzabhängigen Verlauf der Permittivitäten von verschiedenen Metallazolaten	154

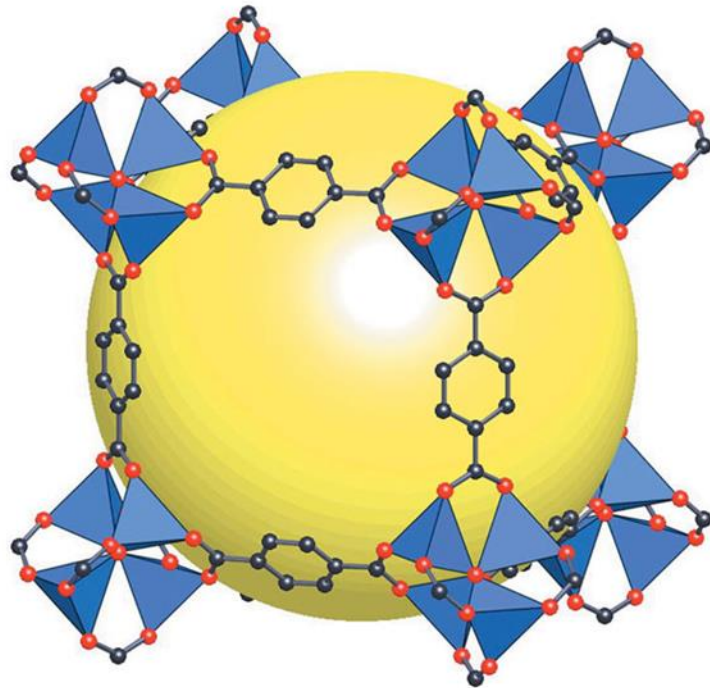
4.8.3	Dielektrische Charakterisierung der Kobalt-basierten Koordinationspolymere ${}^3\infty[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3), ${}^3\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (8), ${}^2\infty[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16) und ${}^3\infty[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20) in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur	157
4.8.4	Dielektrische Charakterisierung der isotypen Reihe ${}^3\infty[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (ÜM = Mn (1), Fe (2), Co (3)	160
4.8.5	Dielektrische Charakterisierung der isotypen Reihe ${}^3\infty[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (ÜM = Mn (18), Fe (19), Co (20), Zn (21)).....	162
4.8.6	Zusammenfassung	166
5	ZUSAMMENFASSUNG	168
6	DANKSAGUNG.....	172
7	ANHÄNGE	175
7.1	Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.1.....	175
7.2	Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.2.....	177
7.3	Zusätzliche Abbildungen zur Abschnitt 4.3	178
7.4	Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.4.....	179
7.5	Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.5.....	182
7.6	Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.6.....	186
7.7	Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.8.....	187
7.8	Übersicht über CCDC-Nummern von Kristallstrukturen dieser Arbeit und Kristallstrukturen mit Relevanz für diese Arbeit.....	187
8	PUBLIKATIONSLISTE, TAGUNGSBEITRÄGE UND VORTRÄGE.....	188
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	189

1. Einleitung

Polymere Verbindungen sind aufgrund einer Vielzahl von interessanten Eigenschaften wie thermischer und mechanischer Belastbarkeit, sowie Formbarkeit und einfacher Herstellung wichtige Bestandteile der Materialwissenschaften geworden. Neben den bereits bekannten, klassischen organischen Polymeren (wie z.B. Polyethylen - PE¹, Polyurethan - PU², Polyethylenterephthalat - PET³ und vielen anderen) und Biopolymeren (wie z.B. DNA) sind in den letzten Jahren bestimmte anorganische Polymere in das Forschungsinteresse gerückt. Es handelt sich hierbei um Koordinationspolymere (CPs – „coordination polymers“)⁴. Diese anorganische Verbindungsklasse besteht aus kationischen Metallzentren (auch als Konnektoren bezeichnet) und multitopischen Liganden, welche zwei oder mehr dieser Konnektoren miteinander verbinden (daher auch als Linker bezeichnet)⁵. Koordinationspolymere sind dabei wie ihre organischen Verwandten Verbindungen, in welchen ein bestimmtes monomeres „Motiv“ wiederholt wird. Sie sind daher mindestens 1-dimensional vernetzt (Ketten), häufig aber 2- (Schichten) oder 3-dimensional (Gerüste) in ihrem Vernetzungsgrad. Aufgrund der reichhaltigen und klar definierten Koordinationschemie der zentralen Metallkationen⁶ kommt es im Gegensatz zu vielen organischen Polymeren (welche häufig amorph sind) zur Bildung von Kristallstrukturen, da die koordinierten Linker-Liganden in definierten, energetisch günstigen Positionen angeordnet sind. Weiterhin existiert im Bereich 3-dimensional vernetzter Koordinationspolymere ein Feld, welches eine Verbindungsklasse umfasst, die hochinteressante und potentiell industriell relevante Eigenschaften besitzt. Die sogenannten Metall-Organischen Gerüstverbindungen („Metal-Organic Frameworks“ – MOFs⁷) umfassen 3-dimensional verknüpfte Koordinationspolymere aus Metallkationen und organischen Linkern, bei denen es zur strukturbedingten Ausbildung von Hohlräumen kommt, welche für Gastmoleküle zugänglich sind (der Terminus MOF wurde 2013 erstmalig von der IUPAC definiert⁴)^{5,8}.

Während die 1- und 2-dimensional vernetzten Koordinationspolymere häufig interessante magnetische^{9,10} und optische^{10,11} Eigenschaften aufweisen, so lag der Forschungsschwerpunkt in den letzten Jahren doch größtenteils im Bereich der MOFs. Hauptursache hierfür ist die Möglichkeit, die durch die Kristallstruktur bedingte, Mikroporosität von MOFs für die Speicherung von Gasmolekülen zu verwenden. Hochinteressant waren dabei Ansätze zur Verwendung solcher Gasspeicher für molekularen Wasserstoff H₂ in Brennstoffzellen¹² oder für die Speicherung von CO₂ und Alkanen wie CH₄¹³, da sie eng mit der Energie- und

Umweltproblematik der Gegenwart verbunden sind. Durch die Variation von Metallionen und der organischen Linker ist es möglich, die Kristallstrukturen und Gestalten der Netzwerke gezielt zu verändern, da sich über die organische Chemie eine breite Palette an chemischen Werkzeugen anbietet, die Linker zu modifizieren. Als direkte Koordinationspartner der zentralen Metallkationen werden dabei häufig Carboxylat-Funktionen verwendet, welche größere, organische Systeme funktionalisieren. Archetypisches Beispiel hierfür ist das bereits für industrielle Applikationen zugängliche MOF-5^{14,15} (unter dem Namen BASOCUBE® von der BASF vertrieben), welches aus Zn_4O -Clustern als Konnektoren und Terephthalat-Linkern aufgebaut ist (siehe auch Abb. 1.1). Der durch Linker aufgespannte „Hohlraum“ der Mikroporen kann beispielsweise durch Modifikation der „Linker-Länge“ in seiner räumlichen Ausdehnung verändert werden.



Diese Fülle an Möglichkeiten zur gezielten Veränderung hat dazu geführt, dass MOFs auch für

Abbildung 1.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von MOF-5 mit dem Hohlraum einer Mikropore (gelb); C = schwarz, O = rot, türkis = ZnO_4 -Tetraeder der Zn_4O -SBU (mit freundlicher Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd. aus Ref.¹⁵, Nature 2003).

andere Applikationen wie Gasseparation^{16,17} und Katalyse¹⁷ von Bedeutung geworden sind.

Um Materialeigenschaften wie thermische Belastbarkeit zu verbessern, wurden hier auch Versuche unternommen, bei denen von Carboxylat-Linkern abgewichen wurde, da sich diese bei thermischer Belastung häufig unter CO_2 -Abgabe zersetzen. So führt die Verwendung von Azolat-Linkern wie dem Liganden 1H-Imidazol, welcher in seiner deprotonierten Form einen ditopischen, N-basierten Linker darstellt, zu einer großen Vielfalt von möglichen Strukturen mit unterschiedlichen Porengrößen und -formen. Es existiert eine strukturelle Verwandtschaft zwischen diesen auf Imidazol und Imidazolatderivaten basierenden Koordinationspolymeren¹⁸ und der Mineralienklasse der Zeolithe, die durch den Koordinationsmodus und die atomare Anordnung der N-Donor-Funktionen im Heterozyklus hervorgerufen wird.

Zeolithe basieren auf der Verbrückung von Si^{4+} - und Al^{3+} -kationen durch anionische O^{2-} -Brücken, die, bedingt durch zwei freie Elektronenpaare am Sauerstoff-Linker, einen Winkel von $\sim 145^\circ$ zwischen den Kationen aufweisen¹⁹ (siehe auch Abb. 1.2).

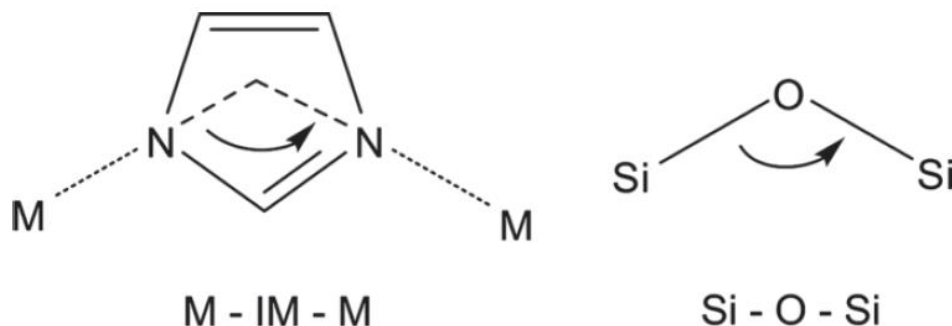


Abbildung 1.2: Vergleich zwischen einem Si-O-Si-Winkel (rechts) und dem durch den Imidazolat-Linker emulierten Metall-Zentroid-Metall-Winkel in einem η^1 -koordinierten M-Im-M-System (entnommen Referenz²⁰, mit freundlicher Genehmigung von Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), www.pnas.org ©2006).

Dieser Winkel kann durch den Imidazolat-Liganden emuliert werden, indem man eine Verbindungsachse zwischen dem Zentroid (Z) des Heterozyklus und den Stickstoffatomen im Ring zieht, auf der bei einer Verlängerung über den Ring hinaus die kationischen Metallzentren (M) liegen (siehe auch Abb. 1.2).

Die auf diese Weise mögliche Strukturvielfalt bei Gerüstverbindungen hat dazu geführt, dass sich eine komplette Unterfamilie im Bereich der MOFs gebildet hat, welche als Zeolithische Imidazolat-Netzwerke („Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIFs“) bezeichnet wird. Großes Interesse kam diesen Verbindungen aufgrund hoher thermischer Belastbarkeiten bei gleichzeitiger Mikroporosität zu^{20,16,21}.

Die Stabilität von Koordinationpolymeren wird neben den koordinativen Bindungen zwischen dem zentralen Metallkation und seinen direkten Ligand-Atomen vor allem durch die organische Komponente definiert. Deren Bindungsenergien liegen dabei im Bereich von 360 kJ/mol für eine C-C-Einfachbindung bei sp^3 -Hybridisierung bis 610 kJ/mol für eine sp^2 -hybridisierte, planare C=C-Doppelbindung²². Die thermischen Belastbarkeiten der Metall-Ligand-Wechselwirkungen liegen, abhängig von den Koordinationsmoden und –partnern an den jeweiligen Konnektoren oder Metallzentren, normalerweise unter diesen Schwellen. An dieser Stelle haben sich MOFs mit Metall-Stickstoff-Koordinationen als besonders stabil erwiesen. Speziell Koordinationsverbindungen, die auf der Verknüpfung von Metallkationen über N-heterocyclische, anionische Linkermoleküle wie Azolaten basieren, weisen mit 420°C bis 550°C sehr hohe Zersetzungstemperaturen auf²¹.

Neben der Verbesserung solcher Materialeigenschaften besteht durch die Variation von zentralen Metallen und organischen Linkern weiterhin die Möglichkeit, Photolumineszenz in Koordinationpolymeren zu erzeugen und auch gezielt zu verändern²³. Im Bereich der MOFs

führt dies zur Bildung von Verbindungen, die neben ihrer strukturbedingten Mikroporosität zusätzlich Lumineszenzeigenschaften haben und so einen Hybridmaterialcharakter bekommen. Lumineszenz lässt sich beispielsweise durch die Verwendung von Seltenerdmetallen als Konnektoren erzeugen, welche über verschiedene Anregungs- und Energietransferprozesse zur Emission von sichtbarem Licht gebracht werden können²⁴.

Da die Natur zur maximalen Raumerfüllung strebt, müssen MOFs solvensunterstützt erzeugt werden. Die Solventien agieren dabei als Templatmoleküle, um welche das Netzwerk herum aufgebaut wird und die den gebildeten Porenraum ausfüllen, bis durch eine postsynthetische Entfernung dieser Template ein aktiviertes Netzwerk zurückbleibt^{13,25,26}. Templatmoleküle müssen leicht entfernbar sein, damit nach einer Aktivierung das maximale Porenvolumen erreicht werden kann und keine molekularen Bestandteile durch kinetische Retention zurückbleiben. Derartige Herangehensweisen sind allerdings mit hohem präparativem Aufwand und Materialeinsatz verbunden.

Unter Ausnutzung der niedrigen elektrochemischen Potentiale der Seltenerdmetalle wurde eine Synthesemethode zur Darstellung von Seltenerd-Verbindungen auf Basis von Ln-N-Koordinationsverbindungen entwickelt, in welcher heterozyklische Amine die Metalle unter Bildung von molekularem Wasserstoff H₂ oxidieren und die ohne weitere Lösemittel auskommt^{27,28}. Dabei fungiert eine sich verbrauchende Schmelze eines Liganden gleichzeitig als Reaktant und Reaktionsmedium. Auf diese Weise lassen sich elementare Metalle mit

protischen, aminischen Liganden unter Bildung von molekularem Wasserstoff H₂ zu Koordinationsverbindungen umsetzen (siehe Abb. 1.3)^{29,30,31,32}.

Parallel zu diesen redoxchemischen Umsetzungen, welche bereits für Hauptgruppen-^{33,34,35,36} und Seltenerdmetalle^{37,27,28,29,30,31,32}

etabliert sind, kann diese Methode ebenfalls zur Umsetzung von einfachen Precursorverbindungen, wie Metall-Halogeniden, mit Addukt-Liganden genutzt werden (siehe auch Abb. 1.3)^{38,39,40}.

Neben den bereits erwähnten Koordinationspolymeren aus der Gruppe der ZIFs existieren außerdem bereits verschiedene Koordinationspolymere auf Basis von

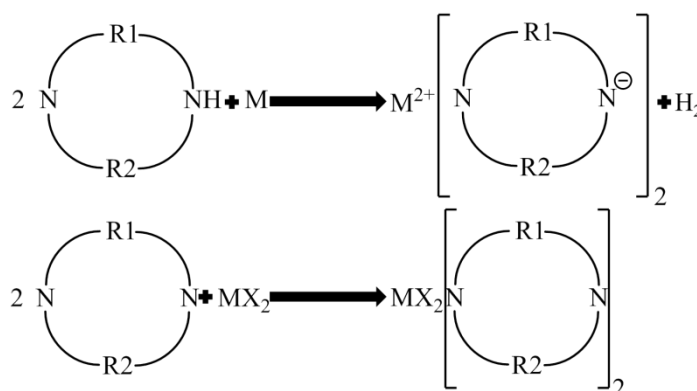


Abbildung 1.3: Reaktionsschema mit der Annahme divalenter Metallkationen für eine redox-basierte Umsetzung eines protischen, ditopischen Amin-Liganden mit elementarem Metall unter Bildung der anionischen Ligandenspezies und molekularem Wasserstoff H₂ (oben) und für eine Umsetzung bereits oxidierter Metallvorstufen mit aminischen Adduktliganden (unten); M = Metall, X = beliebiges monovalentes Anion, R1 und R2 = organische Komponenten des Liganden (R1 und R2 können gleich sein).

Übergangsmetall-Azolat-Koordination. Bereits in der Darstellung von $^3_\infty[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ im Jahr 1968 wurde eine ähnliche Syntheseroute verwendet, in welcher der Precursor Ferrocen mit einer Imidazolschmelze umgesetzt wird⁴¹. Isotype Verbindungen wurden auch für die Metalle Co und Mn bereits beschrieben^{42,43}. Neben den homoleptischen Imidazolaten $^3_\infty[\ddot{U}M(\text{Im})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Co}, \text{Zn}$)^{44,42} existieren auch bereits diverse Pyrazolate der Zusammensetzung $^1_\infty[\ddot{U}M(\text{Pz})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$)^{45,46}. Im Bereich der Benzimidazolate wurden neben verschiedenen ZIFs auch eine Arbeit über ein Kobalt-Benzimidazolat der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$, dessen Struktur bislang nicht geklärt werden konnte⁴⁷, und über ein Zink-Benzimidazolat $^2_\infty[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ publiziert. Außerdem sind mit dem Liganden 1,2,4-Triazol ebenfalls verschiedene Netzwerke wie z.B. $^3_\infty[\text{Zn}(1,2,4\text{-Tz})_2]$ beschrieben worden⁴⁸. Die hier genannten Verbindungen wurden vereinzelt auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht, von weitaus höherem Interesse war stattdessen der Magnetismus dieser Koordinationspolymere, speziell bei den Imidazolaten des Fe und Co wurden detaillierte Studien über die Fähigkeit des Liganden zur Mediation von Spin-Kopplungsphänomenen durchgeführt^{49,47,50}.

2. Motivation und Zielsetzung

Die solvensfreie Schmelzsynthese, welche für Erdalkali-^{51,52} und Seltenerdmetalle^{52,53,54} bereits etabliert ist, sollte in dieser Arbeit auf die unedlen 3d-Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn ausgedehnt werden. Die Umsetzungen mit den unedlen Erdalkali- und Seltenerdmetallen zeigten, dass der Zugang zu dieser redox-basierten Syntheseroute vom elektrochemischen Potential der Metalle abhängig ist. Es musste davon ausgegangen werden, dass die Redoxpotentiale der Metalle in den organischen Ligandenschmelzen nicht exakt den Literaturwerten für die Standardpotentiale in wässriger Lösung entsprechen, diese Größen aber nach wie vor als Richtlinie verwendet werden können, um die Durchführbarkeit einer solchen Reaktion mit den 3d-Übergangsmetallen abzuschätzen. Der große Vorteil in dieser Syntheseroute liegt neben dem gut handhabbaren binären System aus Metall und Ligand auch in der Vermeidung von Co-Koordinationen durch Solventien, welche zu unerwünschten Nebeneffekten in den Materialeigenschaften führen und die Aufklärung von Struktureigenschaftsbeziehungen erschweren können.

Diese Dissertation baute auf einer vorangegangenen Arbeit zur Reaktion von Imidazol mit den Übergangsmetallen Mn, Fe und Co auf⁵⁵. Initiales Ziel hier sollte die Darstellung von Koordinationsverbindungen und speziell Koordinationspolymeren auf Basis von 3d-Übergangsmetall-Stickstoff-Koordination sein. Die Grenze wurde dabei bei den Refraktärmetallen zwischen Chrom und Mangan gezogen. Aufgrund des hohen, elektrochemischen Potentials des Münzmetalles Kupfer und der bereits bekannten Nickel-Verbindungen ($E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34\text{V}$; $E_0(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,232\text{V}$)^{56,46}, beschränkte sich diese Arbeit auf die 3d-Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt und Zink. Obwohl die Redox-Potentiale sich streng genommen auf Elektronenübertragungsprozesse in wässriger Lösung beziehen, ist davon auszugehen, dass sich die Metalle in organischen Schmelzen zumindest grob analog verhalten. Demnach sind Reaktionen der unedlen Metalle (Normalpotentiale < 0 V) eher wahrscheinlich als die Reaktionen edler Metalle. Aus diesem Grund beschränkte sich diese Arbeit auf Mn, Fe, Co und Zn (siehe auch Tabelle 2.1)⁶. Ausgehend von Arbeiten, welche die Umsetzungen von Mn, Fe und Co mit einer Schmelze des Liganden Imidazol beschreiben^{55,57}, ist das primäre Ziel dieser Arbeit die Ausdehnung der redoxbasierten solvensfreien Schmelzsynthese auf andere, aminische Heterozyklen. Ausgehend vom Liganden Imidazol (ImH) sollte hier zu chemisch stark verwandten Liganden übergegangen werden, was durch den Einsatz von Pyrazol (PzH), Benzimidazol (bzImH) und 1,2,3-Triazol (1,2,3-TzH) realisiert wurde. Zusätzlich konnte auch eine addukt-basierte Syntheseroute über

die Übergangsmetallchloride mit den Liganden ImH, 1,2,4-Triazol (1,2,4-TzH) und Piperazin (pipz) untersucht werden.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Normalpotentiale der in dieser Arbeit verwendeten elementaren Übergangsmetalle zu den divalenten Metallkationen

Redoxpaar	Redox-Potential E_0 in V bei pH = 7,0 und 25 °C in wässriger Lösung
Mn/Mn ²⁺	-1,050
Fe/Fe ²⁺	-0,409
Co/Co ²⁺	-0,277
Zn/Zn ²⁺	-0,760

Neben der Strukturaufklärung der entstandenen Produkte mittels röntgenographischen Methoden stand für diese Arbeit die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Vordergrund, welche sich im Verlauf der Forschungsarbeiten als sekundäre Ziele ergaben. Eine Untersuchung von sorptionsabhängigen Lumineszenzeigenschaften wurde zwar bereits in verschiedenen Publikationen beschrieben, war aber bislang immer auf reine Detektion von flüssigen Gastmolekülen in lumineszierenden Wirtsgittern beschränkt. Es existiert daneben auch ein einzelnes Beispiel, in welchem die Erzeugung von optischen Adsorptions-Isothermen beschrieben wurde. Dies wurde an sog. „Bragg-Stacks“ untersucht, deren optische Eigenschaften sich bei der Gasaufnahme messbar verändern⁵⁸. In dieser Arbeit sollte erstmals eine Methode zur Aufnahme von vollständigen optischen, d.h. Adsorptions- und Desorptions-Isothermen für Gas-Physisorption im Unterdruckbereich entwickelt werden. Zu diesem Zweck sollte auch ein Modellsystem entwickelt werden, welches sowohl Photolumineszenz als auch Mikroporosität aufweist und auf der Darstellung der Übergangsmetall-Triazolate basierte.

Weiterhin war es über einen Kooperationspartner (Prof. G. Sextl, Fraunhofer ISC Würzburg) außerdem möglich, erstmals an ausgewählten Verbindungen die dielektrischen Eigenschaften des „Bulk“-Materials zu untersuchen. Die Verwendung von Koordinationspolymeren als Dielektrika ist im Jahre 2011 als ein weiteres mögliches Anwendungsfeld beschrieben worden, in dem bislang nur sehr wenige Forschungsergebnisse publiziert wurden⁵⁹. Das Ziel war neben der Charakterisierung phasenreiner Syntheseprodukte aus den redoxbasierten Umsetzungen außerdem den Einfluss von verschiedenen Probenformen (lose Pulverschüttungen und mechanisch verarbeitete Pellets) auf die Messergebnisse zu untersuchen. Bei den dielektrischen Eigenschaften stand dabei die Untersuchung der Polarisierbarkeit im Vordergrund. Erste Arbeiten diskutieren Koordinationspolymere und

speziell MOFs als sogenannte „ultra-low-k“-Materialien^{59,60,61}, also Verbindungen mit sehr niedriger Polarisierbarkeit, welche in der Halbleitertechnik als Isolatorbausteine auf Mikrochips von hoher Bedeutung sein könnten. Während theoretische Berechnungen und die Entwicklung von Modellsystemen diesbezüglich unerlässlich sind, wird jedoch auch eine experimentelle Seite in diesem Forschungsfeld als dringend notwendig eingeschätzt⁵⁹, in welcher potentielle Materialien dielektrisch charakterisiert werden. Nach der Bestimmung von thermischen Eigenschaften, die für temperaturabhängige Bestimmungen der dielektrischen Eigenschaften unerlässlich waren, wurden derartige Untersuchungen dieser Arbeit erstmals in größeren Mengen und an vergleichbaren Verbindungen durchgeführt.

3. Allgemeiner Teil

Im folgenden Teil werden die allgemeinen Rahmenbedingungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Messungen kurz aufgeführt. Dieser Teil wurde in eine Beschreibung der eingesetzten Arbeitsmethoden und -techniken und die zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte verwendeten analytischen Methoden gegliedert.

3.1 Arbeitsmethoden

Sofern bei den jeweiligen Synthesen nicht anders angegeben, wurden für die Experimente der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen die hier beschriebenen Methoden eingesetzt. Spezifische Syntheseparameter wie Temperaturen oder Reaktionsdauern sind dabei den einzelnen Abschnitten im Kapitel 4 dieser Arbeit zu entnehmen.

3.1.1 Ampullen- und Schutzgastechiken

Für die Arbeiten unter Schutzgas standen mehrere Vollglas-Schutzgasapparaturen zur Verfügung, zum einen mit Glasschliff-Hähnen, zum anderen mit YoungTM-Ventilen versehene Vakuum-Linien (siehe Abb. 3.1).

Als Schutzgas wurde ausschließlich Argon (Fa. Linde Gas, Reinheit 5.0) verwendet, welches vor der Benutzung über eine Kette aus Trockentürmen (in dieser Reihenfolge: Orange- oder Blau-Gel, NaOH-Plätzchen, Molsieb 3,0 Å und P₄O₁₀) sowie einen auf ~700 °C geheizten Ti-Schwamm geleitet wurde, damit eine Feuchtigkeitskontamination so-wie Verschleppung von Sauerstoff oder anderen reaktiven Gasanteilen weitgehend unterdrückt wird.



Abbildung 3.1: Vollglasschutzgas-Apparatur mit Vakuumpumpe (A), Kühlfalle (B), sowie Trockenturm-Aufbau (C) und Titanschwamm in Röhrenofen (D).



Abbildung 3.2: Quickfit mit Hahn und Schliff (links) und Zweikammer- (oben, rechts) sowie Einkammer-Ampulle (mitte, rechts).

Die Einwaage von Reaktionsansätzen sowie deren Aufarbeitung fand in eigens dafür angefertigten Ampullen aus Duran®-Glas statt, welche mit einem „Quickfit“-Verschluss mit Glasschliff und Hahn verschlossen werden können (siehe Abb. 3.2).

Für das Abschmelzen der Ampullen sowie deren Anfertigung aus Glasrohlingen stand ein Brenner mit Brenngas/Sauerstoff (Fa. Linde Gas) Gemisch zur Verfügung, welcher mit einem Druckluftgebläse betrieben wird.

Die Einwaage von Chemikalien und deren Lagerung fand in zwei Handschuhkästen (Fa. MBraun, Modell LabMaster sp und Fa. Innovative Technology Modell PureLabs) mit Ar-Atmosphäre (Fa. Linde Gas, Reinheit 5.0) statt.

Zusätzlich war der Handschuhkasten der Fa. MBraun mit einem digitalen Lichtmikroskop (Fa. Hirox, Modell KH-1300) und Flachbildschirm zur Aufnahme von Probenbildern sowie zur Erst-Untersuchung von kristallinen Produkten ausgestattet.

3.1.2 Ofen-Apparaturen

Für die Synthese standen mehrere Röhrenöfen mit asymmetrischer Wicklung zur Verfügung, welche mit Ni/Cr-Ni- oder Pt/Pt-Rh-Thermo-elementen ausgestattet sind und über digitale Regler (Fa. EuroTherm Modell 2416) angesteuert werden. Weiterhin war es möglich, Reaktionsprozesse visuell zu verfolgen, indem ein Ansatz in Glasöfen (Fa. Büchi Modell B-



Abbildung 3.3: Büchi-Glasofen mit digitaler Steuerung und aufrechter Heizkammer.

585, siehe Abb. 3.3) mit digitaler Steuerung sowie einem Temperaturfühler (Fa. Greisinger Electronics Modell GMH 3210) eingebracht wurde.

3.1.3 Chemikalien, Lösemittel und Synthesebedingungen

Diese Arbeit befasst sich mit den Umsetzungen von elementaren Metallen und Metallprecursoren in Schmelzen von organischen N-Heterozyklen, welche als Liganden in den entsprechenden Produkten fungieren sollen. Eine Übersicht über die eingesetzten

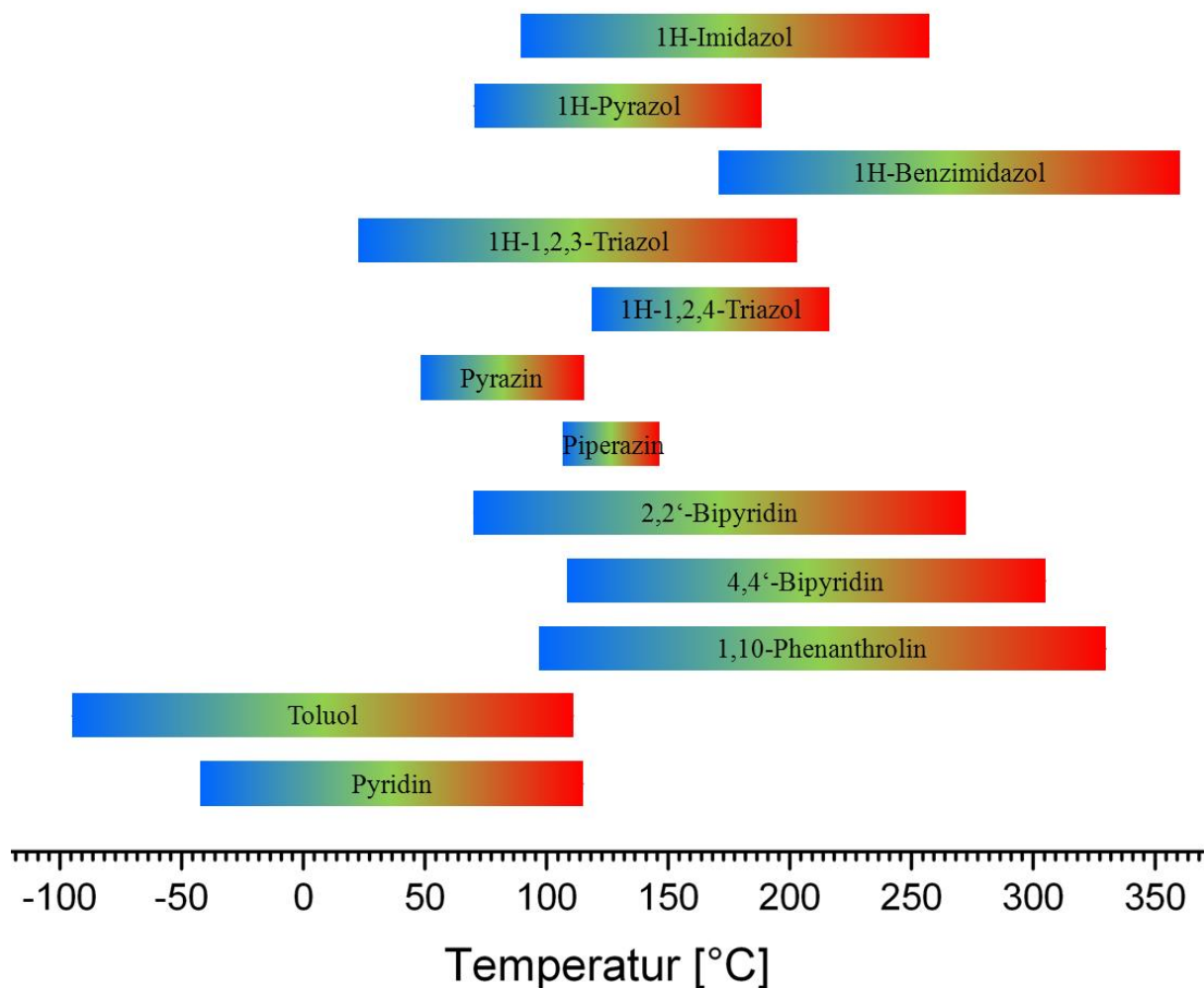
Chemikalien samt des Herstellers und ihrer Reinheit findet sich in Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Übersicht über verwendete Chemikalien nebst Reinheit und Hersteller

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Mn *	>99%	Sigma-Aldrich, Chips
Fe	>99,98%	Alfa Aesar, Stab
Co	>99,99%	Chempur, Flake
Zn	>99,90%	Hochschulbestand, Pulver
MnCl ₂	>99 %	Alfa Products, Pulver
FeCl ₂	>99,5 %	ABCR, Pulver
FeCl ₃	>99 %	BASF Hochschullieferung, Pulver
CoCl ₂	>99 %	ABCR, Pulver
ZnCl ₂	>99,99 %	ABCR, Granalien
1H-Imidazol	>99 %	Acros; Sigma Aldrich
1H-Pyrazol	>99 %	Acros, Pulver
1H-Benzimidazol	>99 %	ABCR, Pulver
1H-1,2,3-Triazol	>97 %	Sigma Aldrich, flüssig
1H-1,2,4-Triazol	>98 %	Sigma Aldrich, Pulver
Piperazin	>99 %	ABCR
Pyridin	>99,5 %	Alfa Aesar, flüssig
Toluol	>99,5 %	Acros Organics, flüssig

Die für die Synthesen mit elementarem Mn verwendeten Metallchips waren stark mit MnO₂ passiviert und wurden daher mit konz. HNO₃ blank geätzt, bevor sie in einem Stahlmörser vermahlen wurden. Alle Substanzen wurden unter Schutzgas gelagert und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die Rahmenbedingungen für die Durchführung der Synthesen sind durch die Schmelz- und Siedepunkte der organischen Liganden stark eingegrenzt. Oberhalb des Siedepunktes organischer Moleküle kommt es in Gegenwart von Metallspezies zu Zersetzungsprozessen und somit zu unerwünschten Folge- oder Nebenprodukten, während unterhalb des Schmelzpunktes keine Reaktion zustande kommt. Die Wahl der Synthesebedingungen wurde daher durch die thermische Belastbarkeit der Liganden beeinflusst, da die Schmelzpunkte der Metalle wesentlich höher liegen. Zur Veranschaulichung zeigt Schema 3.1 die jeweiligen Temperaturfenster der oben aufgeführten, organischen Liganden. Einige Synthesen machten die Verwendung von Hilfssolventien zur Darstellung geeigneter Einkristalle nötig, da so die zu hohe Reaktivität der initialen Umsetzungen gehemmt werden konnte, was zu langsamerem Keimwachstum und weniger Keimbildung führt. Die dazu eingesetzten Hilfssolventien Pyridin und Toluol werden hier der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. Alle Daten sind den Sicherheitsdatenblättern der jeweiligen Hersteller entnommen.



Schema 3.1: Übersicht über den Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt der in dieser Arbeit verwendeten Liganden sowie der Hilfssolventien Toluol und Pyridin.

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente (SCXRD – Single Cystal X-ray diffraction)

Die Strukturbestimmung am Einkristall beruht auf der Beugung von monochromatisierten Röntgenstrahlen an einem Gitter. Dabei liegt die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung wie die atomaren Abstände innerhalb einer Kristallstruktur, wodurch eine Auflösung von Atompositionen im Kristallgitter möglich wird. Bei diesem Experiment werden bei Erfüllung der Bragg'schen Beugungsbedingung ($n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$) durch konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen Röntgenreflexe erzeugt. Aufgrund der Phasenverschiebung, welche bei der Beugung an mehreren parallelen Netzebenen innerhalb des Gitters auftritt, kann die Phase eines Reflexes jedoch nicht mehr bestimmt werden,

weshalb eine Struktur nicht direkt aus dem Beugungsbild errechnet werden kann. Stattdessen wird in der sog. Strukturlösung mittels iterativer mathematischer Verfahren eine Lösung für das Phasenproblem aufgestellt, aus welcher die Kristallstruktur mittels Verfeinerungen der Strukturlösung nach und nach ersichtlich wird. Die erhaltene Struktur ist nach dieser mathematischen Bearbeitung, welche sowohl die Reflexpositionen in einem dreidimensionalen, reziproken Raum als auch die Intensität der einzelnen Reflexe vereint, eine Darstellung von Atompositionen, welche über alle Elementarzellen im Einkristall statistisch gemittelt ist.

Für die Selektion von Einkristallen geeigneter Größe und Qualität standen verschiedene Lichtmikroskope mit Polarisator/Analysator-Aufsatz und 40-400facher Vergrößerung zur Verfügung. Die Messung der Einkristalle erfolgte auf Diffraktometern des Typs Bruker D8 mit 3-Achsen Goniometer und CCD SMART APEX I Detektorsystem (Fa. Bruker AXS), Bruker FR591 κ -Goniometer mit CCD APEX II Detektorsystem und Drehanode (Fa. Bruker AXS) sowie einem Stoe IPDS I (Fa. Stoe&Cie) mit $\lambda = 70,93$ pm (Mo-K α -Strahlung). Steuerung und initiale Zellindizierung wurde mit dem Bruker Smart Suite Programm durchgeführt⁶². Für initiale Untersuchungen der kristallographischen Daten zur Aufstellung von Datensätzen für die Strukturlösung und -verfeinerung mit dem .hkl-file nach der Integration der Beugungsbilder stand das Programm XPrep zur Verfügung⁶³. Die anschließende Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit den Programmen XSeed⁶⁴ und Olex2-1.2^{65,66} ermöglicht. Für die Strukturlösung mittels Direkter Methoden oder mittels Patterson-Methode griffen beide Programme auf die implementierte ShelXS-Komponente⁶⁷ zurück. Mit dem Programm Olex2 stand zusätzlich dazu noch eine Strukturlösung mittels „charge-flipping“-Algorithmus⁶⁸ zur Verfügung. Die Verfeinerung konnte mittels der Programmkomponente ShelXL⁶⁷ im Programm XSeed oder mittels des „Gauß-Newton“-Algorithmus⁶⁵ im Programm Olex2 durchgeführt werden. Eine abschließende Prüfung des aufgestellten Strukturmodelles durch den chemischen Sachverstand ist dabei unerlässlich. Für die Analyse eventueller Verzwilligungsprobleme stand zusätzlich das Programm CellNow⁶⁹ zur Verfügung, mit welchem Zwillingsgesetze und Gitterparameter der verschiedenen Individuen aus dem Datensatz berechnet werden konnten.

Die Einkristalle wurden während der Messung durch einen getrockneten Stickstoff-Strom auf -100 °C gekühlt, um thermische Auslenkungsparameter bei der Messung möglichst gering zu halten.

3.2.2 *Pulver-Röntgenbeugungsexperimente (XRPD – X-ray Powder diffraction)*

Die Röntgenbeugung anhand von Pulvern beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Röntgenbeugung am Einkristall. Während jedoch im Einkristall alle Elementarzellen gleich orientiert sind, wird bei der Pulverdiffraktometrie eine größere Menge kristalliner Substanz in den Röntgenstrahl eingebracht, wodurch Elementarzellen statistisch gemittelt in alle Raumrichtungen orientiert sind. Zusätzlich wird zur Vermeidung von Orientierungsphänomenen bei der Probenpräparation die Probe während des Experiments rotiert, um diese statistische Mittelung sicher zu gewährleisten. Statt isolierter, scharfer Röntgenreflexe erhält man bei dieser Methode einen Querschnitt durch die sog. „Laue-Kegel“, welche die Summe der Intensität aller gleich indizierten Reflexe darstellt. Das Beugungsbild enthält die Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ , verliert jedoch die ortsabhängige Auflösung, welche das Beugungsexperiment am Einkristall ermöglichen würde.

Die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen kann für zwei verschiedene analytische Herangehensweisen verwendet werden. Primär diente die Methode dazu, erhaltene Syntheseprodukte auf ihre röntgenographische Reinheit zu untersuchen. Kristalline Materie verursacht ein charakteristisches Beugungsmuster, welches über die PDF-2 Datenbank auf bekannte Verbindungen hin untersucht werden konnte. Weiterhin können auch aus Pulverdaten Strukturlösungen mit anschließender Rietveld-Verfeinerung durchgeführt werden, um so zu Kristallstrukturen zu gelangen, welche mangels geeigneter Einkristalle nicht durch Beugungsexperimente an diesen erhalten werden konnten. Für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen standen zwei verschiedene Geräte zur Verfügung. Analysen in Debye-Scherrer-Geometrie mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 70,93$ pm) konnten mit einem STADI P der Fa. Stoe&Cie durchgeführt werden. Für Experimente in Debye-Scherrer-Geometrie und mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm) und zusätzlicher Heizung der Probe wurde ein Bruker D8 DaVinci-Diffraktometer der Fa. Bruker AXS benutzt. Dieses Diffraktometer erlaubte weiterhin eine modulare Umrüstung auf Reflexionsgeometrie für Proben, die für eine Kapillar-Messung ungeeignet waren (z.B. aufgrund starker elektrostatischer Aufladung, etc.). Die Proben wurden dabei auf einen einkristallinen Si-Wafer mit 111-Orientierung aufgebracht, dessen erster Beugungsreflex weit oberhalb von $2\theta = 60^\circ$ auftritt und somit in allen in dieser Arbeit aufgenommenen Diffraktogrammen nicht sichtbar war. Für die Auswertung der erhaltenen Datensätze standen die Programme WinXPow⁷⁰ und Diffrac.EVA⁷¹ zur Verfügung. Die graphische Nachbearbeitung erfolgte mit dem Programm Origin⁷². Für die Simulation von Beugungsbildern aus Einkristalldaten wurde das Programm

Mercury⁷³ verwendet, während die Konvertierung der Datensätze in xy.-format mittels des Programms PowDLL Converter⁷⁴ sowie dem EVA File Exchanger⁷¹ vorgenommen wurde. Für die Strukturlösung aus Pulverdaten wurde das Programm TopasAcademic⁷⁵ zur Indizierung, Intensitätsextraktion nach Pawley⁷⁶ und zur Strukturlösung mittels „charge-flipping“-Algorithmus⁶⁸ sowie zur anschließenden Rietveldverfeinerung verwendet. Zur Modellierung von Strukturvorschlägen und -konzepten stand weiterhin das Programm Materials Studio⁷⁷ zur Verfügung, welches die manuelle Modellierung von Strukturen und deren Geometrieoptimierung mit „Universal ForceField“-Methoden über das Modul Forcite ermöglichte.

Die Präparation der Pulverkapsillaren (Fa. Hilgenberg) und der Si-Flächenträger erfolgte unter Schutzgas. Kapillaren wurden nach der Präparation durch Picein-Siegel verschlossen. Temperaturabhängige Messungen wurden in Quarz-Kapillaren durchgeführt.

3.2.3 Mittlere Infrarot-Spektroskopie an festen Substanzen (MIR-Spektroskopie)

Die Infrarotspektroskopie basiert auf der Absorption von elektromagnetischen Wellen an Materie, welche in einen Strahl eingebracht wird. Bestimmte molekulare oder funktionelle Gruppen in chemischen Verbindungen weisen spezifische Energiebereiche auf, in welchen unterschiedliche Schwingungsmoden angeregt werden können. Indem der Infrarotstrahl, welcher die zu untersuchende Probe durchdringt, auf bestimmte Wellenlängen (und damit bestimmte Energien) eingestellt wird, kann anhand der Transmission des Strahls nach durchdringen der Probe abgelesen werden, bei welchen Wellenlängen die Substanz Energie aufgenommen hat. Diese Signale können rückwirkend auf verschiedene funktionelle Gruppen und deren Schwingungsmoden zugeordnet werden und so beispielsweise die Richtigkeit von Kristallstrukturen weiter untermauern und bestätigen. Die Methode wurde in dieser Arbeit hauptsächlich als zusätzliche Analytik zur Bestätigung von zuvor bestimmten Kristallstrukturen eingesetzt. Sie wurde auch verwendet, um die Sauberkeit der erhaltenen Proben zu verifizieren und dabei meist in Kombination mit Elementaranalysen benutzt.

Für MIR-Spektroskopische Untersuchungen stand ein IR-Spektrometer der Fa. Bruker Typ IFS 75 zur Verfügung. Es waren sowohl Analysen an in KBr-Presslingen eingebetteten Proben als auch direkte Messungen von Proben mittels ATR-Aufbau (ATR = „attenuated total reflection“ / „Abgeschwächte Totalreflexion“), wobei die Intensität des auf der Probenoberfläche reflektierten Strahls aufgenommen wird, möglich.

Die zu vermessenden Substanzen wurden vor der Messung im Milligramm-Maßstab mit getrocknetem KBr vermörsert und mit ~700 MPa (~ 10 t bei einem Zylinderaufbau mit 1,3 cm Durchmesser) zu einem Pressling verarbeitet, was die Probe zum einen vor Kontakt

mit Umgebungsluft schützte und zum anderen einen größeren Messbereich an Wellenzahlen ermöglichte. Das eingesetzte KBr (Sigma-Aldrich, 99%) wurde vor der Verwendung im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei einer Temperatur von 150 °C an der Vollglas-Schutzgasapparatur getrocknet, damit keine Verunreinigungen in Form von H₂O die Messungen beeinträchtigen.

3.2.4 In-situ Gasphasen-Infrarot-Spektroskopie

Zur vollständigen Erfassung von thermischen Konversionsprozessen, welche an einigen ausgewählten Substanzen in dieser Arbeit beobachtet wurden, ist es günstig, auch gasförmige Komponenten zu erfassen. Ein spezieller Aufbau, welcher über einen Kooperationspartner (Prof. Dr. Ingo Fischer, Institut f. physikalische Chemie, Universität Würzburg)⁷⁸ zur Verfügung stand, ermöglichte es hier, feste Ausgangsstoffe in eine Probenzelle einzubringen, welche sich bis maximal 300 °C aufheizen lässt. Der Infrarotstrahl durchquert die Kammer ein einem Bereich *über* der Probe, in welcher es bei Erwärmen zur Bildung von gasförmigen Spezies kommt, welche dann in den IR-Strahl eintreten und so ein charakteristisches Spektrum ergeben. Diese wurde als „Fingerprint“ verwendet und ermöglichte so die Bestimmung gasförmiger Umwandlungsprodukte (siehe Abb. 3.1).

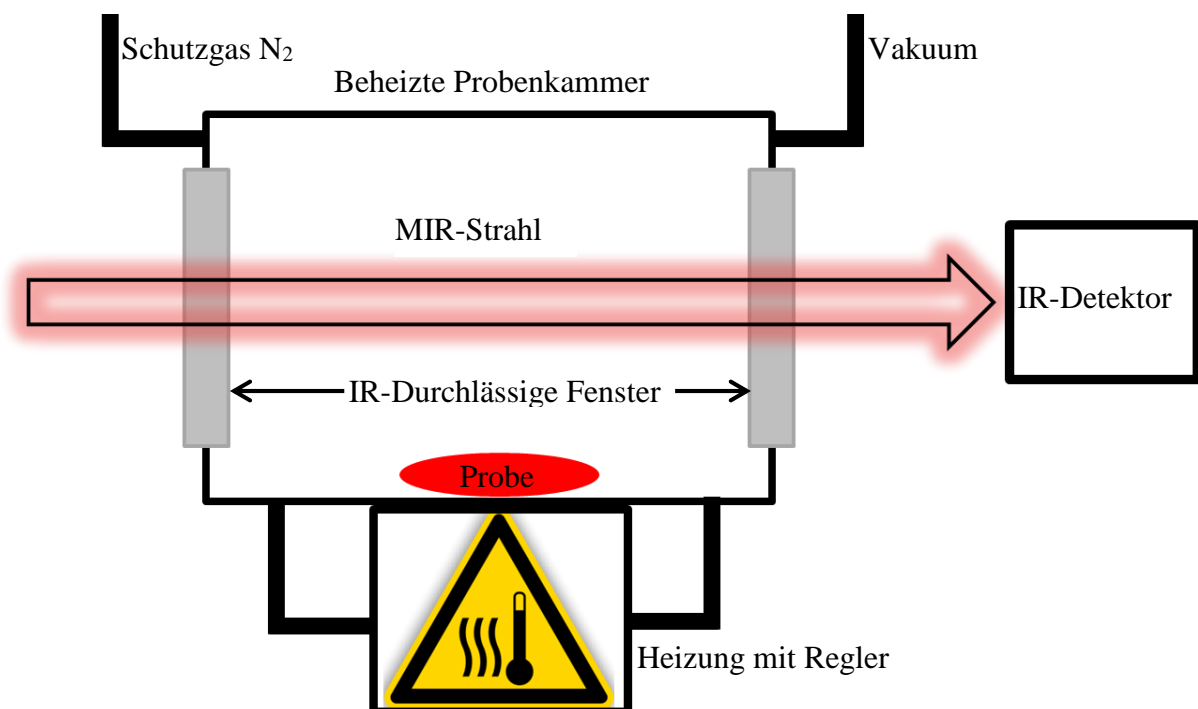


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Probenkammer für MIR-Messungen der Gasphase über einer beheizten Probe zur spektroskopischen Untersuchung der Gasphase über der Probe.

Auf diese Weise konnten thermische Umwandlungen aus DTA/TG-Messungen bestätigt und thermische Konversionsprozesse mechanistisch charakterisiert werden. Die erhaltenen IR-Spektren waren in diesem Fall jedoch nur zur Referenzierung auf vorher bestimmte

Reinsubstanzen geeignet, da die Transmissions-Extinktion häufig nur bis maximal 5 % der originären Intensität beträgt und es durchaus zur Verschiebung von Banden bei höheren Temperaturen kommen kann. Aus diesem Grund wurde diese Methode in dieser Arbeit als Komplementär-Analytik in Kombination mit Differenz-Thermo-Analyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) benutzt (vgl. auch 3.2.3 in dieser Arbeit).

3.2.5 Photo-Lumineszenzspektroskopie

Ähnlich wie in der Infrarotspektroskopie können chemische Systeme auch mittels elektromagnetischer Strahlung im Bereich sichtbarer und ultravioletter Wellenlängen angeregt werden. Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, welche speziell auf die Detektion von Schwingungsmoden und qualitative Nachweise chemischer Verbindungen ausgelegt ist, werden hier Elektronen auf höhere Energieniveaus angeregt und können dann über unterschiedliche Mechanismen diese Energie wieder abgeben, von denen ein Mechanismus die Emission eines Photons ist. Die Energie des Photons entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus aus angeregtem und relaxiertem Zustand des Elektronenübergangs und kann im Bereich des sichtbaren Lichts liegen, was dann als Lumineszenz beschrieben wird. Die Photolumineszenzspektroskopie ermöglicht die Charakterisierung von potentiellen lumineszenz-chromophoren Systemen. Photolumineszenz stellt ein wichtiges Charakteristikum für Leuchstoffe dar und ist auch als Signal- und Informationsträger im Bereich der Sensorik von hohem Interesse. Im Zuge der Charakterisierung eines lumineszenten MOFs wurde das Spektrometer mit einem Quantachrome Autosorb AS1-c gekoppelt (siehe Abschnitt 3.2.4).

Für die Charakterisierung von Photolumineszenzeigenschaften stand ein Spektrometer des Typs Fluorolog-3 der Fa. Horiba / Jobin Yvon zur Verfügung, welches mit dem Programm Origin⁷² und einem Steuerungs-PlugIn benutzt wurde. Für die Untersuchung fester Proben wurde Küvetten aus SuprasilTM-Glas benutzt.

3.2.6 Simultane Differenz-Thermo-Analyse mit gekoppelter Thermogravimetrie (DTA/TG)

Zur Charakterisierung von thermischen Umwandlungen sowie deren energetischer Natur sowie Schmelz- und Siedepunkten von Verbindungen können Substanzen in einem auf einer Mikrowaage angebrachten Keramiktiegel, welcher in einen Ofen eingebracht wird, kontrolliert aufgeheizt werden. Es können auf diese Weise Masseverluste in Abhängigkeit von der Temperatur der Verbindung aufgezeigt werden. Bei dieser thermogravimetrischen

Methode (TG) können bei bekannter chemischer Zusammensetzung und der daraus resultierenden molaren Masse über die Einwaage im Tiegel zu Beginn der Messung Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Bestandteile während eines Masseverlustes gezogen werden. Gleichzeitig kann im Proben Tiegel über ein Thermoelement die Temperatur der Probe bestimmt werden, welche bei Vergleich mit der Temperatur in einem leeren Referenztiegel aufzeigen kann, ob in der Substanz endo- oder exotherme Prozesse ablaufen. Diese Differenz-Thermo-Analyse (DTA) kann dabei auch Prozesse ohne direkte Massenänderung wie einen Schmelzpunkt aufzeigen. Für simultane Differenz-Thermo-Analysen mit gekoppelter Thermogravimetrie (DTA/TG) stand eine STA-409 der Fa. Netzsch zur Verfügung. Die Steuerung des Gerätes sowie die Auswertung der erhaltenen Daten bis zu einer Konvertierung in xy.-formate erfolgte mit der Gerätesoftware der Fa. Netzsch. Die Nachbearbeitung der erhaltenen Messdaten zwecks Basislinienkorrektur der DTA-Kurve wurde mit dem Programm Origin⁷² durchgeführt. Ansätze wurden unter Schutzgas in Korundtiegel eingewogen (mit einer Minimalmasse von 25 mg Substanz). Das Gerät wurde mit einer Mischung aus den Inertgasen N₂ und Ar (Fa. Linde Gas, 5.0 Reinheit, keine weitere Aufreinigung oder Behandlung der Gase) betrieben. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messung mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt.

3.2.7 Elementaranalyse zur Bestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff und Schwefelgehalt (ELA / CHNS)

Zur Bestimmung von Substanzen, die entweder vollständig organischer Natur oder Komponenten mit organischer Zusammensetzung beinhalten, kann eine sog. Verbrennungsanalyse durchgeführt werden, welche quantitativ den Gehalt der Elemente C, H, N und S sowie auch von Cl und F bestimmt. Bei exakter Einwaage und bekannter molarer Masse der Verbindung kann so bestimmt werden, ob das untersuchte Reaktionsprodukt auch der berechneten Zusammensetzung entspricht. Dabei wird die Probe vollständig mit Sauerstoff verbrannt die Verbrennungsprodukte über einen He-Strom in Chromatographie-Säulen getrennt. Gebildete Stickoxide werden durch überleiten über heiße Metalldrähte (meist Cu oder W) vollständig zu N₂ reduziert. Anschließend können CO₂, H₂O, SO₂ und N₂ über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren quantifiziert werden.

Für eine Mikroanalyse auf die Elemente C, H und N stand ein Vario MICROCube der Fa. Elementaranalysensysteme GmbH zur Verfügung. Die Einwaage zu analysierender Substanzen erfolgte unter Schutzgas in von Hand gefertigten Aluminium-Tiegeln aus Folie. Sofern die Substanzen Halogenide Cl⁻ oder F⁻ oder Halogenatome enthielten, wurde zusätzlich V₂O₅ als Katalysator zugegeben.

3.2.8 Volumetrische Oberflächenbestimmungen

Die Charakterisierung von mikroporösen Verbindungen erfolgt normalerweise durch die Adsorption kleiner Gasmoleküle in den Poren bei einer Temperatur, die dem Kondensationspunkt des Analyse-gases bei einem Druck von 1 bar entspricht. Bei dieser Temperatur lagern sich die Gasmoleküle lagenweise auf der zur Verfügung stehenden Oberfläche an. Durch Druckbestimmungen in einem Referenzvolumen, welches zunächst mit der Probenzelle in Verbindung steht und während des Sorptionsvorgangs von ihr getrennt wird, kann durch die Druckdifferenz zwischen Referenzvolumen und Probenzelle die Menge an sorbiertem Gas berechnet werden. Da die Oberfläche des Analyse-gases bekannt ist, errechnet sich in der Folge auch die belegte Oberfläche der porösen Substanz über das aufgenommene Volumen. Das gängigste Modell für die Berechnung von Oberflächen in mikroporösen Systemen ist die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), die aus den bei der Messung erzeugten Sorptionsisothermen eine Oberfläche aus dem Gasvolumen berechnet, welches für die Bildung einer geschlossenen Monolage des Analyten benötigt wird⁷⁹. Die Gestalt von Adsorptions- und Desorptionsisothermen und daraus eventuell resultierende Hysteresen ermöglichen weiterhin eine Charakterisierung von Mesoporen. Derartige Phänomene traten im Verlauf dieser Arbeit jedoch nicht auf.

Für Sorptionsuntersuchungen stand ein Autosorb AS-1c der Fa. Quantachrome zur Verfügung. Zusätzlich konnte das Gerät mit einem Cryostaten der Fa. OxfordInstruments gekoppelt werden, um verschiedene Temperaturen oberhalb von 77 K und unterhalb von 200 K einzustellen. Als Sorbate standen die Gase He (Fa. Linde Gas, 5.0), Ar (Fa. Linde Gas, 5.0), N₂ (Fa. Linde Gas, 5.0), CO₂ (Fa. AirLiquide) und O₂ (Fa. Linde Gas, 5.0) zur Verfügung. Die Steuerung und Auswertung des Gerätes bzw. der Messdaten erfolgten mit dem Programm AS1Win⁸⁰. Nachträgliche Bearbeitung der Messdaten und graphische Präsentation wurden mit den Programmen jEdit⁸¹ bzw. Origin⁷² durchgeführt.

Die Einstellung des Relativdrucks p_0 konnte während der Messung dynamisch über eine Gaszelle vorgenommen werden oder Alternativ vor der Messung auf einen festen Wert eingestellt werden. Das Gerät wurde für die Messungen in dieser Arbeit für den Druckbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ mmHg bis 760 mmHg verwendet. Eine Oberflächenbestimmung kann mit dieser Methode nur volumetrisch erfolgen.

3.2.9 Kopplung von Sorptionsmessung und Lumineszenzspektroskopie

Die Erfassung von sorptionsabhängigen Lumineszenzeigenschaften erfolgt über die Beobachtung von Intensitätsänderungen in der Lumineszenz bei verschiedenen, ausgewählten Messpunkten einer Sorptionsisotherme. Es wurde versucht, eine Messstrategie zu entwickeln, welche die Gasdetektion mittels Physisorptionsprozessen sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch bei 25 °C von Proben in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar bis 1 bar quantitativ und reversibel ermöglicht. Für dieses Vorhaben standen auf Seiten der Oberflächencharakterisierung ein Quantachrome Autosorb AS-1c mit den Sorptionsgasen N₂, Ar, CO₂ und O₂ sowie He und auf Seiten der Photolumineszenz-Charakterisierung ein Horiba Fluorolog 3 zur Verfügung. Es musste zunächst gewährleistet werden, dass die verwendete Probenzelle aus Glas spektrometrische Messungen nicht beeinflusst. Zu diesem Zweck wurde von der Firma Quantachrome eine spezielle, L-förmige Messzelle bereitgestellt, deren Deckelglas aus Suprasil angefertigt ist, welche bei spektrometrischen Messungen Anregungs- und Emissionsstrahlung nicht absorbiert. Die Zelle bot genügend Auflagefläche für ein fiberoptisches Kabel (Fa. Horiba), welches die Anregungs- und Emissionsstrahlung vom Spektrometer auf die Probe bzw. von der Probe zum Detektor leitete. Das Kabel konnte über einen speziellen Winkelspiegel-Einsatz mit dem Spektrometer verbunden werden⁸² (siehe Abb. 3.2).

Dieser Messaufbau gestattete nur Messungen im „front-face“-Modus (Emission und Anregung werden aufgrund der intransparenten Probe nur aus einer Richtung detektiert und eingestrahlt). Bei geringen Probenmengen musste darauf geachtet werden, dass genug Substanz unter dem Lichtleiter-Kopf positioniert wurde. Zur Regulierung des Gasstromes wurde die Apparatur mit einem auf der Probenzelle angebrachten Nadelventil betrieben, durch welches der Ab- und Zustrom der Messgase benutzerseitig reguliert werden konnte (siehe auch Abb. 3.2). Da selbst bei der Verwendung des maßgefertigten Dewar-Gefäßes eine Möglichkeit bestand, dass Tageslicht an die Probenzelle gelangt, wurde das gesamte Gerät lichtdicht abgedeckt. Da der Autosorb AS1-c und das Horiba Fluorolog 3 nur durch das Glasfaser-Kabel verbunden waren, war es nicht möglich, eine elektronische Verbindung zwischen beiden Geräten aufzubauen, die einen automatisierten Messbetrieb gestattete. Der Messablauf musste auf die manuelle Bedienung hin modifiziert werden, was eine starke Reduzierung der Sorptionsmessung erforderlich machte. Der Aufbau einer Messstrategie lässt sich grob in drei Schritte unterteilen.

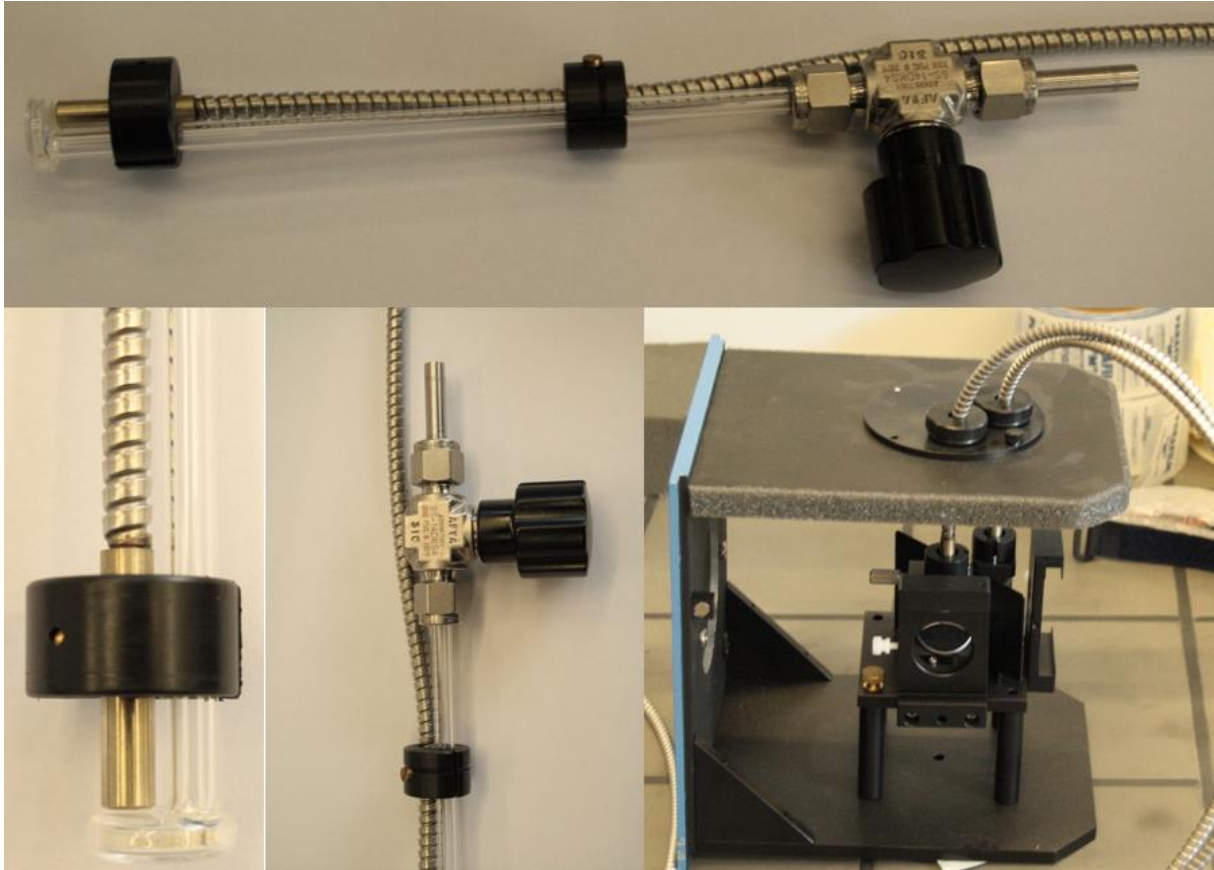


Abbildung 3.2: L-Probenzelle mit Nadelventil und Lichtleiter für Sorptions/Lumineszenz-Charakterisierung (oben), Detailansicht der Zellenkammer mit Lichtleiterkopf und Klammer (unten links), Detailansicht des Nadelventils auf Probenzelle mit Lichtleiter und Klammer (unten mitte) sowie Winkelspiegel-Assembly für den Einsatz im Spektrometer.

- 1) Aufnahme einer regulären Sorptionsisotherme mit dem gewünschten Analyse-Gas
- 2) Reduktion der Sorptionsisotherme auf einige, wenige ausgewählte Messpunkte
- 3) Automatisches Anfahren der Messpunkte und manuelle Aufnahme eines Spektrums bei equilibrierter Gas-Dosis

Dies führte zum Erhalt eines Datensatzes, bei dem sowohl die sorbierte Gasmenge als auch ein Emissionsspektrum der Substanz auf einen Partialdruck p/p_0 referenziert wurden. Ein Vergleich der Spektren miteinander kann zum einen bei Veränderungen des Spektrums bezüglich der Signalposition im Spektralbereich herausstellen, zum anderen kann die Signalstärke und damit die Intensität eines Signals entweder bei der Halbwertsbreite oder bei sehr breiten Signalen über den gesamten aufgenommenen Bereich integriert werden. Die auf einen vor der Messung aufgenommenen Referenzwert normierten Signalstärken konnten abschließend zu einer sog. optischen Isotherme⁵⁸ auf den Relativdruck der einzelnen Messpunkte abgebildet werden, um so die optische Reaktion im Lumineszenzverhalten auf

die Physisorption von dem gewünschten Analyse-Gas darzustellen. Auf diese Weise war es möglich, ein Material als potentiellen Sensor für Anwendungsgebiete zu untersuchen.

Es wurden außerdem qualitative Messungen ohne Volumen- und Oberflächenbestimmung durchgeführt, bei welchen schrittweise der Gasdruck in der Probenzelle erhöht wurde und bei bestimmten Equilibrierzeiten Lumineszenzspektren aufgenommen wurden. Zu diesem Zweck wurde N₂ als zwei-atomiger Analyt, He als ein-atomiger Analyt mit näherungsweise idealem Gascharakter und CO₂ als drei-atomiger Analyt mit linearer Raumausdehnung verwendet. Da die Sättigungsdrücke für eine Kondensation der Gase N₂, He und CO₂ bei Raumtemperatur für beide Gase weit außerhalb der erlaubten Drücke für den Autosorb AS1-c liegen, wurden alle Gase in 50 mmHg oder 100 mmHg-Schritten in die Probenzelle dosiert, ausgehend von Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ mmHg, Turbopumpe) bis hin zu 750 mmHg des Gases. Gleichzeitig wurden bei ausgewählten Gasen pro Druck-Punkt zwei Spektren aufgenommen, jeweils ein Spektrum direkt nach der Gas-Zugabe (ca. 30 sec. Equilibrierzeit) und ein Spektrum nach einer Equilibrierung bei Raumtemperatur (10 min. Equilibrierzeit).

3.2.10 Raster-Elektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie basiert auf der Abtastung von Materie durch einen Elektronenstrahl zur Erzeugung von Bildern durch die Veränderung des Elektronenstrahls bei durchtreten der zu untersuchenden Substanz. Dabei erzielt das REM Vergrößerungen von bis zu $1 \cdot 10^6$ und Auflösungen im Nanometerbereich. Damit ermöglicht die Methode Untersuchungen zu Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit von festen Substanzen. Gleichzeitig kann durch energiedispersive Röntgenspektroskopie die Zusammensetzung einer Probe auf elementarer Ebene untersucht werden. Die Methode beruht auf dem „Herausschlagen“ von Elektronen aus der Hülle von Atomen in der Probe durch den Elektronenstrahl des REM. Das so entstandene „Loch“ in der Elektronenhülle des Atoms wird umgehend durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die charakteristische Röntgenstrahlung ausgesendet wird, die der Energiedifferenz zwischen den Niveaus des Elektrons entspricht, welches das „Loch“ aufgefüllt hat. Die Energie der Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und erlaubt daher Rückschlüsse auf die in der Probe enthaltenen chemischen Elemente.

Für ausgewählte Proben, wie z. B. Teile von Dotierreihen oder zur Untersuchung von Probenpellets stand ein Raster-Elektronenmikroskop des Typs ULTRA Plus der Fa. Zeiss mit einem Röntgendetektor des Typs X-Max 50mm² der Fa. Oxford Instruments zur Verfügung. Proben wurden unter Schutzgas auf selbstklebende Oberflächenträger aufgebracht und unter

Vakuum in das Gerät verbracht. Weiterhin stand für eine Probe zusätzlich ein Demonstrationsgerät des Typs Orbis MicroXRF der Fa. Edax zur Verfügung. Dieses EDX-Gerät konnte im Gegensatz zum X-Max 50mm² Messungen mit vollständiger Transmission und größerer Fläche vornehmen, um so zu Ergebnissen zu gelangen, die sich nicht nur auf die Oberfläche, sondern auch den Probenquerschnitt bezogen.

3.2.11 Dielektrische Eigenschaftsuntersuchungen

Die dielektrische Spektroskopie oder auch Impedanzspektroskopie kann eine Reihe von dielektrischen Eigenschaften von Substanzen bestimmen, welche als Dielektrikum in einen Kondensatoraufbau eingebracht werden. Sie beruht auf der Wechselwirkung eines externen elektrischen Feldes, welches zwischen den Kondensatorplatten aufgebaut wird, mit dem Dielektrikum. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen mit in der Probe enthaltenen Dipolmomenten durch polare Gruppen, Struktureigenschaften oder Defekten. Dabei treten in der Hauptsache drei verschiedene Polarisationsmechanismen auf, die als Elektronenverschiebungspolarisation, Ionenpolarisation und Orientierungspolarisation bezeichnet werden. Während Orientierungs- und Ionenpolarisation davon abhängig sind, wie die Anwesenheit von Orientierungsfreiheitsgraden bei funktionellen Gruppen bzw. ionische Bindungsanteile in der Struktur vorliegen, so ist eine Elektronenverschiebungspolarisation praktisch immer möglich. Dabei wird die Elektronenhülle eines Atoms entlang des elektrischen Feldes deformiert, wobei der Atomkern als ortsfest angenommen wird und sich nur die Elektronen bewegen. Abhängig von der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes können die einzelnen Mechanismen stärker oder schwächer mit dem elektrischen Feld interagieren, was sich in unterschiedlichen Impedanzen des elektrischen Schaltkreises widerspiegelt.

Geeignete Proben wurden hierbei zwischen zwei Messingplatten als Dielektrikum eines Kondensatoraufbaus platziert und einem elektrischen Wechselfeld von 1 V und Frequenzen von $1 \cdot 10^{-2}$ Hz bis $1 \cdot 10^7$ Hz ausgesetzt. Die Methode erlaubte bei einer Messung die Bestimmung mehrerer relevanter Eigenschaften, welche im Folgenden kurz aufgelistet werden^{83,84}:

1. Realteil der komplexwertigen Permittivität ϵ' (Permittivitätszahl)
2. Imaginärteil der komplexwertigen Permittivität ϵ'' (Verlustzahl)
3. Verlustwinkel $\tan(\delta)$ aus Real- und Imaginärteil der komplexwertigen Permittivität
4. Realteil der komplexwertigen Kapazität C_p' in F
5. Realteil der komplexwertigen Leitfähigkeit σ' in S/cm
6. Imaginärteil der komplexwertigen Leitfähigkeit σ'' in S/cm

7. Realteil der komplexwertigen, seriellen Impedanz Z_s' in Ω
8. Realteil der komplexwertigen, parallelen Impedanz Z_p' in Ω

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf den ersten beiden Größen, welche die Polarisierbarkeit einer Verbindung beschreiben. Sie setzt sich aus der Permittivitätszahl ϵ' und der Verlustzahl ϵ'' zusammen, die als Real- bzw. Imaginärteil der Permittivität $\kappa = \epsilon' + i\epsilon''$ auftreten. Stark polarisierbare Substanzen weisen dabei hohe ϵ' Werte auf, während schwach polarisierbare Substanzen niedrige Werte nahe 1,0 für ϵ' zeigen. Gleichzeitig gibt die Verlustzahl ϵ'' dabei an, wie stark die Ausrichtung der einzelnen Polarisierungen gegenüber dem externen Feld verschoben sind, da das Feld schneller wechselt, als die einzelnen Dipole sich ausrichten können.

Für die Herstellung von Probenpellets stand eine Stempel-Matrize der Fa. MSScientific mit einem Pelletdurchmesser von 1,3 cm und einer maximalen lateralen Belastbarkeit von 10 t zur Verfügung. Weiterhin stand für die Erzeugung von Druck eine hydraulische Presse der Fa. Perkin Elmer zur Verfügung. Die Pellets wurden nach dem Druckvorgang sofort wieder unter Schutzgasatmosphäre verbracht. Ihre Dicke, welche den Kondensatorplattenabstand d definiert, wurde vor der Messung in der Alpha Active Sample Cell mittels einer Mikrometerschraube bestimmt, wodurch atmosphärische Exposition auf ein Minimum beschränkt werden konnte.

Für die Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften stand über den Kooperationspartner Fraunhofer ISC Würzburg ein Alpha-H High Resolution Dielectric Analyzer der Fa. Novocontrol mit der Steuersoftware WinDETA⁸⁵ zur Verfügung. Die Proben wurden mittels einer Messzelle des Typs Alpha Active Cell der Fa. Novocontrol untersucht, welche sowohl Probenpresslinge als auch Pulverschüttungen in einer Teflon-Matrize aufnahm und gegebenenfalls unter Schutzgas setzte. Gleichzeitig konnte der Inertgas-Strom aus N_2 von 77 K bis 598 K temperiert werden, was eine temperaturabhängige Charakterisierung ermöglichte.

4. Spezieller Teil

4.1 Zu den Imidazolverbindungen von Mn, Fe, Co und Zn sowie FeCl₃

Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass eine Umsetzung der elementaren Metalle, ausgehend vom Bereich der Hauptgruppen-^{52,35} und Seltenerdmetalle^{37,29,30}, mit einer Schmelze des Liganden 1H-Imidazol (ImH) auf die Übergangsmetalle Mn, Fe und Co übertragbar ist^{55,57}. Diese vorangegangenen Erfolge konnten in dieser Arbeit als ein Ausgangspunkt dienen, um zunächst mittels Syntheseoptimierung reine Produkte zu erhalten. Da diese Substanzen in diversen Publikationen und Arbeiten bereits näher beschrieben wurden, soll hier nur kurz auf die bereits bekannten Charakteristika der Übergangsmetall-Imidazolate eingegangen werden. Es wurde stattdessen ein Fokus auf die thermischen Eigenschaften, das Auftreten von Hochtemperaturphasen sowie die dielektrischen Eigenschaften dieser Verbindungen gelegt, welche in der vorliegenden Arbeit erstmalig systematisch untersucht wurden.

Darüber hinaus sind bereits Versuche unternommen worden, die divalenten Chloride $\ddot{U}MCl_2$ ($\ddot{U}M = Mn, Fe, Co, Zn$) mit Imidazolschmelzen umzusetzen, was zur Bildung oktaedrischer Komplexe des Typs $[\ddot{U}MCl_2(ImH)_4]$ ($\ddot{U}M = Mn, Fe, Co, Zn$) führte⁸⁶. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit auch versucht, zu einer Imidazolverbindung zu gelangen, welche statt einem divalenten Metallzentrum ein trivalentes Metallzentrum enthält. Aus diesem Grund wurden Versuche mit FeCl₃ und einer Imidazolschmelze durchgeführt und das Produkt vollständig charakterisiert. Der erhaltene, salzartige Komplex $[FeCl_2(ImH)_4]Cl$ wurde ebenfalls in der Literatur bereits beschrieben⁸⁷ und war ebenfalls Gegenstand von Forschung in einer Bachelor-Arbeit⁸⁸, allerdings nur im Hinblick auf seine chemische Zusammensetzung bzw. sein dielektrisches Verhalten. Kristallstruktur und thermische Eigenschaften waren bislang nicht bekannt und konnten in dieser Arbeit erstmals beschrieben werden.

4.1.1 Synthese

1,0 mmol der elementaren Metalle Mn (0,54 mg), Fe (55,8 mg), Co (58,9 mg) und Zn (65,4 mg) wurden mit jeweils 3,0 mmol des Liganden 1H-Imidazol (ImH; 204,3 mg) in einer Duranglas-Ampulle eingewogen und die Ampulle bei einem Unterdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem Röhrenofen mit den jeweiligen, in Tabelle 4.1.1 angegebenen Temperaturprogrammen zur Reaktion gebracht. Da die Kristallstrukturen für Mn, Fe, und Co bereits bekannt sind (siehe Abschnitt 4.1.2) und auf die Bildung von großen Einkristallen folglich kein Wert gelegt wurde, wurden die Temperaturprogramme auf hohen Umsatz und schnelle Heizraten hin optimiert.

Tabelle 4.1.1: Temperaturprogramme für die Synthese der Imidazolate der Metalle Mn, Fe, Co und Zn (1-4).

Metall	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
Mn	5 °C/h	180 °C	72 h	5 °C/h
Fe	5 °C/h	200 °C	72 h	5 °C/h
Co	5 °C/h	200 °C	72 h	5 °C/h
Zn	0,5 °C/h	140 °C	72 h	1 °C/h

Da es bei den Ansätzen mit Mn, Fe und Co auch bei hohen Reaktionsraten zu einer Produktpassivierung der Metalle kam, wurden die Ansätze zur Verbesserung des Stoffumsatzes nach Ablauf eines Temperaturprogrammes aufgemörsert, mit 20-50 mg ImH versetzt und erneut zur Reaktion gebracht. Insgesamt wurde das Temperaturprogramm dreimal angewendet. Alle erhaltenen Produkte wurden in einer Zweikammer-Ampulle bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar in einen Temperaturgradienten von 85 °C bis 25 °C eingebracht und so von überschüssigem ImH befreit, welches sich am kalten Ende der Ampulle abschied.

Die Reaktion des Liganden ImH mit elementarem Zn verlief trotz langsamer Heizraten sehr schnell und unter starker Gasentwicklung von H₂. Aus dem weißen, mikrokristallinen Pulver konnten bislang keine Einkristalle erhalten werden, welche die strukturelle Aufklärung des Zn-Imidazolates ermöglicht hätten. Die Struktur wurde jedoch durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen bestätigt (siehe Abschnitt 4.1.2), in dem aus Einkristalldaten der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})](6)$ ein Beugungsbild simuliert wurde. Dieses Beugungsbild stimmte bis auf eine leichte Verschiebung aller Reflexe (welche durch die Unterschiede in den Gitterparametern der beiden Verbindungen zustande kommt) mit dem erhaltenen Beugungsbild des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von Zn mit ImH überein.

Ebenfalls wurden 1,0 mmol (162,21 mg) wasserfreies FeCl₃ mit 4,0 mmol des Liganden ImH (274,4 mg) umgesetzt. Der Ansatz wurde mit einer Heizrate von 10 °C/h auf eine Temperatur von 150 °C gebracht und für 240 h dort belassen, ehe mit 1 °C/h aufgekühlt wurde. Das gebildete Pulver mit tieferer bis orangener Farbe war jedoch nur mikrokristallin und es konnten nach dem Absublimieren im Temperaturgradienten von 85 °C bis 25 °C keine Einkristalle erhalten werden. Die Reaktionsrate konnte für die Darstellung geeigneter Einkristalle durch Trennung der Edukte mittels einer Korundhülse stark verlangsamt werden. Dazu wurde der Ligand in einer Hülse eingewogen, welche dann auf einen Bodensatz von

FeCl₃ in der Ampulle gestellt wurde. Damit konnte nach Überschreiten des Schmelzpunktes von ImH das Chlorid nur mit Ligand aus der Gasphase reagieren. Es schieden sich orange-rote Einkristalle an der Ampullenwand über dem FeCl₃-Bodenkörper ab.

4.1.2 Kristallstruktur von $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ mit $\ddot{U}M = \text{Mn (1), Fe (2), Co (3)}$ sowie von $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (6) und pulverdiffraktometrische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die Phasen des Typs $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn (1), Fe (2), Co(3)}$) sind bereits seit längerer Zeit bekannt^{89,90,43}. Ursprünglich wurden sie aus der Umsetzung der Metallocene^{89,43}, im Falle Mn aus der Umsetzung des Decacarbonyls⁹⁰ mit dem Liganden Imidazol erhalten. Die Verbindungen **1**, **2** und **3** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe *P* 2₁/c und sind isostrukturell (Kristallographische Daten können Tabelle 4.1.2 entnommen werden, es handelt sich hierbei um die Ergebnisse aus der Masterarbeit von F. Schönfeld zu den Imidazolaten der Metalle Mn, Fe und Co⁵⁵).

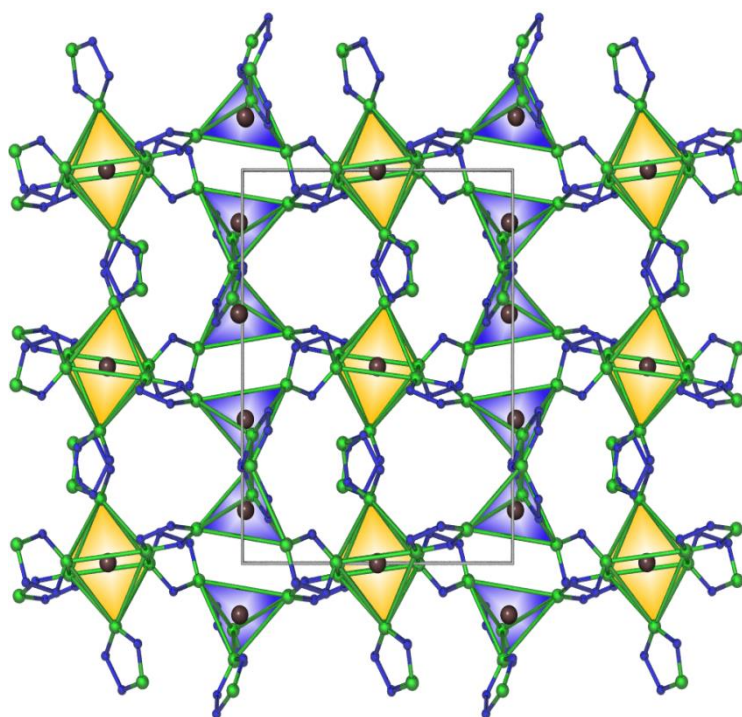


Abbildung 4.1.1: Kristallstruktur der Verbindungen des Typs $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn (1), Fe (2), Co (3)}$) entlang [001] mit oktaedrischen (gold) und tetraedrischen Koordinationspolyedern (blau) um die Metallatome; Wasserstoffatome aus Übersichtsgründen nicht abgebildet, grau = Metall, blau = C, grün = N.

Die Kristallstruktur besteht dabei aus alternierenden Schichten tetraedrisch und oktaedrisch koordinierter, divalenter Metallzentren, die über Imidazolatanionen verbrückt sind. Die beiden Neutralliganden sind dabei axial in der oktaedrischen Koordination angeordnet und verbrücken nicht weiter, sondern sind *end-on* stehende Liganden. Die dreidimensionale Vernetzung entsteht durch die Tetraeder-Schichten, welche sowohl untereinander als auch zu den Schichten aus oktaedrisch

koordinierten Metallzentren verbrücken (siehe auch Abb 4.1.1⁹¹). Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigten isotype Beugungsbilder, welche mit dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild übereinstimmen und darüber hinaus keine Nebenreflexe bei den beobachteten Beugungswinkeln 2θ zeigten (siehe Abb. 4.1.2).

Tabelle 4.1.2: Zusammenfassung der mittels Einkristalldiffraktometrie erhaltenen Gitterparameter der Verbindungen des Typs $^3_{\infty}[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (ÜM = Mn (1), Fe (2), Co (3)).

Verbindung	$^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1)	$^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2)	$^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3)
<i>a</i>	1081,6 pm	1063,6 pm	1032,4 pm
<i>b</i>	1287,4 pm	1277,6 pm	1325,6 pm
<i>c</i>	1072,5 pm	1061,7 pm	1042,6 pm
β	91,03°	92,15°	92,36°
<i>Z</i>	2	2	2
<i>V</i>	$149,32 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$	$144,17 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$	$142,57 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$

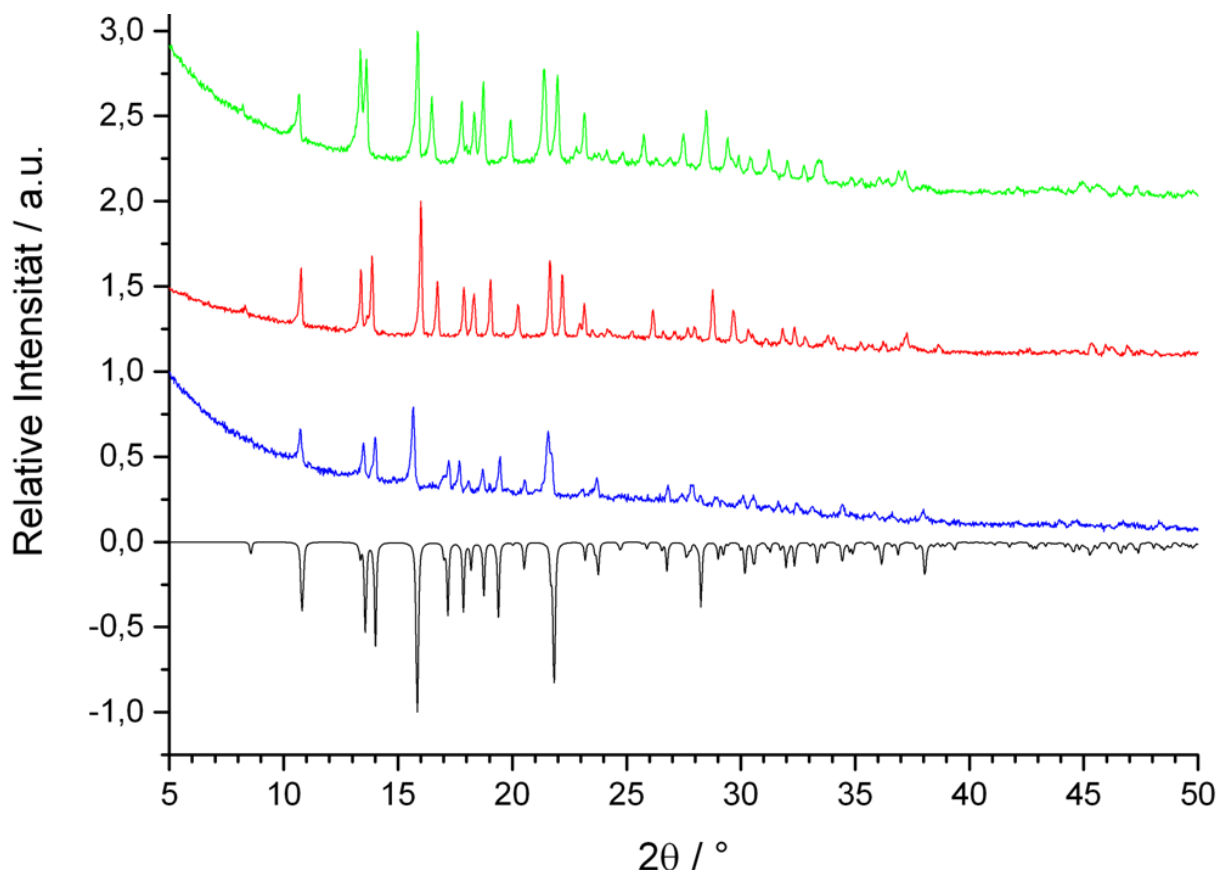


Abbildung 4.1.2: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $^3_{\infty}[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (ÜM = Mn (grün; $y+2$), Fe (rot; $y+1$), Co (blau) ohne Untergrunkorrektur) sowie dem simulierten Beugungsbild der Kristallstruktur von $^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (schwarz; $y(-1)$); Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$).

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des aufgereinigten Syntheseproduktes aus der Umsetzung von elementarem Zn mit dem Liganden ImH zeigte die Bildung eines Produktes, welches mit keiner der bislang in der Literatur beschriebenen Zn-Imidazolate erklärt werden konnte. Es existieren zwei verschiedene homoleptische Imidazolate der Zusammensetzung $^3_{\infty}[\text{Zn}(\text{Im})_2]$, welche einen Polymorphismus zwischen der **coi**- und der **zni**-Topologie aufweisen. Vergleiche zwischen aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbildern dieser

beiden Verbindungen und dem erhaltenen Syntheseprodukt zeigten keine Übereinstimmung (siehe Abb. 4.1.3).

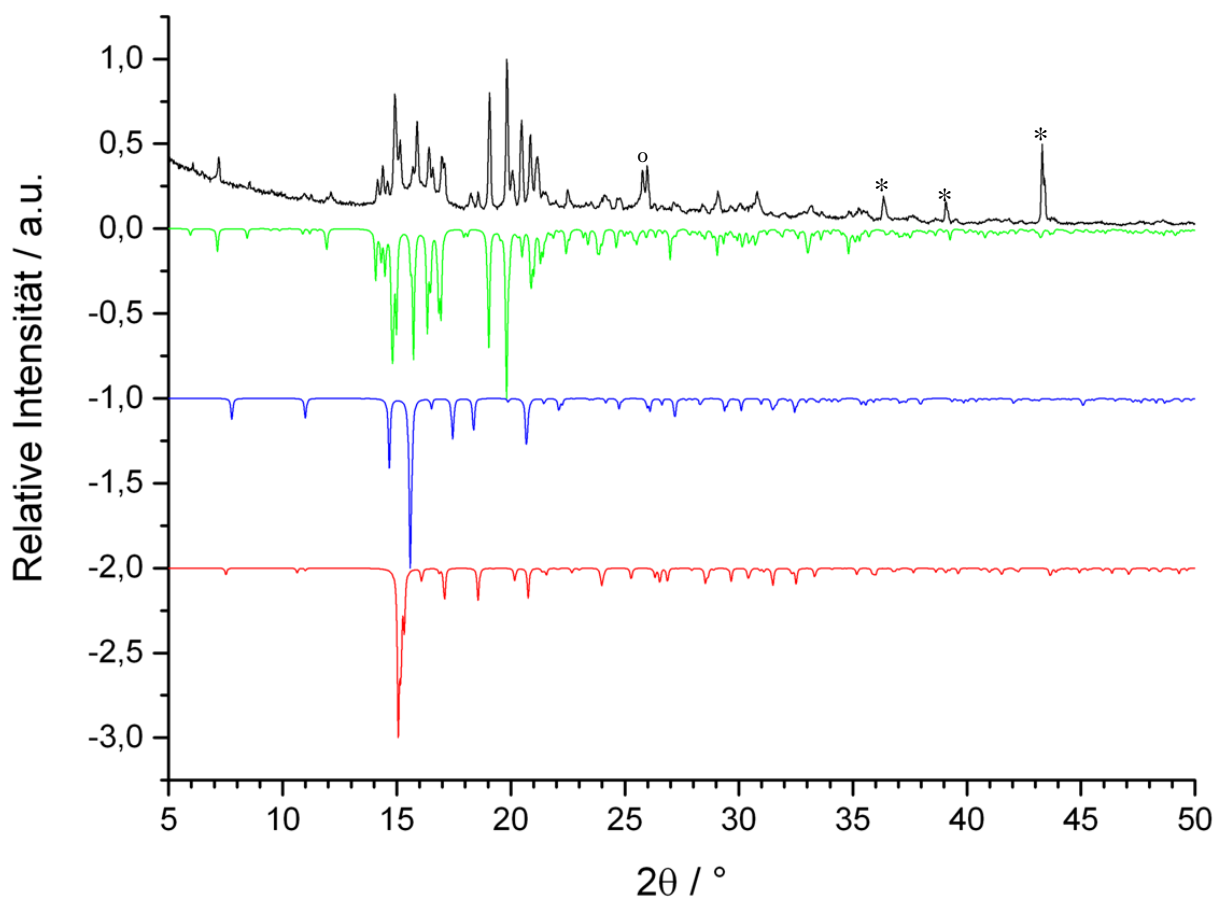


Abbildung 4.1.3: Mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18\text{pm}$) aufgenommenes Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von Zn mit ImH (schwarz). Zum Vergleich sind ein simuliertes Beugungsbild der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (5 - grün), ${}^3_{\infty}[\text{Zn}(\text{Im})_2\text{-coi}]$ (blau) und ${}^3_{\infty}[\text{Zn}(\text{Im})_2\text{-zni}]$ (rot) mit eingeblendet.

Stattdessen gab es eine Übereinstimmung zwischen dem simulierten Beugungsbild eines Co-Imidazolates der Zusammensetzung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (5), welches eine Hochtemperaturphase der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) darstellte. Die Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (5) wird im Abschnitt 4.1.5 im Rahmen der Aufklärung von Hochtemperaturphasen der Verbindungen des Typs ${}^3_{\infty}[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (ÜM = Mn, Fe, Co) näher beschrieben. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (4) in Abb. 4.1.3 zeigte neben der Hauptphase auch Fremdreﬂexe von elementarem Zn (mit * markiert) sowie einer anderen, bislang nicht bekannten Phase (mit ° markiert).

Der Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (6) kristallisierte monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$ und in transparenten Kristallen mit roter Farbe und blockförmigem Habitus. Die kristallographischen Daten zur Strukturlösung mit direkten Methoden und deren Verfeinerung können Tabelle 4.1.3 entnommen werden.

Tabelle 4.1.3: Kristallographische Daten der Strukturlösung und -verfeinerung des aus Röntgenbeugung am Einkristall erhaltenen Datensatzes der Verbindung $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (6).

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{FeN}_8$
Molmasse	434,52 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$
Strahlung	Mo- K_α (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 1016,1(2)$ pm $b = 1311,4(3)$ pm $c = 1410,2(3)$ pm $\beta = 107,24(3)^\circ$ $Z = 4$
Zellvolumen	$1794,6(7) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$1,608 \text{ g/cm}^3$
F (000)	887
Absorptionskoeffizient	$1,299 \text{ cm}^{-1}$
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	$5,22^\circ \leq 2\theta \leq 63,50^\circ$
Gemessene Reflexe	13544
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	2485; 0,029
Zahl der verfeinerten Parameter	110
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,036; 2198
R_1 für alle Reflexe	0,041
wR_2 (alle)	0,111
Restelektronendichte	$-0,83/1,11 \text{ e} \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$

Der Komplex besteht aus einem oktaedrisch koordinierten Fe-Zentrum, welches zwei axial-ständige und zwei äquatorial-ständige ImH-Neutralliganden trägt. Zusätzlich sind äquatorial zwei Cl-anionen koordiniert, während ein weiteres Cl-Anion frei in der Struktur plaziert ist (siehe Abb. 4.1.4).

Es wurden bereits ähnliche Komplexe, wie zum Beispiel mit dem Liganden PzH und der Zusammensetzung $[\text{FeCl}_2(\text{PzH})_4]\text{Cl}$ in der Literatur beschrieben⁸⁷. Sämtliche in der Struktur beobachteten Wasserstoff-Positionen konnten aus der Elektronendichte-Kartierung bestimmt werden und alle Imidazol-Liganden trugen nach wie vor ihr aminisches Proton, wodurch das Metall rein rechnerisch eine Oxidationsstufe von +III haben musste. Die Bestimmung der interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Fe-Atom und den umgebenden N- und Cl-Atomen bestätigte diese Vermutung. Eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände kann Tabelle 4.1.4 entnommen werden.

Tabelle 4.1.4: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**).

Atome	Abstände (pm)	Atome	Winkel ($^\circ$)
Fe1-N1	205,8(2)	N1-Fe1-N1 ^I	180
Fe1-N3	221,4(2)	N3-Fe1-N3 ^I	180
Fe1-Cl1	234,60(6)	Cl1-Fe1-Cl1 ^I	180
		N1-Fe1-Cl1	94,62(5)
		N3-Fe1-Cl1	87,45(5)
		N1-Fe1-N3	86,26(7)

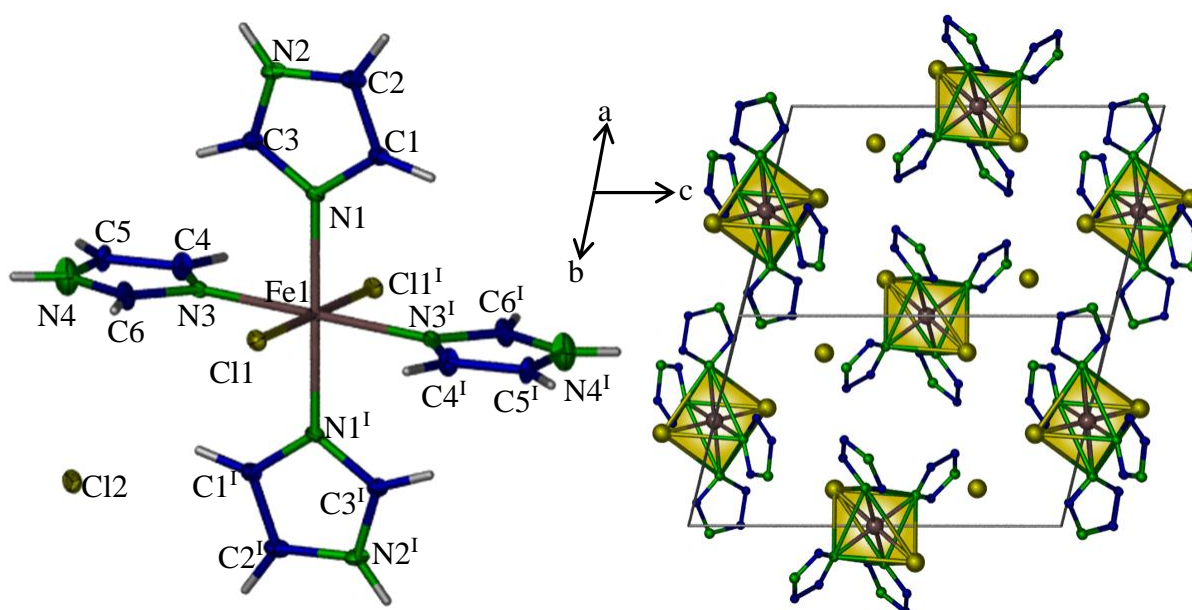


Abbildung 4.1.3: Direkte Koordinationssphäre des Fe^{III} -Zentrums in der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) (links – Beschriftungen der Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet) und Projektion der Kristallstruktur entlang der $[110]$ -Richtung durch die Elementarzelle (rechts – Wasserstoff-Positionen zur Übersicht nicht abgebildet); thermale Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H, Symmetrieoperationen: I = 0,5-x, 0,5-y, 1-z.

Es zeigte sich erwartungsgemäß ein deutlicher Trend zu kürzeren interatomaren Abständen bei einem trivalenten Fe-Zentrum im Vergleich zu einem divalenten Fe, was durch die geringere Elektronendichte des Metallkations und dem damit verbundenen Ionenradius begründet werden kann. Die Abstände im Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) liegen mit 205 pm und 221 pm deutlich unter den Werten für eine Imidazol-Koordination an ein Fe^{II} -Kation (224 pm⁵⁵) und um den erwarteten Bereich für ein trivalentes Fe-Zentrum (211-219 pm⁸⁷). Dasselbe gilt für die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Fe-Kation und den daran koordinierten Cl⁻-Anionen, welche mit 234 pm im erwarteten Bereich von 231 pm bis 238 pm für ein trivalentes Fe-Zentrum liegen⁸⁷.

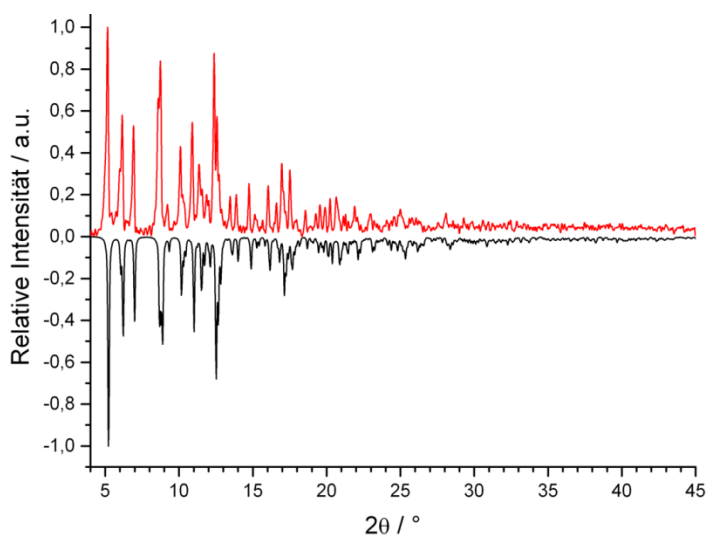


Abbildung 4.1.4: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) (rot) und aus Einkristalldaten simuliertes Beugungsbild zum Vergleich mit experimentellem Beugungsbild (schwarz, $\cdot(-1)$); Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$).

zentrum aufweist.

4.1.3 IR-Spektroskopie und Elementaranalysen der Verbindungen

$^3_\infty[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ mit $\text{ÜM} = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3) und $^3_\infty[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (4) sowie $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (6)

Die aufgenommenen MIR-Spektren (Abbildungen siehe Anhang 7.1) konnten die durch Pulverdiffraktometrie und Kristallstrukturbestimmung erhaltenen Daten bestätigen. Ein wichtiges Merkmal für die Anwesenheit der kristallographisch ausgeordneten ImH-Neutralliganden in den Strukturen ist das Auftreten einer scharfen, stark bis sehr starken Bande zwischen 3350 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} , welche der Valenzschwingung der N-H-Gruppe des Liganden zugeordnet werden kann⁹². Schwache Banden im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} gehörten den C-H-Absorptionen des Liganden⁹². Die zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} auftretenden mittelstarken Banden können den C=C-Valenzschwingungen sowohl der Imidazolat-Anionen (Im^-) als auch der Neutralliganden zugeordnet werden⁹². Dabei sind die Schwingungen der Anionen aufgrund der höheren Ladungsdichte und damit der verbundenen Steigerung der Ringspannung leicht hypsochrom verschoben. Die im sogenannten „finger-print“-Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} auftretenden starken Banden können neben den „out-of-plane“ C-H-Deformationsschwingungen im Imidazol-Heterozyklus (800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1}) auch die Deformationsschwingungen des Ringsystems beobachtet werden⁹². Aufgrund des kleineren Messbereiches der ATR-Einheit bis nur 700 cm^{-1}

Das Pulverdiffraktogramm zeigt eine Übereinstimmung des Beugungsbildes des durch direkte Umsetzung von FeCl_3 mit ImH erzeugten Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) und dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild (siehe Abb. 4.1.4). Dies zeigte, dass eine Umsetzung von wasserfreiem FeCl_3 mit dem Liganden ImH erfolgreich zu einem Produkt umgesetzt werden konnte, welches ein dreiwertiges Metall-

¹ und gerätebedingter Unzuverlässigkeiten der KBr-Messungen im Bereich von 450 cm⁻¹ bis 550 cm⁻¹ konnte keine Aussage über das eventuelle Auftreten von Metall-N-Schwingungen gemacht werden.

Die Reinheit der erhaltenen Produkte konnte darüber hinaus durch Elementaranalyse verifiziert werden. Im Falle der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**) zeigte sich allerdings, dass trotz mehrfacher Wiederholung des Temperaturprogrammes nach wie vor ca. 2-3 % Anteil von elementarem Fe in der Probe befanden, da die Werte für C, H und N alle unterbestimmt wurden. Dies wurde durch einen Masseuntergrund verursacht, welcher keines der drei Elemente enthält. Untersuchungen an Umsetzungen von Fe-Spänen mit einer Imidazolschmelze zeigten bei den größeren Metallbrocken eine Neigung zur Produktpassivierung. Die Metallspäne wurden teilweise von gebildetem Imidazol eingeschlossen. Entsprechend ist es möglich, dass bei der Einwaage für die Elementaranalyse Einkristalle selektiert wurden, welche ein Metallpartikel eingeschlossen hatten. Derartige Probleme konnten bei den anderen Metallen nicht beobachtet werden.

IR (${}^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**) - ATR): $\tilde{\nu} = 3382$ (vs), 3128 (s), 3095 (m), 2918 (w), 2850 (w), 2563 (w), 1660 (w), 1614 (m), 1531 (m), 1493 (m), 1464 (s), 1362 (w), 1308 (m), 1265 (w), 1236 (m), 1157 (m), 1083 (vs), 1060 (s), 968 (w), 937 (m), 914 (w), 831 (m), 775 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse (C₂₄H₂₆N₁₆Mn₃ – **1**) berechnet: C = 40,98 %, H = 3,73 %, N = 31,86 %; experimentell: C = 39,73 %, H = 3,49 %, N = 31,82 %.

IR (${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3425$ (w), 3379 (vs), 3132 (m), 3105 (w), 2943 (vw), 2565 (vw), 2492 (vw), 1689 (w), 1659 (m), 1616 (m), 1531 (m), 1462 (vs), 1308 (s), 1265 (s), 1230 (vs), 1153 (vs), 1080 (vs), 968 (s), 937 (vs), 829 (vs), 771 (vs), 671 (vs), 594 (vs) cm⁻¹.

Elementaranalyse (C₂₄H₂₆N₁₆Fe₃ – **2**) berechnet: C = 40,82 %, H = 3,71 %, N = 31,74 %; experimentell: C = 37,88 %, H = 3,59 %, N = 30,13 %.

IR (${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**3**) - ATR): $\tilde{\nu} = 3433$ (m), 3386 (vs), 3141 (m), 3126 (s), 3107 (m), 2571 (w), 2494 (w), 1657 (w), 1608 (m), 1533 (w), 1462 (vs), 1329 (w), 1308 (m), 1271 (w), 1230 (m), 1165 (m), 1084 (vs), 1061 (s), 939 (m), 833 (m), 773 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse (C₂₄H₂₆N₁₆Fe₃ – **2**) berechnet: C = 40,29 %, H = 3,66 %, N = 31,33 %; experimentell: C = 39,92 %, H = 4,04 %, N = 30,96 %.

IR ($^3_\infty[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (**4**) - ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3124 (m), 3108 (w), 3018 (m), 2910 (m), 2792 (m), 2700 (m), 2617 (m), 1542 (vw), 1495 (s), 1479 (m), 1450 (m), 1321 (w), 1263 (w), 1242 (m), 1171 (m), 1147 (vw), 1088 (vs), 1055 (s), 953 (s), 937 (s), 827 (m), 754 (vs) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_{18}\text{Zn}_4$ - **4**) berechnet: C = 37,44 %, H = 3,26 %, N = 29,11 %; experimentell; C = 41,52 %, H = 3,96 %, N = 32,69 %.

Die Abweichungen in der Elementaranalyse können durch eine Verschleppung von ~10% des Liganden Imidazol erklärt werden, welcher aufgrund schlechter Aufreinigung durch Sublimation nicht vollständig aus der Probe entfernt wurde.

IR ($[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) - KBr): $\tilde{\nu}$ = 3142 (vs), 2954 (s), 2860 (m), 2620 (vw), 1600 (vw), 1537 (m), 1487 (m), 1423 (w), 1321 (m), 1253 (m), 1171 (vw), 1130 (w), 1107 (m), 1067 (vs), 944 (m), 919 (vw), 857 (w), 838 (w), 740 (s), 653 (s), 613 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{FeCl}_3$ - **6**) berechnet: C = 33,17 %, H = 3,71 %, N = 25,79 %; experimentell: C = 34,66 %, H = 3,93 %, N = 25,99 %⁸⁸.

4.1.4 Thermische Untersuchungen

Eine simultane DTA/TG-Messung wurde von der Verbindung $^3_\infty[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**)

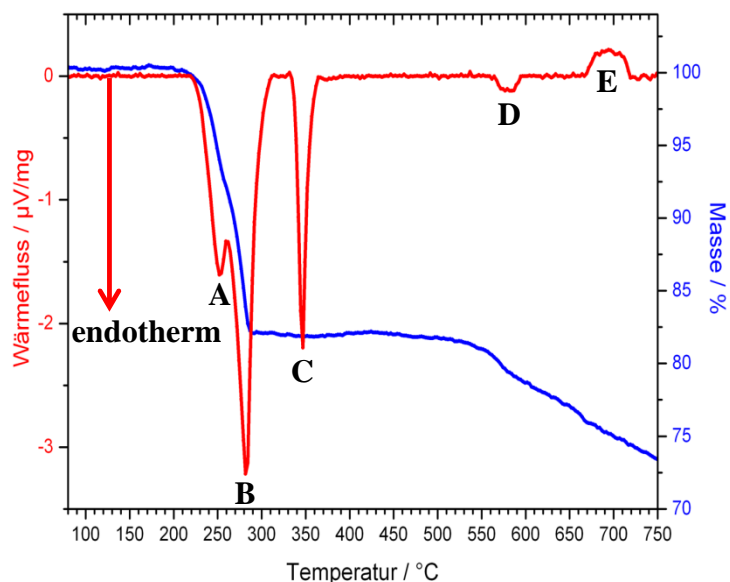


Abbildung 4.1.5: Differenz-Thermoanalyse (DTA – rot) und Thermogravimetrie (TG – blau) von 33,51 mg $^3_\infty[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**) im Temperaturbereich von 50 °C bis 750 °C mit einem Spülgasstrom von insgesamt 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

aufgenommen. Sie zeigt zwei ineinander übergehende, endotherme Signale (A und B, vergleiche Abbildung 4.1.5) mit einem *onset*-Punkt von 230 °C, welche von einem ebenfalls zweistufigen Masseverlust von insgesamt 18 % begleitet werden. Bei einer Summenformel von $\text{C}_{24}\text{N}_{16}\text{Mn}_3\text{H}_{26}$ ($M = 703,40 \text{ g/mol}$) (**1**) entspricht ein Verlust der zwei neutralen Imidazol-Moleküle (je $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$, $M = 68,08 \text{ g/mol}$) einem

Masseverlust von 9,7 % pro Molekül ImH. Der Totalverlust von insgesamt 18 % kann mit dem Verlust beider an der oktaedrischen Koordination beteiligten Neutralliganden erklärt

werden. Auf den endothermen Masserverlust folgt ein scharfes, sehr intensives endothermes Signal (**C**, siehe Abbildung 4.1.3⁹¹), welches ohne Masseverlust auftritt und nicht zuzuordnen ist. Ein weiteres, schwaches Signal mit endothermen Charakter tritt bei 565 °C auf (**D**) und ist vermutlich der Eintritt von thermischer Zersetzung der Hochtemperaturphase, da er von einem kontinuierlichen Masseverlust begleitet wird, welcher ein schwaches, exothermes Signal (**E**) bei 670 °C zur Folge hat. Es kommt offenbar zu Folgereaktionen in der Restmasse der Zersetzungsprodukte.

Die simultane DTA/TG-Messung der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**) zeigt ein starkes endothermes Signal **A** mit einem *onset*-Punkt bei 245 °C, das von einem Masseverlust von

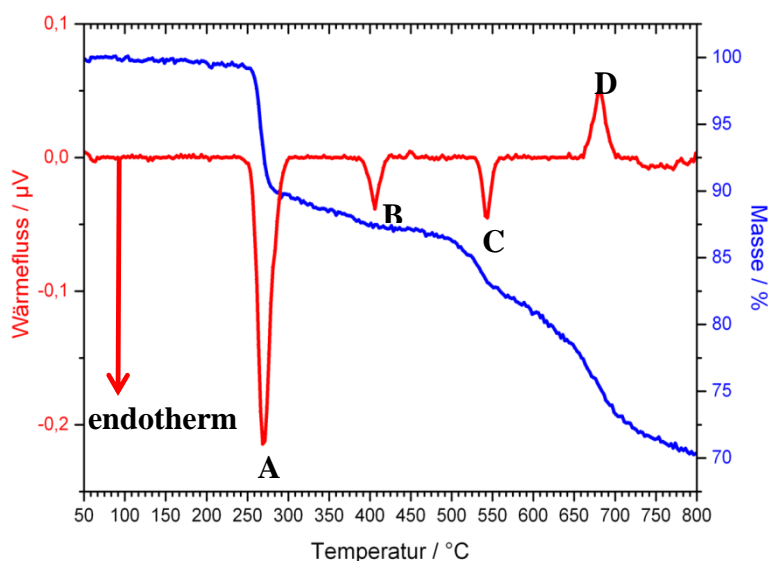


Abbildung 4.1.4: Differenz-Thermoanalyse (DTA – rot) und Thermogravimetrie (TG – blau) von 14,89 mg ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C mit einer Spülgasrate von 40 ml/min und einer Heizrate von 5 K/min.

11 % begleitet wird, der bei 280 °C eine Steigungsänderung durchläuft und bei 405 °C bei einem Masseverlust von insgesamt 13 % in ein Masseplateau übergeht (siehe Abb. 4.1.4⁹¹). Der Übergang zu dieser Massenkonstanz wird von einem zweiten endothermen Signal **B** begleitet, welches seinen *onset*-Punkt bei 390 °C hat. Ein drittes Signal **C** mit endothermen Charakter tritt bei

einem *onset*-Punkt von 530 °C auf und ist mit einem Masseverlust von ~18 % verbunden, was auch bei der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**) beobachtet werden kann. Der Masseverlust über die Signale von **A-C** von ~18 % der originären Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**) ($M = 706,12 \text{ g/mol}$; Verlust von einem neutralen Imidazol-Molekül entspricht einer Massenänderung von 68,08 g/mol bzw. 9,6 %) kann auch hier mit dem Verlust der beiden Neutralliganden erklärt werden. Der Masseverlust über die Signale **A** und **B** mit einem Gesamtanteil von 13 % kann auf die Bildung einer Zwischenstufe der Zusammensetzung $[\text{Fe}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ hindeuten, wie sie bei den Systemen Co/Im/ImH und Zn/Im/ImH bereits nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 4.1.2). Eine solche thermische Konversion würde einem Masseverlust von 10,5 % entsprechen, was gut mit der Beobachtung bei Signal **A** übereinstimmt. Es kann weiterhin ein exothermes Signal beobachtet werden, das einen *onset*-Punkt von 660 °C aufwies (Signal **D**). Damit verhält sich die Verbindung in ihren

thermischen Eigenschaften analog zu der zuvor beschriebenen Mn-Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1) und Signal **D** kann mit der Zersetzung des Endproduktes aus **C** begründet werden.

Im Unterschied zu den simultanen DTA/TG-Messungen der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1) und ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2) liegen die thermischen Umwandlungspunkte für die Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) unter dem Siedepunkt des

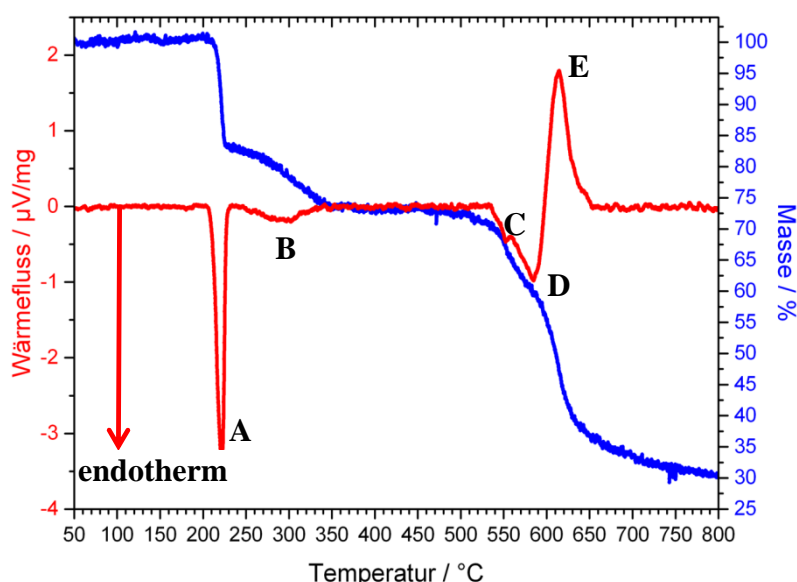


Abbildung 4.1.5: Differenz-Thermoanalyse (DTA – rot) und Thermogravimetrie (TG – blau) von 24,8 mg ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) im Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C und einer Spülgasrate von 40 ml/min bei einer Heizrate von 10 K/min.

Liganden ImH ($T_{\text{Sdp.}} = 257$ °C⁹³). Ein endothermer Masseverlust (Signal **A**, siehe Abb. 4.1.5) tritt bei 210 °C auf, dem ein schwächeres und diffuses, endothermes Signal **B** folgt, welches mit einem weiteren Masseverlust einhergeht, der über einen Bereich von 225 °C bis 350 °C verläuft (siehe Abb. 4.1.15)^{57,43}.

Die *onset*-Punkte von sowohl Signal **A** (205 °C) als auch Signal **B** (~235 °C) liegen bei der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) unterhalb des Siedepunktes des Liganden Imidazol ($T_{\text{Sdp.}} = 257$ °C⁹³), was bei den isotypen Mangan- und Eisenimidazolaten nicht der Fall ist. Es besteht daher im System Co/Im/ImH die Möglichkeit, die beiden Hochtemperaturphasen welche bei den Signalen **A** und **B** entstehen, durch gezielte Einstellung der thermischen Synthesebedingungen als Syntheseprodukte zu erhalten (siehe Abschnitt 4.1.5). Weiterhin zersetzt sich die Phase mit dem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 bei einer Temperatur von 550 °C in einem dreistufigen *endo-endo-exo*-Prozess (Signale **C**, **D** und **E**).

Die simultane DTA/TG-Messung des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (6) weist ein erstes, schwach endothermes Signal bei einer *onset*-Temperatur von 170 °C auf (Signal **A**, siehe Abb. 4.1.6), welcher mit dem Beginn eines sehr langsamen Masseverlustes einhergeht. Eine durchgeführte Schmelzpunktbestimmung zeigte kein bestimmbares Ergebnis. Es konnte die Bildung einer flüssigen Phase beobachtet werden, allerdings blieben orange Kristallite sichtbar. Die Farbe der Flüssigkeit konnte durch den kräftigen Rot-Orange-Ton des

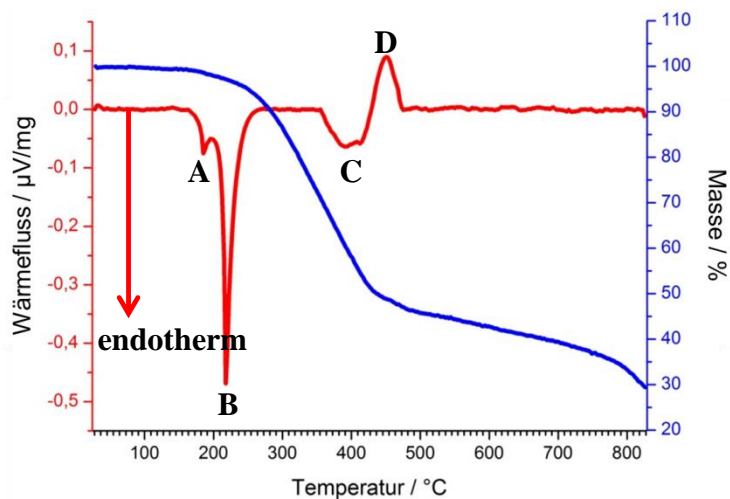


Abbildung 4.1.6: Differenz-Thermoanalyse (DTA – rot) und Thermogravimetrie (TG – blau) von 23,8 mg $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) im Temperaturbereich von 40 °C bis 830 °C bei einer Spülgasrate von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

temperaturphase nach Signal **B** kommt. Aufgrund einer Überlappung der beiden endothermen Signale **A** und **B** ist die Bestimmung des *on-set*-Punktes für **B** aus den hier abgebildeten Daten nicht möglich. Parallel zum sehr scharfen Signal **B** kommt es zu einem über einen breiten Temperaturbereich ablaufenden Masseverlust von 61 %, welcher mit einem zweistufigen endo-exo-Prozess (Signale **C** und **D**) endet. Legt man eine molare Masse des Komplexes von $M_{\text{Komplex}} = 434,52 \text{ g/mol}$ zugrunde, so entspricht ein Verlust von vier Äquivalenten ImH mit einer molaren Masse von $M_{\text{ImH}} = 68,08 \text{ g/mol}$ (je 15,7 % Masseanteil) einem Masseverlust von insgesamt 62,7 %, was in einer gewissen Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist.

4.1.5 Aufklärung der Hochtemperaturphasen mittels Röntgenbeugungsexperimenten

Es wurde versucht, die durch DTA/TG-Untersuchungen aufgezeigten Hochtemperaturphasen der beiden Imidazolate ${}^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**) und ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**) gezielt darzustellen, um durch pulverdiffraktometrische oder einkristalldiffraktometrische Untersuchungen zu strukturellen Informationen zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden die Ausgangssubstanzen **1** und **2** in einer Ampulle bei einem Unterdruck von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ in einen Temperaturgradienten eingebracht. Die Ausgangssubstanz wurde dabei auf eine Temperatur gebracht, welche der Umwandlungstemperatur aus der DTA/TG-Messung entsprach (230 °C für ${}^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**) bzw. 245 °C für ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**2**)). Während sich am kalten Ende der Ampulle bei Raumtemperatur Imidazol in transparenten

Komplexes ebenfalls nur schwer eingeschätzt werden. Möglicherweise wird aus dem Komplex Imidazol ausgeschieden, welches sich aufgrund der Temperatur über seinem Schmelzpunkt verflüssigt. Es ist möglich, dass die gebildete Imidazolschmelze über einen gewissen Temperaturbereich mit dem gebildeten Produkt im Gleichgewicht steht, bevor es zur langsamen Bildung einer Hoch-

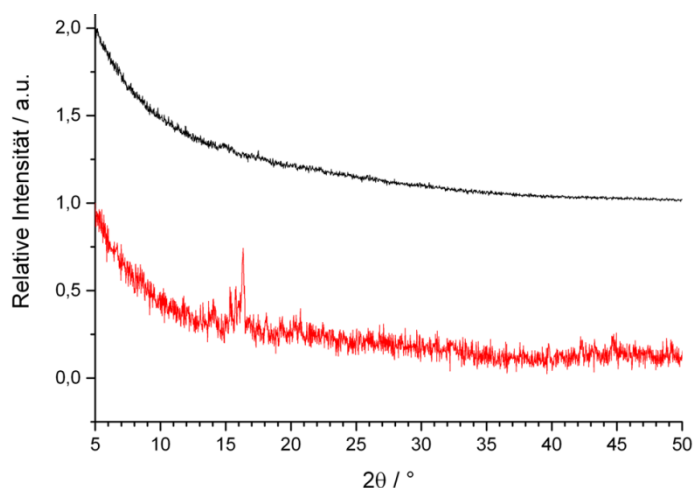


Abbildung 4.1.7: Mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$) aufgenommene Pulverdiffraktogramme der Produkte der thermischen Umsetzungen von den Verbindungen $^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1) und $^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2).

$^3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2) erhalten werden. Eine direkte Synthese war nicht möglich, da sich die Punkte, an welchen sich die gewünschten Produkte bildeten, oberhalb des Siedepunktes des Liganden ImH befanden.

Diese Einschränkung ergab sich für die Reaktion von elementarem Co mit dem Liganden ImH nicht. Es wurde bereits an anderer Stelle gezeigt, dass eine ähnliche Behandlung im Temperaturgradienten, wie sie für die Verbindungen 1 und 2 versucht wurde, im Falle der

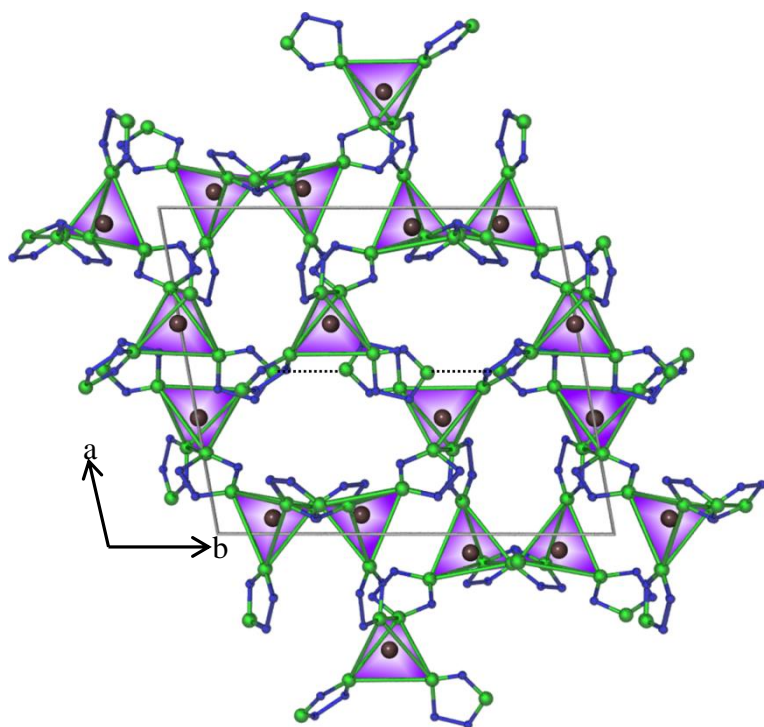


Abbildung 4.1.8: Projektion der Kristallstruktur der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (5) entlang [100] mit in blau eingefärbten Koordinationspolyedern; Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht abgebildet; Positionen der N-H-N-Wasserstoffbrücken mit schwarzgestrichelten Linien markiert; grau = Co, blau = C, grün = N.

Nadeln abschied, konnten aus der Reaktionsmasse keine Einkristalle isoliert werden. Weiterhin zeigten aufgenommene Pulverdiffraktogramme, dass die Produkte von zu schlechter Kristallinität für röntgenographische Untersuchungen waren (siehe Abb. 4.1.7). Es konnten keine verwertbaren Informationen bezüglich der Hochtemperaturphasen der beiden Imidazolate $^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1) und

Ausgangsverbindung

$^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) bei einer Temperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (5) führt^{55,57}.

Die Struktur besteht dabei ausschließlich aus tetraedrisch koordinierten Metallzentren, von denen drei kristallographisch unabhängige Co^{2+} -Kationen homoleptisch durch Im^- -Anionen koordiniert sind, während das vierte kristallographisch unabhängige Metallzentrum durch drei Imidazolate-Anionen und einen Imidazol-

Neutralliganden koordiniert ist, welcher eine N-H-N-Wasserstoffbrücke zu einem benachbarten Imidazolat-Anion ausbildet (siehe auch Abb. 4.1.8)^{57,91}.

Es war weiterhin möglich, durch direkte Umsetzung von 1,0 mmol Co und 3,0 mmol ImH bei einer Temperatur von 225 °C Einkristalle der Verbindung $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]$ (**7**) zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert dabei in der *coi*-Topologie (siehe Abb. 4.1.9)⁹⁴. Kristallographische Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung mit direkten Methoden können Tabelle 4.1.5 entnommen werden.

Tabelle 4.1.5: Kristallographische Daten der Strukturlösung und -verfeinerung der Verbindung $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]$ -*coi* (7**).**

Summenformel	$\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_6\text{Co}$
Molmasse	186,57 g/mol
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I 4_1$
Strahlung	Mo-K α 71,073 pm
Gitterparameter	$a = 2288,9(3)$ pm $c = 1311,0(3)$ pm $Z = 32$
Zellvolumen	6868,1 Å ³
Röntgenographische Dichte	1,443 g/cm ³
F (000)	2992
Absorptionskoeffizient	1,936 cm ⁻¹
Messtemperatur / K	173,0(3)
Messbereich / °	4,54 ≤ 2θ ≤ 50,00
Gemessene Reflexe	5900
Unabh. Reflexe; R _{int} (alle)	3357; 0,159
Zahl der verfeinerten Parameter	397
R ₁ für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,093; $n = 3357$
R ₁ für alle Reflexe	0,139
wR ₂ (alle)	0,233
Restelektronendichte	+0.94/-1.81 e · 10 ⁶ pm ⁻³
Flack (x)	0,12(6)

Die Struktur ist homoleptisch aus durch Imidazolat-Anionen tetraedrisch koordinierten Co-Zentren aufgebaut und stellt das Ende des thermischen Konversionsprozesses der Ausgangsverbindung $^3_\infty[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**3**) nach Abgabe beider Neutralliganden dar. Ab einer Temperatur von 240 °C konnte bei einer direkten Umsetzung von 1,0 mmol Co mit 3,0 mmol ImH die Bildung der polymorphen Phase $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]$ (**8**) mit *zni*-Topologie durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen nachgewiesen werden (siehe Abb. 4.1.10). Demnach ist die *zni*-Phase das thermodynamische stabilste Produkt in der

Konversionsreaktion. Die in der DTA/TG beobachteten Masseverluste nach der Bildung dieser 1:2-Phasen konnten auf keinen Liganden oder Ligandfragmente mehr zugeordnet werden. Es wurde daher davon ausgegangen, dass es sich bei den Prozessen oberhalb von 400 °C um Zersetzungen der Organik handelt.

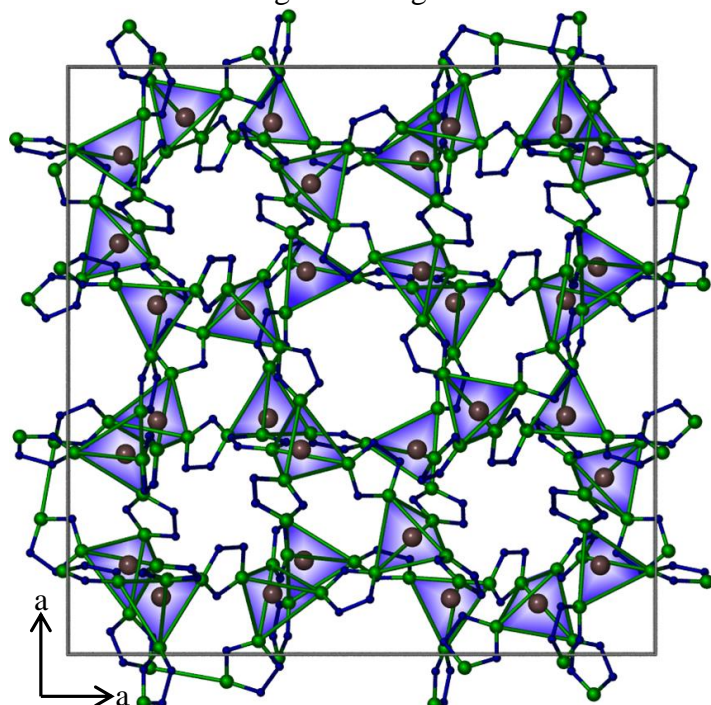


Abbildung 4.1.9: Projektion der Kristallstruktur der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-coi}$ (7) entlang [001] mit in blau eingefärbten Koordinationspolyedern der Metallzentren; Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht abgebildet; grau = Co, blau = C, grün = N.

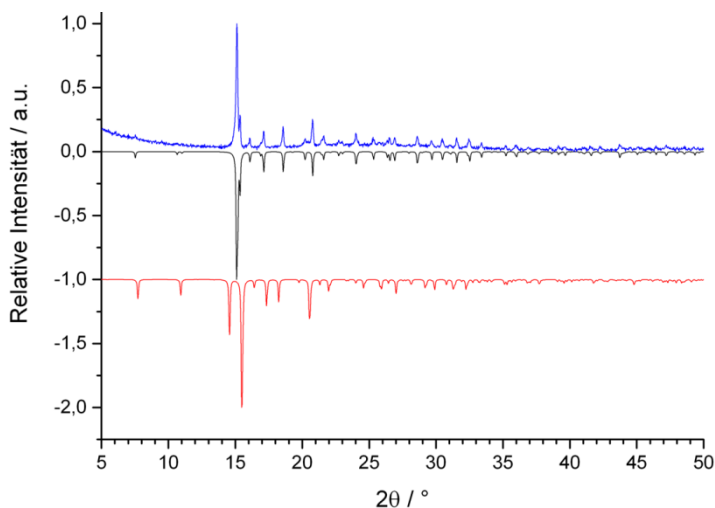


Abbildung 4.1.10: Pulverdiffraktogramm der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (7-blau) im Vergleich mit aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbildern der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (schwarz) und ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-coi}$ (rot); Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

IR (KBr – ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$): $\tilde{\nu}$ = 3414 (w), 3124 (w), 3016 (w), 2916 (w), 2611 (w), 1601 (vw), 1489 (m), 1466 (m), 1315 (w), 1334 (m), 1165 (m), 1084 (vs), 1061 (s), 953 (m), 829 (m), 756 (s), 663 (vs), 621 (m) (siehe auch Anhang 7.1).

Elementaranalyse: ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Co}\text{-zni}$)
berechnet: H = 3,13 %, N = 29,02 %;
experimentell: H = 3,24 %, N = 29,87 %.

4.1.6 Zusammenfassung

Die Synthese der Imidazolate des Typs ${}^3_{\infty}[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ mit den Übergangsmetallen Mn (1), Fe (2) und Co (3) sowie die Darstellung des bislang unbekanntes Zn-Imidazolates ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (4) aus der Reaktion elementarer Metalle mit einer Schmelze des Liganden ImH war erfolgreich. Es war möglich, durch die mehrmalige Wiederholung des Syntheseprogramms im Falle der Verbindungen 1, 2 und 3 zu

hinreichendem Stoffumsatz und phasenreinen Produkten zu gelangen. Eine Veränderung der Synthesebedingungen zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung 4 war allerdings nicht möglich. Die hohe Reaktivität des Metalls Zn mit dem Liganden sorgt bereits ab dem

Schmelzpunkt von Imidazol für eine zu hohe Keimbildungsgeschwindigkeit, wodurch mikrokristalline Pulver erhalten wurden. Die Verwendung von Lösemitteln erscheint hier zwar sinnvoll, es existieren jedoch diverse Zn-Imidazolate (z.B. $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{-neb} \cdot 0,5 \text{ Py}$)⁹⁵, welche mit Lösemitteln poröse, lösemittelhaltige Netzwerke oder Interkalations-Verbindungen bilden, wodurch die Darstellung von Einkristallen der gewünschten homoleptischen Phasen eher unwahrscheinlich ist.

Die Verbindungen des Typs $^3_\infty[\dot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\dot{U}M = \text{Mn}$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**)) zeigten bei der Untersuchung mittels DTA/TG die Bildung von Hochtemperaturphasen, was am Beispiel des Co-Imidazolates **3** in dieser Arbeit erstmals vollständig strukturell nachvollzogen werden konnte. Demnach bilden sich unter der schrittweisen Abgabe von ImH-Neutralliganden zwei diskrete Phasen der Zusammensetzung $^3_\infty[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (**6**) und $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-coi}$ (**7**). Die Verbindung $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-coi}$ (**7**) konnte dabei thermisch durch einen displaziven Phasenübergang in die polymorphe Phase $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (**8**) überführt werden. Dieser energetische Zusammenhang zwischen der *coi*- und der *zni*-Struktur war am Beispiel des Co-Imidazolates bereits bekannt⁹⁶. Ein analoger struktureller Zusammenhang ist ebenfalls bereits literaturbeschrieben und ließ sich durch die Überführung der Verbindung $^3_\infty[\text{Zn}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ in die Verbindung $^3_\infty[\text{Zn}(\text{Im})_2]\text{-coi}$ mittels Hochdruck anhand von Einkristalluntersuchungen in einer Diamant-Stempel-Zelle nachvollziehen^{97,98}.

Da die *coi*-Topologie helikale Kanäle entlang der kristallographischen [001]-Richtung aufweist, wurde mittels Berechnungen mit dem Programm PLATON^{99,100} die Struktur auf eine potentielle Mikroporosität hin untersucht. Die Berechnungen zeigten zwar 7 % freien Raumanteil, diese sind aber nicht zugänglich, wodurch es sich bei allen in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen um dichte Strukturen handelt.

Neben der redoxbasierten Umsetzung der elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn konnte mit dem Halogenid FeCl_3 mit einer Imidazol-Schmelze auch der Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ dargestellt werden. In dieser Arbeit gelang dabei erstmals die Beschreibung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen sowie die Untersuchung des thermischen Verhaltens. Die Oxidationsstufe +III des Metallzentrums blieb dabei während der Reaktion erhalten und konnte in der Kristallstruktur durch interatomare Abstände und Ladungsbilanz nachgewiesen werden.

4.2 Synthese und Charakterisierung der Pyrazolate $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) und $^1_\infty[\ddot{\text{U}}\text{M}(\text{Pz})_2]$ ($\ddot{\text{U}}\text{M} = \text{Fe}$ (10), Co (11), Zn (12))

Ausgehend von der erfolgreichen Ausdehnung der solvensfreien Schmelzsynthese von den Seltenerd- und Hauptgruppenmetallen auf die Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn mit dem Liganden Imidazol im Abschnitt 4.1, sollte das Feld nun um Reaktionen mit Pyrazol (PzH), einem Konstitutionsisomer des Imidazols, erweitert werden. Die Anordnung der Stickstoffatome ist beim PzH an den 1,2-Positionen des Ringes, während die Stickstoffatome beim Imidazol in den 1,3-Positionen sind (siehe Schema 4.2.1).



Schema 4.2.1: Koordinationsmodus des Imidazol-Anions zwischen zwei Metallzentren (links) und Koordinationsmodus des Pyrazolat-Anions zwischen zwei Metallzentren (rechts) bei ditopischem Linkercharakter und η^1 -Koordinationsmodus; Metall-Metall-Verbindungsachse in rot eingezeichnet.

Dadurch ergaben sich für die erwarteten Strukturen mit koordinationspolymerem Charakter gewisse Einschränkungen, was die räumliche Verknüpfung der Metallzentren betrifft. Geht man wie beim Imidazol von einer Redox-Reaktion aus, welche unter Bildung von molekularem Wasserstoff H_2 zur Generierung von Pyrazolat-Anionen (Pz) führt, so können diese Anionen bei einer ditopischen Koordination mit ausgeprägtem σ -Charakter nur 1-dimensionale Ketten bilden. Der Linker wird in diesem Fall nicht vollständig auf der Kern-Verbindungsachse der Metall-Kationen stehen, sondern seitlich versetzt parallel zu dieser Achse verbrücken. Der Ligand wurde bereits in redoxchemischen Synthesen, wie beispielsweise in der Darstellung des Eu-Pyrazolates $^1_\infty[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ erfolgreich eingesetzt¹⁰¹.

Mit den Übergangsmetallen sind bereits Verbindungen des Typs $^1_\infty[\text{M}(\text{Pz})_2]$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ u.a.) in der Literatur beschrieben^{50,41,102,45,103,46}. Erwähnenswert ist hier auch eine Herangehensweise zur Synthese von Pyrazolaten mit divalenten Metallzentren, die auf einer zweistufigen Synthese basierte, in welcher in einem ersten Schritt zunächst salzartige Metall-Halogenid-Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{PzH})_2]$ durch die Reaktion der Metallhalogenide mit dem Liganden gebildet wurden. Diese Vorstufen wurden in einem zweiten Syntheseschritt mit einer Base wie KOH oder NaOH umgesetzt, was zu den Metall-Pyrazolaten $^1_\infty[\text{M}(\text{Pz})_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) unter Bildung von Wasser und den jeweiligen Halogenid-Salzen der

Alkalimetalle führt⁴⁵. Außerdem sind auch homoleptische, pyrazolat-basierte Verbindungen $^1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_3]$ und $^1_{\infty}[\text{Co}(\text{Pz})_3]$ beschrieben, welche ein trivalentes Metallzentrum als Konnektoren aufweisen⁴⁶.

4.2.1 Synthese der Pyrazolate $^1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) und $^1_{\infty}[\text{ÜM}(\text{Pz})_2]$ (ÜM = Fe (10), Co (11), Zn (12))

1,0 mmol der elementaren Metalle Mn (54,9 mg), Fe (55,8 mg), Co (58,9 mg) und Zn (65,4 mg) wurden mit 3,0 mmol PzH (204,3 mg) in einer Duranglasampulle bei einem Unterdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar zur Reaktion gebracht. Die verwendeten Temperaturprogramme können Tabelle 4.2.1 entnommen werden.

Tabelle 4.2.1: Temperaturprogramme zur Umsetzung der elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn mit dem Liganden PzH

Metall	Aufheizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
Mn	5 °C/h	100 °C	72 h	5 °C/h
Fe	10 °C/h	185 °C	240 h	10 °C/h
Co	10 °C/h	185 °C	240 h	10 °C
Zn	5 °C/h	120 °C	72 h	5 °C/h

Während die Umsetzungen der Metalle Mn und Zn unproblematisch verliefen und zur vollständigen Umsetzung bei den gewählten Temperaturen führten, zeigten die Metalle Fe und Co nur sehr langsame Umsetzungen. In beiden Fällen mussten Synthesetemperaturen gewählt werden, welche knapp unterhalb des Siedepunktes des Liganden PzH lagen ($T_{\text{Sdp.}} = 188 \text{ °C}$ ⁹³). Damit konnte bei der Umsetzung von Fe nach einem Zeitraum von 240 h zumindest die Bildung von Einkristallen oberhalb der Schmelze beobachtet werden. Eine Umsetzung zu einem phasenreinen Produkt oder zumindest für eine ausreichende Menge Substanz für pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurde nicht erreicht. Die Umsetzung von Co verlief ähnlich der des Fe nur sehr langsam. Neben der Bildung von Einkristallen oberhalb der Schmelze konnte hier aber auch die Bildung von Produkt über dem Metallbodenkörper beobachtet werden. Daher wurde der Ansatz mit Co ähnlich der Umsetzung mit dem Liganden ImH (siehe Abschnitt 4.1.1) mehrfach mit dem gleichen Temperaturprogramm behandelt. Auf diese Weise war es möglich, genug Produkt für pulverdiffraktometrische Untersuchungen und IR-Spektroskopie zu erhalten, obwohl der Ansatz nach wie vor größere Mengen unreaktierten Metalls enthielt.

Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Mn, Co und Zn wurden nach der Synthese mit Zwei-Kammer-Ampullen in einem Temperaturgradienten von 65 °C bis 25 °C von überschüssigem Liganden befreit. Die Umsetzung von Fe mit PzH führte zur Bildung einzelner Einkristalle oberhalb des Schmelzkuchens, welche direkt aus dem Ansatz isoliert wurden und für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten.

4.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) und $^1_\infty[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10)

Die extreme Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber Luftexposition führte dazu, dass diese sehr schnell auf das Diffraktometer verbracht werden mussten. Bereits eine kurze Exposition an Raumluft führte zum Einsatz von Zersetzungsprozessen. Darüber hinaus waren die Einkristalle der Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) von schlechter Qualität, weshalb eine Strukturlösung mit direkten Methoden zwar erfolgreich war, die Verfeinerung des Datensatzes jedoch nur mit vollständig isotrop gerechneten Auslenkungsparametern erfolgte (kristallographische Daten von Strukturlösung und –verfeinerung können Tabelle 4.2.1 entnommen werden). Die Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) besteht aus Strängen von alternierend oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Mn^{2+} -Zentren. Die Stränge verlaufen dabei nicht linear, sondern weisen Richtungsänderungen auf. Dabei stellen die Oktaeder jeweils den Wendepunkt der Kettenrichtung dar, während je zwei dieser Wendepunkte durch einen Tetraeder verbrückt werden, welcher den Strukturmotiven der literaturbekannten, homoleptischen Verbindungen des Typs $^1_\infty[\text{ÜM}(\text{Pz})_2]$ ($\text{ÜM} = \text{Fe}$ (10), Co (11), Zn (12)) entspricht^{50,45,46}. Die oktaedrisch koordinierten Mn^{2+} -Zentren sind neben vier ditopisch verbrückenden Pyrazolat-Anionen zusätzlich von zwei PzH-Neutralliganden umgeben (siehe Abb. 4.2.1). Durch eine Rietveld-Verfeinerung konnte die Kristallstruktur nochmals bestätigt werden (vgl. Abschnitt 4.2.3). Als Grundlage für die Verfeinerung wurde der aus der Strukturlösung und –verfeinerung am Einkristall erhaltene .cif-File verwendet. Die Daten der Rietveld-Verfeinerung sind ebenfalls der Tabelle 4.2.1 zu entnehmen. Die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Mn-Atom und den umgebenden Stickstoff-Atomen liegen dabei im erwarteten Bereich für divalentes Mn von 208 pm bis 212 pm für eine tetraedrische Koordination und 225 pm bis 231 pm für eine oktaedrische Koordination^{42,104}. Erwartungsgemäß sind die interatomaren Abstände zwischen den Stickstoffatomen der neutralen Pyrazol-Liganden und dem zentralen Mn größer als zwischen den anionischen Pyrazolat-Linkern und dem zentralen Metall-Kation, was durch einen geringeren ionischen Bindungsanteil erklärt werden kann (siehe Abb. 4.2.1).

Tabelle 4.2.1: Kristallographische Daten der Strukturlösung aus Röntgenbeugungsdaten eines Einkristalls der Verbindung ${}^1\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9)

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Mn}$
Molmasse	257,16 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Strahlung	Mo- K_α 71,073 pm
Gitterparameter	$a = 1032,5(2)$ pm $b = 1165,1(2)$ pm $c = 1815,7(4)$ pm $\beta = 105,36(3)^\circ$
Multiplizität	$Z = 8$
Zellvolumen	$2087,8(7) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$1,572 \text{ g/cm}^3$
F (000)	968
Absorptionskoeffizient	$1,242 \text{ cm}^{-1}$
Messtemperatur	$173(2) \text{ K}$
Messbereich	$4,10^\circ \leq 2\theta \leq 60,24^\circ$
Gemessene Reflexe	24874
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	6032; 0,185
Zahl der verfeinerten Parameter	129
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,354; 4372
R_1 für alle Reflexe	0,389
wR_2 (alle)	0,694
Restelektronendichte	$-5,18/5,27 \text{ e} \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$

Eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel kann Tabelle 4.2.2 entnommen werden. Die Koordinationspolyeder in der Kristallstruktur sind dabei alle mehr oder weniger stark verzerrt, wie den interatomaren Winkeln zu entnehmen ist.

Tabelle 4.2.2: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der aus Einkristalldaten erhaltenen Kristallstruktur von ${}^1\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9).

Atome	Abstände	Atome	Abstände	Atome	Winkel
Mn1-N1	237(2) pm	Mn2-N6	209(2) pm	N1-Mn1-N7	$166,3(8)^\circ$
Mn1-N3	240(2) pm	Mn2-N8	206(2) pm	N3-Mn1-N9	$165,8(8)^\circ$
Mn1-N5	228(2) pm	Mn2-N10 ^{II}	207(2) pm	N1-Mn1-N3	$81,4(7)^\circ$
Mn1-N7	222(2) pm	Mn2-N12 ^{II}	201(2) pm	N5-Mn1-N3	$83,9(8)^\circ$
Mn1-N9	221(2) pm			N6-Mn2-N8	$106,3(9)^\circ$
Mn1-N11	223(2) pm			N8-Mn2-N10 ^{II}	$109,2(9)^\circ$

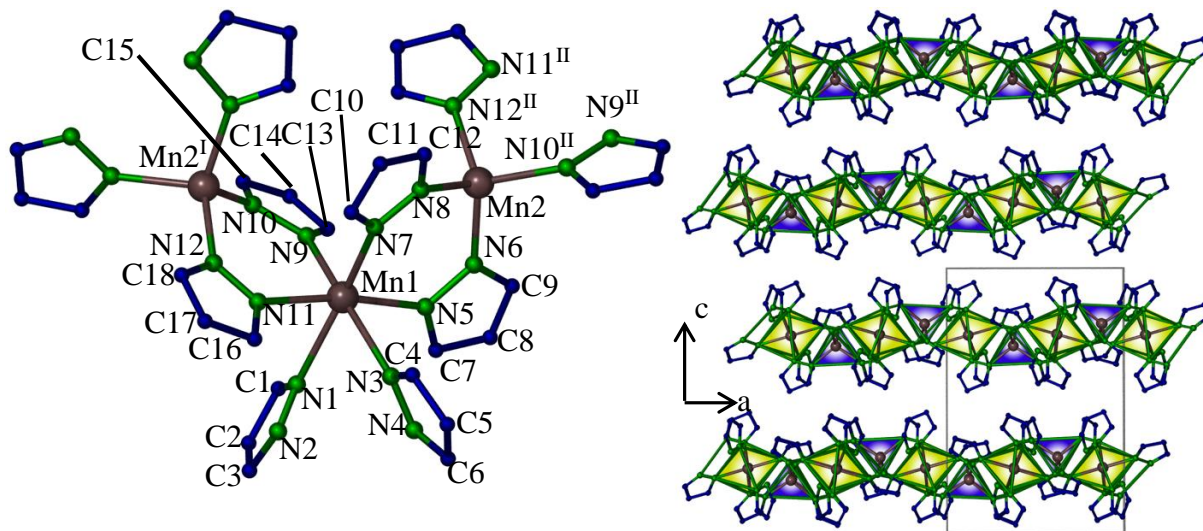


Abbildung 4.2.1: Abbildung der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination der zentralen Metallatome in der Kristallstruktur der Verbindung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9 – links, ausgewählte Beschriftungen zur Übersicht abgebildet) und Projektion der Kristallstruktur entlang [100] mit Elementarzelle und markierten Koordinationspolyedern (rechts); grau = Mn, grün = N, blau = C, Symmetrieoperationen: I = $0,5-x, y-0,5, 0,5-z$; II = $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$.

Die Einkristalle aus der Umsetzung von Fe mit PzH waren von rötlicher Farbe und nadelförmigem Habitus. Die Messung eines Einkristalls (Daten können Tabelle 4.2.3 entnommen werden) zeigte die bereits bekannte, 1-dimensionale Struktur des homoleptischen Fe-Pyrazolates $1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10)⁵⁰.

Tabelle 4.2.3: Kristallographische Daten des Röntgenbeugungsexperiments am Einkristall der Verbindung $1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10).

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_6\text{FeN}_4$
Molmasse	190,00 g/mol
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	I bam
Strahlung	Mo- K_{α} (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 743,8(2)$ pm $b = 1455,8(4)$ pm $c = 737,9(1)$ pm
Zellvolumen	$799,1(3) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$1,579 \text{ g/cm}^{-3}$
F (000)	384
Absorptionskoeffizient	$1,823 \text{ cm}^{-1}$
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	$5,40^{\circ} \leq 2\theta \leq 60,20^{\circ}$
Gemessene Reflexe	6213
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	641; 0,134
Zahl der verfeinerten Parameter	35
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,038; 574
R_1 für alle Reflexe	0,045
wR_2 (alle)	0,094
Restelektronendichte	$-0,31/0,51 \text{ e} \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$

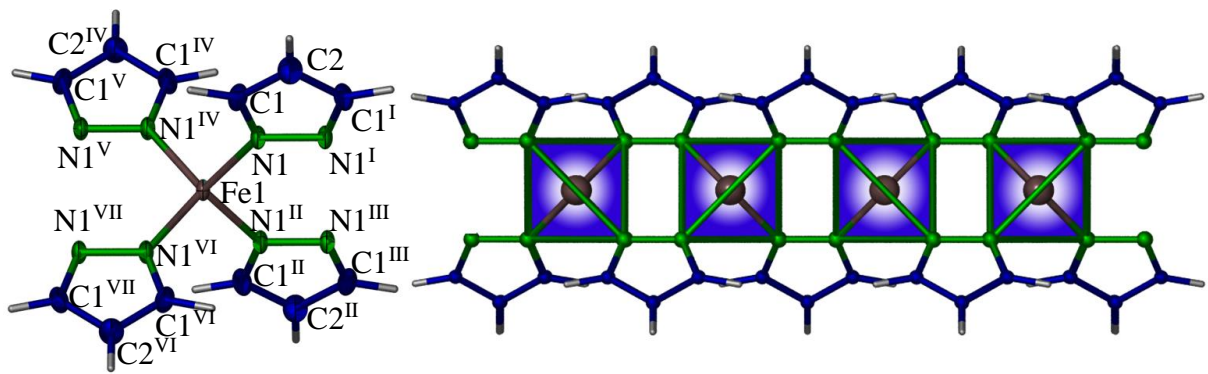


Abbildung 4.2.2: Koordination des Fe-Zentrums in der Kristallstruktur der Verbindung $1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10 – links; thermale Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) und Aufbau eines 1-dimensionalen Stranges aus tetraedrischen Fe-Zentren (rechts); grau = Fe, grün = N, blau = C, weiß = H; Symmetrieeoperationen: I = x, y, 1-z; II = 1-x, 1-y, z; III = 1-x, 1-y, 1-z; IV = 1-x, y, 1,5-z; V = 1-x, y, 0,5+z; VI = x, 1-y, 1,5-z; VII = x, 1-y, 0,5+z.

Bei mechanischer Belastung zerfaserten die Nadeln zu Büscheln aus feinen Kristallitsträngen. Die Struktur besteht aus linearen Strängen tetraedrisch koordinierter Fe^{2+} -Kationen, welche parallel mit anderen Strängen angeordnet sind (siehe Abb. 4.2.2). Diese Anordnung ist im Wesentlichen für das Aufspalten der Kristallite verantwortlich, da die Stränge zwar in sich selbst durch starke ionische und kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden, ihre Anordnung im Kristallgitter jedoch nur durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen und Packungseffekte stabilisiert ist. Es konnten weiterhin Einkristalle aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung elementaren Co mit PzH isoliert werden. Die tiefblauen Einkristalle mit nadelförmigem Habitus wurden nach einer initialen Matrixmessung mit 172 Reflexen auf das orthorhombische Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 751,2$ pm, $b = 1433,1$ pm und $c = 741,9$ pm indiziert. Diese Daten sprechen dafür, dass es sich hierbei ebenfalls um die homoleptische Phase $1_{\infty}[\text{Co}(\text{Pz})_2]$ (11) handelte, welche zu der zuvor bestimmten Kristallstruktur der Verbindung $1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10) isotyp ist und ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben wurde⁴⁶. Aus diesem Grund wurde auf eine erneute Untersuchung von Einkristallen an dieser Stelle verzichtet und das Produkt wurde stattdessen mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchung und MIR-Spektroskopie charakterisiert (siehe Abschnitte 4.2.3 und 4.2.4).

4.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Rietveldverfeinerung von Pulverdaten eines Diffraktogramms der Verbindung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) bestätigte die aus Einkristalldaten erhaltene Struktur. Die kristallographischen Daten der Rietveld-Verfeinerung können Tabelle 4.2.4 entnommen werden. Das aus den Einkristalldaten simulierte Beugungsbild stimmte trotz der schlechten

Qualität des Datensatzes mit einem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm überein (siehe Abb. 4.2.3).

Tabelle 4.2.4: Kristallographische Daten aus der Rietveldverfeinerung eines Pulverdiffraktogramms der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9).

Rietveld-Daten	
Molmasse	257,16
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Strahlung	Cu-K α 154,05 pm
Gitterparameter	$a = 1040,5(2)$ pm $b = 1182,8(2)$ pm $c = 1853,1(3)$ pm $\beta 105,29(2)^\circ$ $Z = 8$
Zellvolumen	$2199(1) \text{ \AA}^3$
Messgerät	Bruker D8 DISCOVER
Messtyp	Debye-Scherrer
Strukturlösung	Einkristalldatensatz
Strukturverfeinerung	TOPAS v4.1 ⁷⁵
Messtemperatur	297 K
Messbereich	$5,00^\circ \leq 2\theta \leq 40,01^\circ$
Gemessene Datenpunkte	3461
Zahl d. gemessenen Reflexe	37
Zahl d. verfeinerten Parameter	59 (32 für Untergrund)
R _P ; wR _P	1,88 ; 3,16
R _{bragg} ; χ^2	3,67 ; 13,358
wght. Durbin Watson	0,057

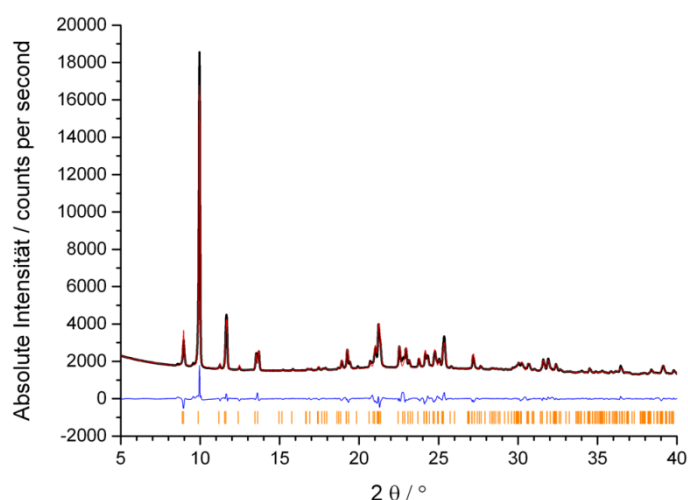


Abbildung 4.2.3: Pulverdiffraktogramm der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) – schwarz; Cu-K α - Strahlung ($\lambda = 154,05$ pm) mit Rietveld-Verfeinerung (rot), Differenz-Plot (blau) und möglichen Reflexpositionen (orange).

Die aufgereinigten Syntheseprodukte der Umsetzungen von Co und Zn mit PzH zeigen isotype Beugungsbilder, welche mit dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10) übereinstimmen (siehe Abb. 4.2.4). Dies bedeutet, dass sich im Gegensatz zu der Umsetzung des Mn mit PzH, bei den Metallen Co und Zn keine ligandreichereren Verbindungen bilden,

sondern sofort die homoleptischen 1-dimensionalen Koordinationspolymere des Typs

$^1_\infty[\ddot{U}M(\text{Pz})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Co}$ (**11**), Zn (**12**)) gebildet werden. Das aufgenommene Diffraktogramm der Co-Verbindung zeigte darüber hinaus noch Reflexe einer Nebenphase. Ein Abgleich mit

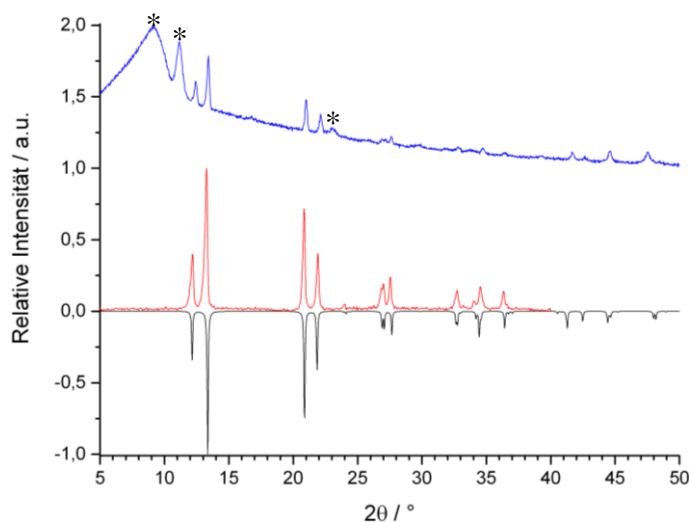


Abbildung 4.2.4: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $^1_\infty[\ddot{U}M(\text{Pz})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Co}$ (**10** - blau; $y+1$), Zn (**11** - rot)) und simuliertes Beugungsbild aus Einkristalldaten der Verbindung $^1_\infty[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (schwarz; $y(-1)$); Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 154,13 \text{ pm}$); Fremdreﬂexe mit * markiert.

der PDF-Datenbank der CCDC konnte diese Reflexe keiner bekannten Phase im System Co/C/N/H/O zuordnen. Es ist unklar, ob sich hier eine Nebenphase aus dem System Co/PzH gebildet hat oder ob es sich um Zersetzungs- oder Folgeprodukte einer Reaktion mit atmosphärischer Verunreinigung handelt.

Das Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von elementarem Zn und PzH konnte dagegen als röntgenographisch phasenrein

charakterisiert werden. Dies wurde in der Folge auch durch Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse bestätigt (siehe Abschnitt 4.2.4).

4.2.4 IR-Spektroskopie und Elementaranalyse

Ein scharfes, mittelstarkes Signal bei 3370 cm^{-1} bei der Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (**9**) kann der Valenzschwingung der N-H-Gruppe zugeordnet werden und belegt die Anwesenheit von Neutralliganden in der Kristallstruktur⁹². Auf diese Weise konnten die aus Einkristalldaten und Rietveldverfeinerung erhaltenen Ergebnisse zusätzlich bestätigt werden. Schwache Signale zwischen 2950 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} bei allen drei Verbindungen (**9-12**) gehörten zu den C-H-Valenzschwingungen der in allen Verbindungen enthaltenen Pyrazol(at)-Systeme⁹². Eine sehr schwache bis schwache Bande konnte der Valenzschwingung der im Pyrazol(at)-System vorliegenden N=N-Gruppe im Bereich 1430 cm^{-1} bis 1630 cm^{-1} zugeordnet werden. Im „finger-printing“-Bereich von 500 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} konnten die starken bis sehr starken Banden zwischen 680 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} den C-H-Deformationsschwingungen zugeordnet werden, während es zwischen 900 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} zum Auftreten von Ring-Deformationsschwingungen kommt⁹². Alle MIR-Spektren sind in Anhang 7.2 abgebildet.

Durchgeführte Elementaranalysen für die röntgenographisch phasenreinen Substanzen **9** und **12** waren weiterhin Belege für die Richtigkeit der hier beschriebenen Ergebnisse. Die

Verbindung $^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) wurde im Verlauf der Arbeit aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse als Modellsystem für die Herstellung von gepressten Pellets verwendet (siehe Abschnitt 4.8).

IR ($^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (**9**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3370$ (m), 3120 (w), 2970 (vw), 1720 (vw), 1520 (w), 1490 (m), 1460 (w), 14010 (m), 1370 (s), 1240 (w), 1160 (m), 1120 (m), 1040 (vs), 953 (w), 879 (w), 756 (vs), 675 (m), 625 (m), 548 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Mn}$) berechnet: C = 42,04 %, H = 3,92 %, N = 32,68 %;
experimentell: C = 41,55 %, H = 3,86 %, N = 32,19 %.

IR ($^1_\infty[\text{Co}(\text{Pz})_2]$ (**11**) - ATR): $\tilde{\nu} = 3122$ (w), 2976 (w), 1493 (vw), 1390 (m), 1373 (m), 1286 (vw), 1269 (vw), 1188 (s), 1055 (vs), 881 (w), 746 (vs) cm^{-1} .

IR ($^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3414$ (vw), 3124 (w), 3109 (w), 2985 (vw), 2862 (vw), 2773 (vw), 2650 (w), 2553 (w), 2476 (vw), 2442 (vw), 2233 (vw), 2141 (vw), 1759 (w), 1724 (m), 1620 (w), 1500 (vs), 1416 (vs), 1381 (vs), 1277 (vs), 1180 (vs), 1065 (vs), 968 (m), 918 (w), 883 (s), 779 (vs), 760 (vs), 725 (vs) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Zn}$) berechnet: C = 36,12 %, H = 3,03 %, N = 28,08 %;
experimentell: C = 35,98 %, H = 3,06 %, N = 27,85 %.

4.2.5 Thermische Untersuchungen der Verbindungen $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (**9**) und $^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**)

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels simultaner Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie ermittelt. Zusätzlich dazu wurde im Fall der bislang unbekanntes Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (**9**) ein temperaturaufgelöstes Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die simultane DTA/TG-Untersuchung der Verbindung $^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) zeigt thermische Belastbarkeit bis zu einem *onset*-Punkt von 425 °C des einzigen in der Messung auftretenden Signals **A** mit endothermen Charakter (siehe Abb. 4.2.5). Dabei verliert die Verbindung 39 % ihrer Masse.

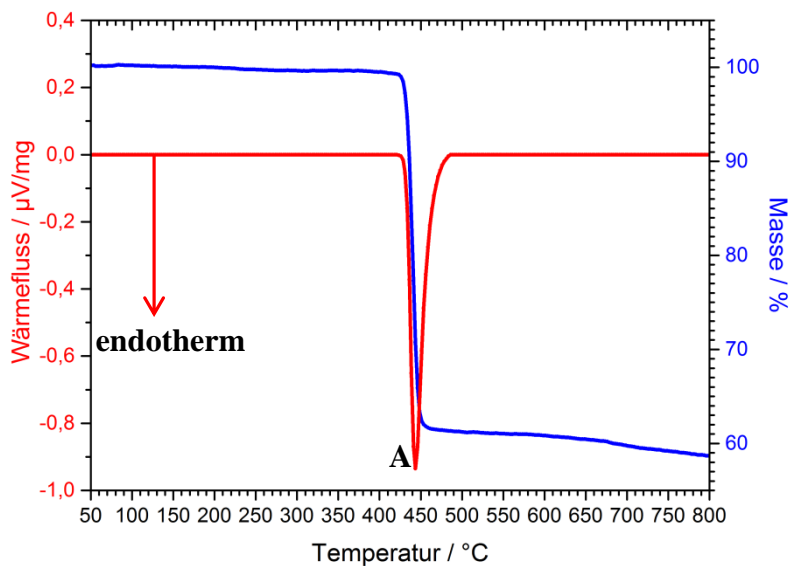


Abbildung 4.2.5: DTA- (rot) und TG- Messung (blau) von 31,85 mg $1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (12) im Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C bei einer Spülgasrate von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

Die simultane DTA/TG der Verbindung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) zeigt vier deutliche und zwei schwache endotherme sowie ein exothermes Signal. Die in einander übergehenden endothermen Signale (A und B, siehe Abb. 4.2.6), von denen das erste einen *onset*-Punkt von 135 °C aufweist, sind mit einem Masseverlust von 20 % verbunden, welcher keinem der beiden Signale einwandfrei zugeordnet werden kann. Der Verlust von einem Molekül PzH bei einer molaren Masse der Verbindung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (8) von $M = 257,16 \text{ g/mol}$ und $M_{\text{PzH}} = 68,08 \text{ g/mol}$ entspricht einem Masseverlust von $\sim 26\%$, wodurch eins der beiden Signale A und B der thermischen Umwandlung zu einer Phase der Zusammensetzung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2]$ (13) zuzuordnen ist. Signal (C), welches bei 325 °C beobachtet wurde, kann nicht zugeordnet werden, ist aber aufgrund der sehr geringen Signalstärke nicht relevant und spricht für eine unbekannt, minimale Verunreinigung von $\sim 1\%$ Masseanteil. Das Produkt zersetzt sich endotherm (Signal D) bei einem *onset*-Punkt von 390 °C. Die Zersetzungsprodukte zeigen einen exothermen Prozess ohne Massenänderung, welcher bei 620 °C startet (Signal E) und bei 795 °C nochmals

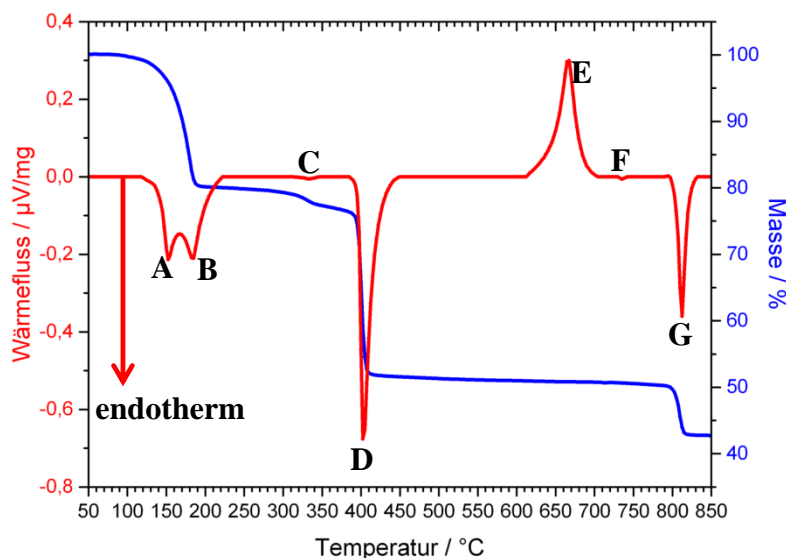


Abbildung 4.2.6: Simultane DTA (rot)/TG (blau) von 45,21 mg $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) im Bereich von 50 °C bis 850 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

endotherm an Masse verliert (Signal G). Signal F hat aufgrund seiner geringen Intensität ähnlich wie Signal C ebenfalls keine Relevanz. Aufgrund der bei den Umsetzungen der Metalle Fe, Co und Zn mit PzH beobachteten Produkte und deren Strukturen, wurde davon ausgegangen, dass sich die Verbindung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$

(9) bei Temperaturen zwischen 135 °C und ~200 °C unter Abgabe eines Neutralliganden PzH zur homoleptischen Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2]$ (13) umwandelt. Ein Nachweis dieser zu den Strukturen von $^1_\infty[\ddot{U}M(\text{Pz})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Fe}$ (10), Co (11), Zn (12)) isotypen Verbindung erfolgte mittels temperaturlöser Pulverdiffraktometrie.

Um die initialen zwei endothermen Prozesse A und B der thermischen Konversion von $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) nachzuvollziehen zu können, wurde von der Verbindung ein temperaturabhängiges Beugungsexperiment in Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt. Dabei wurde die Verbindung in einem Quarzmarkröhrchen während eines XRPD-Experimentes mit Debye-Scherrer-Geometrie kontrolliert aufgeheizt. Das Ergebnis dieser Messung zeigt die Umsetzung von $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) zu einer Verbindung mit neuem Beugungsbild (siehe Abb. 4.2.7), welches dem der literaturbekannten homoleptischen Pyrazolate des Typs $^1_\infty[\ddot{U}M(\text{Pz})_2]$ entspricht (siehe auch Abschnitt 4.2.3)^{46,45}. Eine solche Struktur mit Mn^{2+} war bislang noch nicht bekannt und erscheint durch die erhaltenen Ergebnisse der Umsetzungen von Fe, Co und Zn mit PzH als plausibel. Ab einer Temperatur von 130 °C konnte hier eine Veränderung des Beugungsbildes beobachtet werden, was in guter Übereinstimmung mit den aus der vorangegangenen DTA/TG-Messung erhaltenen Daten (135 °C, siehe Abb. 4.2.6) ist.

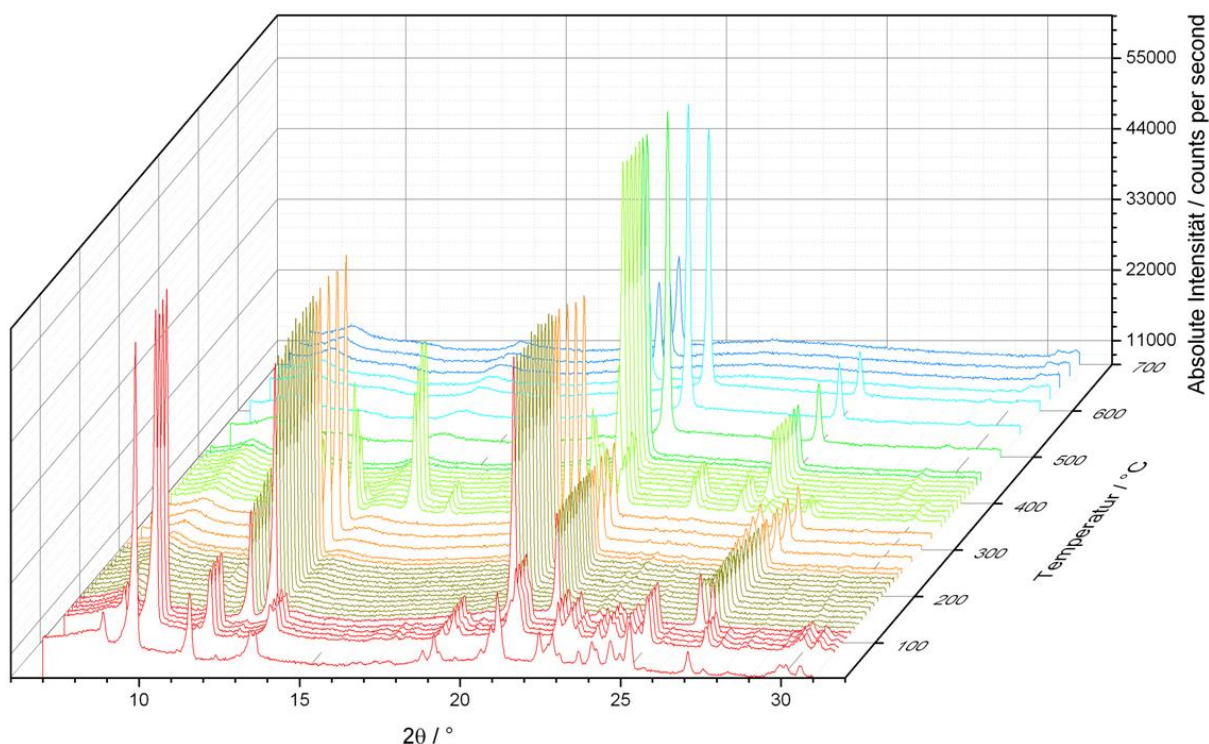


Abbildung 4.2.7: Pulverdiffraktogramme der Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) mit entlang der z-Achse steigender Temperatur in einem Bereich von 50 °C bis 700 °C und manuell eingestellten Heizschritten von bis zu 25 °C; Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,05$ pm).

Das erhaltene Beugungsbild stimmt mit dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild der Verbindung $^1_\infty[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (**10**) gut überein, Abweichungen können hier zum einen mit den unterschiedlichen Messtemperaturen (-100 °C beim Einkristall, 135 °C beim Pulverdiffraktogramm) sowie zum anderen durch die Veränderung der Gitterparameter durch zwei unterschiedliche Zentralatome (Mn und Fe) erklärt werden. Zur besseren Veranschaulichung wurden zwei Einzel-Diffraktogramme bei jeweils 80 °C und 170 °C mit den aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbildern verglichen (siehe Abb. 4.2.8).

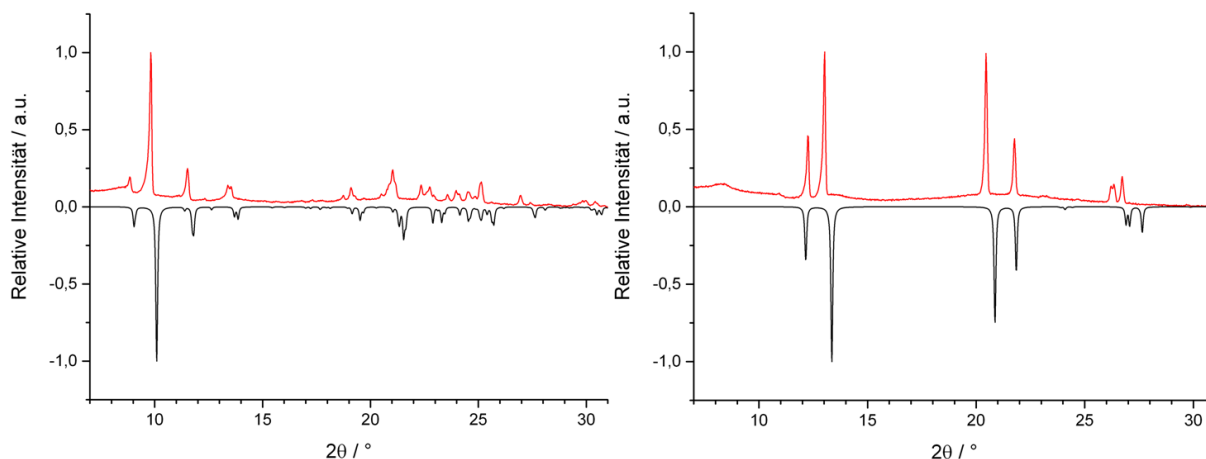


Abbildung 4.2.8: Pulverdiffraktogramme (rot) der Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (**9**) bei 80 °C (links) und bei 170 °C (rechts); Simulation aus der Einkristallstruktur von **9** (rechts – schwarz) und der Verbindung $^1_\infty[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (**10** – links, schwarz) zum Vergleich mit abgebildet; Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,05$ pm).

4.2.6 Zusammenfassung

Die Umsetzung von elementarem Mn mit einer Schmelze aus PzH führte zur Bildung einer bislang nicht bekannten Phase der Zusammensetzung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{PzH})_2(\text{PzH})]$ (**9**). Diese ligandenreiche Phase durchläuft bei 135 °C einen thermischen Konversionsprozess unter Abgabe des Neutralliganden und wandelt sich in eine, mit Mn bislang ebenfalls unbekannt Phase der Zusammensetzung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2]$ (**13**) um, was durch DTA/TG und Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden konnte. Die Umsetzungen der Metalle Fe und Co mit einer Schmelze des Liganden PzH verliefen unvollständig, im Falle des Fe konnte die Bildung des Produktes $^1_\infty[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (**10**) lediglich durch Strukturlösung und –verfeinerung am Einkristall nachgewiesen werden. Die Umsetzung von Co mit PzH zur isotypen Phase $^1_\infty[\text{Co}(\text{Pz})_2]$ (**11**) konnte durch ein zu den phasenreinen Darstellungen der Imidazolate in Abschnitt 4.1 analoges Vorgehensweise zumindest soweit gesteigert werden, dass IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie möglich waren. Die Umsetzung von Zn mit PzH zu ebenfalls isotypen Phase $^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) gelang aufgrund der heftigen Reaktion des Metalls mit dem Liganden bei 120 °C vollständig und phasenrein, was durch Pulverdiffraktometrie

bestätigt werden konnte und die Bestimmung der thermischen Belastbarkeit bis 425 °C durch DTA/TG-Untersuchungen ermöglichte. Das Auftreten einer ligandreicherer Phase analog zur Verbindung $^1_\infty[\text{Mn}(\text{PzH})_2(\text{PzH})]$ (**9**) konnte bei den Metallen Fe, Co und Zn hingegen nicht beobachtet werden.

4.3 Synthese und Charakterisierung der Benzimidazolate $^2_\infty[\dot{U}M(\text{bzIm})_2]$ ($\dot{U}M = \text{Mn}$ (**14**), Fe (**15**), Co (**16**), Zn (**17**))

Nach der erfolgreichen Übertragung der solvensfreien Synthesestrategie auf Basis von Redoxreaktionen zwischen den Übergangsmetallen Mn, Fe, Co und Zn mit Schmelzen der Liganden ImH und PzH wurde nun ein Ligand mit größerer Ausdehnung und einem erweiterten Π -Elektronensystem eingesetzt. Der Ligand Benzimidazol (bzImH) weist eine sehr hohe Siedetemperatur auf (330 °C⁹³), was ein großes Temperaturfenster für die Synthese zwischen dem Schmelzpunkt des Liganden von 171 °C und 330 °C ermöglicht. Der Ligand selbst wurde bereits für die Darstellung verschiedener interessanter Verbindungen verwendet und kann durch die Imidazol(at)-Funktion zu den gleichen Vernetzungsmodi führen, wie der Ligand ImH.

Neben diversen MOFs wie ZIF-7 und ZIF-11 mit der Zusammensetzung $^3_\infty[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$, welche im Forschungsinteresse aufgrund ihrer Mikroporosität standen^{13,19}, war weiterhin ein homoleptisches Zink-Benzimidazolat ohne strukturelle Mikroporosität bekannt. Aufgrund der in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschriebenen 1:2-Phasen $^3_\infty[\dot{U}M(\text{Im})_2]$ bzw. $^1_\infty[\dot{U}M(\text{Pz})_2]$ erschien auch bei dem Liganden bzImH eine 1:2-Phase als schlüssig, wodurch die literaturbekannten Verbindungen eine hohe Relevanz für diese Arbeit erhielten. Das 2-dimensionale, schichtförmige Koordinationspolymer $^2_\infty[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ mit homoleptischer, tetraedrischer Koordination von Zn^{2+} -Kationen wurde in der Literatur durch eine *in-situ*-Bildung des Liganden Benzimidazol (bzImH) dargestellt und zeigte interessante Photolumineszenz-Eigenschaften¹⁰⁵. Des Weiteren ist eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ beschrieben, welche im Zuge magnetischer Untersuchungen aus der Reaktion von Cobaltocen und dem Liganden bzImH zusammen mit den Imidazolaten des Co untersucht wurde^{106,43}. Aufgrund des mikrokristallinen Charakters der Verbindung existieren derzeit nur vorläufige Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften. Strukturelle Informationen wie Einkristallstruktur, Koordinationsmuster und Topologie der Verbindung waren bislang unbekannt, obwohl der Schluss nahelag, dass die Verbindung isotyp zur vorher erwähnten Struktur des Zn-Benzimidazolates $^2_\infty[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ ist. Da die Synthese des Co-Benzimidazolates ohne Template und weder solvo- noch hydrothermal durchgeführt wurde, ist davon auszugehen, dass es sich um ein nicht-poröses Netzwerk handelt. Die bisherigen

Ergbnisse mit dem Liganden Imidazol zeigen, dass die solvensfreie Schmelzsynthese vermutlich keine ausreichende chemische Stabilisierung von mikroporösen Strukturen bietet, welche durch den Einsatz von Templaten gewährleistet wird. Eine Untersuchung der Umsetzungen von elementaren Metallen mit dem Liganden bzImH bietet bei erfolgreicher struktureller Charakterisierung interessante Modellsysteme für dielektrische Eigenschaften von Koordinationspolymeren mit stärker ausgedehnten aromatischen Systemen, die sich möglicherweise besser polarisieren lassen, als kleinere heterocyclische Systeme. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit neben der Reproduktion der beiden literaturbekannten Benzimidazolate $[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ und $^2_{\infty}[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ auch die Metalle Mn und Fe erfolgreich mit einer Schmelze des Liganden umgesetzt werden.

4.3.1 Synthese der Benzimidazolate $^2_{\infty}[\text{ÜM}(\text{bzIm})_2]$ (ÜM = Mn (14), Fe (15), Co (16), Zn (17))

1,0 mmol der elementaren Metalle Mn (54,9 mg), Fe (55,8 mg), Co (58,9 mg) und Zn (65,4 mg) wurden mit 3,0 mmol (354,4 mg) des Liganden bzImH in einer Duranglas-Ampulle bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar in einem Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Die elementaren Metalle reagierten generell sehr träge mit dem Liganden bzImH.

Es war möglich, durch den Einsatz eines Temperaturprogrammes, welches mit niedrigen Aufheiz- und Abkühlraten den Schmelzpunkt des Liganden bzImH ($T_{\text{Smp}} = 171 \text{ °C}^{93}$) mehrfach über- und unterschreitet, einzelne Einkristalle auf Kosten des Umsatzes bei der Reaktion von Mn mit bzImH zu erhalten. Das Temperaturprogramm verlief wie folgt:

100 °C/h auf 210 °C für 72 h – Abkühlung auf 170 °C mit 1 °C/h mit anschließender Aufheizung auf 210 °C mit 1 °C/h – 210 °C für 72 h – Abkühlung auf 170 °C mit 1 °C/h mit anschließender Aufheizung auf 210 °C mit 1 °C/h – 210 °C für 72 h – terminale Abkühlung auf 25 °C mit 0,5 °C/h.

Darüber hinaus konnte der Umsatz der Reaktionen von elementarem Fe, Co und Zn mittels des folgenden Temperaturprogrammes erhöht werden, so dass genügend Reaktionsprodukt für Bulk-Untersuchungen entstand:

10 °C/h auf 140 °C – 0,5 °C/h auf 220 °C – 220 °C für 72 h – 0,5 °C/h auf 140 °C – terminale Abkühlung auf 25 °C mit 10 °C.

Es gelang im Rahmen dieser Arbeit nur bei der Umsetzung von elementarem Mn mit bzImH Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wobei bei diesem Metall eine Umsatzsteigerung durch Variation der Temperaturprogramme fehlschlug. Es wurden keine ausreichenden Mengen für weitere Analytik bezüglich des Mangan-Benzimidazolates erhalten. Die Umsetzungen der Metalle Co, Fe und Zn konnten hingegen bezüglich des Stoffumsatzes und im Falle des Kobalts auch bezüglich der Phasenreinheit optimiert werden, während es hier nicht gelang, Einkristalle für eine Strukturbestimmung darzustellen.

4.3.2 Kristallstruktur der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14)

Es konnten geeignete Einkristalle für eine Strukturbestimmung aus Röntgenbeugungsdaten bei der Umsetzung von elementarem Mn mit dem Liganden bzImH erhalten werden. Die Kristalle schieden sich während der Reaktion oberhalb der Schmelze ab und wurden direkt aus der Ampulle entnommen. Die Einkristalle waren transparent und farblos und wiesen einen blockförmigen Habitus auf. Die Strukturlösung und -verfeinerung mit direkten Methoden zeigte ein homoleptisches, zweidimensionales Koordinationspolymer mit tetraedrisch koordinierten Mn-Zentren (Kristallographische Daten des Experimentes können Tabelle 4.3.1 entnommen werden). Die Struktur ist isotyp zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$, welche durch die *in-situ*-Bildung des Liganden bei einer Reaktion von ZnCl_2 mit *ortho*-Phenylendiamin und Oxalsäure bei einem pH-Wert von 5 erhalten wurde¹⁰⁵. Da eine Individuentrennung nicht möglich war, enthält der Datensatz Beugungsanteile eines zweiten Individuums, welche bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden. Dies hatte zur Folge, dass die Gütefaktoren der Verfeinerung sich verschlechterten. Trotz der mangelhaften Gütefaktoren nach vollständig anisotroper Berechnung aller Auslenkungsparameter (mit Ausnahme der Wasserstoff-Positionen) ist die gelöste Struktur chemisch sinnvoll und entspricht der bereits literaturbekannten, isotypen Zink-Verbindung. Der Koordinationsmodus des Liganden entspricht dem eines Imidazolat-Linkers, welcher bereits bei zuvor beschriebenen Strukturen (siehe Abschnitt 4.1.2) beobachtet werden konnte. Benzimidazol-Anionen verknüpfen in dieser Struktur tetraedrische Mn-Zentren durch η^1 -Koordinationen der Stickstoff-Atome (siehe Abb. 4.3.1). Eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel kann Tabelle 4.3.2 entnommen werden. Die Mn-N-Abstände liegen dabei im Bereich von 208 pm bis 212 pm, was dem charakteristischen Bereich für ein tetraedrisch koordiniertes Mn^{2+} -Kation entspricht⁴².

Tabelle 4.3.1: Kristallographische Daten der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14).

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{MnN}_4$
Molmasse	289,03 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$
Strahlung	Mo- K_{α} (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 1677,5(3)$ pm $b = 1667,1(3)$ pm $c = 1808,5(3)$ pm $\beta = 97,470(4)^{\circ}$
Multiplizität	$Z = 8$
Zellvolumen	$5042(2) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$1,524 \text{ g/cm}^3$
F (000)	2352
Absorptionskoeffizient	$1,036 \text{ cm}^{-1}$
Messtemperatur	$173(2) \text{ K}$
Messbereich	$3,44^{\circ} \leq 2\theta \leq 60,04^{\circ}$
Gemessene Reflexe	35567
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	6878; 0,101
Zahl der verfeinerten Parameter	344
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,087; 2983
R_1 für alle Reflexe	0,161
wR_2 (alle)	0,280
Restelektronendichte	$-1,74/1,95 \text{ e} \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$

Die interatomaren Winkel in den Koordinationspolyedern deuten auf leichte Deformationen der tetraedrischen Geometrie hin. Das Gitter wird durch die assoziativen Wechselwirkungen zwischen den Liganden zweier verschiedener Schichten weiter stabilisiert¹⁰⁵.

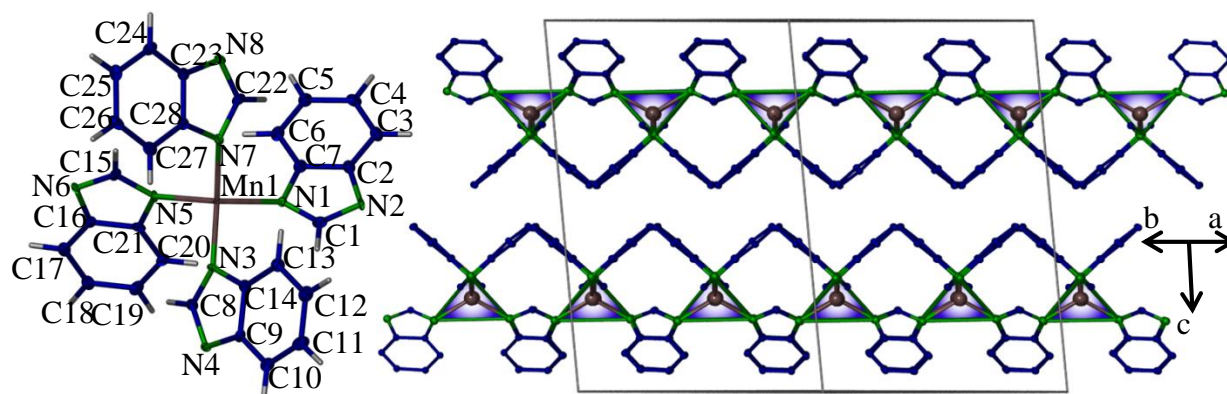


Abbildung 4.3.1: Darstellung der tetraedrischen Koordination der Mn-Zentren in der Kristallstruktur ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14 – links, thermale Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome) sowie Projektion der Kristallstruktur entlang $[110]$ zur Darstellung der 2-dimensionalen Schichten (rechts – Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet, Koordinationspolyeder der Metalle blau markiert); grau = Mn, grün = N, blau = C, weiß = H.

Tabelle 4.3.2: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14).

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Mn1-N1	210,8(6) pm	N1-Mn1-N3	103,8(3)°
Mn1-N3	210,4(6) pm	N3-Mn1-N5	103,9(3)°
Mn1-N5	209,9(6) pm	N5-Mn1-N7	103,9(3)°
Mn1-N7	210,6(6) pm	N7-Mn1-N1	104,8(2)°
		N1-Mn1-N5	120,9(3)°
		N3-Mn1-N7	120,8(3)°

4.3.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Es gelang nicht, ausreichende Mengen der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (13) für pulverdiffraktometrische Untersuchungen zu synthetisieren. Die Umsetzungen der Metalle Fe, Co und Zn mit bzImH konnten jedoch mit dem in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Temperaturprogramm erfolgreich zur größeren Mengen an Syntheseprodukt umgesetzt werden. Die erhaltenen Beugungsbilder zeigten in der Hauptsache zur Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (13) isotype Kristallstrukturen (siehe Abbildung 4.3.2).

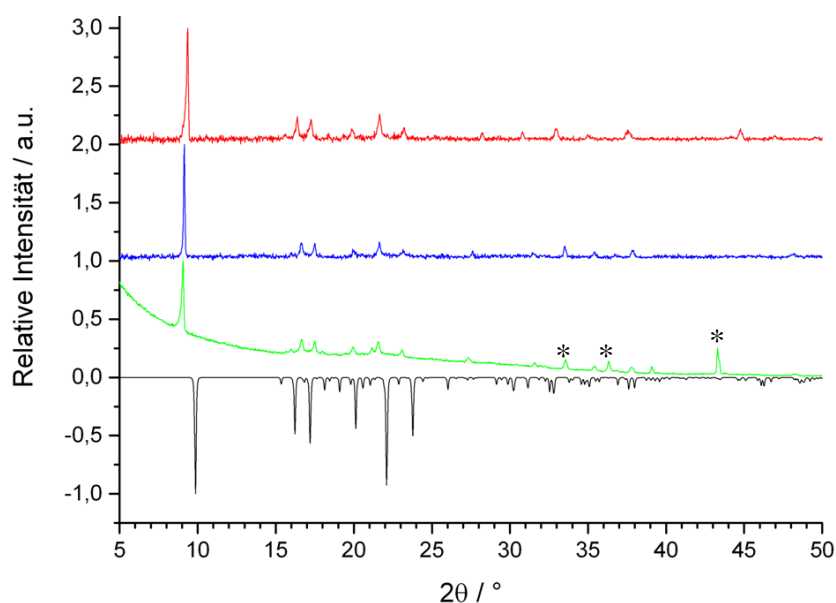


Abbildung 4.3.2: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen der Metalle Fe (rot; $y+2$), Co (blau; $y+1$) und Zn (grün) sowie das aus Einkristalldaten simulierte Beugungsbild der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14 – schwarz; $y \cdot (-1)$); Reflexe von elementarem Zn mit * markiert; Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

Eine Indizierung der Pulverdaten konnte jedoch aufgrund der mangelnden Qualität der Datensätze nicht durchgeführt werden. Die Reflexlagen und Intensitäten der erkennbaren Reflexe deuteten zwar stark auf die am Einkristall bestimmte Struktur hin, ein Beweis durch rechnerische Methoden war jedoch nicht möglich. Das Diffraktogramm der Umsetzung von Zn mit bzImH wies darüber hinaus noch zusätzliche Reflexe auf, welche auf die Anwesenheit

von unreaktiertem Zn schließen lassen und für einen unvollständigen Stoffumsatz sprechen. Es ist weiterhin zu bemerken, dass die gemessenen Diffraktogramme der Umsetzungen mit Fe, Co und Zn isotype Beugungsbilder zeigten. Gleichzeitig ist es jedoch schwierig diese Daten eindeutig auf das simulierte Beugungsbild der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (**14**) zu referenzieren, da die experimentellen Daten bei Beugungswinkeln von $2\theta < 15^\circ$ nur schwache Reflexe zeigen. Der starke Hauptreflex bei $2\theta \sim 10^\circ$ tritt in guter Übereinstimmung sowohl in Position als auch in Intensität zwischen Simulation und experimentellen Daten auf. Die beobachteten experimentellen Reflexe bei Beugungswinkeln über $2\theta = 15^\circ$ stimmen in ihren Positionen gut mit den Hauptreflexen der simulierten Daten überein, ihre Intensität ist jedoch wesentlich schwächer. Möglicherweise kam es bei der Umsetzung mittels des gewählten Temperaturprogrammes zur Bildung eines Produktes von schlechter Kristallinität, wodurch die geringeren Streuanteile der „Leichtatome“ C, N und H zusätzlich abgeschwächt wurden und die Beugung hauptsächlich an den Elektronenhüllen der Metallkationen auftrat.

4.3.4 IR-Spektroskopie der Benzimidazole und Elementaranalyse von ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16**)**

Es wurden keine N-H-Valenzschwingungen beobachtet, was die Annahme bestätigte, dass die gebildeten Produkte Benzimidazol-Linker enthalten. Schwache Banden, welche im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} auftraten, gehören zu den C-H-Absorptionen des Benzimidazoles⁹², ebenso wie die zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} beobachteten mittelstarken Banden den C=C-Valenzschwingungen des Linkers zugeordnet werden können⁹². Die im sogenannten „finger-print“-Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} auftretenden Banden können neben C-H-Schwingungen im Benzimidazol-Heterozyklus (800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} , starke Banden) auch den Deformationsschwingungen des Ringsystems zugeordnet werden⁹². Alle MIR-Spektren sind in Anhang 7.3 abgebildet.

Die Elementaranalyse der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**16**) bestätigte die chemische Zusammensetzung von Metall zu Ligand im Verhältnis 1:2. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen thermischen Untersuchungen konnten darüber hinaus zeigen, dass die isotpyen Fe- und Zn-haltigen Phasen nicht phasenrein vorlagen, wodurch die Elementaranalysen für diese Verbindungen nicht sinnvoll waren.

IR ($^2_{\infty}$ [Fe(bzIm)₂] (**15**) – ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 3028 (w), 1780 (w), 1599 (m), 1473 (m), 1454 (vs), 1394 (vw), 1361 (w), 1348 (m), 1298 (m), 1273 (vs), 1238 (vs), 1201 (m), 1182 (s), 1151 (m), 1111 (m), 1001 (m), 943 (vw), 904 (s), 887 (m), 775 (m), 738 (vs) cm⁻¹.

IR ($^2_{\infty}$ [Co(bzIm)₂] (**16**) – KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097 (vw), 3074 (w), 3027 (w), 1936 (vw), 1898 (vw), 1774 (m), 1601 (m), 1458 (vs), 1365 (w), 1346 (m), 1300 (s), 1277 (vs), 1242 (vs), 1203 (s), 1180 (s), 1111 (m), 1003 (m), 944 (vw), 906 (s), 775 (m), 740 (vs), 948 (m), 551 (m), 455 (m), 424 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: (C₁₄H₁₀N₄Co) berechnet: C = 57,35 %, H = 3,44 %, N = 19,11 %; experimentell: C = 58,01%, H = 3,71 %, N = 19,25 %.

IR ($^2_{\infty}$ [Zn(bzIm)₂] (**17**) – ATR): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 3030 (w), 1786 (m), 1612 (w), 1466 (vs), 1396 (m), 1361 (m), 1348 (m), 1302 (s), 1281 (vs), 1244 (vs), 1203 (s), 1184 (s), 1153 (m), 1111 (m), 1003 (m), 944 (w), 908 (s), 777 (m), 739 (vs) cm⁻¹.

4.3.5 Thermische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme der Umsetzungen von Fe, Co und Zn mit dem Liganden bzImH zeigten bei den Metallen Fe und Co die Bildung röntgenographisch phasenreiner Produkte. Es konnten ausreichende Mengen für thermische Untersuchungen erhalten werden.

Die simultane DTA/TG der Verbindung $^2_{\infty}$ [Fe(bzIm)₂] (**15**) zeigt Verunreinigungen von etwa

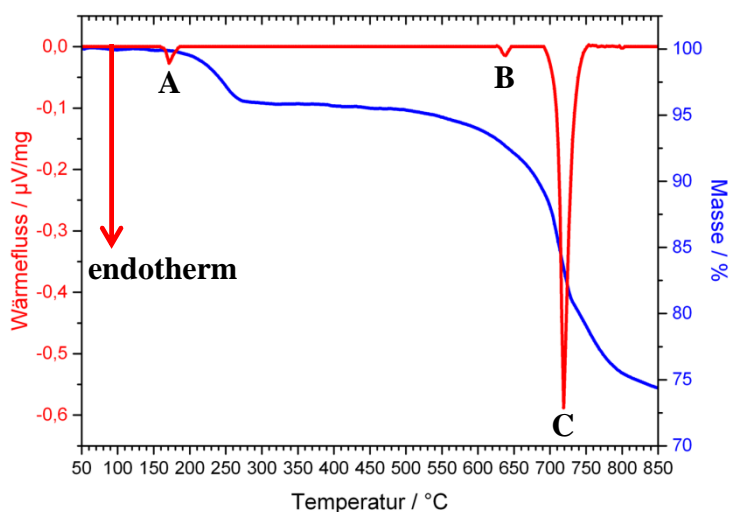


Abbildung 4.3.3: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau von 30,83 mg $^2_{\infty}$ [Fe(bzIm)₂] (**15**) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 850 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

5% mit dem unreaktierten Liganden bzImH. Ein schwaches endothermes Signal (A, siehe Abb. 4.3.3) mit einem *onset*-Punkt bei 165 °C kann dem Schmelzpunkt von bzImH (Lit.: 171 °C⁹³) zugeordnet werden. In der Folge tritt ab 170 °C ein Masseverlust von 5 % auf. Der geringe Massenanteil von 5 % erklärt, warum die Verbindung im Pulverdiffraktogramm phasenrein erscheint, da

organische Moleküle mit den schwach streuenden Leichtatomen C, H und N bei Anteilen von unter ~ 10 % relativem Anteil an der Probe im Beugungsbild nur schlecht detektierbar sind. Ein weiterer, sehr schwacher endothermer Prozess (Signal **B**) tritt bei 630 °C auf, kann aber nicht zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Intensität des Signals ist eine Relevanz für die Messung fraglich. Die Substanz ${}^2_{\infty}[\text{Fe}(\text{bzIm})_2]$ (**14**) zersetzt sich endotherm (Signal **C**) mit einem *onset*-Punkt von 690 °C und einem Masseverlust von ~ 20 %, was für eine hohe thermische Belastbarkeit spricht.

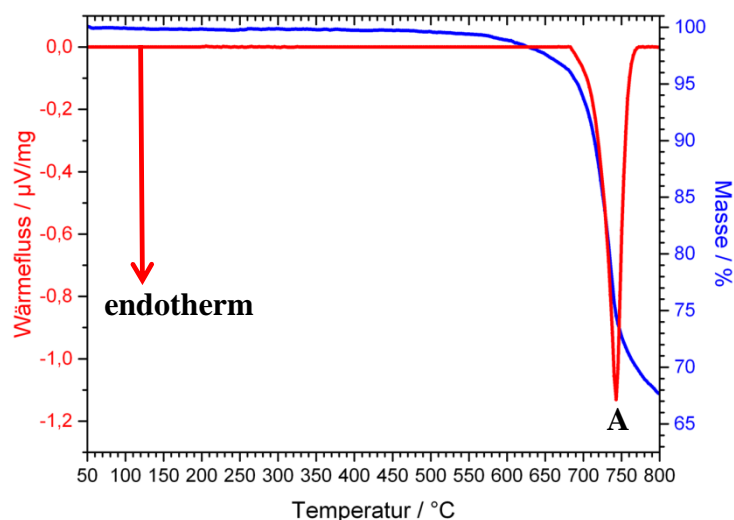


Abbildung 4.3.4: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 31,52 mg ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**16**) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C mit einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

Masseverlust von ~30 % begleitet wird. Da dieser Prozess bei fast exakt der gleichen Temperatur wie bei der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}(\text{bzIm})_2]$ (**14**) einsetzt (690 °C, Signal **C**, vgl. Abb 4.3.3), liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Zersetzungsprozessen um eine

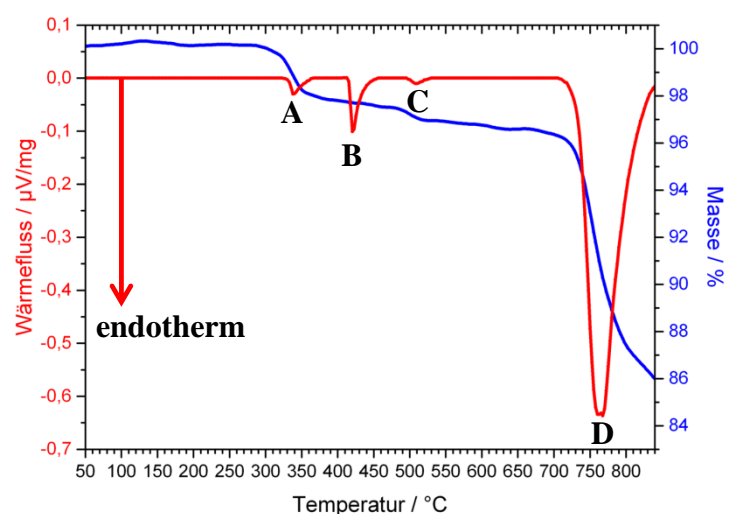


Abbildung 4.3.5: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 48,57 mg des Reaktionsproduktes der Umsetzung von elementarem Zn mit einer Schmelze des Liganden bzImH im Temperaturbereich von 50 °C bis 850 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min. und einer Heizrate von 10 k/min.

Im Unterschied zur DTA/TG-Untersuchung von ${}^2_{\infty}[\text{Fe}(\text{bzIm})_2]$ (**15**) zeigt das Co-Benzimidazol ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**16**) keine zusätzlichen Signale von überschüssigem Liganden. Es wird ein endothermer Zersetzungsprozess mit einem *onset*-Punkt von 685 °C beobachtet (Signal **A**, siehe Abb. 4.3.4), welcher von einem, bereits bei niedrigeren Temperaturen moderat einsetzenden, ligandenabhängige Belastungsgrenze handelt.

Während das in Abb. 4.3.2 gezeigte Pulverdiffraktogramm neben elementarem Zn¹⁰⁷ das erwartete Produkt zeigt, treten in der aufgenommenen DTA/TG-Messung (siehe Abb. 4.3.5) wie bei der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}(\text{bzIm})_2]$ (**14**) (vgl. Abb. 4.3.3) Signale und Massenverluste von ca. 5 % auf, welche auf die Anwesenheit von

unreagiertem Liganden schließen lassen. Ein erstes endothermes Signal (**A**) mit einem *onset*-Punkt von 330 °C kann mit dem Siedepunkt des Liganden erklärt werden, während der Masseverlust von ~2 % darüber Aufschluss gibt, warum das aufgenommene Pulverdiffraktogramm als ligandenfrei erscheint. Dem zweiten endothermen Signal (**B**), welches bei 415 °C einsetzt, kann der Schmelzpunkt von elementarem Zn zugeordnet werden ($T_{\text{Smp.}} = 419 \text{ °C}$)⁹³, welches durch den Gasstrom in der Messapparatur langsam aus der Probe entfernt wird. Signal **C** konnte nicht einwandfrei zugeordnet werden und war aufgrund seiner geringen Signalstärke vermutlich ohne Relevanz. Insgesamt zeigt die DTA/TG-Untersuchung mehrere Spuren geringer Verunreinigungen. Der endotherme Zersetzungsprozess (Signal **D**) ist möglicherweise zweistufig, da das zugehörige Signal zwei diskrete Spitzen im Maximum aufweist. Der *onset*-Punkt von 710 °C geht mit vorherigen Befunden konform und bestätigte die hohe thermische Belastbarkeit der homoleptischen Benzimidazolate.

Damit zeigen die Benzimidazolate des Typs $^2_{\infty}[\ddot{U}M(\text{bzIm})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Fe}$ (**15**), Co (**16**), Zn (**17**)) bemerkenswert hohe thermische Belastbarkeiten. Im Vergleich mit den Imidazolaten aus Abschnitt 4.1 liegen die Zersetzungspunkte der Benzimidazolate ca. 150 °C bis 200 °C höher. Dabei sind Zersetzungspunkte von ~550 °C in Azolat-basierten Koordinationspolymeren bereits mit „außergewöhnlich“ („exceptionally“) hoch beschrieben worden¹⁰⁸. Die chemisch verwandten Benzimidazolat-basierten MOFs wie ZIF-7 und ZIF-9 sind laut Literatur ebenfalls nur bis ~ 500 °C stabil¹⁹.

4.3.6 Zusammenfassung

Die Umsetzung der elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn mit einer Schmelze des Liganden bzImH verläuft im Falle des Co phasenrein zu einer Verbindung des Typs $^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**15**). Einkristalle aus der Umsetzung von Mn zur Verbindung $^2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (**13**) erlaubten eine Strukturbestimmung, aus deren Daten sich ein Beugungsbild simulieren ließ, welches auf die aufgenommenen Diffraktogramme der Reaktionsprodukte mit den Metallen Fe, Co und Zn passte. Es wurde daher davon ausgegangen, dass es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Benzimidazolaten um isotype, homoleptische Koordinationspolymere mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 in einer 2-dimensionalen Schichtstruktur handelt. Die Struktur besteht aus homoleptisch koordinierten Metallzentren, welche durch vier Benzimidazolat-Anionen tetraedrisch koordiniert sind. Sie wurde erstmals am Beispiel der Verbindung $^2_{\infty}[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ beschrieben, die bereits durch die Reaktion von ZnCl_2 mit *ortho*-Phenylendiamin und Oxalsäure erhalten wurde¹⁰⁵. Die Umsetzung von Fe und Zn mit einer Schmelze des Liganden bzImH verlief jedoch nicht vollständig. Während die Pulverdaten

röntgenographisch rein erschienen (sofern man von Spuren von elementarem Zn bei der Darstellung der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ absieht), zeigten Untersuchungen mit DTA/TG Signale die auf Ligand-Anteile im Reaktionsprodukt schließen lassen. Da diese Anteile bei 5 % der gesamten Probenmasse lagen, war eine Detektion mittels Röntgenbeugungsexperimenten nicht möglich. Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Verbindungen des Typs ${}^2_{\infty}[\dot{U}M(\text{bzIm})_2]$ ($\dot{U}M = \text{Fe}$ (**14**), Co (**15**), Zn (**16**)) zeigte eine sehr hohe thermische Belastbarkeit. Die erhaltenen Reaktionsprodukte zersetzten sich in einem Bereich zwischen 685 °C bis 710 °C endotherm. Wie bereits in Abschnitt 4.3.5 beschrieben, liegen die Zersetzungspunkte damit ca. 150 °C bis 200 °C über den Zersetzungspunkten chemisch vergleichbarer Azolat-basierter Koordinationspolymere. Die hier untersuchten Benzimidazolate sind in ihrer Struktur jedoch nicht mikroporös. Möglicherweise bietet die dichte Struktur durch einen höheren Anteil an Packungseffekten, welcher in aktivierten mikroporösen Netzwerken zwangsläufig geringer vorhanden wäre, eine zusätzliche Stabilisierung. Im Rahmen der thermischen Zersetzung muss entsprechend neben den chemischen Bindungsenergien auch die Gitterenergie aufgewendet werden, die bei diesen dichten Strukturen höher liegt, als bei mikroporösen Verbindungen.

4.4 Synthese und Charakterisierung von Triazol-Verbindungen der Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn

Während der hier beschriebenen Arbeiten und im selben Zeitraum, in dem diese durchgeführt wurden, ist im Jahr 2012 von der Arbeitsgruppe um Omar M. Yaghi eine Publikation^{109,110} über homoleptische 1,2,3-Triazolate der Metalle Mg, Mn, Fe, Co, Cu und Zn erschienen. Die Struktur dieser Verbindungen wurde in dieser Publikation durch pulverdiffraktometrische Methoden gelöst und deren Mikroporosität durch N_2 -Sorptions beschrieben. Die Kristallstruktur konnte zudem durch ein literaturbekanntes Beispiel, einer isotypen Cd-Verbindung, verifiziert werden¹¹¹. Die Familie dieser isostrukturellen 1,2,3-Triazolate der Zusammensetzung ${}^3_{\infty}[\text{M}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) wurde als MET-Familie (abgeleitet von **M**etal-**T**riazolates) bezeichnet. Es war dabei bemerkenswert, dass diese homoleptischen Triazolate über ein sehr breites Feld des Periodensystems ($3s$, $3d$ und $4d$) isotyp zueinander sind. Während die Darstellung der 1,2,3-Triazolate in der Literatur durch solvothermale Syntheserouten aus den Metallsalzen wie Nitraten und Chloriden mit dem Liganden 1,2,3-1H-Triazol in Lösemitteln wie Dimethylformamid (DMF), Diethylformamid (DEF), Ethanol und Methanol beschrieben wurde, gelang es im Rahmen der vorliegenden

Dissertation, die selben Verbindungen solvensfrei durch eine redox-basierte Syntheseroute zu erhalten.

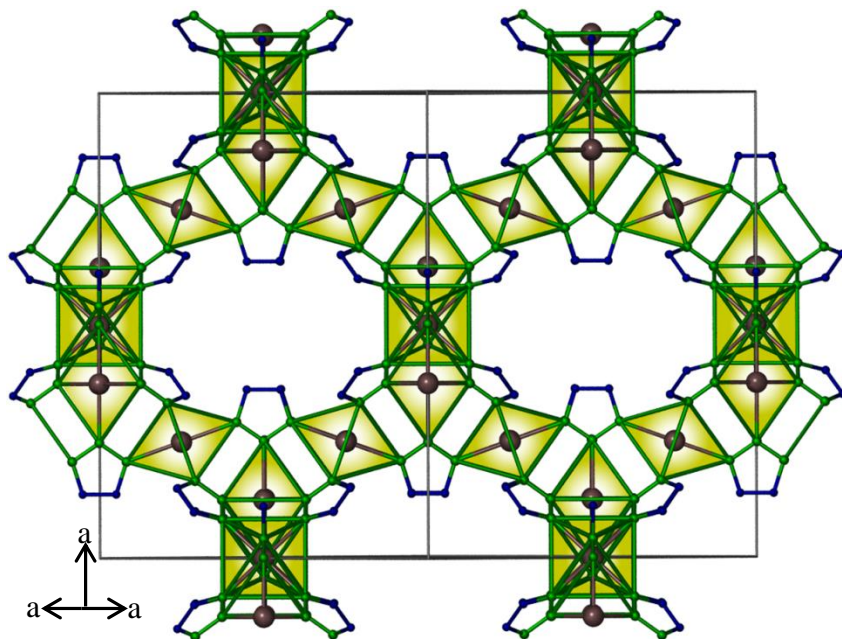


Abbildung 4.4.1: Projektion der Kristallstruktur der MET-Netzwerke entlang (110)-Richtung mit farblich markierten Koordinationspolyedern; Wasserstoffatome zur Übersicht nicht abgebildet, grau = Metall, grün = N, blau = C.

Die Struktur des Netzwerkes basiert dabei auf der diamant-analogen Verknüpfung von M_5 -Tetraeder-SBUs, in welchen zwei kristallographisch unabhängige Metallpositionen oktaedrisch von sechs Triazol-Anionen umgeben sind. Die Triazol-Liganden sind in dieser Struktur tritopisch, wobei jeder Ligand drei gerichtete Wechselwirkungen über

die N-Atome des Heterozyklus zu drei verschiedenen Metallzentren ausbildet (siehe Abb. 4.4.1). Trotz der ok-taedrischen Koordination der Metalle in der Primärstruktur ist das sekundäre Motiv ein Netzwerk aus „Super“-Tetraedern, welche ein dreidimensionales Netzwerk mit *pseudo*-Adamantan Kavitäten und einer übergeordneten *dia*-Topologie aufspannen. Alle MET-X Netzwerke kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $F d3m$ und einem Gitterparameter a welcher zwischen 1659,9 pm (Mg, MET-1) und 1816,0 pm (Mn, MET-2) liegt¹⁰⁹. Weiterhin waren die 1,2,3-Triazolate der $3d$ -Übergangsmetalle Mn und Zn Forschungsziel einer im Rahmen dieser Promotion betreuten Bachelor-Arbeit¹¹².

Eine erfolgreiche Umsetzung der Metalle Mn und Zn mit dem Liganden 1,2,3-TzH ermöglichte den Aufbau einer Mischkristallreihe, in welcher sowohl Mn^{2+} als auch Zn^{2+} als Konnektoren in der gleichen Struktur auftreten. Beide Metalle stellen eine Art Baukastensystem für die Aktivierung von Photolumineszenzeigenschaften dar, in welchen Wirtsgitter mit dem d^{10} -konfigurierten Zn^{2+} die Basis bilden, da dieses Kation durch seine vollbesetzte $3d$ -Schale keine Energieniveaus zur Verfügung stellt, die Lumineszenzprozesse quenchen können. Mn^{2+} -Kationen sind weiterhin dazu in der Lage, in diesen Zn^{2+} -Wirtsgittern Photolumineszenz zu aktivieren¹¹³. Die Verwendung von Mn^{2+} als Aktivator ist in der Literatur bereits an mehreren Systemen zur Erzeugung von Photolumineszenz

dokumentiert¹¹⁴, so gesehen bei der Dotierung von ZnS-Nanopartikeln^{115,116} oder bei diversen Seltenerd-haltigen Gerüsten¹¹⁷. Weiterhin ist die Erzeugung von Lumineszenz in mikroporösen Gerüsten ebenfalls vielerorts in der Literatur beschrieben^{23,24,118}. Es sollte daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob sich auf diese Weise ein potentielles Hybridmaterial darstellen lässt, welches Mikroporosität und Photolumineszenz in sich vereint.

Es wurden neben den Experimenten mit dem Liganden 1,2,3-Triazol auch Versuche unternommen, den Liganden 1,2,4-Triazol in redox-basierten, solvensfreien Synthesen mit den Metallen Mn, Fe, Co und Zn einzusetzen. Der Ligand 1,2,4-TzH zeigte jedoch keine Reaktion mit den elementaren Metallen. Da Umsetzungen mit den Metallhalogeniden MnCl₂, FeCl₂, CoCl₂ und ZnCl₂ mit dem Liganden 1,2,4-TzH derzeit bereits Gegenstand der Forschung sind¹¹⁹ und auch bereits diverse Netzwerke mit 1,2,4-Tz-Linkern und divalenten Konnektoren wie Zn²⁺ und Cd²⁺ existieren⁴⁸, wurde im Rahmen dieser Arbeit analog zu den Untersuchungen in Abschnitt 4.1 versucht, das trivalente FeCl₃ mit dem Liganden 1,2,4-TzH solvensfrei umzusetzen. Hintergrund war auch hier die Bemühung, das Feld der Azolat-basierten Netzwerke um Verbindungen zu erweitern, welche dreiwertige Konnektoren in der Struktur aufweisen und so möglicherweise zu interessanten magnetischen Eigenschaften zu gelangen.

4.4.1 Synthesen der Triazol-Verbindungen $^3_\infty[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (ÜM = Mn (18), Fe (19), Co (20), Zn (21)), der Mischkristallreihe $^3_\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ sowie des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23)

1,0 mmol der elementaren Metalle Mn (54,9 mg), Fe (55,8 mg), Co (58,9 mg) und Zn (65,4 mg) wurden mit jeweils 0,3 ml ($\rho = 1,197 \text{ g/cm}^3$, 5,2 mmol¹²⁰) des Liganden 1,2,3-1H-Triazol (1,2,3-TzH) in einer Duranglasampulle eingewogen. Der Ansatz wurde unter Inertgas mit flüssigem N₂ auf 77 K ausgefroren und der Ligand bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bei langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur ausgegast. Der Vorgang wurde drei Mal wiederholt, um den Druck in der Ampulle während der Reaktion, welche molekularen Wasserstoff H₂ erzeugt, so gering wie möglich zu halten. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in Röhrenöfen mit asymmetrischer Wicklung zur Reaktion gebracht. Die eingesetzten Temperaturprogramme können Tabelle 4.4.1 entnommen werden. Es war zu beobachten, dass die Ansätze mit den Metallen Fe und Zn bereits bei Raumtemperatur geringe Gasentwicklungen zeigten und sich bei einem Ansatz mit Fe nach einer Ruhezeit von 24 h bei Raumtemperatur nach dem Abschmelzen bereits eine leichte Verfärbung ins rötlich-braune zeigte. Die Reaktion des Co mit dem Liganden 1,2,3-TzH erforderte ein Aufheizen nahe des

Siedepunktes des Liganden (203 °C ¹²⁰) und erfolgte nach Erreichen der Synthesetemperatur von 185 °C schlagartig in einem Zeitfenster von 10 h.

Tabelle 4.4.1: Übersicht über die zur Darstellung der Verbindungen des Typs $^3_\infty[\dot{U}M(1,2,3-Tz)_2]$ ($\dot{U}M = Mn$ (18), Fe (19), Co (20), Zn (21)) eingesetzten Temperaturprogramme.

Metall	Aufheizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
Mn	10 °C/h	140 °C	72 h	10 °C/h
Fe	10 °C/h	140 °C	72 h	10 °C/h
Co	10 °C/h	185 °C	72 h	10 °C/h
Zn	10 °C/h	80 °C	72 h	10 °C/h

Alle Produkte wurden durch Abdampfen des überschüssigen Liganden bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 60 °C aufgereinigt und die Verbindungen für Sorptionsuntersuchungen zusätzlich bei 80 °C und $1 \cdot 10^{-5}$ mbar über einen Zeitraum von 24 h aktiviert.

Es wurde mittels verschiedener Einwaage-Verhältnisse der Metalle Mn und Zn versucht, eine Mischkristallreihe der Zusammensetzung $^3_\infty[Zn_{1-x}Mn_x(1,2,3-Tz)_2]$ darzustellen. Die Einwaagen können Tabelle 4.4.2 entnommen werden.

Tabelle 4.4.2: Einwaagen der Metalle für die Mischkristallreihe $^3_\infty[Zn_{1-x}Mn_x(1,2,3-Tz)_2]$ und ihr angestrebtes Verhältnis in der Struktur

Zn	Mn	Verhältnis Zn:Mn
6,54 mg (0,1 mmol)	49,44 mg (0,9 mmol)	10 % / 90 %
16,35 mg (0,25 mmol)	41,20 mg (0,75 mmol)	25 % / 75 %
32,71 mg (0,5 mmol)	27,47 mg (0,5 mmol)	50 % / 50 %
49,06 mg (0,75 mmol)	13,73 mg (0,25 mmol)	75 % / 25 %
58,87 mg (0,9 mmol)	5,49 mg (0,1 mmol)	90 % / 10 %

Die jeweiligen Ansätze wurden mit jeweils 207,21 mg (3,0 mmol) des Liganden 1,2,3-TzH in Duranglas-Ampullen eingewogen. Der Ligand wurde anschließend mit flüssigem Stickstoff N₂ bei 77 K ausgefroren und bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar entgast. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt, bevor die Ampulle abgeschmolzen wurde. Die Ansätze wurden im gleichen Ofen mit 50 °C/h auf 150 °C geheizt, um die Metalle möglichst schnell mit dem Liganden zur Reaktion zu bringen. Die Temperatur wurde für 240 h gehalten und danach mit 1 °C/h auf 25 °C abgekühlt. Die Reaktion führte in allen Fällen zur Bildung von farblosen,

mikrokristallinen Pulvern, welche bei 80 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar von überschüssigem Liganden befreit wurden.

Für die Umsetzung von FeCl_3 mit dem Liganden 1,2,4-TzH wurden 1,0 mmol (162,21 mg) wasserfreies FeCl_3 mit 4,0 mmol des Liganden 1,2,4-TzH (256,2 mg) in einer Duranglas-Ampulle eingewogen, welche bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschmolzen wurde. Der Ansatz wurde in einem Röhrenofen mit asymmetrischer Wicklung mit einer Heizrate von 1 °C/h auf eine Temperatur von 140 °C gebracht und auf dieser für 72 h belassen. Anschließend wurde mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Absublimieren von überschüssigem Liganden im Temperaturgradienten von 130 °C bis Raumtemperatur und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar konnten aus dem gelben Reaktionsprodukt hellgelbe, transparente Einkristalle isoliert werden, welche für eine Strukturlösung mit Röntgenbeugungsmethoden geeignet waren.

4.4.2 Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**)

Die Reaktionen der elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn mit dem Liganden 1,2,3-TzH führten trotz Variation der Temperaturprogramme nicht zur Bildung von Einkristallen, die von ausreichender Qualität für eine Strukturbestimmung mit röntgenographischen Methoden waren. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen werden in Abschnitt 4.4.3 behandelt. Die Reaktion des wasserfreien FeCl_3 mit 1,2,4-TzH konnte jedoch messbare Einkristalle erzeugen, anhand welcher die Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]$ (**23**) gelöst werden konnte. Die Untersuchung transparenter Einkristalle mit gelber Färbung und blockähnlichem Habitus zeigte ein hochinteressantes kristallographisches Phänomen. Die initiale Integration und Zellbestimmung des Kristalls führte zu einer Strukturlösung mit direkten Methoden im trigonalen Kristallsystem mit der chiralen Raumgruppe $P 3_121$. Nach der Verfeinerung der Strukturlösung erhält man einen Flack-x-Parameter von $0,025(9)^{121,122,123}$, welcher die Richtigkeit der gelösten Struktur bezüglich absoluten Konfiguration bestätigte. Das Auftreten einer chiralen Raumgruppe ist in sofern bemerkenswert, weil in der Synthese keine chiralen Moleküle eingesetzt wurden und es offenbar auf natürlichem Wege zur Bildung eines chiralen Strukturmotives kommt. Die kristallographischen Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung können Tabelle 4.4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.4.3: Kristallographische Daten des Einkristalles der Verbindung $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**).

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{FeN}_{12}$
Molmasse	436,97 g/mol
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$P\ 3_121$
Strahlung	Mo- $\text{K}\alpha$ (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 1129,52(6)$ pm $c = 1151,35(7)$ pm
Multiplizität	$Z = 4$
Zellvolumen	$1272,1(1)$ Å ³
Röntgenographische Dichte	$1,709$ g/cm ³
F (000)	659
Absorptionskoeffizient	$1,381$ cm ⁻¹
Messtemperatur	$173(2)$ K
Messbereich	$4,16^\circ \leq 2\theta \leq 60,18^\circ$
Gemessene Reflexe	20811
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	2443; 0,026
Zahl der verfeinerten Parameter	130
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,019; 2316
R_1 für alle Reflexe	0,021
wR_2 (alle)	0,049
Restelektronendichte	$-0,26/0,40$ e · 10 ⁶ pm ⁻³
Flack-x Parameter	$0,025(9)$

Der strukturelle Aufbau der Koordinationssphäre des Fe^{3+} -Kations des Komplexes ist dem strukturellen Motiv des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (**6**) ähnlich. In beiden Fällen sind die Metallzentren oktaedrisch durch zwei Cl^- -Anionen und vier Azol-Neutralliganden koordiniert.

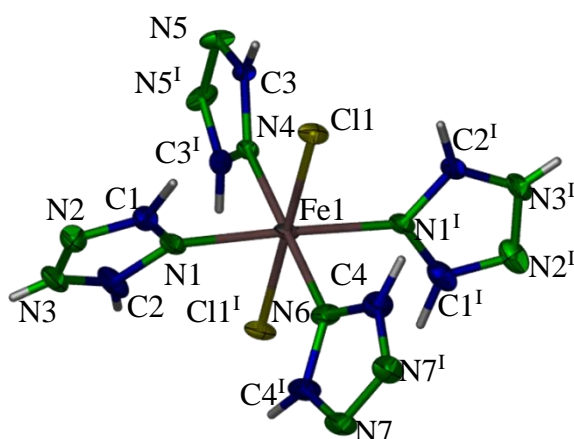


Abbildung 4.9.1: Koordinationssphäre des Fe^{III} in der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**) (thermale Auslenkungsparameter mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome; Beschriftungen der Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet); grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H, Symmetrieeoperationen: $I = y, x, -z$.

Im Komplex $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**) ist das Fe-Atom axial von zwei Cl -Atomen umgeben, während in der Äquatorialebene vier neutrale 1,2,4-TzH-Liganden angeordnet sind. Da die Triazol-Ringe mit den Stickstoff-Atomen N5 und N7 zum Teil durch Symmetrieeoperationen erzeugt werden, wurden in der Strukturverfeinerung keine Wasserstoffpositionen für diese beiden Stickstoff-Atome verfeinert,

da sonst formal eine chemisch nicht korrekte Struktur eines Komplexes mit zwei 1,2,4-1,2-dihydro-Triazolium-Kationen erzeugt würde. Die Azol-Liganden sind in diesem Komplex nicht planar oder orthogonal zur Äquatorialebene angeordnet, sondern leicht aus der Ebene herausgedreht (siehe Abb. 4.9.1). Das Helix-Motiv in der Kristallstruktur wird durch die Ausbildung von zwei N-H-Cl-Brücken, die von zwei verschiedenen komplexen Einheiten zum selben nicht-koordinierten Cl⁻-Anion aufgebaut sind, stabilisiert ($d_{\text{N-Cl}} = 311,1(2)$ pm und $\lambda_{\text{N-Cl-N}} = 56,14(5)^\circ$). Es kommt auf diese Weise zur Ausbildung einer linksgängigen Helix mit dreifacher Schraubung entlang der 3₁-Achse in der Struktur, welche in Richtung [001] verläuft (siehe Abb. 4.9.2).

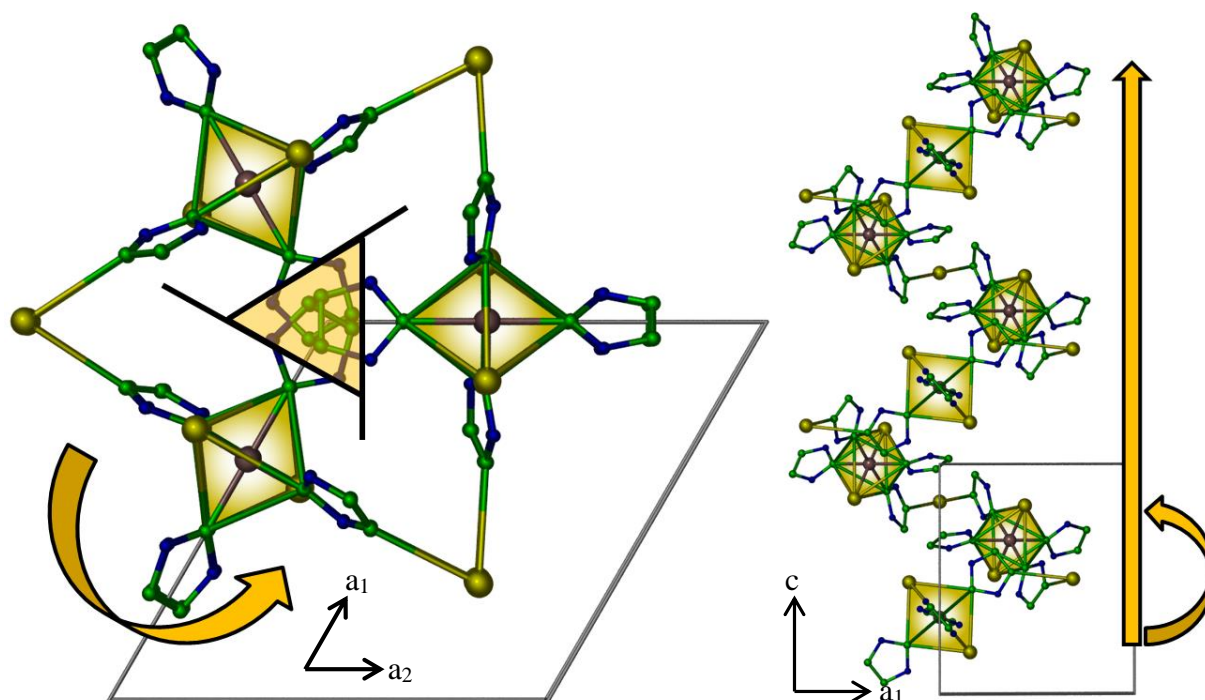


Abbildung 4.9.3: Kristallographische Projektion des helikalen Verlaufes der oktaedrisch koordinierten Fe-Zentren entlang [001] in der Struktur der Verbindung [FeCl₂(1,2,3-TzH)Cl] (23) (links – N-H-Cl-Brücken als Verbindung mit abgebildet) und Projektion entlang [010] zur Darstellung des Verlaufs der Helix entlang der kristallographischen (001)-Richtung (rechts); Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet, Elementarzellen in grau abgebildet; grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, orange = Kettenrichtung und Symmetrieoperationen.

Interatomare Abstände und die aus der Strukturbestimmung abgeleitete chemische Zusammensetzung deuteten dabei auf oktaedrisch koordinierte Fe^{III}-Zentren hin. Eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel kann Tabelle 4.4.4 entnommen werden. Erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Kristallstruktur des Komplexes [FeCl₂(ImH)₄]Cl (**6** – vgl. Abschnitt 4.1.2) zeigt sich ein deutlicher Trend zu kürzeren interatomaren Abständen zwischen Metall und den koordinierenden Atomen bei einem trivalenten Fe-Zentrum im Vergleich mit einem divalenten Fe, was durch die geringere Elektronendichte des Metallkations und dem damit verbundenen Ionenradius begründet werden kann. Die Abstände im Komplex [FeCl₂(1,2,4-

TzH)₄]Cl (**23**) liegen mit 205 pm und 221 pm deutlich unter den Werten für eine Stickstoff-Koordination an ein Fe^{II}-Kation (220 pm - 228 pm^{55,57}) und sind im erwarteten Bereich für ein trivalentes Fe-Zentrum (211-219 pm⁸⁷). Dasselbe gilt für die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Fe-Kation und den daran koordinierten Cl⁻-Anionen, welche mit 232 pm im erwarteten Bereich von 231 pm bis 238 pm für ein trivalentes Fe-Zentrum liegen⁸⁷.

Tabelle 4.4.4: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Kristallstruktur des Komplexes [FeCl₂(1,2,3-TzH)₄]Cl (23**).**

Atome	Abstände (pm)	Atome	Winkel (°)
Fe1-N1	214,0(2)	N1-Fe1-N1 ^I	176,81(7)
Fe1-N4	213,8(2)	N4-Fe1-N6	180
Fe1-N6	211,1(1)	Cl1-Fe1-Cl1 ^I	179,29(2)
Fe1-Cl1	232,5(2)	N1-Fe1-Cl1	90,57(3)
		N4-Fe1-Cl1	89,64(1)
		N1-Fe1-N4	88,41(3)
		N1-Fe1-N6	91,59(3)

4.4.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Verbindungen ³_∞[ÜM(1,2,3-Tz)₂] (ÜM = Mn (**18**), Fe (**19**), Co (**20**), Zn (**21**)), der Mischkristallreihe ³_∞[Zn_{1-x}Mn_x(1,2,3-Tz)₂] sowie des Komplexes [FeCl₂(1,2,4-TzH)₄]Cl (**23**)

Die Reaktionen der elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn mit dem Liganden 1,2,3-TzH führten zur Bildung von mikrokristallinen Pulvern ohne Einkristalle. Es wurden daher zur strukturellen Charakterisierung der erhaltenen Produkte ausschließlich pulverdiffraktometrische Untersuchungen verwendet. Die durch Pulverdiffraktometrie erhaltenen Beugungsbilder der erhaltenen Produkte waren identisch und zeigten darüber hinaus Übereinstimmung mit dem aus der Kristallstruktur der Verbindung ³_∞[Cd(1,2,3-Tz)₂]¹¹¹ simulierten Beugungsbild (siehe Abb. 4.4.2). Die Beugungsbilder der Verbindungen ³_∞[ÜM(1,2,3-Tz)₂] (ÜM = Mn (**18**), Fe (**19**), Zn (**21**)) waren von ausreichender Qualität für eine Zellindizierung. Die indizierten Gitterparameter in der kubischen Raumgruppe *F* d3m liegen mit den Werten von 1810,9(4) pm (Mn), 1662,9(4) pm (Fe) und 1764,8(5) pm (Zn) im Bereich der Literaturwerte (1816,0 pm, 1666,9 pm bzw. 1773,4 pm)^{111,109}. Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung ³_∞[Co(1,2,3-Tz)₂] (**20**) war für eine Indizierung nicht geeignet, da der Datensatz qualitativ unzureichend war. Die Pulverdiffraktogramme zeigen dabei röntgenographisch phasenreine Produkte, deren Mikroporosität im Rahmen einer

Bachelor-Arbeit bestätigt werden konnte. Es wurde somit bestätigt, dass es sich bei den gebildeten Produkten um die literaturbekannten homoleptischen 1,2,3-Triazolate des MET-Typs handelt, wodurch im Rahmen dieser Arbeit erstmals mikroporöse Verbindungen auf Basis von Übergangsmetallen durch eine redox-basierte, solvensfreie Syntheseroute erzeugt werden konnten.

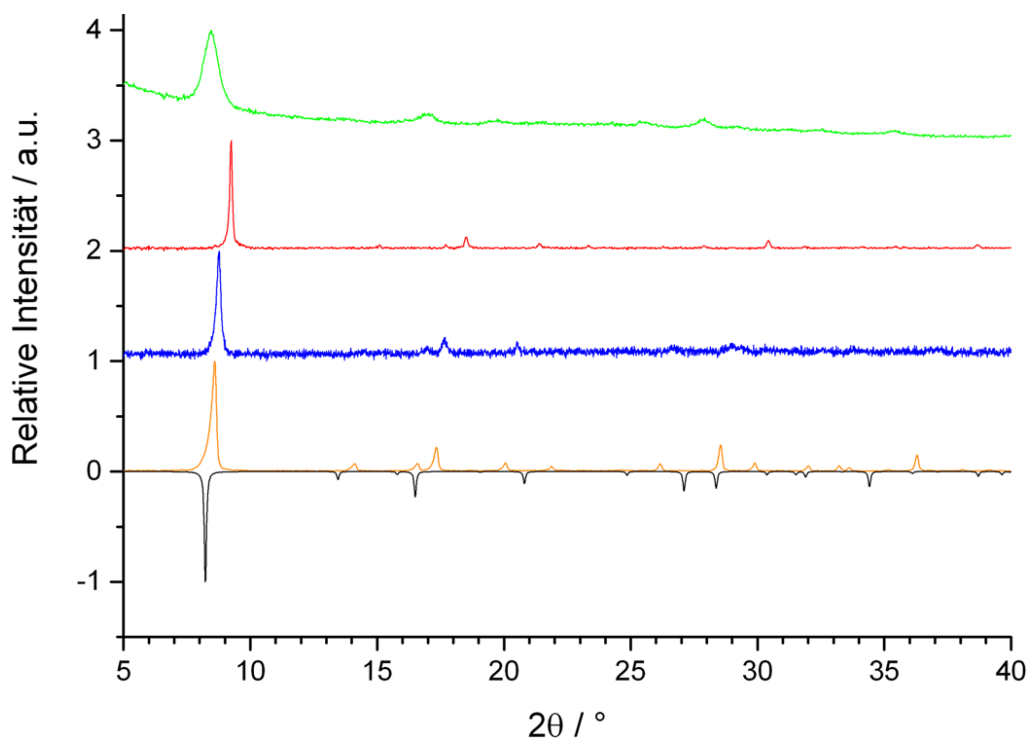


Abbildung 4.4.2: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $3_{\infty}[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn}$ (18 – grün; $y+3$), Fe (19 – rot; $y+2$), Co (20 – blau; $y+1$), Zn (21 – orange)); aus Einkristalldaten der Verbindung $3_{\infty}[\text{Cd}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ simuliertes Beugungsbild zum Vergleich mit abgebildet (schwarz, $y(-1)$); Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$).

Die Synthesen mit unterschiedlichen Einwaagen der Metalle Mn und Zn in verschiedenen Verhältnissen zueinander führten ebenfalls zur Bildung mikrokristalliner Pulver, aus welchen keine Einkristalle isoliert werden konnten. Entsprechend wurde eine strukturelle Charakterisierung auch hier mittels Pulverdiffraktometrie durchgeführt. Die erhaltenen Beugungsbilder deuten darauf hin, dass sich in allen Fällen die gewünschte Netzwerkstruktur, welche zu Beginn des Abschnittes 4.4 beschrieben wurde, bildet. Es ist allerdings zu bemerken, dass sich ab einem Verhältnis von Zn:Mn = 1:1 eine Phasenseparation einstellt, welche bei Mn-Anteilen von über 50 % stärker ausgeprägt ist. Dies kann anhand der Aufspaltung des Hauptreflexes bei $2\theta \sim 9^\circ$ beobachtet werden, welche bei einem Metallverhältnis in der Einwaage von Zn:Mn = 1:9 zu einer Hauptphase heranwächst (siehe Abb. 4.4.3).

Die Reflexpositionen und auch ihre Intensitäten deuten darauf hin, dass die gebildete Nebenphase isostrukturell zu den MET-Netzwerken ist, da die Reflexpositionen systematisch

sehr nah bei den Reflexpositionen der Hauptphase liegen. Weiterhin stimmt auch das Intensitätsverhältnis der Nebenphasen-Reflexe im Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von Zn und Mn im Verhältnis 1:9 mit 1,2,3-TzH mit den Reflexintensitäten der mono-metallischen MET-Netzwerke überein.

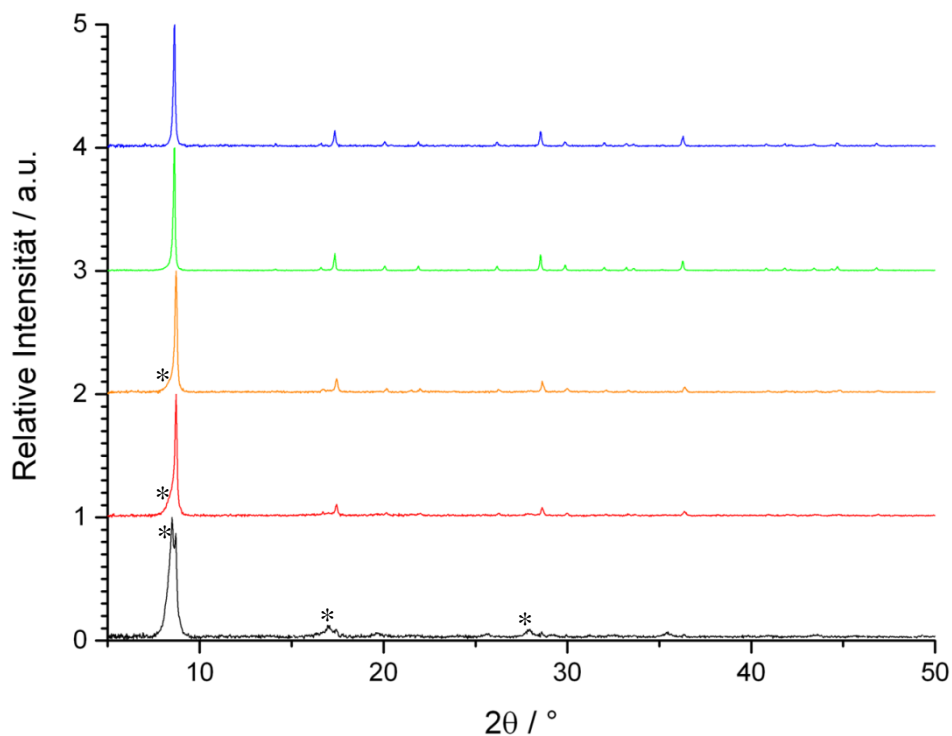


Abbildung 4.4.3: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Zn und Mn im Verhältnis 1:9 (schwarz), 2,5:7,5 (rot), 1:1 (orange), 7,5:25 (grün) und 9:1 (blau) mit 1,2,3-1H-Triazol, Reflexe der isotypen Nebenphase (vgl. Text) mit * markiert; Cu K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass isotype Phasen entstehen, die durch unterschiedliche Metallverhältnisse in ihren kristallographischen Gitterparametern variieren.

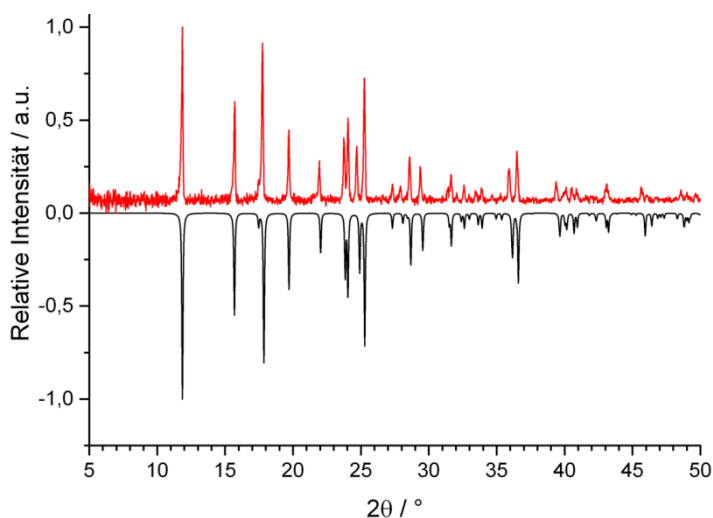


Abbildung 4.4.4: Pulverdiffraktogramm des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23) (rot) und Vergleich mit einem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild (schwarz, $\cdot(-1)$); Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

Die Ansätze der Zusammensetzungen $^3_{\infty}[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($x = 0,1$ und $0,25$) zeigten diese Nebenphase jedoch nicht und sind röntgenographisch phasenrein.

Der Vergleich eines aus Einkristalldaten des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23) simulierten Beugungsbildes mit einem Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes der Umsetzung

von FeCl₃ mit 1,2,4-TzH zeigt die Bildung eines röntgenographisch phasenreinen Produktes (siehe Abb. 4.4.4). Auch hier konnte die Oxidationsstufe von +III während der Synthese erfolgreich erhalten werden und ähnlich wie bei der Umsetzung von FeCl₃ mit ImH bildete sich ein analoger Komplex, der salzartig kristallisiert.

4.4.4 IR-Spektroskopie und Elementaranalyse der Triazolate $^3_{\infty}[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (ÜM = Mn (18), Fe (19) Co (20), Zn (21)) und des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (23)

MIR-Spektroskopische Untersuchungen konnten deutlich den Einfluss der unterschiedlichen Aufreinigungsschritte auf die Reinheit der Reaktionsprodukte zeigen. Alle Spektren sind in Anhang 7.4 abgebildet. Hauptindikator ist an dieser Stelle die N-H-Valenzschwingung des Liganden 1,2,3-TzH, welche bei 3142 cm⁻¹ bis 3147 cm⁻¹ beobachtet werden können. Sie tritt bei dem unbehandelten, nur mit Grobvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und ohne Wärmezufuhr aufgereinigten Produkt der Reaktion von elementarem Mn mit 1,2,3-TzH mit einer starken Bande auf. Durch eine Behandlung bei gleichem Druck und zusätzlich 60 °C verliert die Bande an Intensität, was bei einem am KBr-Pressling aufgenommenen Spektrum der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (21) gezeigt werden kann. Eine vollständige Aktivierung der Verbindungen $^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (19) und $^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20) bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 80 °C führt zum Verschwinden der entsprechenden Bande, was auch durch Elementaranalysen bestätigt wird. Dabei zeigt eine Probe der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (21), welche bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 60 °C aufgereinigt wurde, eine Überbestimmung der organischen Bestandteile, was auf Reste des Liganden in der Probe hindeutet. Es kann dabei aber keine Aussage getroffen werden, ob es sich bei den neutralen Triazolen um auf der äußeren Oberfläche anhaftenden oder in den Porensystemen lokalisierten Molekülen handelt.

Die zwischen 800 cm⁻¹ und 700 cm⁻¹ auftretenden, mittelstark bis sehr starken Banden können den C-H-Valenzschwingungen der bei Kohlenstoffe des aromatischen Systems zugeordnet werden. Die C=C-Valenzschwingung dieses Systems kann sehr schwach bei ~1650 cm⁻¹ beobachtet werden. Die im „finger-printing“-Bereich zwischen 1000 cm⁻¹ bis 800 cm⁻¹ auftretenden Banden können sowohl den C-H-Deformationsschwingungen als auch Ring-Deformationsschwingungen zugeordnet werden.⁹²

IR ($^3_{\infty}$ [Mn(1,2,3-Tz)₂] (**18**) ATR – nicht aktivierte Verbindung): $\tilde{\nu}$ = 3142 (s), 3004 (m), 2863 (m), 1721 (w), 1655 (w), 1526 (w), 1457 (m), 1420 (m), 1179 (vs), 974 (vs), 797 (vs), 720 (m) cm⁻¹.¹¹²

Elementaranalyse $^3_{\infty}$ [Mn(1,2,3-Tz)₂] (**18**) (nach $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 80 °C):

C₄H₄N₆Mn berechnet: C = 25,15 %, H = 2,55 %, N = 43,99 %; experimentell: C = 25,30 %, H = 2,55 %, N = 43,27 %.¹¹²

IR ($^3_{\infty}$ [Fe(1,2,3-Tz)₂] (**19**) ATR – nach $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 80 °C): $\tilde{\nu}$ = 3145 (vw), 3116 (vw), 1649 (vw), 1462 (vw), 1421 (w), 1240 (w), 1215 (w), 1192 (m), 1111 (vs), 977 (s), 795 (vs), 723 (vw) cm⁻¹.

Elementaranalyse $^3_{\infty}$ [Fe(1,2,3-Tz)₂] (**19**) (nach $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 80 °C):

C₄H₄N₆Fe berechnet: C = 25,03 %, H = 2,07 %; experimentell: C = 24,90 %, H = 2,74 %.

IR ($^3_{\infty}$ [Co(1,2,3-Tz)₂] (**20**) ATR – nach $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 80 °C): $\tilde{\nu}$ = 3145 (w), 3120 (vw), 1651 (vw), 1597 (vw), 1462 (w), 1421 (m), 1240 (w), 1217 (w), 1192 (m), 1111 (vs), 977 (s), 794 (vs), 723 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse $^3_{\infty}$ [Co(1,2,3-Tz)₂] (**20**) (nach $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 80 °C):

C₄H₄N₆Co berechnet: C = 24,63 %, H = 2,07 %, N = 43,09 %; experimentell: C = 25,77 %, H = 2,72 %, N = 42,49 % (Abweichungen können durch die poröse Natur der Substanz und der damit verbundenen Verschleppung von atmosphärischen Bestandteilen erklärt werden).

IR ($^3_{\infty}$ [Zn(1,2,3-Tz)₂] (**21**) KBr – nach $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 60 °C): $\tilde{\nu}$ = 3147 (m), 3129 (m), 1725 (w), 1656 (m), 1593 (w), 1462 (m), 1425 (s), 1214 (m), 1191 (vs), 1108 (vs), 997 (vs), 978 (vs), 798 (vs), 722 (m) cm⁻¹.¹¹²

Elementaranalyse $^3_{\infty}$ [Zn(1,2,3-Tz)₂] (**21**) (nach $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 60 °C):

C₄H₄N₆Zn berechnet: C = 23,84 %, H = 2,00 %, N = 41,71 %; experimentell: C = 25,15 %, H = 2,38 %, N = 45,79 %.¹¹²

Der Triazol-Komplex [FeCl₂(1,2,4-TzH)₄]Cl (**23**) zeigt ein verbreitertes Signal bei 3140 cm⁻¹ bis 3060 cm⁻¹, welches den beiden Liganden zugeschrieben werden konnte, deren Amino-Funktion keine Assoziationen mit benachbarten Atomen eingingen. Darüber hinaus tritt zusätzlich eine scharfe Bande bei 3203 cm⁻¹ mit starker Ausprägung auf, welche der N-H-Funktion zugeordnet werden konnte, welche das chirale Motiv über N-H-Cl-Assoziationen

mitbestimmt. Alle weiteren Signale können analog der Beschreibungen für die 1,2,3-Triazol-Netzwerke (siehe oben) interpretiert werden.

IR ($[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**) – ATR): $\tilde{\nu} = 3203$ (s), 3140 (vs - sh), 3060 (s; breit), 2978 (m, sh), 2934 (m, sh), 2875 (m, sh), 2843 (m, sh), 2736 (m, sh), 1616 (vw), 1560 (vw), 1516 (s), 1479 (m), 1396 (vw), 1369 (m), 1272 (s), 1244 (w), 1132 (vs), 1039 (s), 991 (vs), 974 (m), 904 (m), 806 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**)

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{FeCl}_3$ berechnet: C = 21,91 %, H = 2,76 %, N = 38,33 %; experimentell: C = 21,76 %, H = 2,75 %, N = 38,43 %.

4.4.5 Thermische Untersuchungen der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**19**), ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**20**) und $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**)

Die simultane DTA/TG einer aufgereinigten, aber nicht aktivierten Probe der Verbindung

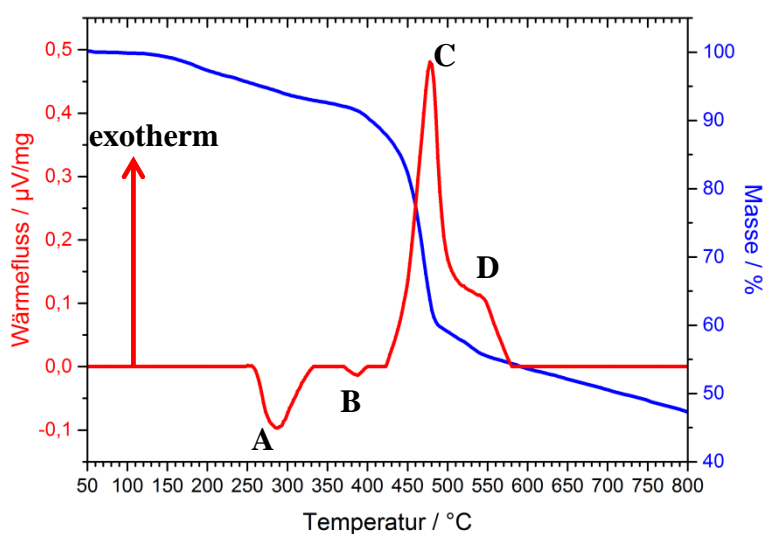


Abbildung 4.4.5: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 29,6 mg nicht aktiviertem ${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**19**) im Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C mit einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**18**) zeigt einen leichten Masseverlust von 7 %, welche ohne ein DTA-Signal einsetzt (siehe Abb. 4.4.5). Da es sich hierbei um den Verlust von in den Kavitäten eingelagerten Ligand-Molekülen handelt, welche langsam durch den Spülgasstrom und die steigende Temperatur aus der Verbindung entfernt werden,

ist ein zugehöriges Wärmesignal vom Untergrund nicht zu differenzieren und wurde bei der Basislinienkorrektur entfernt. Das bei einem *onset*-Punkt von 255 °C beobachtete endotherme Signal **A** kann keinem Schmelz- oder Siedepunkt einer bekannten Verbindung zugeordnet werden. Es ist möglich, dass an diesem Punkt die Aktivität der eingelagerten Ligandmoleküle so hoch ist, dass sie schlagartig aus dem Porensystem absieden, welches zuvor eine kinetische Barriere dargestellt hat. Der Masseverlust von 7 % ist nach Prozess **A** abgeschlossen und das Massensignal geht in ein Plateau über, bevor bei einem *onset*-Punkt von 370 °C mit einem endothermen Prozess **B** die Zersetzung des Netzwerks einsetzt. In der Folge verliert das

System in einem zweistufigen exo-exo-Prozess (Signale **C** und **D**) bei einem *onset*-Punkt von 420 °C 45 % seiner Masse. Die exotherme Natur dieses Prozesses liegt in Bildung von molekularem N₂ begründet, da dieses Molekül im Ring bereits in der N₃-Anordnung des Heterozyklus vorgebildet ist und somit eine thermische Bruchstelle aufweist, bei welcher Energie freigesetzt werden kann.

Die simultane DTA/TG einer aufgereinigten, aber unaktivierten Probe der Verbindung ³_∞[Co(1,2,3-Tz)₂] (**20**) zeigt ebenfalls einen sehr leichten Masseverlust von ~ 5 % der

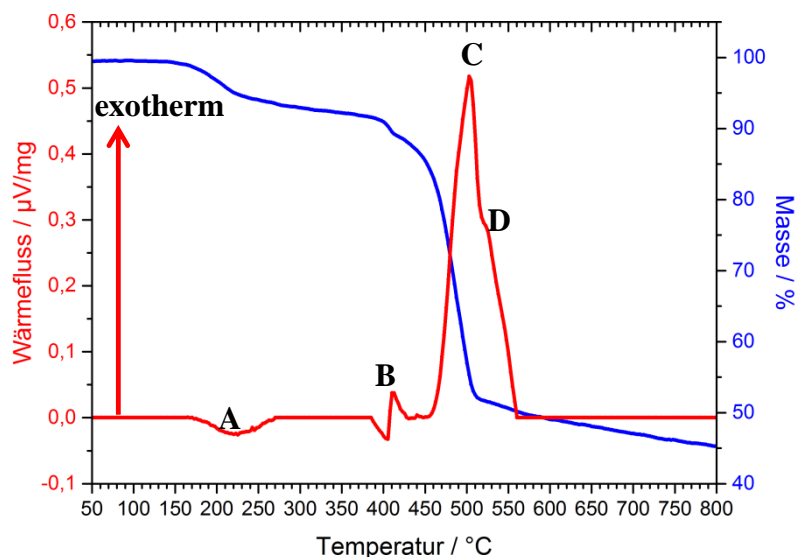


Abbildung 4.4.6: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 15,56 mg nicht-aktiviertem ³_∞[Co(1,2,3-Tz)₂] (**20**) im Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

Verbindung mit dem Verlust von Liganden innerhalb des Porensystems erklärt werden. Im weiteren Verlauf kommt es bei einem *onset*-Punkt von 385 °C zu einem endo-exo-Prozess (Signal **B**), dessen Signale sich überlagern. Möglicherweise fallen die Signale, welche in der Untersuchung der isotypen Fe-Verbindung (siehe Abb. 4.4.5, **A** und **B**) beobachtet worden sind, in der Verbindung ³_∞[Co(1,2,3-Tz)₂] (**20**) in einen ähnlichen Temperaturbereich. Auch ist der Prozess **B** der Beginn des Zersetzungsprozesses des Netzwerkes. In der Folge kommt es auch hier zu einem zweistufigen exo-exo-Prozess (Signale **C** und **D**) mit einem *onset*-Punkt von 455 °C und einem Masseverlust von 48 %. Der Zersetzungsprozess verläuft hier ebenfalls über die Bildung von molekularem N₂ und ist daher exotherm.

Das thermische Verhalten der Verbindungen ³_∞[Mn(1,2,3-Tz)₂] (**17**) und ³_∞[Zn(1,2,3-Tz)₂] (**20**) wurde bereits im Zuge einer Bachelor-Arbeit untersucht und deckt sich mit den hier gefundenen Daten. Die Zersetzungsprozesse der Verbindungen **18** und **21** verlaufen ebenfalls in einem exothermen Prozess bei Temperaturen von 350 °C bzw. 400 °C ¹¹².

Ausgangsmasse, dessen breites und schwaches Signal (**A**, siehe Abb. 4.4.6) mit einem *onset*-Punkt bei 190 °C noch vom Untergrund zu differenzieren war. Dieses Signal ist in guter Übereinstimmung mit dem Siedepunkt des Liganden 1,2,3-TzH (T_{Sdp.} = 203 °C ¹²⁰). Der Masseverlust kann also auch in dieser

Die simultane DTA/TG des Komplexes $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**) zeigt ein endothermes Signal, welches eine *onset*-Temperatur von 175 °C (Signal **A**, siehe Abb. 4.4.7) aufweist, die den Beginn eines einsetzenden Massenverlustes begleitet. Es treten zwei weitere endotherme Signale **B** und **C** mit *onset*-Punkten bei 270 °C bzw. 290 °C auf. Der Masseverlust von 48 % kann bei einer molaren Masse des Komplexes von $M_{\text{Komplex}} = 442,5 \text{ g/mol}$ auf den Verlust von drei Äquivalenten des Liganden 1,2,4-TzH ($M_{\text{TzH}} = 69,07 \text{ g/mol}$, entspricht 15,6 % des Komplexes) zurückgeführt werden, welche rechnerisch 46,8 % der Masse entsprechen. Es würde dementsprechend eine theoretische Zusammensetzung von „ $\text{FeCl}_3(1,2,4\text{-TzH})$ “ zurückbleiben.

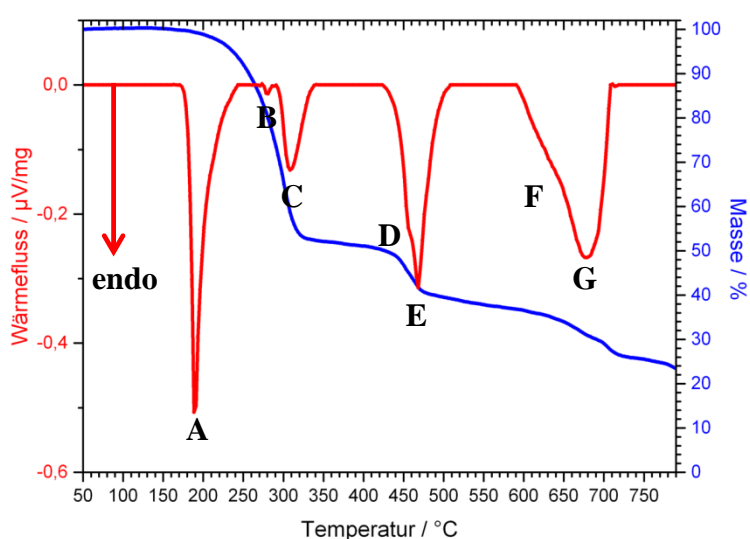


Abbildung 4.4.7: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 28,73 mg $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**) im Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min. und einer Heizrate von 10 K/min.

Ein solches Verhalten ist bereits bei einem analogen Fe^{II} -Komplex $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]$ beobachtet worden, welcher zu einem 1-dimensionalen Strang des Typs ${}^1_{\infty}[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})]$ unter Verlust von drei Liganden konvertiert werden kann¹¹⁹. Im weiteren Verlauf zeigt die Analyse zwei stark überlappende, endotherme Signale (**D** und **E**; *onset*-Temperatur von **D** beträgt 425 °C), welche mit einem Masseverlust von weiteren 13 % verbunden sind. Der Verlust würde die Abgabe des letzten verbliebenen Triazol-Liganden bedeuten, während eine Abgabe von einer Cl-haltigen Spezies wie z. B. zwei Äquivalenten HCl unter Bildung von Triazolol (entspricht insgesamt 16,4 %) oder gasförmigem Cl_2 (entspricht 16,0 %) sehr unwahrscheinlich ist. Es kommt zu zwei weiteren, stark überlappenden, endothermen Signalen (**F** und **G**) bei einem *onset*-Punkt von 590 °C, die vermutlich eine Zersetzung der restlichen Masse repräsentieren.

4.4.6 Photolumineszenzeigenschaften der Mischkristallreihe ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$

Die in Abschnitt 4.4.3 diskutierten pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zur Darstellung einer Mischkristallreihe, in welcher durch den Einsatz der beiden Metalle Mn und Zn versucht wurde, Verbindungen der Zusammensetzung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ darzustellen, zeigen,

dass für die Ansätze mit $x = 0,1$ und $x = 0,25$ phasenreine Produkte entstehen. Die Verbindungen der Zusammensetzung ${}^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($x = 0,1$ und $0,25$) zeigten unter UV-Licht bereits eine mit dem bloßen Auge gut erkennbare blaue Lumineszenz bei Anregung mit $\lambda = 365$ nm. Die Verbindungen ${}^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($x = 0,1; 0,25$ und $0,5$) sowie der freie Ligand wurden in Küvetten mit einem Lumineszenzspektrometer auf ihr Anregungs- und Emissionsverhalten hin charakterisiert. Die Untersuchungen sind dabei mit gleichen Mengen (d.h. Füllständen) in den Küvetten durchgeführt worden, um so Spektren zu erhalten, welche die Verhältnisse der Lumineszenzintensitäten widerspiegeln.

Die Anregungsspektren für ein Emissionsmaximum bei 418 nm der Verbindungen in der Mischkristallreihe ${}^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ mit $x = 0,1$ und $0,25$ zeigen eine breite Anregung im Bereich zwischen 330 nm und 390 nm sowie eine starke Bande bei 250 nm, deren Maximum außerhalb des Messbereiches im UV-Bereich liegt (siehe Abb. 4.4.8). Der freie Ligand mit einem Emissionsmaximum bei 434 nm emittiert dabei wesentlich schwächer als die beiden Mischkristall-Verbindungen, während die Verbindung der Mischkristallreihe „ ${}^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ “ mit $x = 0,5$ keine Emission mehr zeigt.

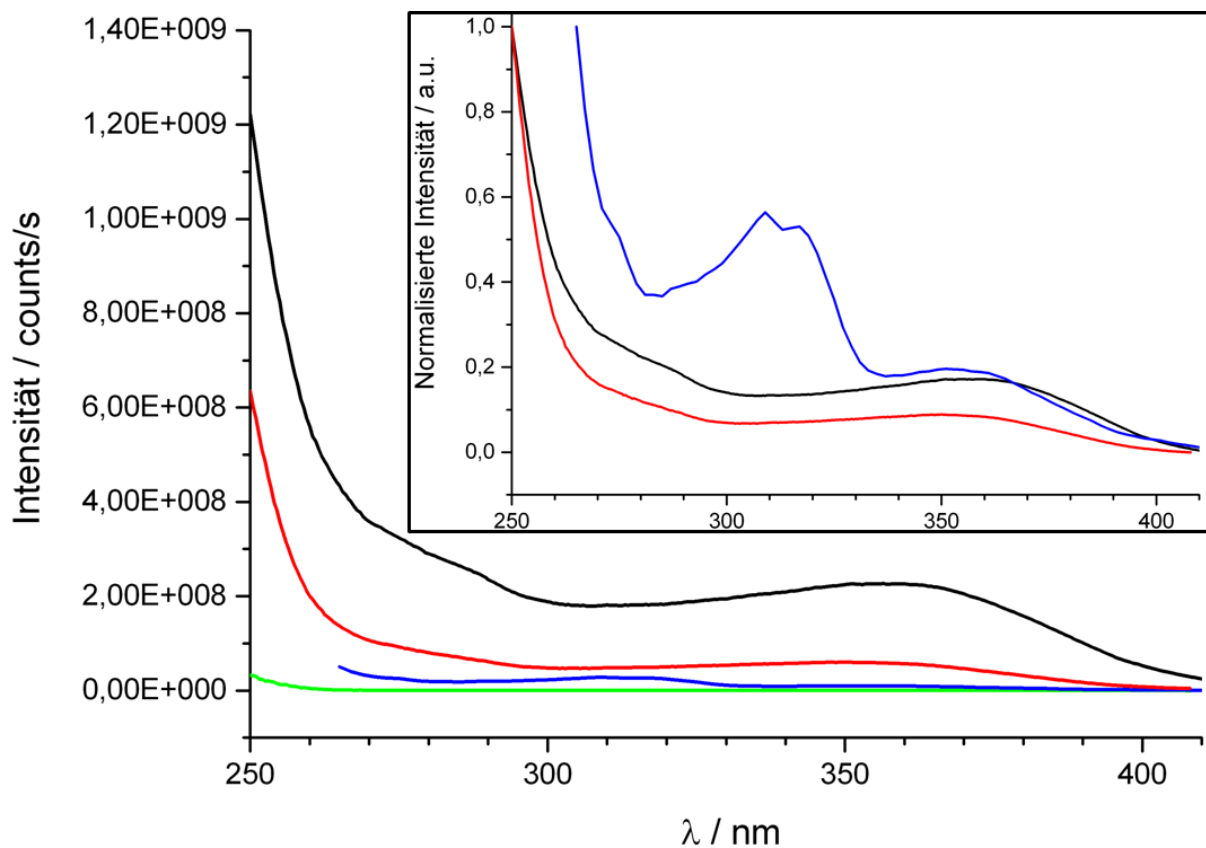


Abbildung 4.4.8: Anregungsspektren aufgenommen im Emissionsmaximum bei 434 nm des freien Liganden (blau) sowie bei 418 nm der MOFs ${}^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ mit $x = 0,1$ (schwarz), $0,25$ (rot) und $0,5$ (grün). Das Inlay bildet eine detailliertere Ansicht aller Anregungsspektren ab, in welchem alle Spektren auf ihr eigenes Intensitätsmaximum normiert sind.

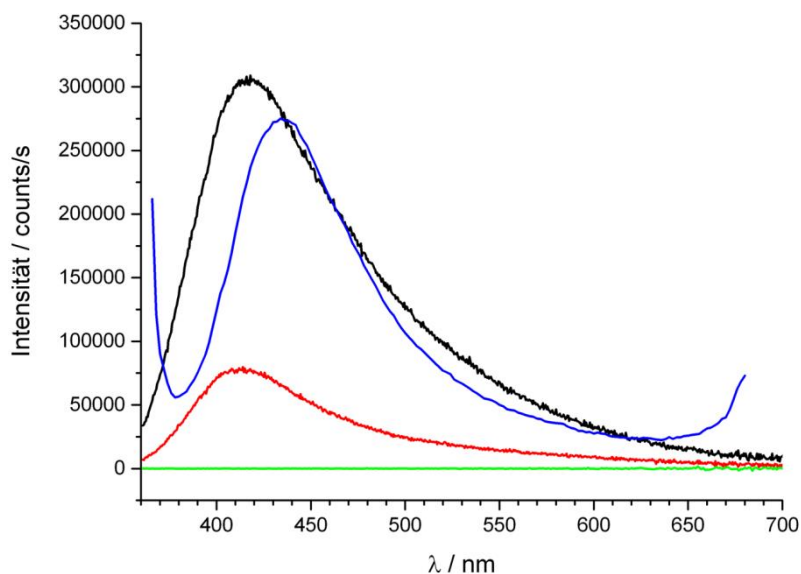


Abbildung 4.4.9: Emissionsspektren mit einer Anregungswellenlänge von 365 nm des freien Liganden (blau) sowie der dotierten MOFs $^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ mit $x = 0,1$ (schwarz), $0,25$ (rot) und $0,5$ (grün).

Die Emissionsspektren der Verbindungen aus der Mischkristallreihe $^3\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ mit $x = 0,1$ und $0,25$ zeigten bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 365$ nm ein breites Signal, welches über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts emittiert, sein Hauptmaximum aber bei 418 nm (für $x = 0,1$) bzw. 414 nm (für $x = 0,25$)

aufweist und daher blau-violett erscheint (siehe Abb. 4.4.9). Für das Reaktionsprodukt mit dem Verhältnis Zn:Mn von 1:1 wird keine Lumineszenz mehr beobachtet. Die breite Emission ist identisch mit der Emission des freien Liganden 1,2,3-1H-Triazol bei Raumtemperatur, dessen Emissionsmaximum jedoch bei 434 nm liegt.

Die abgebildeten absoluten Intensitäten zeigen dabei, dass die Verbindung der Zusammensetzung $^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) am stärksten emittiert. Ein Anteil von 10 % von Mn^{2+} verstärkt offenbar die Lumineszenz des Zn-basierten Wirtsgitters und dieser Effekt sinkt mit zunehmender Mn-Konzentration, da das Mn^{2+} -Kation für Konzentrationsquenching verantwortlich ist ¹¹³. Die Verbindung $^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) ist nach diesen Ergebnissen ein lumineszierendes, mikroporöses Netzwerk.

4.4.7 REM/EDX- und XRF-Untersuchungen der Verbindung $^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**)

Für eine genauere Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Verbindung $^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) wurden sowohl XRF- als auch REM/EDX-Untersuchungen am Bulk-Material der Substanz durchgeführt. Die Summenformel dieser Verbindung beruhte bislang auf den formalen Einwaagen der beiden Metalle Mn und Zn. Da der Zusatz von Mn zu einer Aktivierung von Photolumineszenzeigenschaften führt, welche in ihrer Intensität abhängig von der eingesetzten Mangan-Konzentration variieren, ist eine genauere Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Relevanz. Für eine detailliertere

Bestimmung atomarer Anteile, welche die gesamte Substanz erfasst, wurde ein Teil der Probe auf einem EDAX Orbis-Gerät mit einem Elektronenstrahl höherer Energie charakterisiert. Diese Messung zeigt zum Teil starke Schwankungen in der Mn-Konzentration, zum Teil bis zu einer Verteilung von 40 % Mn-Anteil zu 60 % Zn-Anteil in bestimmten Teilen der Probe auftreten. Es ist möglich, dass sich zumindest teilweise bereits die in den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen beobachtete Nebenphase bildet (vgl. Abb. 4.4.3). Die Abbildungen zur XRF-Untersuchung können Anhang 7.4 entnommen werden.

Zur Untersuchung der Elementverteilung in der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) wurde außerdem mittels Raster-Elektronenmikroskopie Bildgebung betrieben, um die morphologische und kristalline Beschaffenheit der bei 80 °C und $1 \cdot 10^{-5}$ mbar aktivierten Verbindung abzubilden. Dabei zeigt sich, dass die Probe aus sehr kleinen Mikrokristalliten besteht, die zum Teil quadratisch-pyramidale Spitzen ausbilden (siehe Abb. 4.4.10).

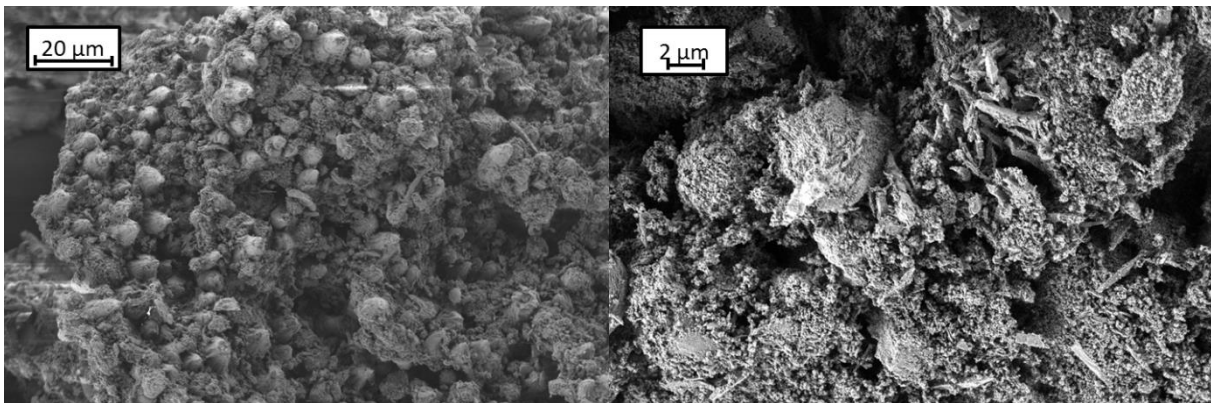


Abbildung 4.4.10: Mit REM aufgenommene Bilder der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) zur Untersuchung der morphologischen Beschaffenheit des Syntheseproduktes nach der Aktivierung.

Die Oberfläche dieser Kristallite stellt sich in den REM-Bildern als rau und zum Teil mit Unregelmäßigkeiten überzogen dar. Dies ist vermutlich der durch die Struktur bedingten Mikroporosität geschuldet, welche im Vergleich zu dichten Strukturen für mechanische Instabilität verantwortlich ist und demnach die Substanz zu einer Art „Verwitterung“ neigt. Es wurde anschließend eine Element-Kartierung der Verbindung vorgenommen, die an einem größeren Bereich der Probe durchgeführt wurde. Dabei zeigte sich, dass das Metall Mn in homogen über die Probe statistisch verteilt ist (siehe Abb. 4.4.11). Es ist dabei zu berücksichtigen, dass der für die Messung verwendete Elektronenstrahl mit 1,0 kV des Zeiss ULTRAPlus nicht die gesamte Probe durchdringt, sondern tatsächlich nur die Oberfläche analysiert. Die an drei diskreten Punkten der Probe aufgenommenen Summenspektren zeigten, dass der Mn-Anteil sich an diesen Stellen zwischen 0,3 % und 0,5 % bewegt, was in einer gewissen Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XRF-Untersuchung steht.

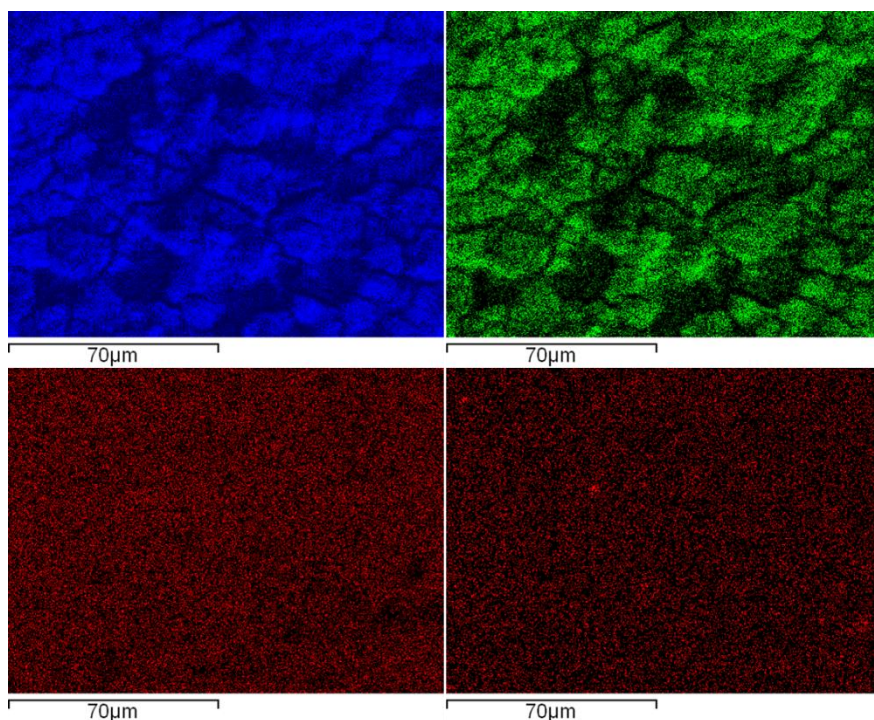


Abbildung 4.4.11: Element-Kartierung mittels EDX-Analyse an der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) für die Elemente C (blau, links oben), N (grün, rechts oben), Zn (rot, links unten) und Mn (rot, rechts unten).

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Anteile von 3 % bis 5 % Mn^{2+} -Kationen zu einer Aktivierung von Photolumineszenz des Zink-Triazolot-Wirtsgitters führen, die auf der Photolumineszenz des Ligandensystems beruht.

4.4.8 Zusammenfassung

Die Umsetzung der elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn mit dem Liganden 1,2,3-TzH führte zur Bildung der MOFs des Typs $^3_{\infty}[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn}$ (18), Fe (19), Co (20), Zn (21)), welche während der Arbeiten zu den Triazolaten von einer anderen Arbeitsgruppe publiziert wurden¹⁰⁹. Die verwendete Synthesemethode basierend auf der Redoxreaktion zwischen dem Metall und dem Liganden führt hier im Gegensatz zu den in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 dargestellten Verbindungen zu einer Gerüststruktur mit Mikroporosität. Der flüssige Ligand agiert dabei sowohl als Reaktant als auch als „Templat“, welches die Porensysteme bei der Bildung ausfüllt, was durch die Notwendigkeit verschiedener Säuberungsschritte anhand von MIR-Spektroskopie und Elementaranalysen belegt werden konnte. Die Mikroporosität für diese Verbindungen wurde bereits an anderer Stelle dokumentiert^{109,112}. Die Gerüste zersetzen sich exotherm bei Temperaturen zwischen 350 °C und 430 °C.

Basierend auf den erfolgreichen Umsetzungen der Metalle Zn und Mn mit dem Liganden 1,2,3-TzH gelang es, durch die Umsetzung von Ansätzen mit variierenden Zn:Mn-Verhältnissen zur Bildung einer Mischkristallreihe zu gelangen, welche von einem Zn:Mn-Verhältnis von 9:1 bis 7,5:2,5 zu phasenreinen Produkten führt. Die gebildeten Produkte zeigten dabei eine Aktivierung von Photolumineszenzeigenschaften unter Beibehaltung der Kristallstruktur und der damit verbundenen Mikroporosität. XRF- und REM/EDX-

Untersuchungen konnten die chemische Zusammensetzung der Verbindung mit der auf Einwaagedaten beruhenden Summenformel ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) auf in etwa ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ verifizieren und darüber hinaus die statistische Verteilung von Mn^{2+} in der Substanz nachweisen. Es ist fraglich, ob die bereits publizierte Synthesroute zur Darstellung der MET-Netzwerke die Möglichkeit zu einer solchen Mischkristallreihe bietet, da die beiden Netzwerke bei dieser Herangehensweise aus unterschiedlichen Metallvorstufen ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. ZnCl_2) sowie bei stark unterschiedlichen Bedingungen (120 °C für 240 h bzw. 25 °C für 24 h) dargestellt wurden¹⁰⁹. Die solvensfreie Darstellung in Abschnitt 4.4 verlief hingegen bei sehr ähnlichen Synthesebedingungen und über den gleichen Zeitraum.

Weiterhin gelang es ebenfalls, den Liganden 1,2,4-TzH mit dem trivalenten Metallchlorid FeCl_3 umzusetzen, welcher in der chiralen Raumgruppe $P 3_2 21$ salzartig auskristallisiert und die Zusammensetzung $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl}$ (**23**) aufweist. Die Oxidationsstufe von +III des Fe-Zentrums blieb während der Reaktion erhalten. Der Komplex zeigt eine thermische Belastbarkeit bis 175 °C und eine mögliche Konversion zu einer höher vernetzten Verbindung, deren Zusammensetzung und Struktur im Rahmen dieser Arbeit aber nicht bestimmt werden konnte.

4.5 Synthese und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen der Übergangsmetallchloride MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 und FeCl_3 mit Piperazin

Im folgenden Kapitel wurde von der initialen Syntheseroute, welche auf der Redoxreaktion von elementaren Metallen und deren Oxidation durch protische Amino-Heterozyklen unter Bildung von molekularem Wasserstoff H_2 basiert, abgewichen. Stattdessen kamen nun die wasserfreien, divalenten Chloride der Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn zum Einsatz, welche mit Schmelzen des Liganden Piperazin (pipz) umgesetzt wurden. Obwohl Redox-Reaktionen hier nicht auszuschließen sind, war das primäre Ziel, Koordinationspolymere durch Adduktbildung zu erhalten. Ein erfolgreicher Einsatz dieser Synthesestrategie gelang z.B. mit der Umsetzung wasserfreier Seltenerd-Halogenide mit einer Schmelze des ditopischen Linkers 4,4'-bipy zu den Gerüsten des Typs ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ u.a.)^{39,124,125}.

Da bereits Arbeiten zu den Umsetzungen der divalenten Übergangsmetallchloride MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 und ZnCl_2 mit Azolen (1H-Imidazol, 1,2,4-1H-Triazol) existierten⁸⁶, wurde hier erstmals der Azin-Ligand Piperazin (pipz) verwendet. Gerüstverbindungen mit diesem Liganden sind nur wenige bekannt. Es existieren diverse drei-dimensional vernetzte Chloro-Piperazin-Gerüstverbindungen des Typs $^3_\infty[\ddot{U}\text{MCl}_2(\text{pipz})]$ ($\ddot{U}\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}$) sowie mit CdBr_2 und CuI_2 ^{126,127,128}, darüber hinaus sind jedoch nur einige Komplexe mit Piperazinliganden und -derivaten wie zum Beispiel die Verbindungen $(\text{dmpipzH}_2)[\text{FeBr}_4]_2$ und $[(\text{ZnSO}_3)\text{pipz}]$ bekannt^{129,130}. Piperazin wird häufiger im Bereich der MOFs als Templat verwendet, wo es zwar zum Teil kristallographisch ausgeordnet in Strukturen auftritt, jedoch nicht an einer Koordination von Metallzentren oder als Linker zwischen Konnektoren beteiligt ist^{131,132}.

Ursprünglich wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Lösemittel verzichtet, es wurden jedoch Toluol und Pyridin verwendet, um die Kristallisation der Reaktionsprodukte zu verbessern. Dabei konnte jedoch auch beobachtet werden, dass bei Einsatz von Pyridin als Hilfs-Solvens neue Verbindungen entstanden, so dass neben den Umsetzungen im 2-Komponenten-System Metallhalogenid/Piperazin auch Synthesen mit dem 3-Komponenten-System Metallhalogenid/Piperazin/Pyridin durchgeführt werden, um so ein größeres Feld an Reaktionsprodukten mit Piperazin als Linkermolekül zu erschließen.

4.5.1 Synthese der Verbindungen $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (24), $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3](\text{pipz})$ (25), $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26), $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27), $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) sowie der Verbindungen des Typs $^1_\infty[\ddot{U}\text{MCl}_2(\text{py}_2(\text{pipz}))]$ ($\ddot{U}\text{M} = \text{Mn}$ (29), Fe (30), Co (31))

Für die direkte Umsetzung der Chloride mit Piperazin wurden 1,0 mmol der wasserfreien Chloride MnCl_2 (125,8 mg), FeCl_2 (125,8 mg), CoCl_2 (129,8 mg) und ZnCl_2 (136,3 mg) mit 4,0 mmol (344,6 mg) des Liganden Piperazin (pipz) in einer Duranglas-Ampulle eingewogen und bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschmolzen. Dabei musste der Ansatz während der Arbeiten unter Vakuum mit flüssigem N_2 gekühlt werden, um ein Absublimieren des Liganden zu verhindern. Die für die Reaktionen verwendeten Temperaturprogramme können Tabelle 4.5.1 entnommen werden. Da im Gegensatz zu den Umsetzungen elementarer Metalle mit den protischen Amin-Heterozyklen keine Wasserstoff-Bildung zu erwarten war, welche eine Durchmischung des Ansatzes in der Ampulle während der Reaktion begünstigen würde, wurden die Ansätze auf eine Temperatur nahe des Siedepunkts des Liganden pipz ($146 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁹³) gebracht, um durch die höhere Aktivität des Liganden einen möglichst vollständigen Umsatz

zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde eine Temperatur von 140 °C als Zieltemperatur für die Synthese gewählt.

Tabelle 4.5.1: Temperaturprogramme für die Umsetzung der wasserfreien divalenten Metallhalogenide mit dem Liganden pipz.

Metallhalogenid	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
MnCl₂	1 °C/h	140 °C	72 h	1 °C/h
FeCl₂	5 °C/h	140 °C	240 h	5 °C/h
CoCl₂	1 °C/h	140 °C	72 h	1 °C/h
ZnCl₂	1 °C/h	140 °C	72 h	1 °C/h
FeCl₃	20 °C/h	140 °C	72 h	20 °C/h

Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden in Zwei-Kammer-Ampullen in einem Temperaturgradienten von 60 °C bis Raumtemperatur und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar von überschüssigem Liganden befreit. Bei den Umsetzungen der divalenten Metallchloride konnten in allen Ansätzen Einkristalle für eine Strukturbestimmung mit röntgenographischen Methoden erhalten werden. Bei der Umsetzung von FeCl₃ mit pipz konnten erst durch Zusatz von 0,3 ml des Hilfslösemittels Toluol während der Synthese Einkristalle für eine Strukturaufklärung der Verbindung [FeCl₃(Hpipz)(pipz)] (**28**) erhalten werden (siehe Abschnitt 4.5.2).

Die Darstellung der 1-dimensionalen Koordinationspolymere des Typs $^1_{\infty}[\dot{U}MCl_2(py)_2(pipz)]$ ($\dot{U}M = \text{Mn}$ (**29**), Fe (**30**), Co (**31**)) wurden 1,0 mmol der wasserfreien Metallchloride MnCl₂ (125,8 mg), FeCl₂ (125,8 mg), CoCl₂ (129,8 mg) und ZnCl₂ (136,3 mg) mit jeweils 2,0 mmol (172,4 mg) des Liganden pipz und zusätzlich einem Überschuss des Co-Liganden py (0,3 ml; 0,294 g bei $\rho = 0,98 \text{ g/cm}^3$; 3,7 mmol)⁹³ in Duranglas-Ampullen eingewogen. Alle Ansätze wurden mit flüssigem N₂ ausgefroren und unter statischem Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) auf Raumtemperatur erwärmt, um in py gelöstes Argon zu entgasen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die eingesetzten Temperaturprogramme sind Tabelle 4.5.2 entnommen zu entnehmen.

Tabelle 4.5.2: Temperaturprogramme für die Umsetzungen der Metallchloride mit pipz und py

Metallchlorid	Aufheizrate	Zieltemperatur	Haltezeit	Abkühlrate
MnCl₂	0,2 °C/h	140 °C	72 h	0,2 °C
FeCl₂	0,2 °C/h	140 °C	72 h	0,2 °C
CoCl₂	0,5 °C/h	120 °C	72 h	0,5 °C

Die Ansätze mit den Reaktionsprodukten wurden bei Unterdruck ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) und moderater Temperatur (40 °C, Büchi-Glasofen) in einem Schlenkrohr über einen Zeitraum von 24 h von überschüssigem Pyridin befreit, bevor im Temperaturgradienten von 60 °C bis Raumtemperatur überschüssiges Piperazin entfernt wurde.

4.5.2 Kristallstrukturen der Verbindungen $[MnCl_3(Hpipz)(pipz)]$ (24), $^2_\infty[Fe_2Cl_4(pipz)_3] \cdot pipz$ (25) und $[\ddot{U}MCl_2(pipz)_2]$ ($\ddot{U}M = Co$ (26), Zn (27)) sowie $[FeCl_3(Hpipz)(pipz)]$ (28)

Die Umsetzung von wasserfreiem $MnCl_2$ führte zur Bildung eines farblosen Pulvers, aus welchem transparente Einkristalle mit blockförmigem Habitus für eine strukturelle Charakterisierung mit Röntgenbeugungsmethoden isoliert werden konnten. Kristallographische Daten sind Tabelle 4.5.3 zu entnehmen.

Tabelle 4.5.3: Kristallographische Daten der Strukturlösung aus Röntgenbeugungsdaten eines Einkristalls der Verbindung $[MnCl_3(Hpipz)(pipz)]$ (24).

Summenformel	$C_8H_{21}MnN_4Cl_3$
Molmasse	334,58 g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P 1
Strahlung	Mo- K_α (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 790,96(4)$ pm $b = 890,43(6)$ pm $c = 1027,47(7)$ pm $\alpha = 94,54(2)^\circ$ $\beta = 99,15(2)^\circ$ $\gamma = 98,13(2)^\circ$
Multiplizität	$Z = 2$
Zellvolumen	$703,36(8) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$1,580 \text{ g/cm}^3$
F (000)	347
Absorptionskoeffizient	$1,389 \text{ cm}^{-1}$
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	$5,28^\circ \leq 2\theta \leq 60,28^\circ$
Gemessene Reflexe	11226
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	3812; 0,022
Zahl der verfeinerten Parameter	147
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,026; 3520
R_1 für alle Reflexe	0,030
wR_2 (alle)	0,065
Restelektronendichte	$-0,33/0,99 \text{ e} \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$

Gleichzeitig deuten die interatomaren Abstände zwischen dem Mn-Zentralatom und den umgebenden Cl- und N-Atomen auf die Oxidationsstufe +II des Metalls hin, was die Anwesenheit einer kationischen Ligandenspezies für äußere Ladungsneutralität zwingend erforderlich macht (siehe Tab. 4.5.4). Die Mn-N-Abstände liegen im für Mn^{2+} erwarteten Bereich von 223 pm – 231 pm^{133,55,90} für eine Koordinationszahl >4. Die Mn-Cl-Abstände für Mn^{2+} werden in einem Bereich von 234 pm – 242 pm¹³⁴ erwartet und liegen in dieser Struktur alle am oberen Ende des Bereiches, da es in der äquatorialen Position vermutlich zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen den drei Cl-Anionen kommt, deren Gesamtladung durch das zentrale Mn^{II} -Kation nicht vollständig kompensiert wird.

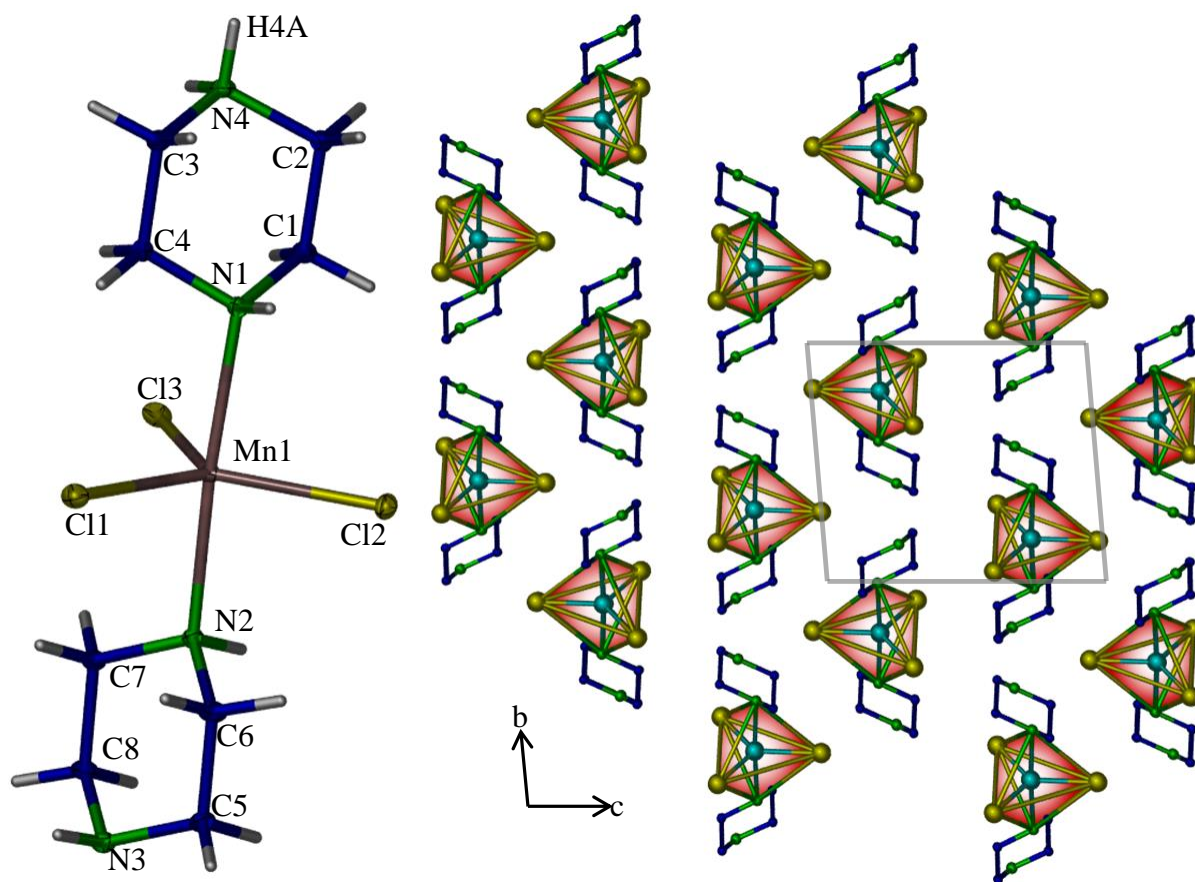


Abbildung 4.5.1: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (24) (links – thermische Auslenkungellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome) und Ansicht der Packung des Komplexes entlang der $[100]$ -Projektion; gelb = Cl, grau = Mn, grün = N, blau = C, weiß = H, Koordinationspolyeder der Metallumgebung rechts dargestellt, H-Atome zur Übersicht rechts nicht abgebildet.

Das fünffach koordinierte Metallzentrum (siehe Abb. 4.5.1) weist einen Trigonalitäts-Index^{135,136,137} von $\tau = 0,90$ auf, was auf eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide hindeutet.

Tabelle 4.5.4: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Kristallstruktur des Komplexes [MnCl₃(Hpipz)(pipz)] (24)

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Mn1-Cl1	242,14(4) pm	Cl1-Mn1-Cl2	121,51(2)°
Mn1-Cl2	243,13(4) pm	Cl1-Mn1-Cl3	115,69(1)°
Mn1-Cl3	240,80(4) pm	Cl2-Mn1-Cl3	122,79(2)°
Mn1-N1	228,5(1) pm	N1-Mn1-N2	176,27(4)°
Mn1-N2	230,8(1) pm	N1- Mn1-Cl1	92,81(3)°

Die Umsetzung von wasserfreiem FeCl₂ mit pipz führte zur Bildung von grünlichen, transparenten Einkristallen mit blockförmigem Habitus, die nach Absublimieren von überschüssigem Liganden sehr leicht zu isolieren waren. Geeignete Einkristalle wurden für eine Bestimmung der Kristallstruktur mit Röntgenbeugungsmethoden herangezogen. Kristallographische Daten der Strukturlösung mit direkten Methoden und deren Verfeinerung können Tabelle 4.5.5 entnommen werden.

Tabelle 4.5.5: Kristallographische Daten des Einkristalls der Verbindung ²⁺[Fe₂Cl₄(pipz)₃]·pipz (25)

Summenformel	C ₈ H ₂₀ FeCl ₂ N ₄
Molmasse	299,03 g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Strahlung	Mo-K _α (71,073 pm)
Gitterparameter	<i>a</i> = 715,1(1) pm <i>b</i> = 837,4(1) pm <i>c</i> = 1144,8(2) pm <i>α</i> = 108,13(1)° <i>β</i> = 98,17(1)° <i>γ</i> = 101,17(1)°
Multiplizität	<i>Z</i> = 2
Zellvolumen	622,3(2) Å ³
Röntgenographische Dichte	1,596 g/cm ³
F (000)	312
Absorptionskoeffizient	1,616 cm ⁻¹
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	5,30° ≤ 2θ ≤ 60,68°
Gemessene Reflexe	4519
Unabh. Reflexe; R _{int} (alle)	3379; 0,029
Zahl der verfeinerten Parameter	212
R ₁ für <i>n</i> Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); <i>n</i>	0,030; 2281
R ₁ für alle Reflexe	0,037
wR ₂ (alle)	0,075
Restelektronendichte	-0,54/1,74 e · 10 ⁶ pm ⁻³

Es bildet sich ein zweidimensionales Koordinationspolymer der Zusammensetzung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**). Ähnlich dem zuvor beschriebenen Mn-Komplex $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**) ist auch in dieser Kristallstruktur das Metallzentrum trigonal-bipyramidal koordiniert. Im Unterschied zur Struktur des Komplexes wird hier jedoch eine äquatoriale Koordination von drei pipz-Liganden beobachtet, welche die Rolle von ditopischen Linkern einnehmen, wodurch ein 2-dimensionales Koordinationspolymer mit Bienenwaben-Schichten gebildet wird (siehe Abb. 4.5.2). Zum Ladungsausgleich der divalenten Fe-Zentren sind axial zwei Chlorid-Anionen koordiniert, welche die Schichten nach oben und unten abschließen und nicht weiter koordinieren. Gleichzeitig kommt es zwischen den Schichten zur Bildung von kanal-ähnlichen Kavitäten, welche durch die sechseckigen Zyklen in einer Schicht aufgespannt werden und in der Kristallstruktur durch ein nicht-koordiniertes pipz-Molekül okkupiert sind, welches zwischen den koordinationspolymeren Schichten interkaliert ist.

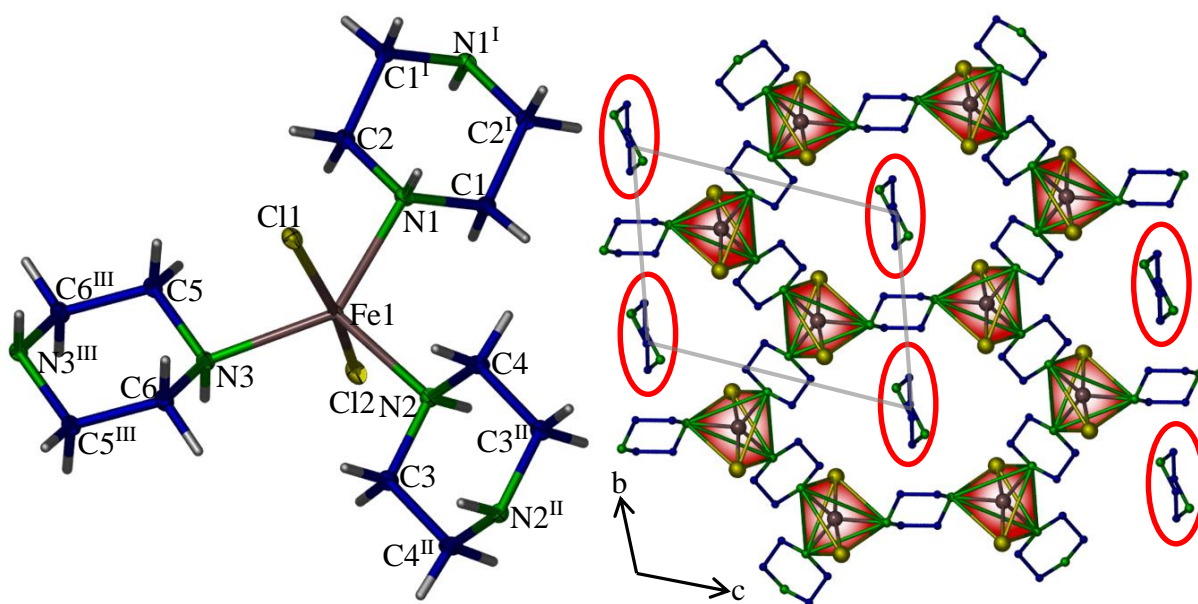


Abbildung 4.5.2: Koordinationsphäre der Fe-Zentren in der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Hpipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**) (links – thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome; Beschriftungen der H-Atome zur Übersicht nicht abgebildet); [100]-Projektion einer Schicht der Kristallstruktur mit eingezeichneten Koordinationspolyedern (rechts) und eingeblendeten pipz-Molekülen (rote Umrandung), H-Atome zur Übersicht nicht abgebildet; grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H, Symmetrie-Operatoren: I: $-x, 1-y, 1-z$; II: $1-x, -y, 1-z$; III: $1-y, 1-y, 2-z$.

Das Molekül ist dabei nicht fehlgeordnet und über Wechselwirkungen der beiden Aminogruppen an das Gitter assoziiert ($d_{\text{N-Cl}} = 330,7(2)$ pm). Eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel ist Tabelle 4.7.5 zu entnehmen. Die Abstände zwischen dem zentralen Metallatom und den Umgebenden N- bzw. Cl-Atomen ($d_{\text{FeII-Cl}} = 242$ pm - 244 pm ; $d_{\text{FeII-N}} = 212$ pm – 215 pm ^{138,139,140,141}) deuten auf divalentes Fe hin. Der

aus der Struktur berechnete Trigonali-täts-Index betrug $\tau = 0,90$, was auf ein leicht verzerrtes Polyeder hindeutet.

Tabelle 4.5.6: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Hpipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (25)

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Fe1-N1	215,4(2) pm	Cl1-Fe1-Cl1	168,87(2)°
Fe1-N2	215,2(2) pm	Cl1-Fe1-N1	85,27(5)°
Fe1-N3	212,0(2) pm	Cl1-Fe1-N2	91,89(5)°
Fe1-Cl1	244,67(7) pm	Cl1-Fe1-N3	91,40(5)°
Fe1-Cl2	242,38(7) pm	N1-Fe1-N2	137,27(7)°

Die Umsetzung von wasserfreiem CoCl_2 mit pipz führte zur Bildung eines blau-violetten Pulvers, aus welchem leicht bläuliche Einkristalle mit blockförmigem Habitus isoliert wurden (Für kristallographische Daten siehe Tabelle 4.5.7).

Tabelle 4.5.7: Kristallographische Daten des Einkristall der Verbindung $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26).

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CoN}_2$
Molmasse	302,11 g/mol
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P ca 2_1
Strahlung	Mo- K_{α} (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 879,0(2)$ pm $b = 1141,2(3)$ pm $c = 1262,6(3)$ pm
Multiplizität	$Z = 4$
Zellvolumen	1266,6(5) Å ³
Röntgenographische Dichte	1,584 g/cm ³
F (000)	630
Absorptionskoeffizient	1,753 cm ⁻¹
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	5,84° ≤ 2θ ≤ 59,92°
Gemessene Reflexe	7609
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	3538; 0,030
Zahl der verfeinerten Parameter	141
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,022; 3300
R_1 für alle Reflexe	0,026
wR_2 (alle)	0,049
Restelektronendichte	-0,30/0,39 e · 10 ⁶ pm ⁻³

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt nach der Strukturlösung mit direkter Methode und Verfeinerung einen tetraedrischen Komplex der Zusammensetzung $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**), welcher in der azentrischen, orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ kristallisiert. Dabei ist das tetraedrisch koordinierte Co-Zentrum des Komplexes von zwei Cl-Atomen und zwei pipz-Liganden umgeben. Die Azentrität der Struktur kommt durch die gleichgerichtete Anordnung aller Komplexe in der Elementarzelle zustande (siehe Abb. 4.5.3). Bei einer Betrachtung entlang der kristallographischen $[100]$ -Richtung kann die Struktur so in sich wiederholende Schichten aus Cl-Atomen, Co-Atomen und pipz-Liganden unterteilt werden, die sich nach dem Muster ABCABCABC wiederholen. Die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Metallatom und den Atomen der direkten koordinativen Umgebung deuten dabei auf ein divalentes Co-Zentrum hin (für eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel siehe Tabelle 4.5.8).

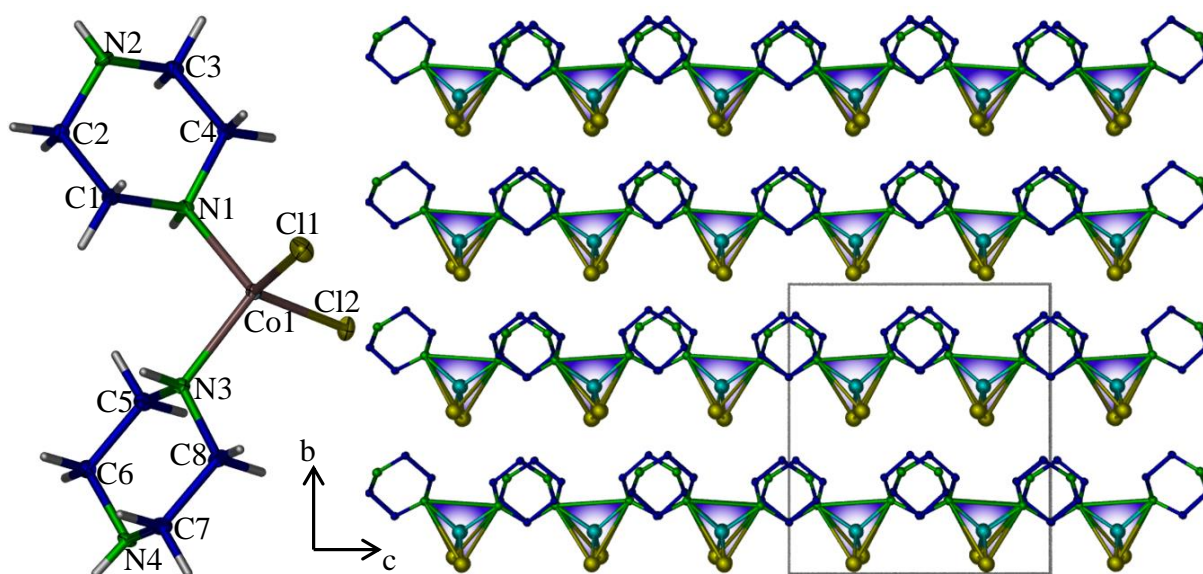


Abbildung 4.5.3: Komplexer Aufbau der Verbindung $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) in der Kristallstruktur (links – thermale Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome; Beschriftung für Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet) und Projektion der Struktur entlang $[100]$ (rechts – Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet); grau = Co, gelb = Cl, blau = C, grün = N, weiß = H.

Tabelle 4.5.8: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Co1-Cl1	224,53(6) pm	Cl1-Co1-Cl2	113,51(2)°
Co1-Cl2	224,62(6) pm	Cl1-Co1-N1	110,77(4)°
Co1-N1	205,2(1) pm	Cl1-Co1-N3	111,65(4)°
Co1-N3	204,7(1) pm	Cl2-Co1-N1	109,13(4)°
		Cl2-Co1-N3	106,62(4)°
		N1-Co1-N3	104,70(6)°

Dies wird ebenfalls durch die Massenbilanz des Komplexes nach der Strukturanalyse unter Annahme von neutralen pipz-Liganden und Cl⁻-Anionen bestätigt. Die interatomaren Abstände für Co-Cl und Co-N liegen dabei in den erwarteten Bereichen für divalentes, tetraedrisch koordiniertes Co²⁺ ($d_{\text{CoII-N}} = 194 \text{ pm} - 205 \text{ pm}$; $d_{\text{CoII-Cl}} = 223 \text{ pm} - 226 \text{ pm}$)^{142,143}. Dabei liegt eine gute Übereinstimmung mit den Abständen in der Struktur der Verbindung ¹_∞[CoCl₂(pipz)] vor ($d_{\text{CoII-N}} = 204 \text{ pm} - 206 \text{ pm}$; $d_{\text{CoII-Cl}} = 224,3 \text{ pm}$)¹³⁵. Dabei sind die Co-N-Abstände etwas länger als die bislang beobachteten Abstände zwischen einem tetraedrisch koordinierten Co²⁺-Kation und anionischen Azolat-Anionen, was dem neutralen Charakter des Azin-Liganden und den unterschiedlichen elektronischen Systemen der Azin- und Azol-Liganden zuzuschreiben ist^{94,55,57}.

Die Umsetzung von wasserfreiem ZnCl₂ mit pipz resultierte in einem farblosen Pulver. Es konnten farblose, transparente Einkristalle mit blockartigem Habitus isoliert werden, die für eine Strukturbestimmung am Einkristall geeignet waren. Kristallographische Daten können Tabelle 4.5.9 entnommen werden.

Tabelle 4.5.9: Kristallographische Daten des Einkristalls der Verbindung [ZnCl₂(pipz)₂] (27).

Summenformel	C₈H₂₀Cl₂ZnN₄
Molmasse	308,58 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Strahlung	Mo-K _α (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 2094,7(4) \text{ pm}$ $b = 518,06(9) \text{ pm}$ $c = 1442,3(3) \text{ pm}$ $\beta = 126,73(1)^\circ$
Multiplizität	<i>Z</i> = 4
Zellvolumen	1254,4(4) Å ³
Röntgenographische Dichte	1,634 g/cm ³
F (000)	642
Absorptionskoeffizient	2,360 cm ⁻¹
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	4,86° ≤ 2θ ≤ 60,26°
Gemessene Reflexe	9536
Unabh. Reflexe; R _{int} (alle)	1731; 0,027
Zahl der verfeinerten Parameter	71
R ₁ für <i>n</i> Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); <i>n</i>	0,021; 1596
R ₁ für alle Reflexe	0,024
wR ₂ (alle)	0,054
Restelektronendichte	-0,30/0,55 e · 10 ⁶ pm ⁻³

Das zentrale Zn-Atom ist dabei von zwei Cl-Atomen und zwei pipz-Liganden koordiniert, welche keine weitere Verbrückung eingehen. Obwohl der Komplex den gleichen strukturellen Aufbau wie $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**28**) hat, zeigt die Röntgenstrukturanalyse am Einkristall eine andere räumliche Anordnung der komplexen Einheiten. Während der Kobalt-Komplex $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) in der azentrischen, orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ kristallisiert (vgl. Tabelle 4.5.7 und Abb. 4.5.3), weist der Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**29**) die zentrosymmetrische, monokline Raumgruppe $C2/c$ auf. Der Komplex selber ist durch das Auftreten des divalenten Zn-Zentrums im Vergleich mit der analogen Co-Verbindung in seinen interatomaren Abständen etwas kürzer (ausgewählte interatomare Abstände und Winkel können Tabelle 4.5.10 entnommen werden). Die Anordnung der komplexen Einheiten in der Raumgruppe $C2/c$ wird hier durch Wechselwirkungen zwischen benachbarten, terminal angeordneten N-H-Funktionen ($d_{\text{N-N}} = 311,2(2)$ pm) sowie den N-H-Funktionen am Metallzentrum, welche eine schwachen Assoziation zu benachbarten Cl-Atomen einer anderen komplexen Einheit eingehen ($d_{\text{N-Cl}} = 352,9(3)$ pm), bedingt (siehe auch Abb. 4.5.4).

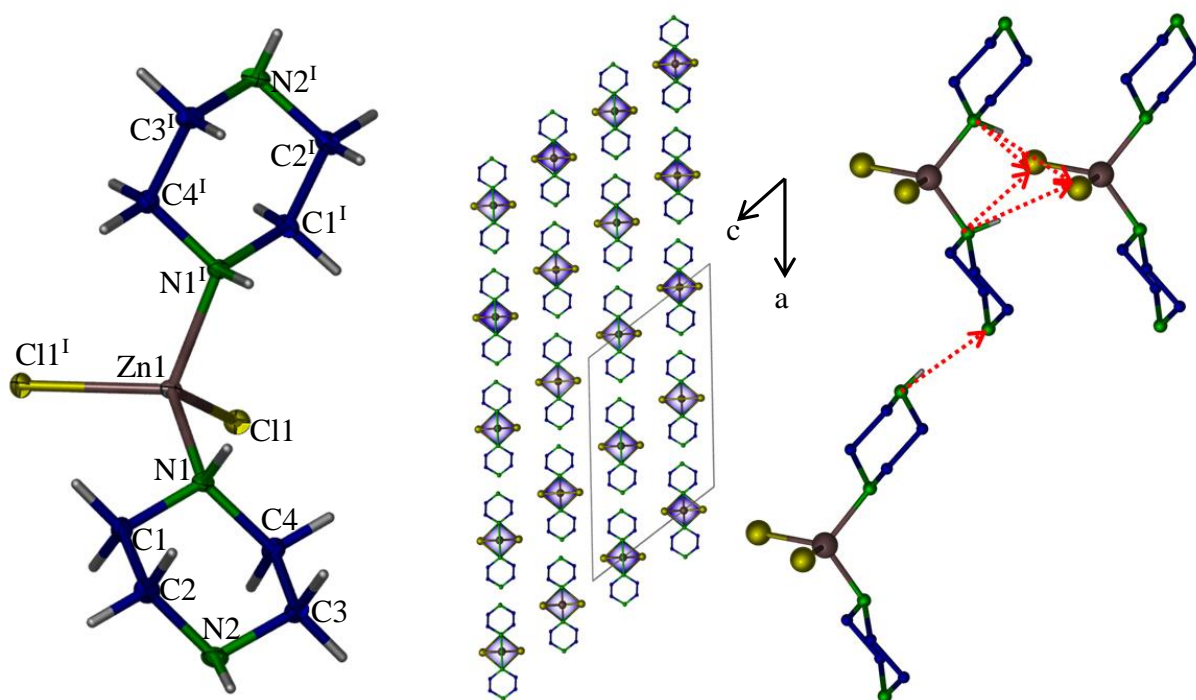


Abbildung 4.5.4: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**) (links – Beschriftungen der Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet; thermale Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome), Projektion der Struktur entlang der $[010]$ und eingeblendeten Koordinationspolyedern (mitte) sowie schematische Darstellung der Wechselwirkungen, welche die Packung der komplexen Einheiten vermutlich beeinflussen (rechts – nur relevante Wasserstoffatome abgebildet); grau = Zn, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H; Symmetrieeoperationen: $I = 1-x, y, 0,5-z$.

Die Abstände sind zu groß, als dass man an dieser Stelle von Brückenbildung sprechen kann. Die relative Nähe der funktionalen Gruppen und ihre formale Polarisierung auf Basis der Elektronegativitäten in der Amino-Funktion bzw. angenommenen anionischen Ladung der Cl-Atome lassen diese Wechselwirkungen jedoch energetisch günstig erscheinen.

Die Abbildung zeigte weiterhin, dass die komplexen Einheiten entlang der kristallographischen *b*-Achse in diskreten Schichten angeordnet sind. Dabei sind die Tetraeder innerhalb einer Schicht gleich orientiert. Bei Betrachtung entlang der kristallographischen *c*-Achse sind die Tetraeder jedoch mit alternierender Orientierung angeordnet, wodurch die Struktur der Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**) zentrosymmetrischen Charakter erhält.

Tabelle 4.5.10: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**), Symmetrieoperationen: I = 1-x, y, 0,5-z; II = x, y-1, z; III = 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z.

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Zn1-N1	204,7(1) pm	N1-Zn1-N1 ^I	103,68(7)°
Zn1-Cl1	223,93(5) pm	N1-Zn1-Cl1	111,06(3)°
Cl1 ^{II} -N1	352,9 (3) pm	Cl1-Zn1-Cl1 ^I	107,15(2)°
N2 ^{III} -N2	311,2(2) pm		

Die Reaktion von wasserfreiem FeCl_3 mit einer Schmelze des Liganden pipz führte zur Bildung eines bräunlichen Pulvers ohne Einkristalle. Der Zusatz von 0,3 ml Toluol führte bei der Reaktion zur Bildung von transparenten, farblosen Einkristallen, welche unter dem Polarisationsfilter leicht rötliche Farbstiche aufwiesen. Die erhaltene Verbindung ist isotyp zu dem aus der Umsetzung von MnCl_2 mit pipz erhaltenen Komplex $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**). Die Oxidationsstufe des Fe-Kations von +III wurde während der Reaktion mit dem Liganden pipz auf +II reduziert, wobei der Mechanismus dieser Reaktion und ihre Nebenprodukte bislang nicht aufgeklärt werden konnten. Die Untersuchung von Einkristallen aus der Umsetzung von FeCl_3 mit pipz ergab eine trikline Zelle mit der Raumgruppe *P* 1 mit den Gitterparametern $a = 792,0(2)$ pm, $b = 889,7(2)$ pm, $c = 1036,0(2)$ pm und $\alpha = 94,4(2)^\circ$, $\beta = 99,0(2)^\circ$, $\gamma = 97,8(2)^\circ$ (siehe Tab. 4.5.11). Wie bei dem bereits beschriebenen Mn-Komplex war es möglich, mittels der Elektronendichte-Kartierung eine N-H-N-Wasserstoffbrücke aufzulösen, die zwei Komplexe linear über die terminalen Amino-Funktionen miteinander assoziiert. Zusätzlich ist das Brückenproton Teil einer über die beiden Stickstoff-Atome delokalisierten kationischen Spezies Hpipz. Es können zwei endständige Protonen an den beiden Stickstoff-Atomen verfeinert werden (siehe Abb. 4.5.5). Die Untersuchung der interatomaren Abstände zwischen dem trigonal-bipyramidal koordinierten Fe-Zentren und den umgebenden Cl- und N-Atomen belegt die Reduktion des Metallzentrums von +III auf +II während der Reaktion mit pipz (siehe Tabelle 4.5.12). Der N-N-Abstand der protonierten Ammonium-Funktion und der terminalen Amino-Gruppe liegt mit 270 pm ebenfalls im erwarteten Bereich für eine N-H-N-Brücke⁵⁷. Der aus dem trigonal-

bipyramidalen Koordinationspolyeder des zentralen Fe^{II}-Kations bestimmte Trigonalitäts-Index τ deutet mit einem Wert von 0,90 auf eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide hin.

Tabelle 4.5.11: Kristallographische Daten des Einkristalls der Verbindung [FeCl₃(Hpipz)(pipz)](28).

Summenformel	C ₈ H ₂₁ Cl ₃ FeN ₄
Molmasse	334,48 g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Strahlung	Mo-K α (71,073 pm)
Gitterparameter	$a = 794,5(2)$ pm $b = 893,7(2)$ pm $c = 1037,9(2)$ pm $\alpha = 94,51(3)^\circ$ $\beta = 99,10(3)^\circ$ $\gamma = 97,85(3)^\circ$ $Z = 2$
Zellvolumen	717,1(3) Å ³
Röntgenographische Dichte	1,550 g/cm ³
F (000)	348
Absorptionskoeffizient	15,9 cm ⁻¹
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	4,00° ≤ 2 θ ≤ 52,76°
Gemessene Reflexe	7267
Unabh. Reflexe; R _{int} (alle)	2829; 0,063
Zahl der verfeinerten Parameter	229
R ₁ für n Reflexe mit F _o > 4 σ (F _o); n	0,046; 2563
R ₁ für alle Reflexe	0,053
wR ₂ (alle)	0,101
Restelektronendichte	-0,38/0,52 e · 10 ⁶ pm ⁻³

Tabelle 4.5.12: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur des Komplexes [FeCl₃(Hpipz)(pipz)] (28) sowie der Trigonalitäts-Index τ .

Atome	Abstände (pm)	Atome	Winkel (°)
Fe1-N2	228,0(3)	N2-Fe1-N3	177,0(1)
Fe1-N3	225,7(3)	Cl1-Fe1-Cl2	120,18(5)
Fe1-Cl1	239,5(1)	Cl2-Fe1-Cl3	116,95(5)
Fe1-Cl2	239,2(1)	Cl3-Fe1-Cl1	122,87(5)
Fe1-Cl3	237,1(1)	N2-Fe1-Cl3	90,03(9)
		N3-Fe1-Cl3	90,25(9)

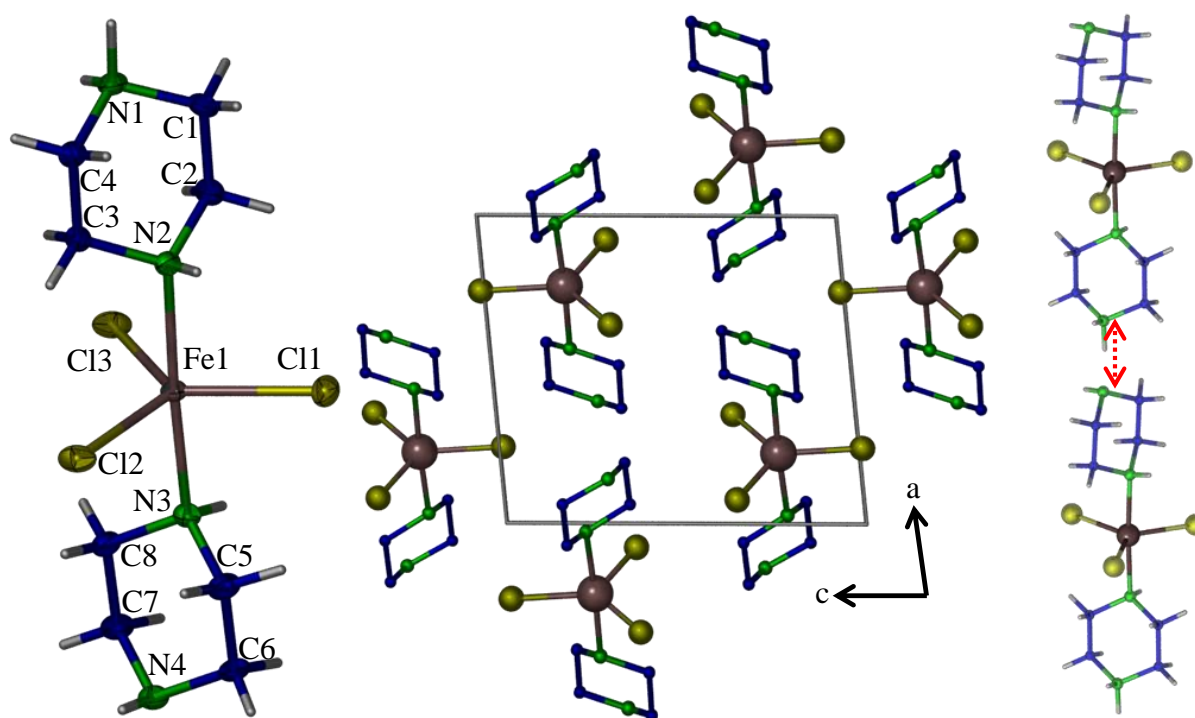


Abbildung 4.5.5: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) (links – thermale Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome), Projektion der Kristallstruktur entlang $[010]$ mit abgebildeter Elementarzelle (mitte – Wasserstoffatome zur Übersicht ausgeblendet) und Veranschaulichung der N-H-N-Wasserstoffbrücke (rot markiert) zwischen zwei komplexen Einheiten (rechts); grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H.

4.5.3 Kristallstrukturen der Verbindungen des Typs $1_{\infty}[\text{ÜMCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (ÜM = Mn (29), Fe (30), Co (31))

Die Umsetzungen der Metallchloride MnCl_2 , FeCl_2 und CoCl_2 mit dem Liganden pipz und dem Co-Liganden py führten zur Bildung von farblosen, hellgelben bzw. blassblauen Pulvern. Eine Umsetzung von ZnCl_2 mit pipz und py führte nur zur Bildung des bereits beschriebenen Komplexes $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27). Es konnten in allen Ansätzen Einkristalle mit blockförmigem Habitus für Röntgenstrukturanalysen isoliert werden. Die Einkristalle wurden dabei direkt aus den Ampullen nach der Reaktion entnommen, ohne dass zuvor eine Aufreinigung der Ansätze erfolgte.

Die Einkristalle zeigten nach der Strukturlösung mit direkten Methoden und Verfeinerung ein bislang unbekanntes 1-dimensionales Koordinationspolymer, welches aus linearen Strängen von oktaedrisch koordinierten Metallzentren besteht. Kristallographische Daten können Tabelle 4.5.13 entnommen werden.

Tabelle 4.5.13: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturen der Verbindungen $^1_\infty[\dot{U}MCl_2(py)_2(pipz)]$ ($\dot{U}M = Mn$ (29), Fe (30), Co (31))

Summenformel	C₁₄H₂₀Cl₂MnN₄	C₁₄H₂₀Cl₂FeN₄	C₁₄H₂₀Cl₂CoN₄
Molmasse	370,18 g/mol	371,09 g/mol	374,18 g/mol
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /n
Strahlung	Mo-K _α (71,073 pm)	Mo-K _α (71,073 pm)	Mo-K _α (71,073 pm)
Gitterparameter	<i>a</i> = 657,75(3) pm <i>b</i> = 1867,68(7) pm <i>c</i> = 729,47(3) pm <i>β</i> = 115,407(1)° <i>Z</i> = 2	<i>a</i> = 653,68(2) pm <i>b</i> = 1860,52(5) pm <i>c</i> = 724,07(2) pm <i>β</i> = 115,716(1)° <i>Z</i> = 2	<i>a</i> = 653,71(3) pm <i>b</i> = 1851,25(9) pm <i>c</i> = 718,63(3) pm <i>β</i> = 116,405(1)° <i>Z</i> = 2
Zellvolumen	809,49(6) Å ³	793,38(4) Å ³	778,94(6) Å ³
Röntgenographische Dichte	1,519 g/cm ³	1,553 g/cm ³	1,595 g/cm ³
F (000)	383	385	387
Absorptionskoeffizient	1,143 cm ⁻¹	1,285 cm ⁻¹	1,443 cm ⁻¹
Messtemperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Messbereich	6,54° ≤ 2θ ≤ 60,00°	4,38° ≤ 2θ ≤ 60,16°	6,70° ≤ 2θ ≤ 59,96°
Gemessene Reflexe	13071	23665	12076
Unabh. Reflexe; R _{int} (alle)	2266; 0,022	2334; 0,027	2177; 0,016
Zahl d. verf. Param.	96	96	96
R ₁ für <i>n</i> Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); <i>n</i>	0,021; 2085	0,020; 2204	0,021; 2060
R ₁ für alle Reflexe	0,024	0,022	0,022
wR ₂ (alle)	0,051	0,049	0,051
Restelektronendichte	-0,21/0,43 e · 10 ⁶ pm ⁻³	-0,25/0,47 e · 10 ⁶ pm ⁻³	-0,27/0,50 e · 10 ⁶ pm ⁻³

Die oktaedrisch koordinierten Metallzentren sind dabei durch axial-ständige pipz-Linker zu jeweils zwei benachbarten Metallzentren verknüpft. Je zwei *trans*-ständige Cl-Atome und py-Liganden sind äquatorial angeordnet und stellen dabei *end-on*-Liganden dar, welche keine weiteren koordinativen Wechselwirkungen ausbilden (siehe Abb. 4.5.6).

Die Stränge verlaufen dabei entlang der [101]-Richtung und sind in [010]-Richtung derart gestapelt, dass die terminalen py-Liganden auf Lücke stehen (in [101]-Richtung also überlappend angeordnet). Es konnten keine schwachen Wechselwirkungen innerhalb der Struktur wie N-H-N- oder N-H-Cl-Brücken oder Assoziationen beobachtet werden. Die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Mn-Atom und den aminischen N-Atomen lagen dabei im erwarteten Bereich für eine oktaedrische Koordination an ein divalentes Mn-

Zentrum ($d_{\text{Mn-N}(\text{pipz})} = 225 \text{ pm} - 231 \text{ pm}^{133,55,90}$). Eine Übersicht über relevante interatomare Abstände und Winkel kann Tabelle 4.5.14 entnommen werden.

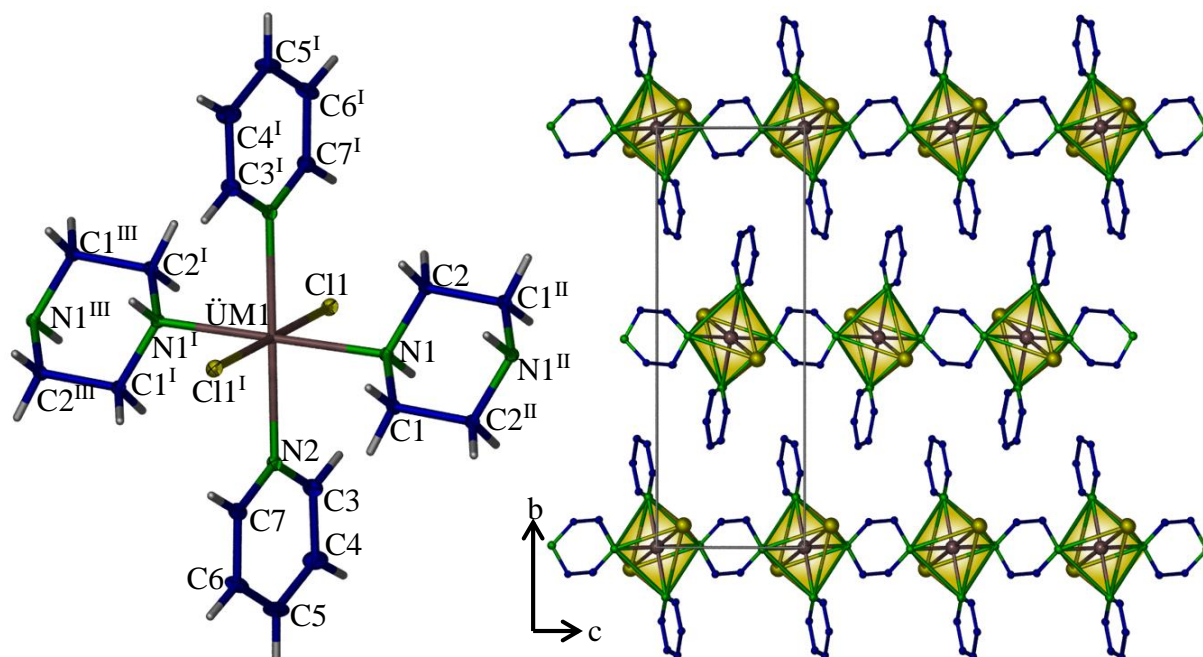


Abbildung 4.5.6: Kristallstruktur der Verbindungen $1_{\infty}[\ddot{U}MCl_2(\text{pipz})(\text{py})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (29), Fe (30), Co (31)) (links - thermale Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome); Projektion der Kristallstruktur entlang [100] mit eingefärbten Koordinationspolyedern (Wasserstoff-Atome zur Übersicht nicht abgebildet) und markierter Elementarzelle (rechts); grau = $\ddot{U}M$, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H; Symmetrieoperationen: I = $-x, 1-y, 1-z$; II = $1-x, 1-y, 2-z$; III = $x-1, y, z-1$.

Tabelle 4.5.14: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur der Verbindung $1_{\infty}[\text{MnCl}_2(\text{pipz})(\text{py})_2]$ (29).

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Mn1-N1	228,98(9) pm	N1-Mn1-N1 ^I	180°
Mn1-Cl1	251,40(2) pm	N1-Mn1-Cl1	93,36(2)°
Mn1-N2	238,28 (9) pm	Cl1-Mn1-Cl1 ^I	180°
		N1-Mn1-N2	85,74(3)°

Sowohl die beobachteten Mn-N-Abstände zwischen dem zentralen Metall und den axial koordinierten py-Liganden als auch die Mn-Cl-Abstände liegen etwas oberhalb der erwarteten Deckenwerte von 232 pm bzw. 242 pm¹³⁴. Wie bereits bei verschiedenen Verbindungen innerhalb dieser Arbeit beobachtet werden konnte, bilden die Metall-Kationen Mn^{2+} und Fe^{2+} mit dem Liganden pipz und den Cl^- -Anionen trigonal bipyramidale Koordinationen. Da in den Verbindungen des Typs $1_{\infty}[\ddot{U}MCl_2(\text{pipz})(\text{py})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (29), Fe (30), Co (31)) oktaedrische Koordinationssphären aufgebaut werden, ist davon auszugehen, dass hier sterische Effekte von Relevanz sind. Durch die elektronenreichen Aromaten des py-Liganden und der hohen Elektronendichte an den Chloriden muss es in der Koordinationssphäre der Metall-Kationen zu repulsiven Wechselwirkungen kommen, wodurch die interatomaren Abstände zwischen

den direkt koordinierten Atomen der Liganden und dem zentralen Metall länger als erwartet ausfallen.

Die aus der Strukturlösung bestimmten interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Fe-Atom und den oktaedrisch ankoordinierten Cl-Atomen, sowie den aromatischen und aminischen N-Atomen liegen dabei im Rahmen der für eine Bindung an ein divalentes Fe-Zentrum erwarteten Werte ($d_{\text{Fe-Cl}} = 244 \text{ pm} - 254 \text{ pm}$; $d_{\text{Fe-N}} = 217 \text{ pm} - 225 \text{ pm}$)^{138,144,140,145,141} und können Tabelle 4.5.15 entnommen werden.

Tabelle 4.5.15: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur der Verbindung $^1\text{z}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})(\text{py})_2]$ (30).

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Fe1-N1	224,11(9) pm	N1-Fe1-N1 ¹	180°
Fe1-Cl1	244,26(2) pm	N1-Fe1-Cl1	88,98(2)°
Fe1-N2	233,36(9) pm	Cl1-Fe1-Cl1 ¹	180°
		N1-Fe1-N2	94,38(3)°

Auch hier wurde analog zur isotypen Mn-Verbindung eine Verlängerung der Mn-N-Abstände zwischen dem zentralen Metallatom und den axialen py-Liganden beobachtet, was auf sterische Verdrängung der Liganden untereinander zurückzuführen ist. Dabei ist zu bemerken, dass der Ionenradius des divalenten Fe-Kations kleiner ist als der des divalenten Mn-Kations¹⁴⁶ und die Liganden hier entsprechend noch näher aneinander heranreichen als in der Mn-Verbindung.

Die interatomaren Abstände zwischen den Kobalt-Positionen und den oktaedrisch angeordneten Koordinationspartnern Cl (äquatorial – terminal), N_{pipz} (äquatorial – ditopisch verbrückend) und N_{py} (axial – terminal) können Tabelle 4.5.16 entnommen werden. Sie entsprechen den erwarteten Werten für eine oktaedrische Koordination eines divalenten Co²⁺-Kations ($d_{\text{Co-N}} = 214 \text{ pm} - 219 \text{ pm}$; $d_{\text{Co-Cl}} = 231 \text{ pm} - 249 \text{ pm}$)^{135,147}.

Tabelle 4.5.16: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur der Verbindung $^1\text{z}[\text{CoCl}_2(\text{pipz})(\text{py})_2]$ (31).

Atome	Interatomare Abstände	Atome	Interatomare Winkel
Co1-N1	218,69(9) pm	N1-Co1-N1 ¹	180°
Co1-Cl1	244,96(3) pm	N1-Co1-Cl1	93,24(3)°
Co1-N2	229,3(1) pm	Cl1-Co1-Cl1 ¹	180°
		N1-Co1-N2	85,50(3)°

4.5.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen der Metallhalogenide MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 und FeCl_3 mit dem Liganden pipz bzw. den Liganden pipz und py wurden durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen auf ihre Phasenreinheit hin analysiert. Dabei wurden die in den Abschnitten 4.5.2 und 4.5.3 beschriebenen Kristallstrukturen zur Simulation von Beugungsbildern verwendet, um weiterhin überprüfen zu können, ob es sich bei den erhaltenen Verbindungen um Haupt- oder Nebenprodukte der Reaktionen handelte.

Die Reaktion von MnCl_2 mit einer Schmelze des Liganden pipz führte zur Bildung des Komplexes $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**). Da in der Reaktion nur der Ligand und das Metallhalogenid eingesetzt wurden, muss es aufgrund der Massenbilanz der Reaktion zur Bildung eines weiteren Produktes kommen. Unter der Annahme, dass der Ligand pipz dazu in der Lage ist, sich selbst zu protonieren und das während der Reaktion ein Chlorid-Anion von einem MnCl_2 -Zentrum auf ein anderes Metallzentrum übertragen wird, muss neben dem Komplex $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**) auch eine Spezies der Zusammensetzung „ $\text{MnCl}(\text{pipz}^-)$ “

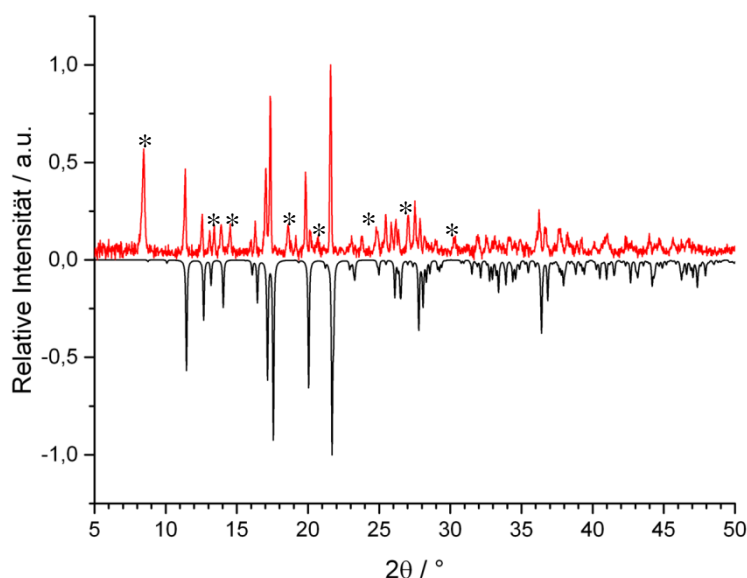


Abbildung 4.5.7: Pulverdiffraktogramm (rot) des Reaktionsproduktes der Umsetzung von MnCl_2 mit einer Schmelze des Liganden pipz im Vergleich mit einem simulierten Beugungsbild der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**) (schwarz, $\cdot(-1)$), Fremdreflexe der hypothetischen Phasen „ $\text{MnCl}(\text{pipz}^-)$ “ mit * markiert; Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$).

entstehen. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes der Umsetzung von wasserfreiem MnCl_2 mit dem Liganden pipz zeigt neben dem erwarteten Reflexmuster des Komplexes $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**26**) weiterhin Reflexe, welche keiner bekannten Phase mit den Elementen Mn/Cl/C/H/N zugeordnet werden konnten (siehe Abb. 4.7.5).

Dies bestätigt die Annahme, dass während der Umsetzung eine zweite Phase der Zusammensetzung „ $\text{Mn}^{2+}\text{Cl}(\text{pipz}^-)$ “ gebildet worden ist. Die Elementarzelle der Fremdphase konnte aufgrund zu weniger eindeutig zuzuordnender Reflexe nicht zufriedenstellend indiziert werden. Die Bildung der Nebenphase wird aber weiterhin durch ein aufgenommenes MIR-Spektrum bestätigt (siehe Abschnitt 4.5.5).

Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**27**) ist röntgenographisch phasenrein, was der Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild ergab (siehe Abb. 4.5.8).

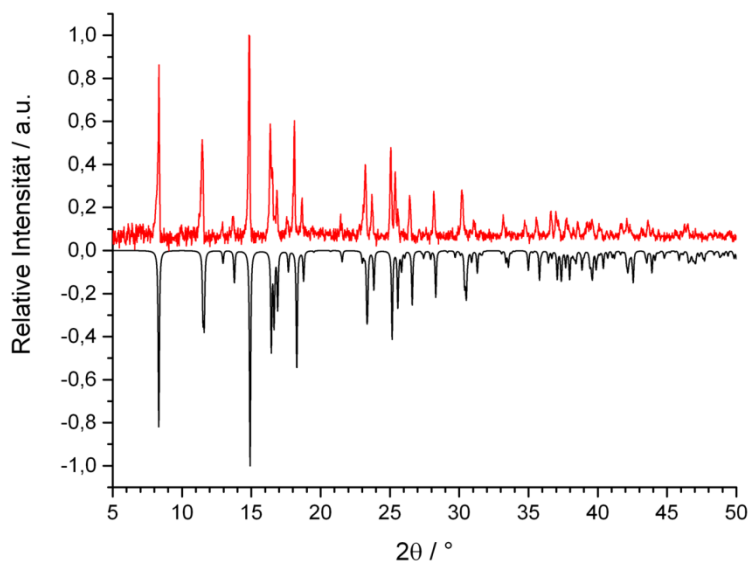


Abbildung 4.5.8: Pulverdiffraktogramm der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (rot) im Vergleich mit einem simulierten Beugungsbild der Kristallstruktur der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Hpipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**) (schwarz, $\cdot(-1)$); Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

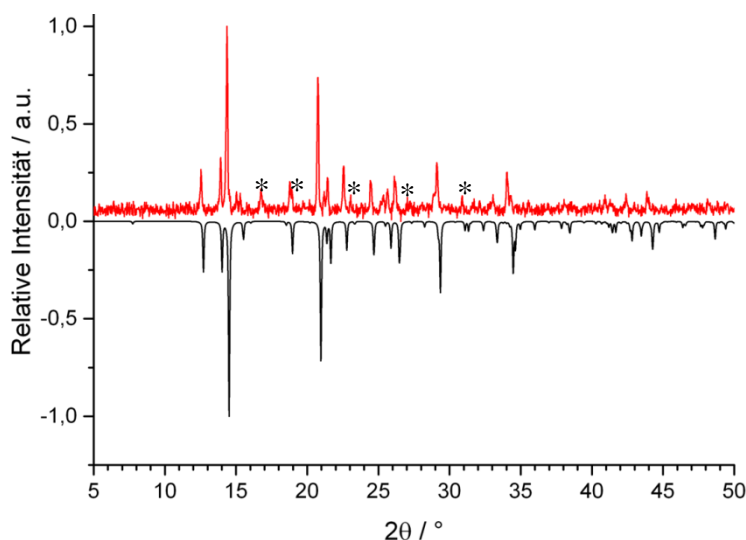


Abbildung 4.5.9: Pulverdiffraktogramm (rot) des Reaktionsproduktes der Umsetzung von wfr. CoCl_2 mit einer Schmelze des Liganden pipz im Vergleich mit einem simulierten Beugungsbild der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) (schwarz, $\cdot(-1)$) Fremdreﬂexe mit * markiert; Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

Ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von wasserfreiem ZnCl_2 mit dem Liganden pipz zeigt bei einem Vergleich mit dem aus Einkristalldaten der Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**) simulierten Beugungsbild ein röntgenographisch phasenreines Produkt, welches der Einkristallstruktur entspricht (siehe Abb. 4.5.10).

Ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von wasserfreiem CoCl_2 mit pipz zeigt neben der Bildung der Hauptphase $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) außerdem Reflexe, die bei einem Vergleich mit dem aus Einkristalldaten der Verbindung **26** simulierten Beugungsbild nicht zur Hauptphase passen. Vergleiche mit Datenbanken konnten keine Übereinstimmungen mit bekannten Phasen der Elemente Co/Cl/C/H/N/O aufzeigen. Es konnten auch keine Einkristalle dieser neuen Phase aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden, so dass eine strukturelle Charakterisierung dieser Nebenphase nicht möglich war (siehe Abb. 4.5.9).

Ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von wasserfreiem ZnCl_2 mit

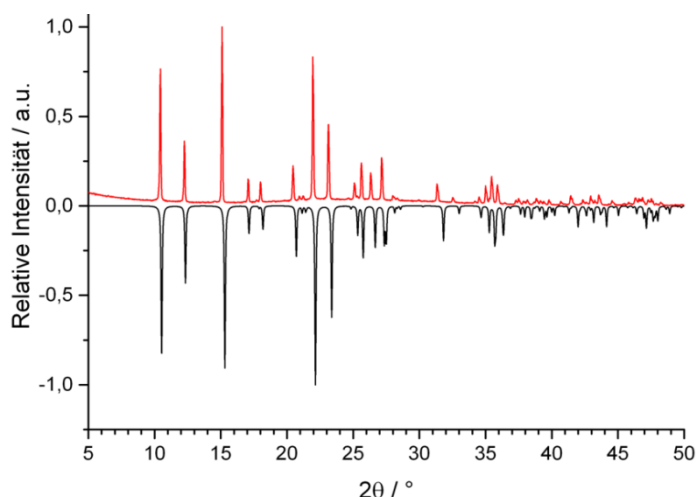


Abbildung 4.5.10: Pulverdiffraktogramm (rot) der Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27) im Vergleich mit einem simulierten Beugungsbild der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (29) (schwarz, $\cdot(-1)$); Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

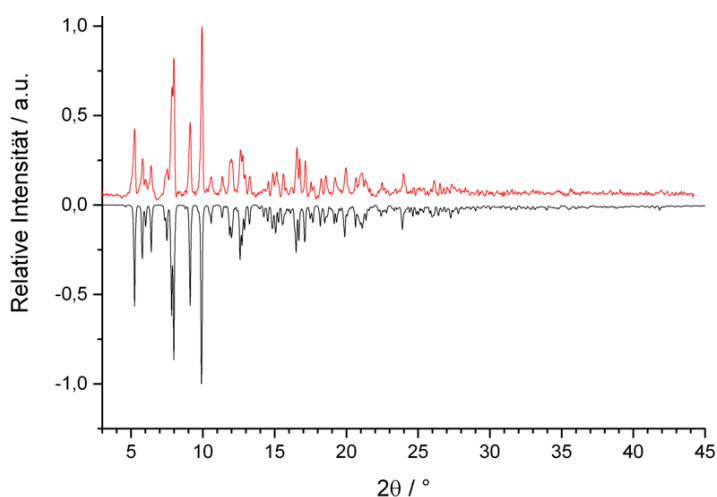


Abbildung 4.5.11: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) und Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild (schwarz; $\cdot(-1)$); Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm).

Das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von FeCl_3 mit dem Liganden pipz zeigt, dass die Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) röntgenographisch phasenrein entsteht. Dies wird durch den Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbild der Kristallstruktur bestätigt (siehe Abb. 4.5.11). Im Gegensatz zu den vorangegangenen Synthesen mit den Liganden ImH und 1,2,4-TzH wurde hier eine Verbindung erhalten, in der das ursprünglich eingesetzte Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wurde. Dieser Befund wird im Abschnitt 4.5.7 durch ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität zusätzlich bestätigt.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Verbindungen des Typs $^1_\infty[\text{ÜMCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn}$ (29), Fe (30), Co (31)) wurden zum Teil durch die thermische Labilität der Verbindungen erschwert. So konnte bei der Kobalt-basierten Verbindung beobachtet werden, dass während des Sublimationsvorgangs zum Entfernen von überschüssigem pipz eine große Menge py aus der Probe austrat. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnten hier nachweisen, dass sich unter anderem eine py-freie Phase $^1_\infty[\text{CoCl}_2(\text{pipz})]$ bildete, welche bereits in der Literatur beschrieben wurde (siehe Anhang 7.5)¹³⁵. Auch führten Versuche, die erhaltenen Reaktionsprodukte mit Toluol oder py zu waschen, zu einer starken Verschlammung der erhaltenen Substanzen. Es gelang, durch Anlegen von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und eine Temperatur von 50°C , die Ansätze in einem Schlenkrohr aufzureinigen und die

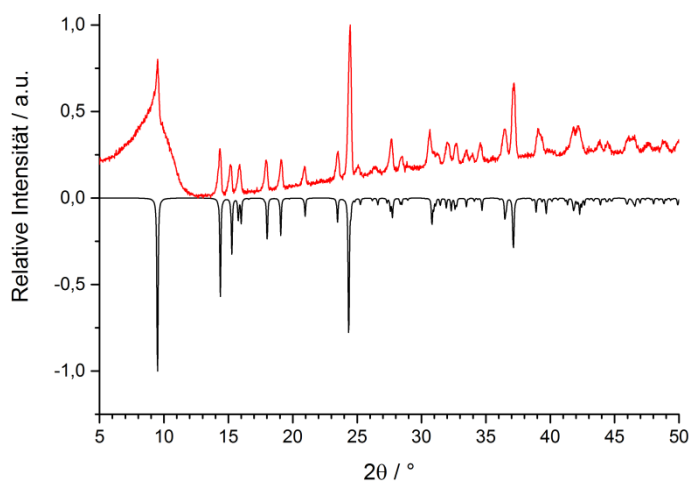


Abbildung 4.5.12: Pulverdiffraktogramm (rot) der Verbindung $1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (**30**) und aus Einkristalldaten simuliertes Beugungsbild (schwarz, $\cdot(-1)$); Cu- K_{α} -Strahlung (154,18 pm).

erhaltenen, leicht feuchten Pulver in Reflexionsgeometrie diffraktometrisch zu untersuchen, wobei die Ansätze mit den Metallen Mn und Co nach wie vor Fremdphasenreflexe zeigen (siehe Anhang 7.5). Das Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von FeCl_2 mit pipz und py zeigt, dass die Verbindung $1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (**30**) phasenrein entsteht (siehe Abb. 4.5.12), was durch MIR-spektroskopische und elementar-

analytische Untersuchungen belegt werden konnte (siehe Abschnitt 4.5.5).

4.5.5 IR-Spektroskopie und Elementaranalyse

Deutliches Merkmal für den Koordinationsmodus des Liganden pipz war die Aufspaltung der N-H-Valenzschwingungen der Neutralliganden in zwei Banden zwischen 3270 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} . Dies belegte im Falle der Komplexe $[\text{MnCl}_2(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**), $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**), $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**) und $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) die Koordination über eine Aminogruppe an die zentralen Metallkationen, wodurch zwei verschiedene chemische Umgebungen für die N-H-Gruppen entstehen. Dabei können die Schwingungen bei höheren Energien (3230 cm^{-1} – **24**; 3290 cm^{-1} – **26**; 3210 cm^{-1} – **27**; 3233 cm^{-1} – **28**) den unkoordinierten N-H-Gruppen zugeordnet werden, während die Signale bei niedrigeren Energien entsprechend den an die Metallkationen gebundenen N-H-Gruppen zuzuordnen sind. Diese Verschiebung tritt durch die Schwächung der N-H-Bindung auf, die mit dem Abfließen von Elektronendichte über das Stickstoff-Atom an das Metallkation erklärt werden kann. Weiterhin ist im Reaktionsprodukt der Umsetzung von wasserfreiem MnCl_2 mit pipz auch die Existenz einer dritten Amino-Spezies durch das Auftreten einer stark hypsochrom verschobenen N-H-Valenzschwingung bei 3510 cm^{-1} belegt, welche der unter Berücksichtigung von Massenbilanz und Ladungsneutralität angenommen Verbindung „ $\text{MnCl}(\text{pipz})^-$ “ zugeordnet werden kann. Grund für die hohe Energie könnte die Bildung einer N-H-N-Brücke zwischen der neutralen N-H-Funktion und dem anionischen Stickstoff eines pipz-Anions sein. Weiterhin lässt sich im Falle des 2-dimensionalen Koordinationspolymers

$^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**) zwischen einer scharfen N-H-Valenzschwingung bei 3270 cm^{-1} und einer wesentlich breiteren Bande bei 3190 cm^{-1} differenzieren, wobei Erstere den in der Struktur fest koordinierten pipz-Linkern und Letztere den weniger stark fixierten, interkalierten pipz-Molekülen zugeordnet werden können. Auch im Falle des 1-dimensionalen Koordinationspolymers $^1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (**30**) wird nur eine Bande für die N-H-Valenzschwingung bei 3210 cm^{-1} beobachtet.

Darüber hinaus wurden im Bereich zwischen 2970 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} die mittelstarken bis starken Banden der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen und zwischen 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} deren Deformationsschwingungen beobachtet. Da der Ligand pipz kein aromatisches System zur Verfügung stellt, konnten im „finger-printing“-Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} nur die Ringdeformationsschwingungen beobachtet werden, welche aufgrund des flexiblen Heterozyklus mittelstark bis stark ausfallen. Schwache Banden um 700 cm^{-1} konnten weiterhin den CH_2 -„rocking“-Schwingungen zugeordnet werden⁹². Alle aufgenommenen Spektren sind in Abschnitt 7.5 abgebildet.

IR ($[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**) + „ $\text{MnCl}(\text{pipz})^-$ “ – KBr): $\tilde{\nu} = 3510$ (s), 3230 (vs), 3210 (s), 3150 (m), 2950 (m), 2870 (m), 1630 (w), 1560 (vw), 1430 (s), 1400 (m), 1320 (w), 1250 (w), 1100 (s), 1060 (m), 995 (vs), 953 (vw), 868 (vs), 814 (m), 675 (m), 625 (m), 609 (w), 521 (w), 459 (m) cm^{-1} .

Eine Elementaranalyse war aufgrund der Beschaffenheit der Probe nicht sinnvoll. Das Phasengemisch aus dem am Einkristall und Pulver aufgeklärten Komplex **24** und der Nebenphase „ $\text{MnCl}(\text{pipz})^-$ “ bestand aus farblosem Produkt, wodurch die Elementaranalyse einzelner Kristalle unmöglich wurde.

IR ($^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**) – KBr): $\tilde{\nu} = 3420$ (vw), 3270 (s), 3190 (vs), 2970 (s), 2920 (vs), 2870 (s), 2330 (w), 2100 (w), 1620 (w), 1440 (vs), 1380 (m), 1340 (s), 1250 (m), 1090 (vs), 1020 (vs), 995 (s), 957 (s), 872 (vs), 822 (vs), 652 (m), 598 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{FeCl}_2\text{N}_4$): berechnet C = 32,13 %; H = 6,74 %; N = 18,74 %; experimentell: C = 31,85 %; H = 6,69 %; N = 18,68 %.

IR ($[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3429$ (w, breit), 3290 (m), 3190 (m), 3078 (m), 2962 (m), 2935 (m), 2843 (s), 2750 (w), 1628 (vw), 1454 (s), 1408 (m), 1327 (w), 1211 (m), 1134 (s), 1080 (s), 1053 (m), 1026 (m), 999 (w), 926 (m), 856 (vs), 818 (m), 640 (m), 509 (w), 471 (vw), 436 (vw) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($C_8N_4H_{20}CoCl_2$): berechnet C = 31,70 %; H = 6,65 %; N = 18,48 %; experimentell: C = 27,58 %; H = 5,87 %; N = 15,81 %.

Die Abweichung der Elementaranalyse kann durch die im Pulverdiffraktogramm beobachtete Nebenphase erklärt werden, deren Zusammensetzung bislang ungeklärt ist.

IR ($[ZnCl_2(pipz)_2]$ (**27**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3210$ (vs), 2970 (s), 2950 (vs), 2830 (s), 2760 (s), 1630 (vw), 1500 (w), 1440 (s), 1410 (m), 1370 (m), 1330 (m), 1290 (w), 1190 (s), 1140 (m), 1110 (s), 1070 (s), 1040 (s), 1030 (s), 930 (m), 868 (vs), 814 (s), 633 (w), 498 (m), 471 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($C_8N_4H_{20}ZnCl_2$): berechnet C = 31,14 %; H = 6,53 %; N = 18,16 %; experimentell: C = 22,85 %; H = 4,73 %; N = 13,26 %.

Die Abweichung kann durch einen 30%igen Anteil von verschlepptem $ZnCl_2$ erklärt werden

IR ($[FeCl_3(Hpipz)(pipz)]$ (**28**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3233$ (vs), 3157 (s), 3001 (vw), 2947 (s), 2868 (m), 2061 (w), 1648 (vw), 1442 (m), 1428 (s), 1395 (s), 1373 (m), 1338 (m), 1321 (w), 1247 (w), 1203 (vw), 1153 (m), 1099 (s), 1061 (s), 996 (vs), 868 (vs), 816 (m), 626 (m), 610 (w), 519 (w), 502 (w), 458 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($C_8H_{21}N_4FeCl_3$) berechnet: C = 28,73 %; H = 6,03 %; N = 16,75 %; experimentell: C = 28,64 %; H = 6,10 %; N = 16,61%.

IR ($^1\infty[FeCl_2(py)_2(pipz)]$ (**30**) - KBr): $\tilde{\nu} = 3280$ (s, sh), 3210 (vs), 2970 (m, sh), 2820 (m, sh), 2710 (w, sh), 2530 (w, sh), 2480 (m, sh), 2180 (vw), 2050 (vw), 1990 (vw), 1950 (vw), 1650 (w), 1620 (w), 1600 (s), 1570 (m), 1480 (s), 1440 (vs), 1380 (m), 1330 (m), 1250 (w), 1220 (s), 1160 (m), 1130 (s), 1090 (vs), 1020 (s), 999 (s), 949 (w), 883 (vs), 833 (m), 810 (m), 748 (m), 698 (vs), 613 (m), 582 (m), 455 (m), 420 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($C_{14}H_{20}FeCl_2N_4$): berechnet C = 45,31 %; H = 5,43 %; N = 15,10 %; experimentell C = 45,08 %; H = 5,61 %; N = 15,45 %.

4.5.6 Thermische Untersuchungen der Verbindungen $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25), $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26), $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27), $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) und $^1_\infty[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (30)

Die simultane DTA/TG der Verbindung $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25) zeigt einen Masseverlust von 29 %, welcher mit einem endothermen Signal **A** bei einem *onset*-Punkt von 160 °C beginnt (siehe Abb. 4.5.13). Der Masseverlust entspricht dabei zwei Äquivalenten

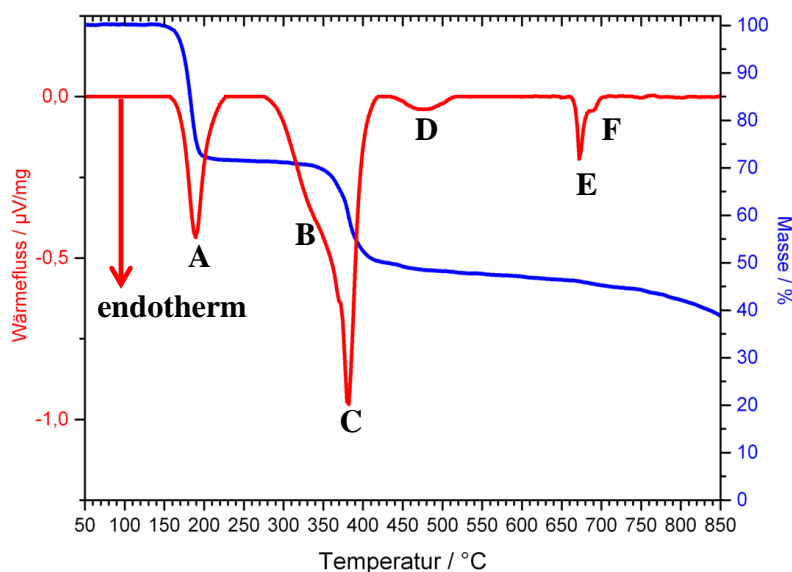


Abbildung 4.5.13: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 35,09 mg $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25) im Temperaturbereich von 50 °C bis 850 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

Änderung. Bei einer Temperatur von 280 °C kommt es zu einem weiteren endothermen Prozess (Signal **B**), welcher zunächst ohne Masseänderung einsetzt, im weiteren Verlauf jedoch von einem dritten endothermen Signal zunehmend überlagert wird (Signal **C**). Dieses wird mit einem Masseverlust von weiteren ~ 21 % begleitet, bevor es bei 440 °C zu einem sehr schwachen Signal mit endothermen Charakter kommt (Signal **D**), welches mit einem zusätzlichen Masseverlust von ~ 3 % verbunden war. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Prozessen **B** und **C** um die Zersetzung des Netzwerkes, möglicherweise unter Reaktion der Liganden mit den Metallzentren handelt, welche in der Folge weiter abgebaut werden. Zwei weitere endotherme Prozesse, die möglicherweise miteinander assoziiert waren, können bei 665 °C beobachtet werden (Signal **E** und **F**), wobei Signal **E** dem Schmelzpunkt von FeCl_2 zuzuordnen ist ($T_{\text{Smp}} = 674 \text{ °C}$)^{148,149}.

pipz ($M_{\text{pipz}} = 86,14 \text{ g/mol}$) aus der Verbindung $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Hpipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (25) ($M = 299,03 \text{ g/mol}$). Da nur ein Äquivalent des Liganden in der Struktur eingelagert ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier nicht um eine thermische Aktivierung des Netzwerkes mit eventuell resultierender Mikroporosität handelt, sondern um eine strukturelle

Die simultane DTA/TG des Komplexes $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) zeigt einen ersten, endothermen Masseverlust von 22 % bei einer *onset*-Temperatur von 120 °C (Signal A, siehe Abb. 4.5.14). Bei einer molaren Masse des Komplexes von $M_{\text{Komplex}} = 302,11 \text{ g/mol}$ würde der Verlust eines Liganden pipz mit einer molaren Masse $M_{\text{pipz}} = 86,53 \text{ g/mol}$ einen Masseverlust von

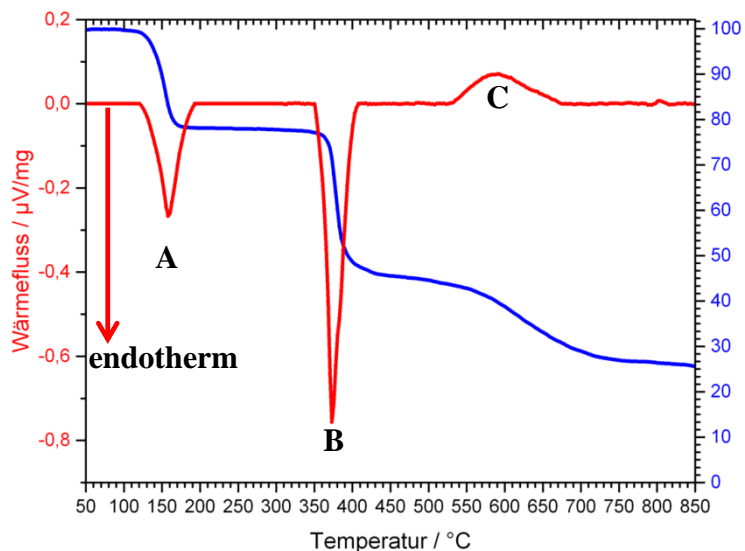


Abbildung 4.5.14: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 24,99 mg $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) im Temperaturbereich von 50 °C bis 850 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min.

28,6 % bedeuten. Da aber das Pulverdiffraktogramm nicht phasenrein ist, könnte die Abweichung durch einen Masseuntergrund der Verunreinigung entstehen. Alternativ besteht die Möglichkeit für das System durch Bildung von pipz^- -Anionen und Abspaltung von zwei Äquivalenten HCl in die Gasphase eine chloridfreie Struktur zu bilden, was bei einer molaren Masse von HCl

$M_{\text{HCl}} = 36,46$ einem Masseverlust von 12,1 % pro Gasmolekül entsprechen würde. Um diesen Prozess nachzuvollziehen, wurde ein temperaturlöses Pulverdiffraktogramm der Verbindung aufgenommen. Eine Verfolgung des endothermen Prozesses A mittels temperaturlöser Pulverdiffraktometrie scheiterte allerdings an der mangelnden Kristallinität der ab 120 °C gebildeten Phase. Im weiteren Verlauf der DTA/TG kommt es bei einer Temperatur von 350 °C zu einem zweiten, stark endothermen Masseverlust von ~ 30 % (Signal B). Es handelt sich hierbei vermutlich um den Zersetzungsprozess der in Prozess A gebildeten Hochtemperaturphase. Zusätzlich kann bei 530 °C ein schwach exothermes Signal (C) beobachtet werden, welches mit einem über einen großen Temperaturbereich gezogenen Masseverlust verbunden ist. Es kommt also offenbar zu Zersetzungsprozessen der Produkte aus den vorangegangenen Konversionsschritten.

Die simultane DTA/TG des Komplexes $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**) zeigt einen endothermen Masseverlust von ~ 27 % bei einer *onset*-Temperatur von 165 °C (Signal A, siehe Abb. 4.5.15). Bei einer molaren Masse von $M_{\text{Komplex}} = 308,57 \text{ g/mol}$ kann der Masseverlust mit einem Äquivalent des Liganden pipz referenziert werden ($M_{\text{pipz}} = 86,53 \text{ g/mol}$, entspricht 28 % Masse), was zu einer Zusammensetzung von „ $\text{ZnCl}_2(\text{pipz})$ “ führen würde. Ein zweiter,

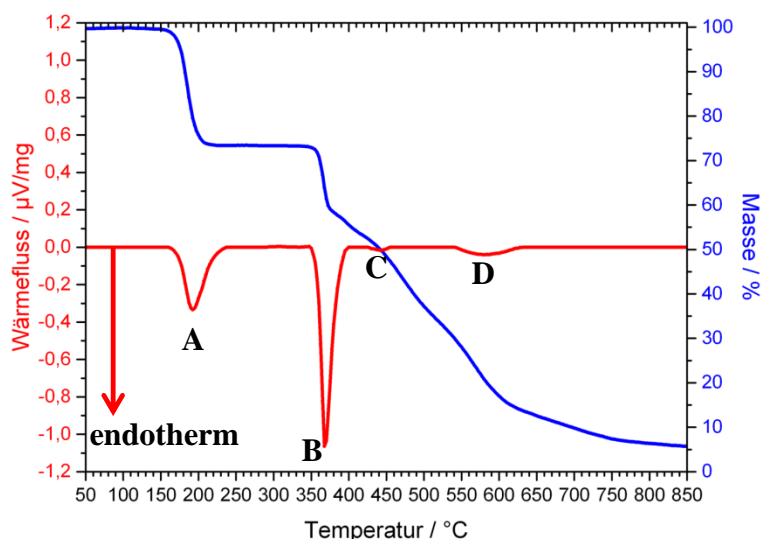


Abbildung 4.5.15: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 31,00 mg $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27) im Temperaturbereich von 50 °C bis 850 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 k/min.

breiten Temperaturbereich verlaufen und mit einem kontinuierlichen Masseverlust einhergehen. Eine Interpretation dieser Folgeprozesse ist aufgrund des diffusen Verlaufs der Messung an dieser Stelle nicht mehr möglich. Der Versuch, die durch Prozess A erzeugte Hochtemperaturphase durch ein temperaturlaufgelöstes Pulverdiffraktions-Experiment strukturell zu charakterisieren, scheitert an der mangelnden Kristallinität des thermischen Konversionsproduktes.

Aufgrund der Produktbeschaffenheit der Umsetzung von MnCl_2 mit pipz wurde keine DTA/TG-Untersuchung durchgeführt, da die Phase der theoretischen Zusammensetzung „ $\text{MnCl}(\text{pipz})$ “ bislang nicht strukturell charakterisiert werden konnte und eine entsprechende Untersuchung der thermischen Eigenschaften des Komplexes $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (24) zu keiner klaren Aussage führen würde. Da die isotype Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) jedoch phasenrein aus der Umsetzung von FeCl_3 mit pipz entsteht und dieses Produkt vollständig charakterisiert werden konnte, kann zumindest angenommen werden, dass der Mn-Komplex sich analog verhält.

Da die simultane DTA/TG des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (35) besonders im mittleren Temperaturbereich ab etwa 300 °C bis 500 °C einen sehr schwer zu interpretierenden Verlauf im Signal der Differenz-Thermo-Analyse zeigt, wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die DTA-Kurve mit einer Basis-Linie zu korrigieren. Die Messung zeigt ein erstes scharfes und endothermes Signal bei einem *onset*-Punkt von 210 °C (Signal A, siehe Abb. 4.5.16), welches mit einem Masseverlust von ~ 13 % verbunden ist. Auch die Interpretation der Thermogravimetrie gestaltet sich durch häufige Steigungsänderungen und das Nicht-

wesentlich stärkerer endothermer Masseverlust von ~ 14 % setzt bei einer Temperatur von 350 °C ein, was einen analogen Verlauf der Messung zum bereits beschriebenen thermischen Verhalten der Verbindung $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26) darstellt (Signal B, vgl. Abb. 4.5.14). Die Zersetzungsprodukte des Prozesses B zeigen zwei weitere, schwach endotherme Signale C und D, welche über einen

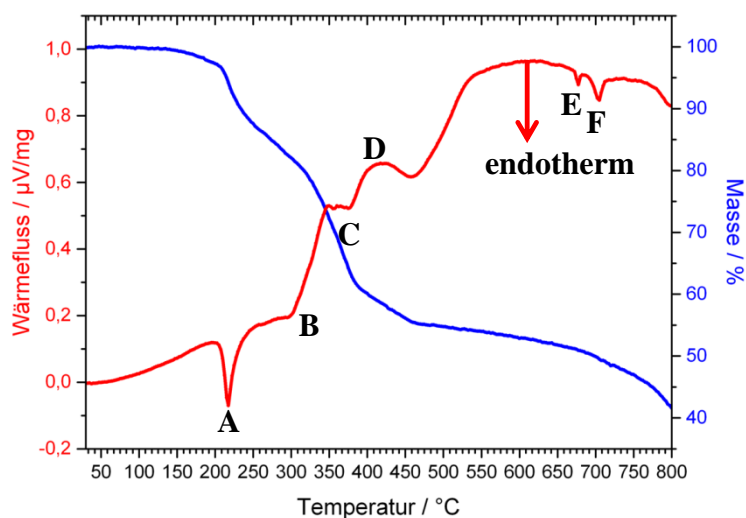


Abbildung 4.5.16: DTA- (rot) und TG-Kurve (blau) von 23,9 mg $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) im Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C mit einem Spülgasstrom von 40 ml/min. und einer Heizrate von 10 k/min.

wieviel Masseverlust exakt mit diesem ersten Prozess verbunden ist. Im weiteren Verlauf der Messung kommt es zu mehreren überlappenden Prozessen, vermutlich in der Abfolge endotherm-exotherm-endotherm (Signale B, C und D), was ebenfalls mit einem Masseverlust von ~ 38 % verbunden ist. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Rückstände zeigten drei scharfe Reflexe, von denen zwei auf die Lawrencit-Struktur von FeCl_2 passten, was in Übereinstimmung mit dem endothermen Signal bei 670 °C als Schmelzpunkt von FeCl_2 (Signal E – $T_{\text{Smp}} = 674 \text{ °C}$)^{149,148} ist.

Die DTA/TG-Messung der Verbindung ${}^1_\infty[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (30) zeigt bereits bei einem onset-Punkt von 70 °C eine Serie von mehreren endothermen Signalen (A-E, siehe Abb.

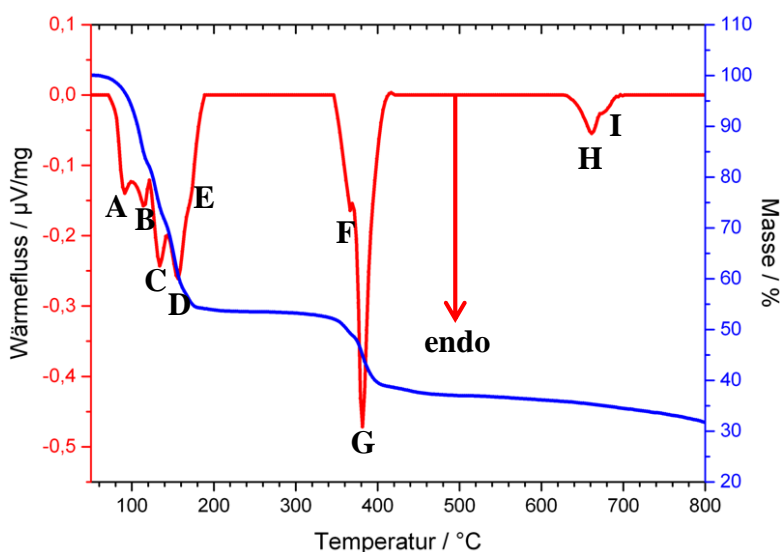


Abbildung 4.5.17: DTA (rot) und TG (blau) von 31,2 mg ${}^1_\infty[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (30) im Temperaturbereich von 50 °C bis 800 °C bei einem Spülgasstrom von 40 ml/min und einer Heizrate von 10 k/min.

Auftreten von stabilen Massestufen als schwierig. Ein Masseverlust von ~ 13 % würde bei einer molaren Masse des Komplexes von $M_{\text{Komplex}} = 334,48 \text{ g/mol}$ einem halben Äquivalent des Liganden pipz ($M_{\text{pipz}} = 86,14 \text{ g/mol}$, entspricht 25,8 %) entsprechen. Aufgrund des unregelmäßigen Abfalls der Masse-Kurve kann an dieser Stelle jedoch nicht klar gesagt werden,

4.5.17), die mit einem Gesamtverlust von 48 % verbunden sind. Es können während der endothermen Prozesse im Masseverlust drei schwache Steigungsänderungen ausgemacht werden, welche auf den Verlust von drei diskreten molekularen Einheiten zurückzuführen sind. Zusätzlich zu diesen drei Massestufen liegen die Siedepunkte der beiden

eingesetzten Liganden pipz ($T_{\text{sdp.}} = 146\text{ °C}^{93}$) und py ($T_{\text{sdp.}} = 115\text{ °C}^{93}$) ebenfalls im Temperaturbereich dieses komplexen Signalmusters. Geht man davon aus, dass die Verbindung **30** sowohl py als auch pipz ausscheidet, so würden diese beiden Komponenten zunächst in flüssiger Form neben den Konversionsprodukten vorliegen und erst an ihren Siedepunkten aus der Gesamtmasse entfernt. Auf diese Weise könnte das komplexe Signalmuster zu Beginn der DTA erklärt werden. Die Verbindung $^1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (**30**) hat eine molare Masse von $M_{\text{gesamt}} = 371,09\text{ g/mol}$ und ein Verlust aller organischen Bestandteile in Form von zwei py-Molekülen ($M_{\text{py}} = 79,10\text{ g/mol}$) und einem pipz-Linker ($M_{\text{pipz}} = 86,14\text{ g/mol}$) würde einem Verlust von $\sim 65\%$ der Masse entsprechen. Ein Ablauf von zwei ineinander übergehenden endothermen Signalen (**F+G**) mit einem *onset*-Punkt bei 345 °C zeigt den Verlust von weiteren 16% der Reaktionsmasse und stellt die Bildung von FeCl_2 aus der zuvor gebildeten Hochtemperaturphase dar. Dies wird durch den bei 670 °C beobachteten Schmelzpunkt von FeCl_2 in Form des endothermen Prozess **H** bestätigt ($T_{\text{Smp}} = 674\text{ °C}$)^{148,149}. Weiterhin wird der endotherme Prozess **I** nach dem Schmelzpunkt von FeCl_2 auch bei anderen Verbindungen mit FeCl_2 -Bildung beobachtet und hängt vermutlich mit dieser Verbindung zusammen.

4.5.7 Magnetische Eigenschaften und ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**)

Da die interatomaren Abstände in der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) auf eine Reduktion von FeCl_3 von der Oxidationsstufe +III auf die Oxidationsstufe +II hindeuten, wurden zur Bestätigung ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Suzeptibilität der Verbindung bestimmt. Die hier beschriebenen Messungen wurden freundlicherweise durch einen Kooperationspartner (Prof. Dr. R. Pöttgen, WWU Münster)

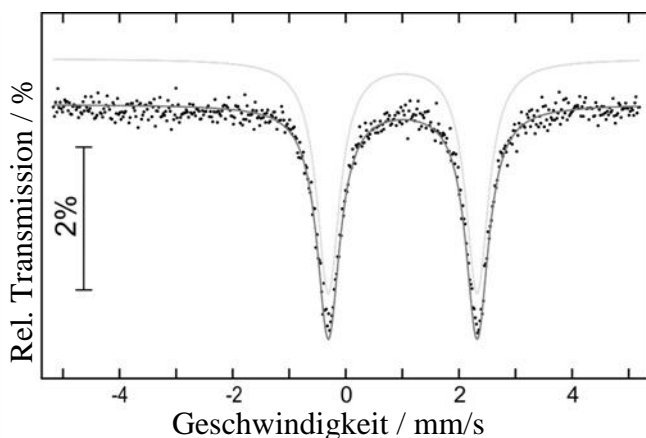


Abbildung 4.5.18: ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**).

durchgeführt.

Das aufgenommene ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum zeigt zwei sehr deutliche Befunde. Zum einen wird nur ein Duplett mit hohem Quadrupol-Splitting beobachtet, was auf ein monphasisches Produkt bezüglich der Fe-Spezies hindeutet und dass das Fe-Zentrum in nicht-kubischer Umgebung angeordnet ist. Zum anderen wird eine Isomerie-

Verschiebung von $\delta = 1,01$ mm/s beobachtet, was in guter Übereinstimmung mit Werten für eine Fe^{II} -Spezies (0,98 mm/s bis 1,05 mm/s)^{150,151,152} ist (siehe Abb. 4.5.18).

In Kombination mit den bereits erhaltenen Ergebnissen aus MIR- und Elementaranalyse deuten diese Ergebnisse auf einen Überschuss an anionischer Ladung durch drei Cl-Anionen hin, wodurch die Anwesenheit eines Piperazinium-Kations zum Ausgleich der überschüssigen Ladung zusätzlich untermauert werden konnte. Eine im Anschluss durchgeführte Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität bei einem effektiven Feld von 10 kOe zeigt keine kooperativen magnetischen Effekte bei niedrigen Temperaturen. Der Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität kann mit dem Curie-Weiß-Gesetz angepasst werden und zeigt ein

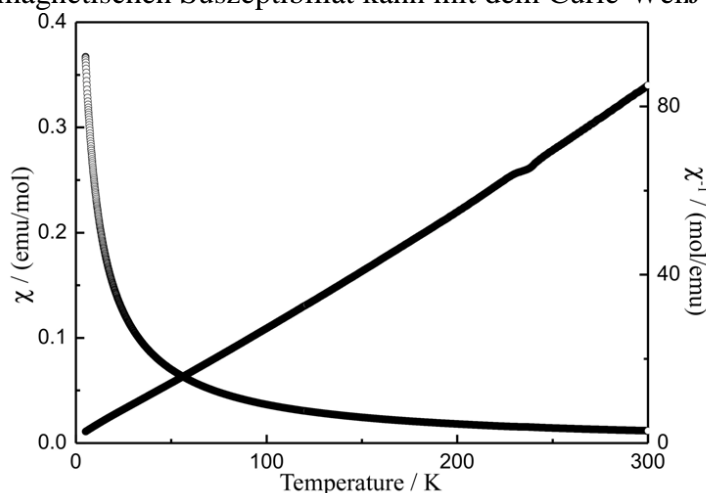


Abbildung 4.5.19: Verlauf der magnetischen Suszeptibilität und inversen Suszeptibilität der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) bei 10kOe.

experimentelles magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,37(1) \mu_{\text{B}}$ (siehe Abb. 4.5.19). Die paramagnetische Weiß-Konstante $\theta_{\text{P}} = 0,2(5)$ K deutete weiterhin auf ein vollständig paramagnetisches Material hin, während das magnetische Moment nahe am spin-only-Wert eines freien Fe^{II} -Kations liegt¹⁵³.

4.5.8 Zusammenfassung

Die Reaktion der wasserfreien Metallhalogenide MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 und ZnCl_2 mit dem in der Literatur bislang eher selten eingesetzten Linker pipz führte zur Bildung eines neuen 2-dimensionalen Koordinationspolymers der Zusammensetzung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) sowie zu drei ebenfalls bislang unbekanntenen Komplexen $[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**24**), $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**26**) und $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (**27**). Der Vergleich der Kristallstrukturen mit aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen der Reaktionsprodukte zeigte bei der Umsetzung von MnCl_2 die Bildung einer Nebenphase (vermutlich mit der Zusammensetzung „ $\text{MnCl}(\text{pipz})$ “) und demonstrierte damit, dass der Ligand pipz dazu in der Lage war, sich unter Schmelzbedingungen selbst zu protonieren. Die Umsetzungen von CoCl_2 zeigte ebenfalls Reflexe einer Nebenphase, welcher aber nicht näher untersucht werden konnte. Die Verbindungen **25-27** zeigten bei DTA/TG-Untersuchungen potentielle Hochtemperaturphasen. Bei Abgabe von Liganden könnte dies in allen drei Fällen die

Bildung einer potentiell höher vernetzten Struktur der Zusammensetzungen „ $\dot{U}MCl_2(\text{pipz})$ “ mit $\dot{U}M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ zur Folge haben. Die Umsetzung des trivalenten Halogenides FeCl_3 mit dem Liganden pipz resultierte in der Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} und der Bildung der zu Verbindung **24** isotypen Phase $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**). Im Gegensatz zur Umsetzung von MnCl_2 war das Reaktionsprodukt hier phasenrein und erlaubte die Untersuchung von thermischen Eigenschaften. Auch hier deutete die simultane DTA/TG auf die Abgabe von Liganden und die Bildung von Hochtemperaturphasen hin. Die Oxidationsstufe von +II des Eisenzentrums konnte darüber hinaus durch ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie und die Untersuchung der magnetischen Suzeptibilität bestätigt werden.

Der Zusatz von Pyridin in den Reaktionen von MnCl_2 , FeCl_2 und CoCl_2 führte zur Bildung von bislang unbekanntem 1-dimensionalen Koordinationspolymeren des Typs $^1_\infty[\dot{U}MCl_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ ($\dot{U}M = \text{Mn}$ (**29**), Fe (**30**), Co (**31**)). Dabei konnten bei den Halogeniden MnCl_2 und CoCl_2 kristalline Nebenphasen im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden, während die Umsetzung mit FeCl_2 phasenrein verlief und die Untersuchung thermischer Eigenschaften zuließ. Die simultane DTA/TG von Verbindung **30** zeigte dabei einen komplexen Übergang zu einer Hochtemperaturphase, die im weiteren Verlauf zu FeCl_2 abgebaut wurde.

4.6 Thermische Konversion zur Darstellung von Koordinationspolymeren aus Precursoren: Synthese und Charakterisierung der Verbindung $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32**)**

Thermische Untersuchungen des Kobalt-Imidazolates $^3_\infty[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**3**)⁵⁷ oder des Mangan-Pyrazolates $^1_\infty[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (**9**) haben gezeigt, dass ligandenreiche Verbindungen alleine durch Heizprozesse in ligandenärmere Systeme konvertiert werden können (vgl. Kapitel 4.1 bzw. 4.2). Während sich bei diesen beiden Beispielen Topologie und chemische Zusammensetzung ändern, bleibt der Vernetzungsgrad bei beiden Verbindungen gleich, d.h. es liegen vor und nach der thermischen Konversion 3- bzw. 1-dimensionale Koordinationspolymere vor. Die Umsetzungen der Chloride MnCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 und ZnCl_2 mit dem Liganden pipz führten jedoch zur Bildung verschiedener Komplexe, bzw. im Falle des FeCl_2 zur Bildung eines 2-dimensionalen Koordinationspolymers. Thermische Untersuchungen zeigten bei allen Reaktionsprodukten diskrete Massestufen, welche ligandenärmeren Phasen entsprechen. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht,

ob ein Komplex oder ein 2-dimensionales Netzwerk durch thermische Konversion in ein höherdimensionales Koordinationspolymer umgewandelt werden kann.

Als Ausgangsverbindungen wurden daher die Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) eingesetzt. Es war möglich, durch thermische Konversion in beiden Fällen das gleiche Endprodukt der Zusammensetzung ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) zu erhalten. Bemerkenswert ist hier, dass trotz unterschiedlicher initialer Oxidationsstufen am Ende gleiche Produkte entstehen. Im Falle des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) konnte nach der Konversionsreaktion eine kristalline Nebenphase der Zusammensetzung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) erhalten werden. Die Konversionsmechanismen sind also trotz der identischen Produkte unterschiedlich. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen dieser Dissertation bereits publiziert¹⁵⁴.

4.6.1 Synthese von ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) aus ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) und aus $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**)

Es wurden 178,0 mg (0,6 mmol) des 2-dimensionalen Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) in einer Duranglas-Ampulle bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar in einen Temperaturgradienten von 170 °C bis Raumtemperatur eingebracht. Nach 24 h konnte am kalten Ende der Ampulle die Abscheidung farbloser pipz-Kristalle beobachtet werden, während im heißen Ende ein grau-weißes Pulver zurückblieb. Das erhaltene Produkt enthielt keine Einkristalle und wurde entsprechend nur pulverdiffraktometrisch charakterisiert.

Es wurden außerdem 159,7 mg (0,37 mmol) des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) in einer Ampulle aus Duranglas eingewogen und die Ampulle bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in einen waagerechten Röhrenofen mit asymmetrischer Wicklung derart eingebracht, dass das Ende der Ampulle ohne Edukt aus dem Ofen herausragte, während sich der Komplex selbst in der heißen Zone des Ofens befand. Der Ansatz wurde mit 10 °C/h auf eine Temperatur von 190 °C geheizt und anschließend mit einer Heizrate von 0,1 °C/h langsam über den *onset*-Punkt des ersten endothermen Signals aus der DTA/TG-Messung (vgl. Abb. 4.5.16, Signal A) auf eine Endtemperatur von 215 °C weiter erwärmt. Nach Abschluss dieses Vorgangs wurde der Ansatz ohne Haltephase sofort mit 20 °C/h auf 25 °C abgekühlt. Am kalten Ende schieden sich auch hier farblose pipz-Kristalle ab.

4.6.2 Kristallstrukturen der Verbindungen ${}^3\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) und $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (33)

Aus der thermischen Konversion des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) konnten zwei unterschiedliche Produkte in einkristalliner Form isoliert werden. Die Strukturlösung mit direkten Methoden anhand farbloser Einkristalle gelang im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C 2/c$ (Kristallographische Daten können Tabelle 4.6.1 entnommen werden). Nach einer Verfeinerung ergab sich ein dreidimensionales Netzwerk des Typs ${}^3\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$, welches isostrukturell zu bereits literaturbekannten Netzwerken des Typs $[\ddot{U}\text{MX}_2(\text{pipz})]$ ($\ddot{U}\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ist^{126,128,127}. Es handelt sich hierbei um den ersten Vertreter des Typs $[\ddot{U}\text{MX}_2(\text{pipz})]$ mit $\ddot{U}\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$ und $X = \text{Cl}^-$.

Tabelle 4.6.1: Kristallographische Daten des Einkristalls der Verbindung ${}^3\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32).

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{FeCl}_2$
Molmasse	212,89 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$
Strahlung	Mo- K_α ($\lambda = 71,073$ pm)
Gitterparameter	$a = 942,88(6)$ pm $b = 1299,76(8)$ pm $c = 649,58(4)$ pm $\beta = 91,616(2)^\circ$
Multiplizität	$Z = 4$
Zellvolumen	$783,50(9) \cdot 10^6$ pm ³
Röntgenographische Dichte	$1,805$ g/cm ³
F (000)	432
Absorptionskoeffizient	$2,521$ cm ⁻¹
Messtemperatur	$173(2)$ K
Messbereich	$5,34 \leq 2\theta \leq 60,0$
Gemessene Reflexe	6158
Unabh. Reflexe; R_{int} (alle)	1107; 0,021
Zahl der verfeinerten Parameter	42
R_1 für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	0,018; 958
R_1 für alle Reflexe	0,023
wR_2 (alle)	0,038
Restelektronendichte	$-0,3/0,4$ (e \cdot pm ⁻³) 10^{-6}

Das zentrale Fe-Atom ist hier oktaedrisch koordiniert und von vier Chlorid-Anionen und zwei ditopischen pipz-Molekülen umgeben. Es kommt zur Ausbildung von zwei Chlor-Brücken,

bei denen zwei Cl-Atome zwischen zwei benachbarten Fe-Zentren positioniert sind und sich so eine Kantenverknüpfung der Oktaeder ergibt (siehe Abb. 4.6.1).

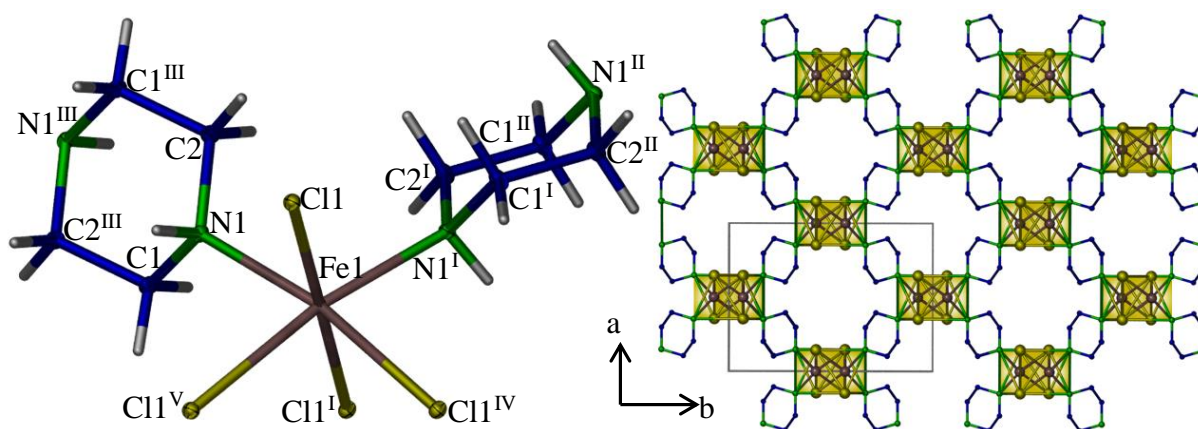


Abbildung 4.6.1: Koordinationssphäre des Fe-Zentrums in der Kristallstruktur der Verbindung $3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) (links – thermale Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome) und Projektion der Kristallstruktur entlang der [001]-Richtung mit eingezeichneten Koordinationssphären (rechts – Wasserstoffatome zur Übersicht nicht abgebildet); grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H, Symmetrioperationen: I: $-x, y, 0.5-z$; II: $x-0.5, 0.5-y, z-0.5$; III: $0.5-x, 0.5-y, 1-z$; IV: $x, 1-y, z-0.5$; V: $-x, 1-y, 1-z$.

Da jedes Fe-Zentrum von insgesamt vier Cl-Atomen umgeben ist, bilden sich zwei Kantenverknüpfungen aus und es kommt zusätzlich zu zwei Eckenverknüpfungen der FeCl_4N_2 -Oktaeder über die pipz-Liganden. Auf diese Weise wird ein Netzwerk mit *dia*-Topologie aufgebaut, in welchem parallel angeordnete zick-zack Stränge aus Cl-verbrückten Fe-Zentren durch pipz-Quervernetzungen miteinander verbunden sind und es zu sechsfachen Umläufen kommt. Die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Fe-Atom und den umgebenden Cl- und N-Atomen liegen dabei im erwarteten Bereich für ein oktaedrisches, divalentes Fe-Kation von 242-252 pm für Fe-Cl- und 212-222 pm für Fe-N-Abstände^{139,140,141}. Eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel kann Tabelle 4.6.2 entnommen werden.

Tabelle 4.6.2: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur der Verbindung $3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32).

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Fe1-N1	218,9(1) pm	N1-Fe1-N1 ^I	107.98(6)°
		N1-Fe1-Cl1	86.26(3)°
		Cl1-Fe1-Cl1 ^I	189.10(2)°
Fe1-Cl1	250,60(3) pm	Cl1-Fe1-Cl1 ^V	85.95(1)°
		Cl1-Fe1-Cl1 ^{IV}	93.39(1)°

Die thermische Konversion verläuft demnach unter Beibehaltung der Oxidationsstufe +II des Fe-Kations. Die Struktur selbst weist außerdem zwar kanalähnliche Kavitäten auf, welche

aber durch die räumliche Ausdehnung der pipz-Liganden obstruiert werden. Es wurde daher eine Rechnung mittels der „calcVoid“-Funktion des Programms PLATON zur Bestimmung von freiem Raum innerhalb einer Kristallstruktur und zur Bestimmung von Zugänglichkeit für H₂O- und Benzol-Moleküle vorgenommen. Die Berechnung zeigt für die Verbindung ³_∞[FeCl₂(pipz)] (**32**), dass die Kavitäten für Lösemittelmoleküle nicht zugänglich sind. Die Struktur ist also dicht und kann durch Aktivierung auch nicht zur einer potentiellen Mikroporosität gebracht werden, was weiterhin durch eine BET-Bestimmung verifiziert wurde, die eine Oberfläche von nur 5 m²/g ergab (N₂, 77K, p₀ = dynamisch bestimmt, 5 Punkte zwischen p/p₀ = 0,1 und 0,3).

Aus dem thermischen Konversionsprodukt des Komplexes [FeCl₃(Hpipz)(pipz)] (**28**) konnten weiterhin transparente, plättchenförmige Kristalle mit leicht rötlicher Farbe isoliert werden. Der Datensatz wurde mit direkten Methoden im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *P* 2₁/m gelöst und verfeinert (siehe Tabelle 4.6.3).

Tabelle 4.6.3: Kristallographische Daten der Strukturlösung und -verfeinerung des aus Röntgenbeugung am Einkristall erhaltenen Datensatzes der Verbindung [FeCl₃(Hpipz)₂](Hpipz)Cl₂ (37**).**

Summenformel	C ₁₂ H ₃₃ FeCl ₅ N ₆
Molmasse	494,54 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /m
Strahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Gitterparameter	a = 663,1(1) pm
	b = 973,5(2) pm
	c = 1690,9(3) pm
	β = 96,93(3)°
	Z = 4
Zellvolumen	1063,6(4) 10 ⁶ pm ³
Röntgenographische Dichte	1,482 g/cm ⁻³
F (000)	494
Absorptionskoeffizient	1,309 cm ⁻¹
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich	6,18° ≤ 2θ ≤ 56,82°
Gemessene Reflexe	13856
Unabh. Reflexe; R _{int} (alle)	2829; 0,074
Zahl der verfeinerten Parameter	154
R ₁ für <i>n</i> Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); <i>n</i>	0,064; 2371
R ₁ für alle Reflexe	0,091
wR ₂ (alle)	0,138
Restelektronendichte	-2,65 / 2,79 (e·pm ⁻³)10 ⁻⁶

Die Einkristallstruktur zeigt einen salzartigen, trigonal-bipyramidalen Komplex. Die komplexe Einheit ist ähnlich wie der Ausgangskomplex $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) aufgebaut. Die Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ besteht aus einem trigonal bipyramidal koordinierten Fe^{II} -Zentrum, welches äquatorial von drei Chlorid-Anionen und axial von zwei Piperazinium-Kationen umgeben ist. Zusätzlich dazu beinhaltet die Struktur jedoch noch zwei weitere, nicht-koordinierte Chlorid-Anionen sowie ein über zwei Schwerpunktlagen fehlgeordnetes freies pipz-Molekül (siehe Abb. 4.6.2).

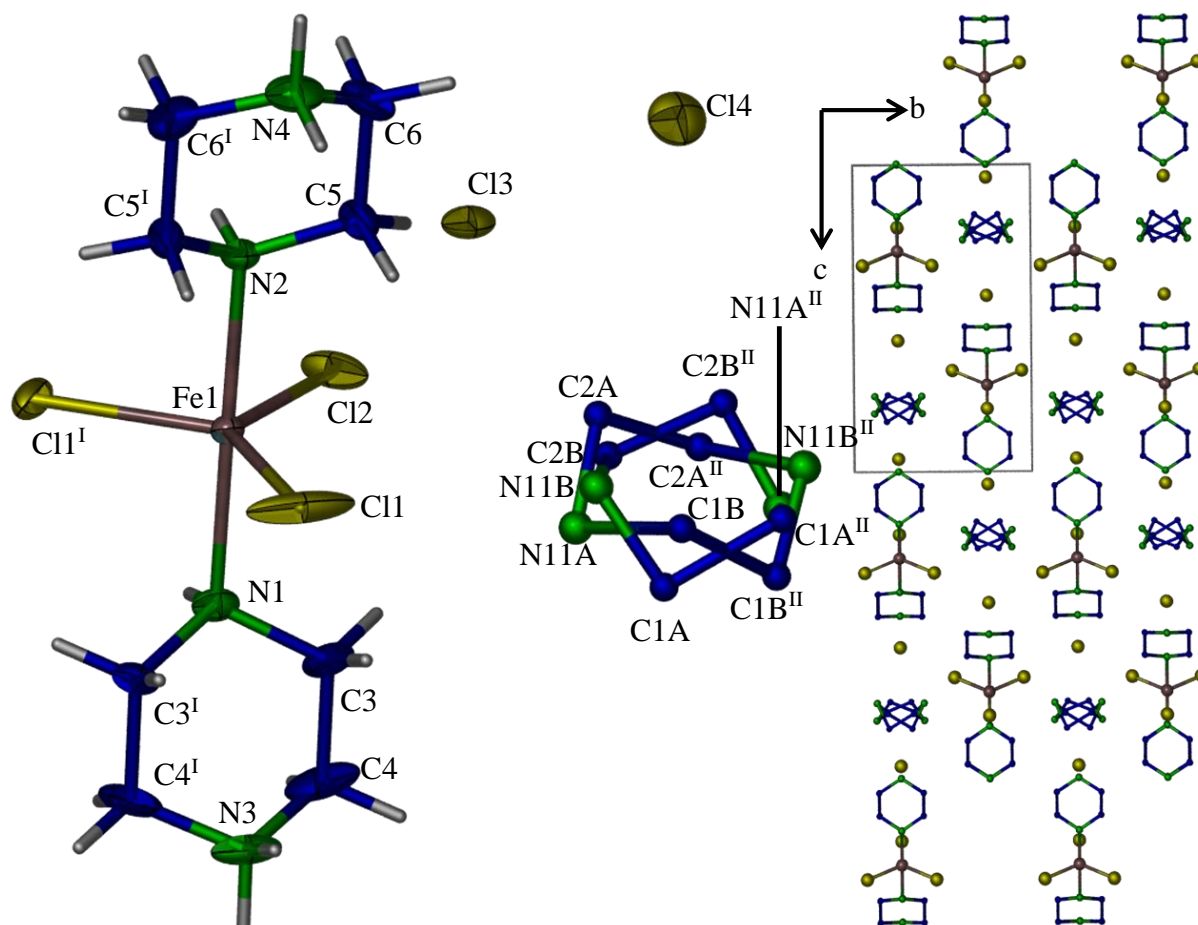


Abbildung 4.6.2: Koordinationssphäre des zentralen Fe-Atoms und der peripheren Gegenden in der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**36**) (rechts – thermale Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Beschriftungen der Wasserstoffatome zur Übersicht ausgeblendet, Positionen der Fehlordnung isotrop abgebildet) und Projektion der Kristallstruktur entlang (100) (rechts – Wasserstoffatome zur Übersicht ausgeblendet); grau = Fe, gelb = Cl, grün = N, blau = C, weiß = H; Symmetrieeoperationen: I: x, 0.5-y, z; II: x, 1.5-y, z.

Geht man von einem divalenten Fe-Zentrum aus und nimmt weiter an, dass alle in der Struktur auftretenden Cl-Positionen Chlorid-Anionen repräsentieren, so würden zwei positive Ladungen des Fe^{II} -Kations durch einen Überschuss von drei negativen Ladungen aller Chloride überkompensiert. Für eine Ladungsneutralität der Verbindung müssen daher alle pipz-Moleküle exakt eine positive Ladung aufweisen und entsprechend Piperazinium-Kationen sein, welche eine protonierte NH_2^+ -Funktion tragen. Während es möglich ist, über die Elektronendichtekartierung die Wasserstoff-Positionen der beiden pipz-Liganden in

axialer Position des zentralen Fe^{II}-Zentrums zu bestimmen, war eine solche Berechnung an den beiden Schwerpunktlagen des fehlgeordneten Liganden nicht durchführbar. Tatsächlich spricht es für die Qualität des Datensatzes, dass eine anisotrope Bestimmung der „Leichtatom“-Positionen C und N innerhalb des fehlgeordneten Moleküls überhaupt möglich war. Eine Identifizierung von Wasserstoff-Positionen, selbst mit der AFIX-Funktion des Rechenalgorithmus des Programms ShelXL⁶⁷ war nicht möglich, da die Elektronendichte entlang der fehlgeordneten Molekülstruktur zu diffus ist und die verfeinerten Wasserstoff-Atome entlang dieser diffusen Elektronendichten verschoben wurden. Dadurch entstanden teilweise chemisch falsche Strukturen. Aus diesem Grund stützt sich die Annahme einer Piperazinium-Spezies innerhalb der Kristallstruktur auf Untersuchungen der interatomaren Abstände und Befunde aus MIR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.6.4). Die interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Metallatom und den umgebenden Cl- und N-Atomen liegen dabei im erwarteten Bereich für ein zentrales Fe^{II}-Kation und können Tabelle 4.6.4 entnommen werden^{139,141}.

Tabelle 4.6.4: Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in der Kristallstruktur des Komplexes [FeCl₃(Hpipz)₂](Hpipz)Cl₂ (33).

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Fe1-N1	222,1(7) pm	N1-Fe1-N2	178.9(3)°
Fe1-N2	223,2(6) pm	N1-Fe1-Cl1	89.7(2)°
Fe1-Cl1	234,2(3) pm	N1-Fe1-Cl2	89.8(1)°
Fe1-Cl2	236,3(2) pm	Cl1-Fe1-Cl2	126.5(1)°
		Cl2-Fe1-Cl2 ¹	106.9(5)°

Der aus der trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden um das Fe-Zentrum berechnete Trigonalitäts-Index τ deutet mit einem Wert von 0,91 auf eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide hin.

4.6.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der thermischen Konversionsprodukte aus [FeCl₃(Hpipz)(pipz)] (28) und ²_∞[Fe₂Cl₄(pipz)₃](pipz) (25)

Die erhaltenen Konversionsprodukte, welche aus den thermischen Behandlungen des Komplexes [FeCl₃(Hpipz)(pipz)] (28) und dem Koordinationspolymer ²_∞[Fe₂Cl₄(pipz)₃](pipz) erhalten wurden, sind mittels Pulverdiffraktometrie auf ihre

Zusammensetzung hin untersucht worden. Ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm zeigt bei einem Vergleich mit simulierten Beugungsbildern aus den Einkristalldaten der Verbindungen $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) und $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) deutlich, dass das entstandene komplexe Salz **33** offenbar ein Nebenprodukt ist (siehe Abb. 4.6.3). Eine Rietveld-Analyse zeigt eine Zusammensetzung von 16,65 % des Salzes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) und 83,35 % des Koordinationspolymers $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$

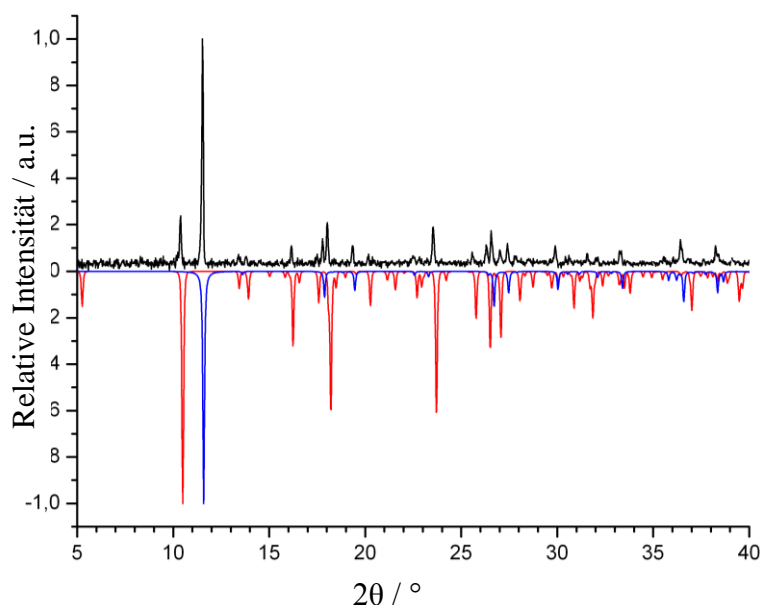


Abbildung 4.6.3 Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus der thermischen Konversion von $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28** - schwarz) und aus Einkristalldaten simulierte Beugungsbilder der Verbindungen $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32** - blau) und $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33** - rot); Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm).

(**32**). Aufgrund der Massenbilanz der Reaktion wird angenommen, dass bei der thermischen Konversion ein Verhältnis von Salz zu Koordinationspolymer von 1:3 entsteht. Die Abweichung der Rietveld-Analyse kann mit einer Verfälschung der Verteilung bei der Probenentnahme zusammenhängen, da für das Pulver Bestandteile aus dem oberen Teil des Ansatzes entnommen wurden, der größtenteils farblos war und entsprechend mehr

Koordinationspolymer enthält.

Es war außerdem möglich, durch thermische Konversion des zweidimensionalen Koordinationspolymers $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) das dreidimensionale Koordinationspolymer $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) phasenrein zu erhalten. Die zuvor beschriebene Konversion des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) führt bei einer thermischen Umsetzung zur Bildung einer Nebenphase des komplexen Salzes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**). Ein temperaturo aufgelöstes Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) zeigt deutlich einen Phasenübergang bei 160 °C (was dem Signal A der DTA/TG-Messung entspricht – vgl. Abb. 4.5.13 und siehe Abb. 4.6.4). Da die Messung formal aus einzeln aufgenommenen Beugungsexperimenten bei konsekutiven Temperaturschritten besteht, können zwei Einzeldiffraktogramme aus der Messung extrahiert

werden, welche mit den simulierten Beugungsbildern der Einkristalldaten der Verbindungen **25** und **32** zusammen abgebildet werden können (siehe Abb. 4.6.5).

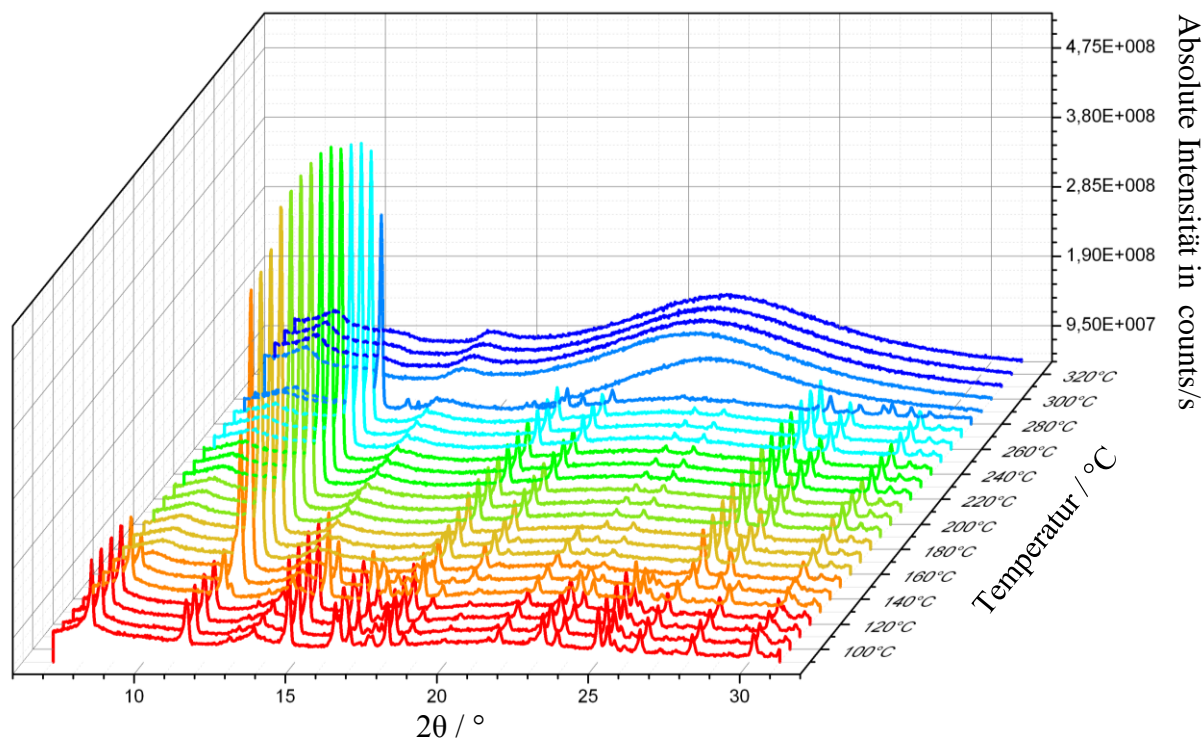


Abbildung 4.5.4: Temperaturaufgelöste Pulverdiffraktometrie der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$).

Das Beugungsbild einer Einzelmessung bei 120 °C zeigt die Eduktverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**), während ein Beugungsbild bei 180 °C der Hochtemperaturphase ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**36**) entspricht und keine zusätzlichen Reflexe zeigt. Es ist somit möglich, durch eine thermische Aktivierung den Grad der Vernetzung einer Verbindung mit einem bereits bestehenden koordinationspolymeren Charakter zu erhöhen.

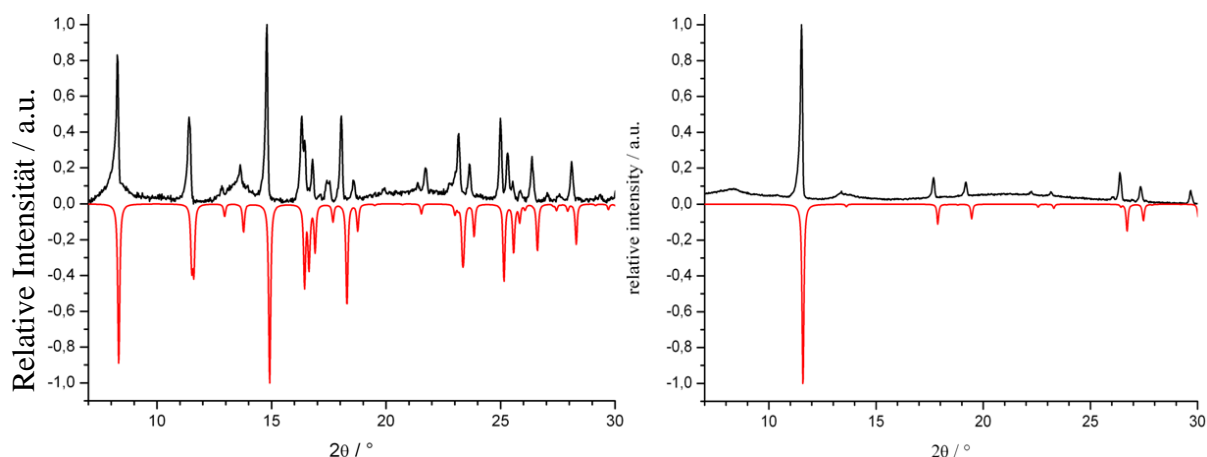


Abbildung 4.6.5: Pulverdiffraktogramme der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**27**) (schwarz) bei 80 °C (links) und bei 230 °C (rechts) mit aus Einkristalldaten simulierten Beugungsbildern der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25** – rot; links (y(-1)) und ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32** – rot; rechts (y(-1))); Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$).

Die Ausgangsverbindung gibt dabei einen „überschüssigen“ eingelagerten molekularen Baustein ab und zusätzlich wird ein Linker-Molekül aus einer trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre entfernt. Weiterhin wird die Koordinationszahl von fünf auf sechs erhöht, während gleichzeitig auch die Konnektivität der Knotenpunkte von drei auf vier steigt. Dabei tritt eine Kantenverknüpfung von zwei benachbarten Oktaedern durch eine Chlorid-Brücke ein, in welcher zwei Metallzentren sich dieselben zwei Chlorid-Anionen teilen.

4.6.4 IR-Spektroskopie und Elementaranalyse der Verbindung $^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) und des Konversionsproduktes aus $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28)

Es wurde nur eine N-H-Valenzschwingung bei 3201 cm^{-1} beobachtet, was die Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Demnach haben beide Amino-Funktionen des pipz-Linkers die gleiche chemische Umgebung. Im Bereich zwischen 2970 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} wurden die mittelstarken bis starken Banden der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen und zwischen 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} deren zugehörige Deformationsschwingungen beobachtet. Zusätzlich wurden im „finger-printing“-Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} die Ringdeformationsschwingungen beobachtet, welche aufgrund des flexiblen Heterozyklus mittelstark bis stark ausfielen. Schwache Banden um 700 cm^{-1} konnten weiterhin den CH_2 -„rocking“-Schwingungen zugeordnet werden⁹². Weiterhin konnte bei der Untersuchung des Konversionsproduktes aus dem Komplex $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) eine sehr starke Bande bei 3210 cm^{-1} beobachtet werden. Sie kann den N-H-Valenzschwingungen der NH_2^+ -Gruppen der Piperazinium-Kationen zugeordnet werden¹⁵⁵ und ist damit ein weiterer Indikator für die Annahme, dass es sich bei den Piperazin-Molekülen in der Kristallstruktur von $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (33) um Piperazinium-Kationen handelt.

IR ($^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) – KBr): $\tilde{\nu} = 3583$ (vw), 3425 (vw), 3201 (vs), 2970 (vs), 2946 (s), 2858 (m), 2842 (m), 2572 (vw), 2426 (vw), 2348 (w), 2264 (vw), 2140 (w), 1446 (vs), 1423 (vs), 1373 (w), 1330 (s), 1253 (s), 1126 (vs), 1087 (vs), 1025 (vs), 998 (s), 879 (vs), 651 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FeCl}_2\text{N}_2$) berechnet: C = 22,57 %; H = 4,74 %; N = 13,16 %
experimentell: C = 22,6 %; H = 4,89 %; N = 12,91 %.

IR ($^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) + $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) – KBr): = 3210 (vs), 2970 (s), 2940 (s), 2720 (s), 2470 (m), 1600 (s), 1450 (s), 1420 (s), 1380 (w), 1330 (m), 1300 (w), 1250 (m), 1210 (m), 1120 (vs), 1090 (s), 1020 (s), 995 (vs), 872 (vs), 814 (m), 648 (w), 590 (w), 474 (m), 428 (vw) cm^{-1} .

Elementaranalyse: (Ausgehend von 66% $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FeCl}_2\text{N}_2$ (**32**) und 33% $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{FeCl}_5\text{N}_6$ (**33**): berechnet: C = 26,90 %, H = 6,05%, N = 15,84 %; experimentell: C = 26,98 %, H = 5,39 %, N = 15,49%.

4.6.5 In-situ Gasphasen-MIR-Spektroskopie während der Konversionsprozesse

Zur Bestätigung des Konversionsmechanismus und der angenommenen Massenbilanz für die

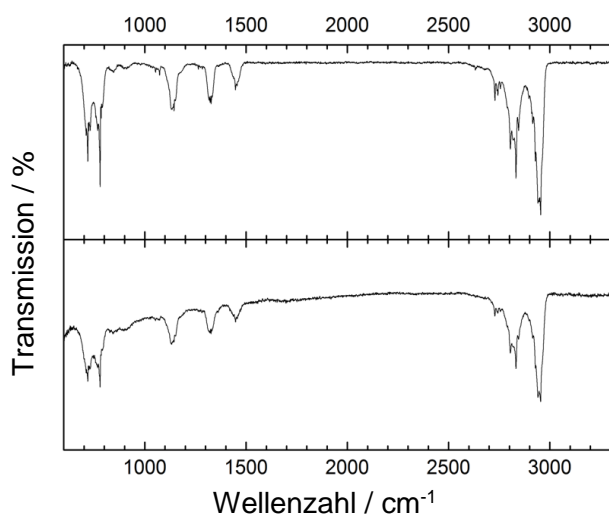


Abbildung 4.6.6: Gasphasen-IR-Spektrum des freien Liganden pipz (oben) und der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) bei $T \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

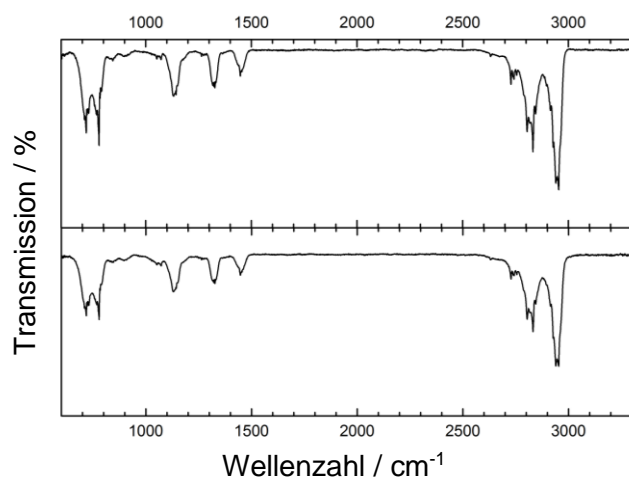


Abbildung 4.6.7: Gasphasen-IR-Spektrum des freien Liganden pipz (oben) und der Verbindung $^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{Hpipz})_3]\cdot(\text{pipz})$ (**25**) bei $T \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$.

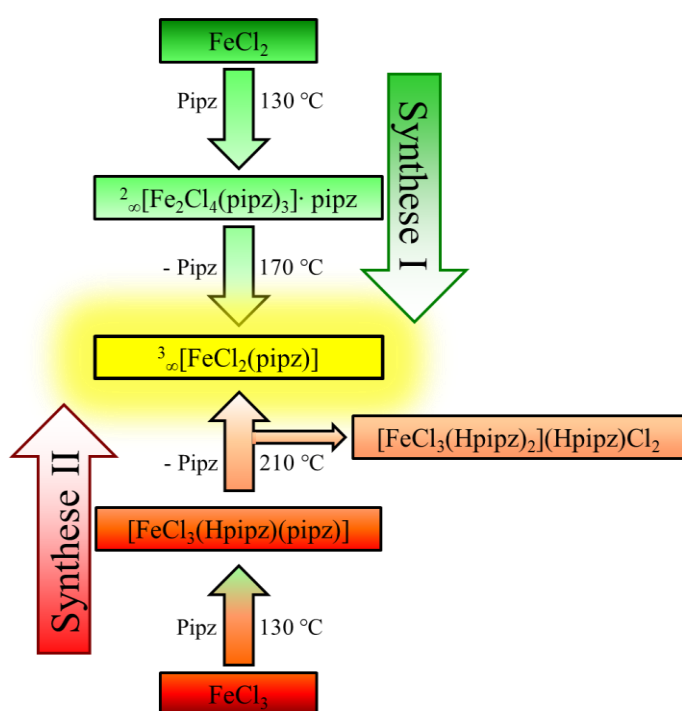
Bildung des komplexen Salzes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) und des Koordinationspolymers $^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) aus dem Komplex $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) wurde eine in-situ IR-Spektroskopie der Gasphase über dem Komplex während der Konversionsreaktion durchgeführt. Der Fe^{II} -basierte Komplex $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) zeigt bei Temperaturen über $210 \text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung von pipz in der Gasphase. Zusätzlich wurde eine Probe des reinen Liganden auf die Konversionstemperatur erhitzt und ein Spektrum der Gasphase aufgenommen, um so ein Referenzspektrum zu erhalten (siehe Abb. 4.6.6). Die Annahme, dass es sich bei dem in der DTA/TG beobachteten Masseverlust tatsächlich um den Liganden handelt, konnte somit bestätigt werden (vgl. Abschnitt 4.5.6 und siehe Abb. 4.5.16). Die erhaltenen

Spektren des Liganden pipz stimmten qualitativ mit literaturbekannten Daten überein¹⁵⁶.

Eine analoge Untersuchung wurde auch für die Konversion des 2-dimensionalen Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) durchgeführt. Auch hier konnte mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie bei der Konversionstemperatur von 170 °C die Bildung von pipz beobachtet werden, welche ebenfalls mit dem Referenzspektrum übereinstimmt.

4.6.6 Zusammenfassung

Die aus der solvensfreien Synthese der Eisenchloride FeCl_2 bzw. FeCl_3 mit dem Liganden pipz erhaltenen Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) bzw. $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) konnten erfolgreich in einer thermischen Konversionreaktion als Precursorverbindungen für ein 3-dimensionales Koordinationspolymer verwendet werden. Die Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) stellt dabei für beide Ausgangsverbindungen die thermodynamisch stabilste Phase dar und konnte durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall und am Pulver charakterisiert und nachgewiesen werden. Während die Konversion des 2-dimensionalen Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) zur phasenreinen Darstellung von ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) führt, konnte bei der Umwandlung des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) die Bildung einer Nebenphase der Zusammensetzung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) nachgewiesen werden. Die Struktur konnte am Einkristall bestimmt werden und wurde über Pulverdiffraktometrie und MIR-Spektroskopie



Schema 4.6.1: Darstellung der Syntheserouten für die Bildung von ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) ausgehend von FeCl_2 (Synthese I) und FeCl_3 (Synthese II); basierend auf Ref. ¹⁵³.

nachgewiesen. Darüber hinaus gelang es mittels in-situ Gasphasen-IR-Spektroskopie die Bildung von Piperazin während der Konversionreaktionen nachzuweisen. Betrachtet man die hier erhaltenen Ergebnisse im Zusammenhang mit den Synthesen der Ausgangsverbindungen, so lässt sich ein Reaktionsschema zur Darstellung von ${}^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) erstellen, welches entweder von FeCl_3 oder FeCl_2 ausgeht und nach der Umsetzung mit pipz und anschließender thermischer Konversion zum gleichen Endprodukt führt (siehe Schema 4.6.1).

Durch die Strukturlösung der beiden Konversionsprodukte $^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**) und $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**) am Einkristall konnte für die Konversion des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Die Richtigkeit konnte durch eine Elementaranalyse des vermörsterten Konversionsproduktes bestätigt werden, während pulverdiffraktometrische Untersuchungen und Rietveld-Analyse beide Strukturen in der Probe nachweisen konnten. Die erfolgreiche Konversion des Komplexes könnte möglicherweise als Ausgangspunkt für die Darstellung neuer Koordinationspolymere aus Precursorverbindungen wie Komplexen oder Koordinationspolymeren mit niedrigem Vernetzungsgrad darstellen. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Komplexe aus der Umsetzung der divalenten Metallhalogenide MnCl_2 , CoCl_2 und ZnCl_2 mit pipz (siehe Kapitel 4.5) erscheinen hier als geeignete Startverbindungen.

4.7 Untersuchung sorptionsabhängiger Photolumineszenz anhand der Verbindungen $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{1,2,3-Tz})_2]$ (**22**) und $^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$

Die Verwendung von MOFs und Koordinationspolymeren mit Photolumineszenzeigenschaften als Hybridmaterialien für Sensoren ist bereits seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung^{23,24}. Speziell im Bereich der MOFs existieren mittlerweile eine Reihe von Verbindungen, welche Photolumineszenz und Mikroporosität in einem sog. Hybridmaterial vereinen^{157,158,118,159}. Durch ihre Mikroporosität wurden bereits mehrere Verbindungen auf die Veränderungen wie zum Beispiel $^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{FDA})_{1,5}(\text{DMF})]$ (FDA = Furan-1,5-dicarbonat)¹⁶⁰ oder $^3_{\infty}[(\text{NH}_4)_2[\text{ZnL}]] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (L = 1,2,4,5-benzentetracarboxylat)¹⁶¹ ihrer Lumineszenz bei Beladung der Gerüste mit verschiedenen Gastmolekülen hin untersucht. Dabei ist bei diesen Untersuchungen zu berücksichtigen, dass die lumineszierenden Netzwerke entweder vollständig entladen oder vollständig beladen sind. Es wird also *de facto* eine „on-off“-Lumineszenzveränderung beobachtet, die keine Beladungsgrade des Netzwerkes berücksichtigt und somit auch nicht dem Einfluss von Mono- und Multilagenbildung durch Gastmoleküle Rechnung trägt. Weiterhin werden die Netzwerke in allen Fällen mit Flüssigkeiten geflutet, während Gassensorik nur spärlich erforscht wird. Tatsächlich ist das beste Beispiel für eine Gassensorik bislang die Untersuchung eines sog. „Bragg-Stacks“ (photonische Kristalle, welche ihre optischen Eigenschaften aus einer

Strukturierung im Größenmaßstab der Wellenlänge sichtbaren Lichts erhalten) aus ZIF-8-Schichten, das bei Dampf-Adsorption verschiedener Alkohole seine optischen Eigenschaften verändert^{58,162,163}. Es gelang hier erstmals, optische Adsorptionsisothermen zu generieren, da die optischen Eigenschaften der „Bragg-Stacks“ durch das Aufquellen der Schichten aus ZIF-8 verändert werden. Der Prozess ist allerdings nicht reversibel, wodurch keine Desorption gemessen werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand des lumineszierenden MOFs der Zusammensetzung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22** – vgl. Kapitel 4.4) erstmalig versucht, durch Untersuchung der Lumineszenz während Gassorptionsprozessen einen Zusammenhang zwischen Physisorption und Lumineszenzeigenschaften aufzuzeigen. Die verwendete Apparatur (siehe Abschnitt 3.2.9) erlaubte dabei neben Untersuchungen mit verschiedenen Gasen auch die Untersuchung während Desorptionsprozessen, wodurch vollständige Isothermen erhalten werden können. Außerdem konnten in begrenztem Maße durch den Einsatz cryogener Mischungen auch Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden.

4.7.1 Charakterisierung der Oberfläche der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) mit N_2 bei 77K und Erstellung einer optischen Isotherme mit dem Analyten N_2 bei 77K

Die in Abschnitt 4.4.6 beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass die Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) neben einer porösen Struktur auch Photolumineszenzeigenschaften besitzt. Zur Verifizierung der Mikroporosität wurde zunächst eine Sorptionsisotherme mit dem Analyten N_2 bei 77K aufgenommen.

Nach der Auswertung gemäß BET-Theorie wurde für die Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) eine Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 410 \text{ m}^2/\text{g}$ berechnet. Sie liegt damit ~10 % unterhalb des Literaturwertes für die Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**21**) von $S_{\text{BET}} = 460 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁰⁹. Die Messung bestätigte damit die Mikroporosität des MOFs (siehe Abb. 4.7.1, links) und damit auch die durch Pulverdiffraktometrie gezeigte Kristallstruktur des MET-Gerüsts (siehe auch Abb. 4.4.1 und Abb. 4.4.3). Ein Einfluss von Mesoporen konnte nicht festgestellt werden, da keine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme im Bereich relativer Drücke zwischen 0,5 und 1 beobachtet wurde.

Für die Aufnahme einer optischen Isotherme mit Adsorptions- und Desorptionsmessung musste die Messung auf ausgewählte Punkte beschränkt werden, an denen jeweils Emissionsspektren aufgenommen wurden. Die aufgenommene Isotherme kann dabei in drei

wichtige Bereiche unterteilt werden: der Adsorptionsbereich bei relativen Drücken von $p/p_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ für die Gasaufnahme in Mikroporen (< 5 nm), der Adsorptions- und Desorptionsbereich $5 \cdot 10^{-2}$ bis $7 \cdot 10^{-1}$ für Gasaufnahme und -abgabe bei Mesoporen (> 5 nm bis < 50 nm) und die Adsorption in Makroporen (> 50 nm) im Bereich relativer Drücke nahe 1. Wichtigster Bereich für die Verbindungen des MET-Typs ist dabei der Bereich relativer Drücke zwischen 0 und 0,3, da die Gerüste nur Mikroporen aufweisen. Die Adsorptions-Desorptions-Isotherme mit N_2 bei 77 K konnte auf 15 Messpunkte beschränkt werden (siehe Abb. 4.7.1 – rechts), an welchen Emissionsspektren aufgenommen wurden.

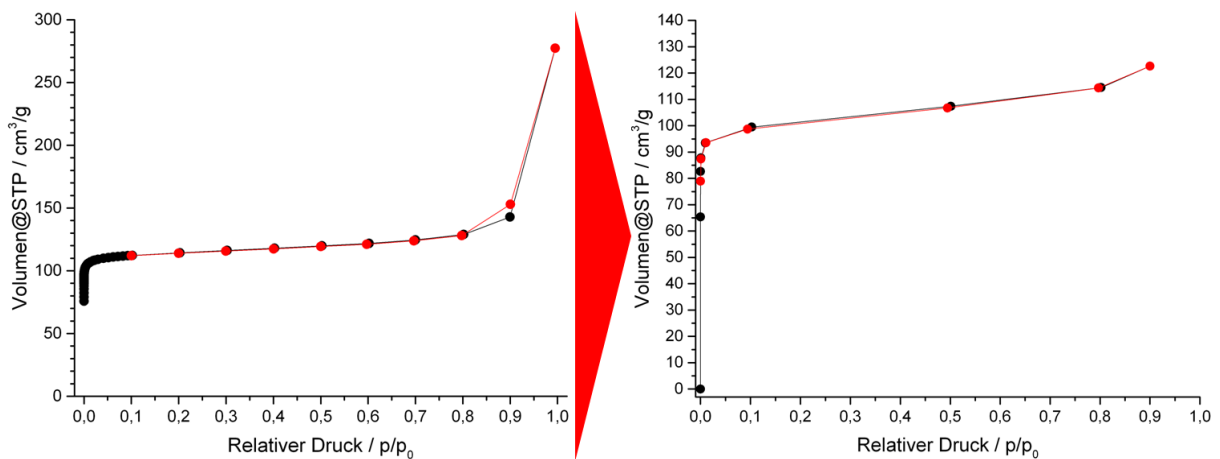


Abbildung 4.7.1: Vollständige N_2 -Adsorptions- (schwarz) und -Desorptions-Isotherme (rot) der Verbindung ${}^3_{\infty}[Zn_{0,9}Mn_{0,1}(1,2,3-Tz)_2]$ (22) (links) bei 77 K mit dynamischer p_0 -Bestimmung bei jedem Messpunkt; auf sieben Adsorptions- (schwarz) und acht Desorptions-Punkte (rot) reduzierte Isotherme (rechts); Punkt bei (0/0) manuell eingefügt und entspricht Punkt für die Aufnahme des Referenzspektrums.

Es wurden nach Abschluss der Messungen 16 Photolumineszenzspektren erhalten, welche sich in ihrer Signalgestalt nicht vom ursprünglichen Emissionsspektrum der Verbindung ${}^3_{\infty}[Zn_{0,9}Mn_{0,1}(1,2,3-Tz)_2]$ (21) unterscheiden (siehe Abb. 4.7.2 und vgl. Abb. 4.4.9). Die

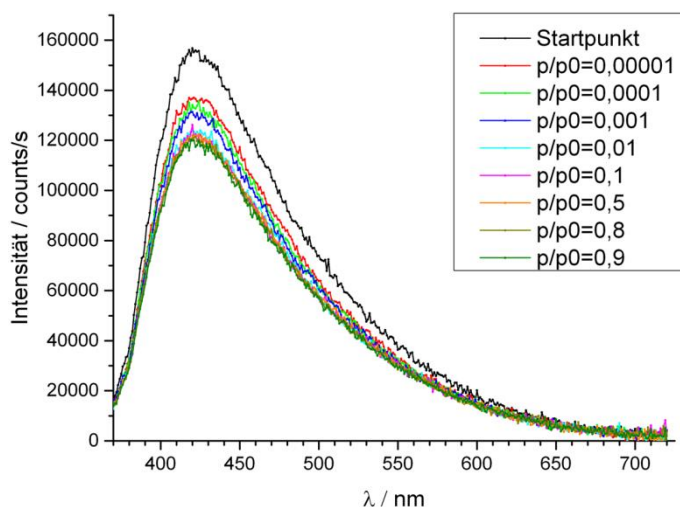


Abbildung 4.7.2: Emissions-Spektren der aufgenommenen Adsorptions-Punkte der reduzierten BET-Isotherme aus Abb. 4.7.1 bei einer Anregung von $\lambda = 365$ nm.

Spektren verlieren jedoch im Vergleich zum Referenzspektrum (schwarze Kurve, vgl. Abb. 4.7.2) Intensität mit steigenden adsorbierten Mengen. Die aufgenommenen Desorptions-Spektren zeigen einen analogen Verlauf, d.h. bei Abgabe von sorbierten Gasmolekülen steigt die Intensität wieder an. Integriert man die erhaltenen Emissionsspektren über den gesamten aufgenommenen Wellenlängenbereich

und normiert diese auf das Integral des Referenzspektrums, so erhält man eine optische

Isotherme, welche den prozentualen Intensitätsverlust bezogen auf die sorbierte Gasmenge und den relativen Druck wiedergibt (siehe Abb. 4.7.3). Die optische Isotherme gibt dabei sowohl die Änderung der Emissions-Intensität während der Adsorption als auch während der Desorption wieder.

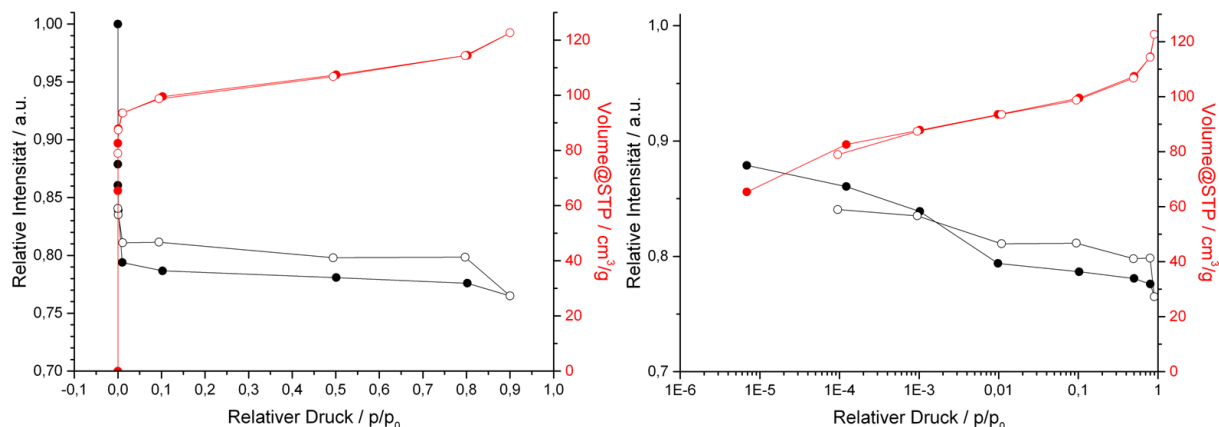


Abbildung 4.7.3: Adsorptions- (volle Kreise) und Desorptions-Kurven (leere Kreise) der Gassorption (rot) von N₂ bei 77 K und korrespondierende optische Isotherme (schwarz) aus integrierter Intensität des Spektrums über den linearen Verlauf des Relativdrucks bezogen auf 760 mmHg (links); relativer Druckbereich mit logarithmischem Verlauf (rechts) zur besseren Darstellung des Intensitätsverlaufes im Mikroporen-Bereich.

Sowohl die Gas-Isotherme als auch die optische Isotherme liegen dabei näherungsweise bei den gleichen Werten, es wurde keine Hysterese beobachtet und entsprechend kein Einfluss durch die Anwesenheit von Mesoporen festgestellt. Es zeigt sich, dass die Lumineszenz der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) bis zu 19 % bei N₂-Adsorption an Intensität verliert, wobei eine Abschätzung des Messfehlers sehr schwierig ist. Messungen mit einem unporösen, lumineszierenden Gerüst der Zusammensetzung $^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ zeigten eine Schwankung von 4 %, ohne dass ein Porensystem beladen wurde (vgl. Abschnitt 4.7.6). Da aber die optischen Isothermen in guter Übereinstimmung mit den volumetrischen Isothermen und deren Verlauf stehen, kann angenommen werden, dass der beobachtete Effekt auf die Lumineszenz durch die Physisorption von N₂ an der mikroporösen Oberfläche des Netzwerkes $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) zustande kommt. Der Effekt ist dabei hauptsächlich bei der Bildung der Monolage sichtbar, während im Bereich der Multilagenbildung nur noch geringe Änderungen zu beobachten sind, welche auch durch den Messfehler von 4 % erklärt werden können.

Offenbar wird bei der Ausbildung der Monolage und darauffolgender Multilagen mit kleiner Ordnung die Lumineszenz des Gerüsts gequencht. Dabei ist die Lumineszenz eines Festkörpers stark von harmonischen Gitterschwingungen und deren Verfügbarkeit abhängig. Der hohe Vernetzungsgrad der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) erlaubt verhältnismäßig wenige Schwingungsmodi neben der Translation. Im Gegensatz dazu können Moleküle neben den Translationsmoden weitere Freiheitsgrade zur strahlungslosen

Relaxation durch harmonische und anharmonische Schwingung aufwenden und weiterhin eine Anregung von Obertönen erlauben. Ursache für den Verlust an Intensität ist vermutlich die Möglichkeit, durch Energieübertragung von Gitterschwingungen auf Molekülschwingungen Energie strahlungslos abzugeben. Adsorbierter molekularer Stickstoff N_2 verhält sich bei 77 K und steigender Stoffmenge nach der Bildung der Monolage wie eine Flüssigkeit. Das verflüssigte Gas stellt eine hohe Menge hydrodynamischer Stoßpartner zur Verfügung. Eine quasi-flüssige Sorptionsoberfläche ist offenbar ein guter Energieakzeptor, welcher dissipativ auf spektroskopische Anregungsprozesse des Gitters reagiert.

Es kann weiterhin eine Differenz zwischen der optischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme im Bereich relativer Drücke von $p/p_0 = 0,05$ bis 1,0 beobachtet werden. Die Desorption eines sorbierten Gases wird im Fall von quasi-flüssigen Multilagensystemen vermutlich nicht unter stetiger und vollständiger Lagenabtragung vollzogen. Der Flüssigkeitscharakter des Sorbates erlaubt statt dessen auch eine Entfernung von Molekülen aus der initialen Monolage, welche zwar durch die darüber liegenden Multilagen des Sorbates gehindert werden, durch die molekularen Bewegungen in einer Flüssigkeit jedoch nicht vollständig verhindert werden können. Aus diesem Grund können statistisch gemittelt Moleküle aus dem gesamten Porensystem entweichen, was an einem Anteil aller Lumineszenz-Zentren Stoßpartner entfernt und so die Lumineszenz auf etwas höheren Intensitäten erlaubt, da mehr Energie durch Strahlung als durch kinetischen Übertrag abgegeben wird.

4.7.2 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von Sorptionsprozessen mit dem Analyten Ar bei 77K

Die Annahme, dass Multilagensysteme mit flüssigen Sorbaten einen anderen Effekt auf die Lumineszenz des mikroporösen Netzwerkes ${}^3_{\infty}[Zn_{0,9}Mn_{0,1}(1,2,3-Tz)_2]$ (**22**) haben, als feste Multilagensysteme, wurde durch eine Sorptionsmessung mit dem Analyten Ar bei 77 K verifiziert. Im Gegensatz zum Analysegas N_2 , welches bei 77 K in Multilagen kondensiert, bildet das Analysegas Ar bei einer Temperatur von 77 K Sublimate. Entsprechend müsste das Multilagensystem mit dem Analyten Ar einen anderen Effekt auf die optische Isotherme haben als N_2 . Da speziell Desorptionsprozesse im Mikroporenbereich mit einem extremen Zeitaufwand verbunden sind und ein automatisierter Messbetrieb mit dem hier verwendeten experimentellen Messaufbau nicht möglich war, wurden die Messungen mit Ar an der

Adsorptionsisotherme durchgeführt. Die Reversibilität der beobachteten Prozesses konnten mit der N₂-Isotherme hinlänglich demonstriert werden. Die volumetrische Isotherme und ihre korrespondierende optische Isotherme (siehe Abb. 4.7.4) einer Sorptionsanalyse von Ar bei 77 K und p₀ = 210 mmHg (fixierter Wert^A) zeigt bei relativen Drücken von p/p₀ = 1 · 10⁻⁵ bis 1 · 10⁻¹ analoges Verhalten zur Messung mit N₂ (vgl. Abb. 4.7.3).

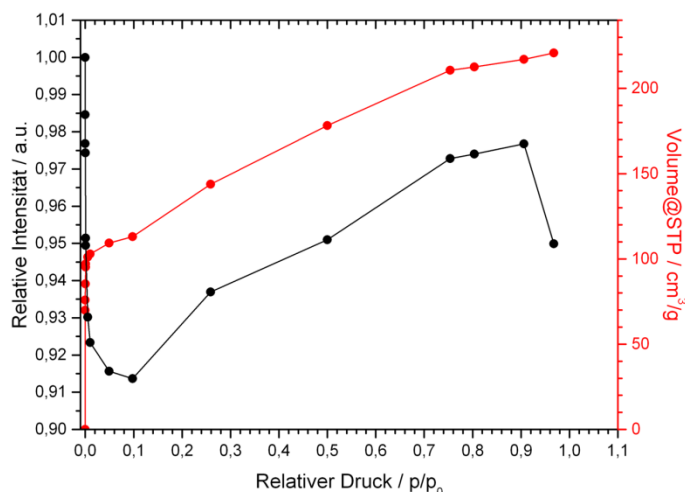


Abbildung 4.7.4: Adsorptionsisotherme (rot) des Gases Ar bei 77 K und p₀ = 210 mmHg (fixierter Wert) und korrespondierende optische Isotherme (schwarz) aus den integrierten Emissionsspektren der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22).

Die Untersuchung zeigt außerdem signifikante Abweichungen, wenn man das Emissionsverhalten der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) bei Ar-Sorption mit dem Verhalten bei N₂-Sorption vergleicht. Zum einen ist der Intensitätsverlust bei der Monolagen-Bildung weniger stark; die Probe verliert nur etwa ~ 9% ihrer Ausgangsintensität bei einer Anregung von 365 nm. Zum anderen steigt nach Ausbildung der Monolage die Intensität

an und läuft wieder gegen das ursprüngliche Maximum der Referenz-Emissionsmessung, wobei der letzte Messpunkt einen erneuten Abfall der Intensität zeigt.

Der erneute Intensitätsabfall beim letzten Messpunkt mit p/p₀ ~ 1 kann als Messartefakt eingestuft werden. Es handelt sich hierbei um kein Quenching der Lumineszenz durch kinetische Relaxation. Statt dessen setzt bei hohen relativen Drücken nahe 1 Kondensation oder Sublimation des Analyten in der Probenzelle ein, da der Sättigungsdampfdruck erreicht wird. In diesem Fall wird die Glaswand der Probenzelle oder die äußere Oberfläche des Sorbens mit einer Schicht Sorbat bedeckt, die nicht mehr im Porensystem eingelagert wird. Der einfallende Anregungs-Strahl des Spektrometers muss dabei das Kondensat oder Sublimat durchqueren und wird in seiner Intensität abgeschwächt, wodurch auch die Emissions-Intensität absinkt.

Die Zunahme der Emissionsintensität im Bereich von p/p₀ = 0,1 bis 0,9 lässt sich durch das Verhalten von Ar bei 77 K erklären. Während N₂ bei 77 K kondensiert, zeigt das Phasendiagramm von Ar bei Unterdruck und Temperaturen von unter 87 K Sublimation¹⁶⁴.

^A Fixierter Wert: Messungen mit dem Gerät QC AS-1c erlauben verschiedene Bestimmungen des p₀-Wertes während einer Messung. Neben der Verwendung einer Referenzzelle mit dem Analysegas, welche den p₀-Wert bei jedem Messpunkt neu bestimmt (dynamisch), muss bei Analysegasen, die bei Temperaturen verwendet werden, bei denen der Sättigungsdampfdruck nicht 1 bar (760 mmHg) beträgt, der Sättigungsdruck manuell vor der Messung festgelegt werden (fixierter Wert).

Bei der Monolagen-Bildung im Bereich von $p/p_0 = 0$ bis $0,1$ können nur sehr kleine Aggregate gebildet werden, die auf der inneren Porenoberfläche angelagert werden. Sind diese Aggregate klein, können sie ähnlich den N_2 -Molekülen in einer flüssigen Phase bei der Adsorption an die lumineszierende Oberfläche der Pore den gleichen kinetischen Relaxationsmodus verursachen. Es kommt zum Verlust von Emissionsintensität. Bei Ausbildung von Multilagen mit Ar innerhalb der Poren kommt es bei 77 K aber nicht zu hydrodynamischem Verhalten, sondern zur Bildung einer festen Phase mit geordnetem Charakter, da der Festpunkt unterschritten wird. Es besteht die Möglichkeit, dass ähnlich einer polymeren Matrix, welche zum Einschluss von Hochleistungsfluoreszenzfarbstoffen verwendet wird¹⁶⁵, die feste Ar-Matrix in der Pore Vibrationsfreiheitsgrade der lumineszierenden Spezies unterdrücken kann und es zu höheren Intensitäten kommt, da weniger Energie strahlungslos abgegeben werden kann. Da die Emission in ihrer Intensität das Niveau der Referenz nicht übersteigt, ist es hier jedoch wahrscheinlicher, dass durch die Bildung von festem Ar die Freiheitsgrade der Monolage abnehmen und der ursprüngliche Effekt auf die Emission durch zusätzliche Stoßpartner dadurch abnimmt.

4.7.3 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von Sorptionsprozessen mit den Analyten He, N₂ und CO₂ bei Raumtemperatur

Die Abschnitte 4.7.1 und 4.7.2 zeigen einen deutlichen Einfluss von Adsorptionsprozessen auf die Lumineszenz der Verbindung ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) bei einer Temperatur von 77 K . Der auftretende Effekt bei der Ausbildung einer Monolage des Sorbates bei 77 K war bei der Untersuchung mit N_2 stärker als mit Ar, weshalb eine Vergleichsmessung bei Raumtemperatur mit N_2 durchgeführt wurde. Eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase bei Raumtemperatur wurde von der volumetrischen Seite der Messung her rein qualitativ durchgeführt. Das heißt, es wurde auf eine automatisierte Sorptionsmessung bei Raumtemperatur verzichtet, da der erfasste Druckbereich für $p_0 = \text{Sättigungsdruck}$ bei Raumtemperatur viel zu gering ist, um eine auswertbare Isotherme zu erhalten. Statt dessen wurde eine Probe der Verbindung ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) schrittweise höheren Drücken von $1 \cdot 10^{-7}\text{ mmHg}$ bis 760 mmHg ausgesetzt und bei jedem Schritt ein Emissionsspektrum aufgenommen. Es wurden so qualitative optische Isothermen mit den Gasen He, N_2 und CO_2 erhalten. Die Spektren wurden ansonsten analog den vorangegangenen Messungen integriert und die Emissions-Intensität gegen den Druck innerhalb der Probenzelle aufgetragen. Aufgenommenen Messpunkte wurden dabei mit einer Hill1-Sigmoidalen

Funktion angepasst, da die Intensitätsänderung hier wesentlich geringer ist und die bislang noch nicht vollständig erfassten Fehler des Geräteaufbaus stark ins Gewicht fallen (siehe Abb. 4.7.5). Die Hill1-Sigmoidale ist eine logistische Funktion, welche zur mathematischen Beschreibung von Kooperativität verwendet wird. Sie wird häufig in der Biochemie zur Beschreibung der Aktivität von kooperativ bindenden Proteinen wie Motorproteinen oder Enzymen verwendet. Die Hill1-Sigmoidale ist hier eine geeignete Funktion, weil sie die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Vollständigkeit der Monolage des Sorbates beschreiben kann. Im hier dargestellten Fall handelt es sich dabei um eine sog. „negative Kooperativität“ zwischen Emissionsintensität und Sorbat. Da bei Raumtemperatur mit den Gasen He, N₂ und CO₂ keine vollständige Monolage gebildet werden kann (der Sättigungsdruck liegt bei zu hohen Werten, als dass bei einem relativen Druck von 760 mmHg/p₀ ein Wert von über 0,1 erreicht werden könnte), ist die Hill1-Sigmoidale dazu in der Lage den Verlauf der relativen Intensität näherungsweise korrekt wiederzugeben.

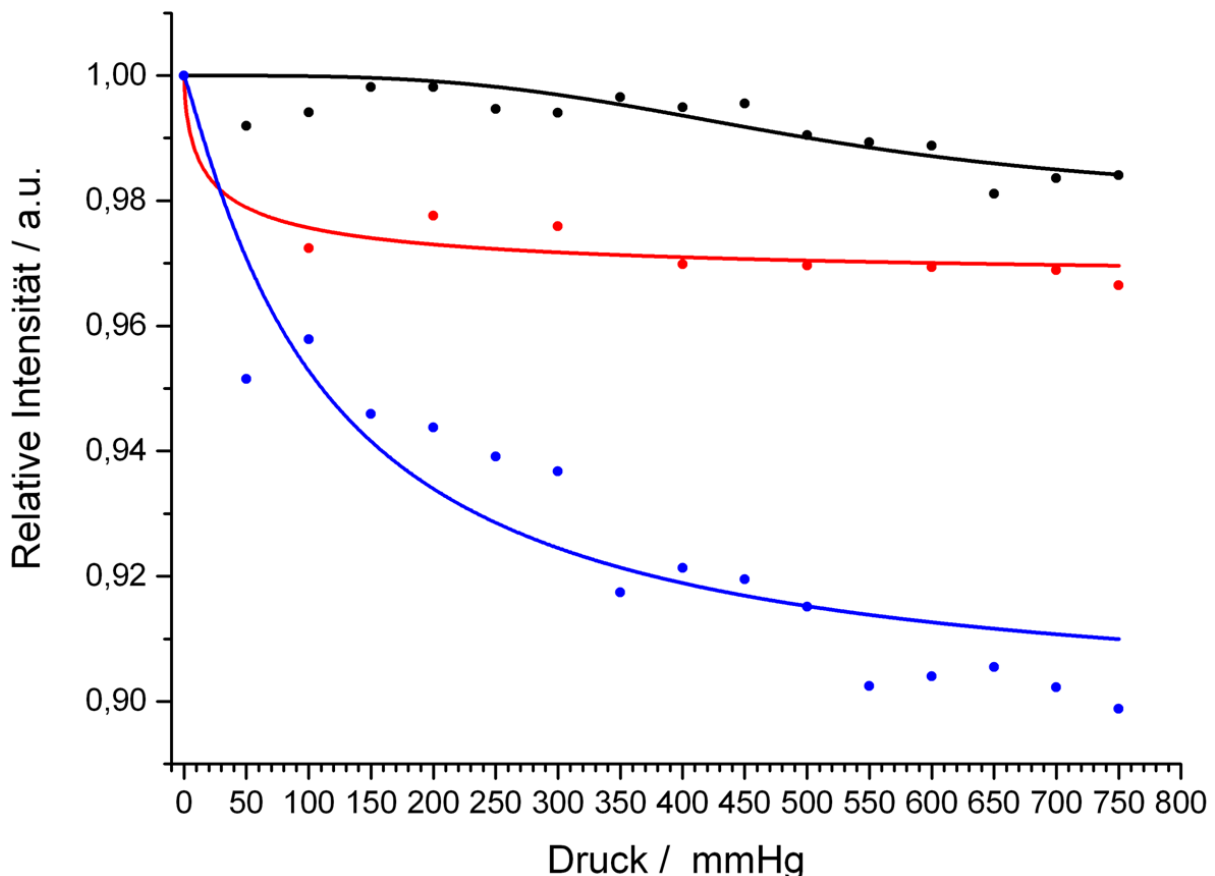


Abbildung 4.7.5: Aufgenommene Emissionsstärken (Punkte) der Lumineszenz der Verbindung ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) in Abhängigkeit des absoluten Drucks in der Probenzelle mit den Gasen He (schwarz), N₂ (rot) und CO₂ (blau) und die entsprechend angefitzten Hill1-Sigmoidalen (Linien) des Intensitätsverlaufs bei 25 °C.

Von allen eingesetzten Gasen zeigt CO₂ bei Raumtemperatur den stärksten Effekt, bei welchem die Lumineszenz zu Drücken von 760 mmHg hin um ~ 10 % abnimmt. Während N₂ noch einen leichten Intensitätsverlust verursacht, zeigt die Verbindung gegenüber He so gut

wie keine Reaktion. Dies hängt mit der Fähigkeit der einzelnen Gase zusammen, kinetische Energie intrinsisch aufzunehmen. Während He praktisch nicht zu polarisieren ist und somit den härtesten Stoßpartner darstellt (wodurch die Stöße näherungsweise als elastisch zu betrachten sind), kann ein kinetischer Stoß bei N₂ über zwei, bei CO₂ über drei Atomrümpfe und deren zugehörige Elektronendichten verteilt werden. Die mehratomigen Gase sind dazu in der Lage, mehr Energie aus dem System aufzunehmen, zumal im Vergleich zu He bei N₂ und CO₂ zusätzlich ausgedehnte Bindungssysteme mit Doppelbindungsanteilen, d.h. außenliegenden Π -Orbitalen, existieren, in welchen Elektronen schnell migrieren können und die Hülle besser polarisiert werden kann als bei der vergleichsweise „harten“ 1s²-Edelgasschalen. Weiterhin ist auch die Fähigkeit der einzelnen Gase zu berücksichtigen, schwache, durch Dipol-Dipol- oder auch elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufene Assoziationen mit Teilen des Gitters einzugehen. Dabei sind sowohl Interaktionen mit den anionischen Linkersystemen, welche die direkte Porenoberfläche bilden, als auch etwas längerreichweitige Wechselwirkungen mit den Metall-Kationen möglich. Dieses Verhalten wird maßgeblich durch die Polarisation innerhalb der Gasmoleküle bzw. der Ausdehnung ihrer Elektronenhülle beeinflusst.

Da von den bei Raumtemperatur gemessenen Gasen CO₂ den größten Effekt hatte, wurde mit CO₂ zusätzlich eine Untersuchung des Einflusses der Equilibrierzeit durchgeführt. Legt man die Annahme zu Grunde, dass die Lumineszenz durch die Interaktion mit Gasmolekülen auf der inneren Oberfläche beeinflusst wird, so muss der maximale Effekt erst dann eintreten, wenn das System equilibriert ist. Während CO₂ zwar ein 3-atomiges Gas ist und von allen bislang gemessenen Gasen die höchste Fläche belegt, weist es auch den kleinsten kinetischen Querschnitt auf (33 pm)¹⁶⁶. N₂ ist aufgrund seiner Dreifachbindung zwar vom Flächenanteil das kleinere Gas, in seiner kinetischen Ausdehnung mit 36 pm aber etwas größer als CO₂¹⁶⁶. Daher wird CO₂ bei Raumtemperatur etwas schneller in das Porensystem eindringen können. Die hohe Polarisation und das Dipolmoment zwischen C und O sorgt weiterhin dafür, dass es zu einer höheren Interaktion über schwache Wechselwirkungen wie van-der-Waals- und elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem Wirtsgitter mit den kationischen Metall- und anionischen Linker-Zentren kommt. Die Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) reagiert deshalb stärker auf CO₂ als auf N₂.

Die in Abb. 4.7.5 dargestellte CO₂-Messung wurde nochmals wiederholt. Im Vergleich zu vorher wurden an jedem Messpunkt jedoch zwei Emissionsspektren aufgenommen. Das erste Spektrum wurde dabei 30 Sekunden nach der Zugabe des Gases aufgenommen, während das zweite Spektrum nach Ablauf der Equilibrierzeit von 10 Minuten aufgenommen wurde. Die

zwei Messungen mit CO₂-Dosierungen in 50 mmHg-Schritten zeigen einen deutlichen Unterschied des Emissionsverhaltens in Abhängigkeit von der Equilibrierzeit des aufgenommenen Messpunktes (siehe Abb. 4.7.6).

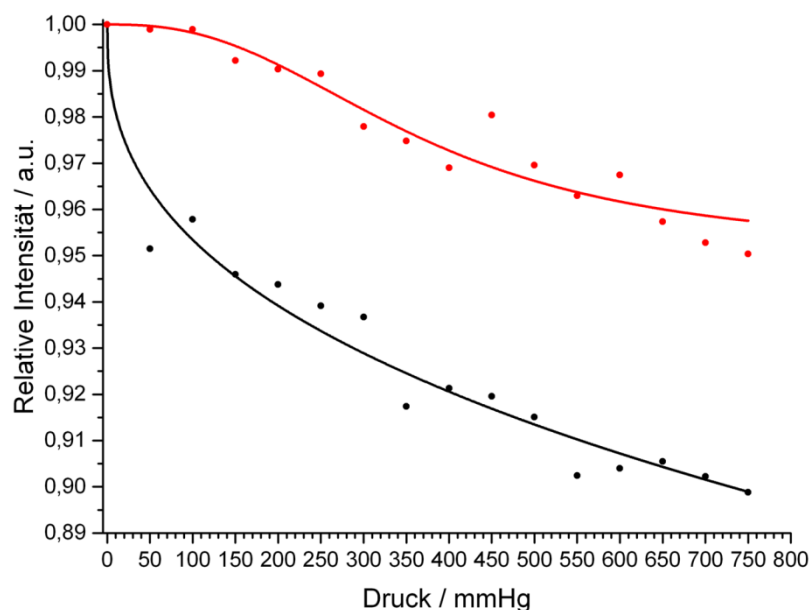


Abbildung 4.7.6: Verlauf der Signalintensität (Punkte) der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) bei der schrittweisen Exposition zu CO₂ mit 10 min. (schwarz) und 30 sec. (rot) Equilibrierzeit und angefitzte Hill1-Sigmoidale (Linie).

Die Messpunkte und die angepasste Hill1-Funktion zeigen bei einer Equilibrierzeit von 30 sec. zunächst keinen Abfall der Signalstärke in der Emission bei Anregung mit 365 nm. Erst bei höheren absoluten Drücken beginnt die Intensität leicht abzufallen und verliert schlussendlich ~ 5 % der Ausgangs-Intensität bei 750 mmHg. Die analoge Messung mit 10 min.

Equilibrierzeit entspricht in ihrer Form eher dem Verlauf einer optischen Isotherme (mit erreichter Gleichgewichtslage zwischen Sorbat und Gasphase) und fällt zu Beginn stärker ab. Im weiteren Verlauf geht sie jedoch in einen moderaten Intensitätsabfall bis hin zu ~ 10 % Verlust über. Dies zeigt, dass die Gleichgewichtseinstellungen für die Beobachtung eines Effektes von entscheidender Wichtigkeit sind, da eine vollständige Charakterisierung von sorptionsabhängiger Lumineszenz explizit auf die Maximalveränderungen angewiesen ist, um die hier dargestellten gasabhängigen Effekte in korrekter Relation zueinander wiederzugeben.

4.7.4 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Analyten CO₂ bei Raumtemperatur sowie eine Untersuchung mit Ar über den Einfluss einer Aktivierung

Der ausgeprägte Effekt des Analyten CO₂ auf die Lumineszenz der Verbindung bei Raumtemperatur ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) erlaubte die Untersuchung von Veränderungen der Lumineszenzeigenschaften bei verschiedenen Temperaturen. Zu diesem Zweck wurden drei analoge Messungen wie in Abschnitt 4.7.3 (siehe Abb. 4.7.5) durchgeführt, während die Temperatur mittels einer cryogenen Mischung möglichst konstant

gehalten wurde. Die erste Messung bei Raumtemperatur wurde dabei mit einer Messung bei 0 °C (Eiswasser/CaCO₃-Mischung) und einer Messung bei -75 °C (abs. EtOH/Trockeneis-Mischung) verglichen. Die Messung zeigt beim Vergleich des Verlaufes der Intensität bei Raumtemperatur mit dem Verlauf bei 0,0(5)°C den erwarteten, stärkeren Abfall in der Emission der Verbindung (siehe Abb. 4.7.7). Da durch Kühlungsprozesse thermisches

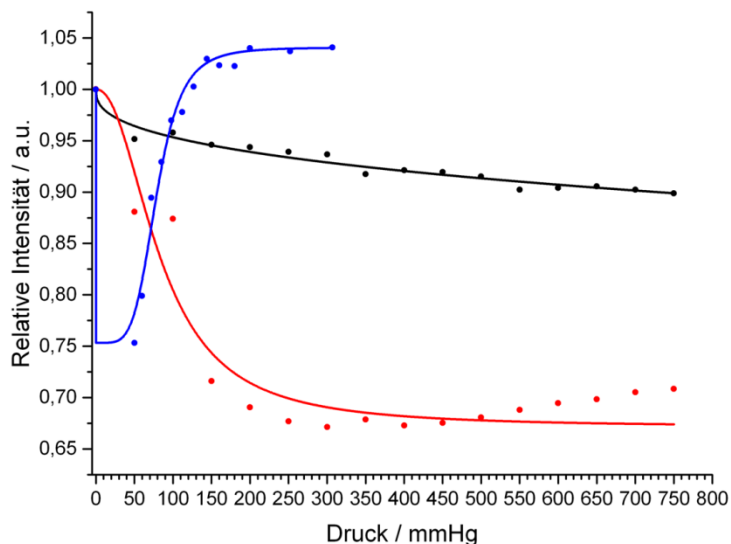


Abbildung 4.7.7: Intensitätsbestimmungen bei CO₂-Adsorption (Punkte) an der Verbindung „³_∞[Zn_{0,9}Mn_{0,1}(1,2,3-Tz)₂]“ (21) und sigmoidaler Hill1-Fit (Linien) bei Temperaturen von 25 °C (schwarz), 0 °C (rot) und bei -75 °C (blau); blauer Fit ist willkürlich mit Punkt (1/0) verbunden, um Monolagenbildung zu veranschaulichen.

Quenchen unterdrückt wird, ist die Emissions-Intensität bei einer Abkühlung des aktivierten Wirtsgitters ³_∞[Zn_{0,9}Mn_{0,1}(1,2,3-Tz)₂] (22) auf eine Temperatur von -75 °C und ohne Adsorbat entsprechend höher als bei 0 °C und die Intensität bei 0 °C höher als bei 25 °C. Gleichzeitig führt eine niedrigere Temperatur bei gleichen Gasmengen zu einer höheren Menge an adsorbiertem Gas, wodurch der Intensitätsverlust bei

tiefen Temperaturen stärker wird. Während die CO₂-Adsorption bei Raumtemperatur und einem Zellendruck von 750 mmHg zu einem Intensitätsverlust von ~ 10 % führt, zeigt die Messung bei 0,0(5) °C einen Verlust von ~ 35 %. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass die Spektren zwar innerhalb einer Messung auf einen Referenzpunkt normiert sind, die Messungen aber nicht alle miteinander auf die gleiche Referenz normiert werden.

Der Intensitätsverlauf bei -75,0(5) °C entspricht hier tatsächlich eher dem Verlauf einer Messung mit Ar bei 77 K (vgl. Abb. 4.7.4). Da eine Erfassung des Mikroporenbereiches ($p/p_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ bis 0,1) im manuellen Modus nicht präzise angesteuert werden kann, weil die Einstellung von Drücken über manuelle Bedienung der Ventile des Geräts nur auf ca. 10 mmHg genau erfolgt, ist der initiale Intensitätsabfall bei der Ausbildung der Monolage bei -75 °C nicht abzubilden. Eine Messung mit automatisiertem Messbetrieb wie in den Abschnitten 4.7.1 und 4.7.2 war durch den Einsatz der kurzlebigen cryogenen Mischung ebenfalls nicht möglich. Es wird ein Anstieg der Intensität bei Ausbildung der Multilagen beobachtet, welcher schlussendlich zu einem Intensitätsanstieg über die Referenz führt. Diese Beobachtung ist konform mit der Annahme, dass bei der Ausbildung einer festen Phase innerhalb der Porensysteme nach Bildung der Monolage durch die feste Matrix

Vibrationsfreiheitsgrade des Wirtsgitters unterdrückt werden und die Relaxation über die Emission bevorzugt wird. Bei den Temperaturen 0 °C und Raumtemperatur bleibt das Analysegas in unvollständigen Monolagen auf der inneren Oberfläche des Gerüsts sorbiert, während bei einer Temperatur von -75 °C der Festpunkt des Gases CO₂ unterschritten wird und es wie bei Ar und 77 K zu einer Sublimation kommt. Aufgrund mangelnder Datenpunkte im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ mmHg bis $1 \cdot 10^1$ mmHg kann bei -75,0(5)°C keine Aussage über den relativen Intensitätsverlust getroffen werden.

4.7.5 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von O₂-Adsorption bei 77 K und Untersuchungen zur Reversibilität der Sorptionsprozesse bei Raumtemperatur

Für eine vollständige Erfassung aller atmosphärischen Gase, welche einen Luftanteil von 1 % oder mehr aufweisen, wurden außerdem Adsorptionsmessungen mit O₂ durchgeführt. Da O₂ bei einer Temperatur von 90 K¹⁶⁴ kondensiert, ist eine Messung bei 77 K ohne Sublimation und mittels automatisiertem Messbetrieb möglich. Es wurde daher eine Sorptionsuntersuchung mittels dynamischer p₀-Bestimmung durchgeführt. Die Messung zeigt bereits in der Monolagenbildung einen Intensitätsverlust von ~ 98 % (siehe Abb. 4.7.8).

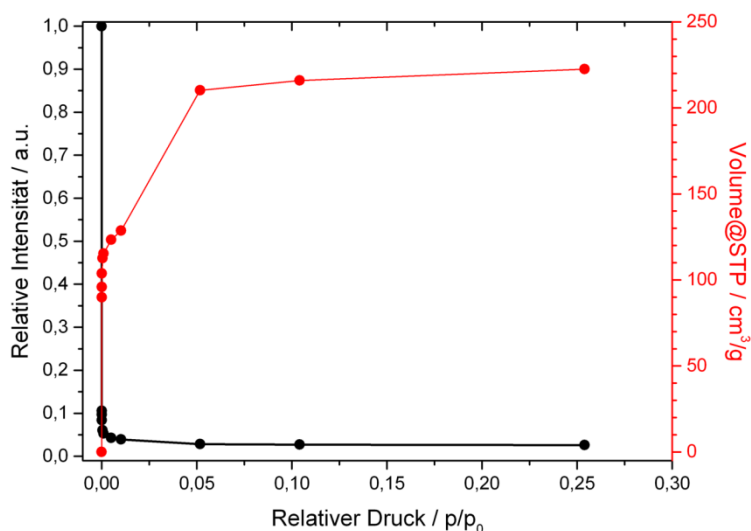


Abbildung 4.7.8: Automatisierte Messung der O₂-Adsorption (rot) bei 77 K mit dynamischer p₀-Bestimmung an der Verbindung ${}^3_x[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) und Emissions-Intensitätsverlauf (schwarz) während des Sorptionsvorgangs.

Weiterhin war zu beobachten, dass es keinen Anstieg der Intensität bei höheren, relativen Drücken gibt, was konform mit der Annahme ist, dass das Gas kondensiert und im flüssigen Zustand keine Vibrationsfreiheitsgrade unterdrückt. Offenbar ist molekularer Sauerstoff O₂ dazu in der Lage, in eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit dem

lumineszenten Wirtsgitter zu treten, als die bislang charakterisierten Gase. Eine chemische Reaktion unter Bildung nicht-lumineszierender Spezies konnte ausgeschlossen werden, da nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Evakuierung der Probenzelle auf Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ mmHg, Turbopumpe) die Lumineszenz auf das Referenzniveau zurückkehrt.

Die starke Wechselwirkung mit O₂ erlaubte eine Reversibilitäts-Untersuchung für konsekutive Be- und Entladung des Netzwerks ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) mit dem Analyten O₂ bei Raumtemperatur. Die Probenzelle mit der Verbindung ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) wurde dabei abwechselnd mit 750 mmHg reinem Sauerstoff O₂ geflutet und wieder

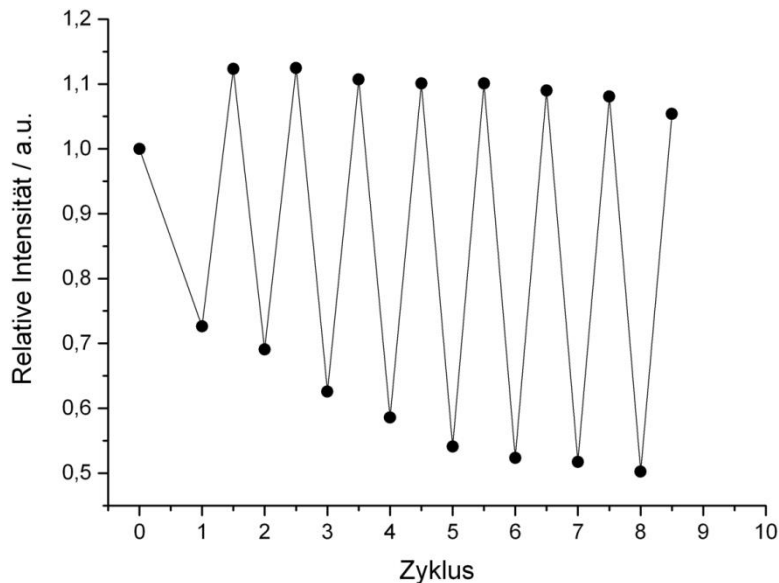


Abbildung 4.7.9: Intensitätsverlauf der Emission der Verbindung ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) bei konsekutiven Be- und Entladezyklen des Analysegas O₂ bei Raumtemperatur.

evakuiert. Dabei wurde sowohl Vakuum als auch Sauerstoff für eine Equilibrierzeit von 10 min. in der Probenzelle belassen, um eine möglichst vollständige Be- und Entladung des Wirtsgitters mit dem Analysegas zu gewährleisten. Die Messung zeigt über einen Zeitraum von acht Zyklen eine vollständig reversible Detektion von Sauerstoff, bei welcher die Intensitätsverluste über die

ersten drei Zyklen stetig zunahm (siehe Abb. 4.7.9). Es ist zu beobachten, dass O₂ selbst bei Raumtemperatur noch dazu in der Lage ist, ~ 50 % der Emissions-Intensität zu quenchen. Die Zunahme des Intensitätsverlustes über mehrere Zyklen kann mit einer nicht ausreichenden Aktivierung der Probe erklärt werden. Offenbar befand sich zu Beginn der Untersuchung noch ein Restanteil aus Umgebungsluft im Porensystem. Da Luft abgesehen von O₂ und dem bislang nicht untersuchten H₂O größtenteils aus den Gasen N₂, CO₂ und Ar besteht, die bei Raumtemperaturmessungen alle einen wesentlich schwächeren Effekt als O₂ auf die Lumineszenz der Verbindung ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) haben (siehe Abschnitt 4.7.2 und 4.7.3), wird bei den Entladezyklen die Luftverunreinigung aus der Probe entfernt und durch O₂ ersetzt. Als weiterer Indikator für einen Restanteil Umgebungsluft dient ebenfalls die Tatsache, dass die Intensität der Emission im ersten Entladezyklus auf ein Niveau steigt, welches über der Referenzintensität der Probe liegt. Es wurden für diesen Versuch keine Photobleicheffekte beobachtet, allerdings ist der eher begrenzte Umfang von acht Messzyklen für keine valide Aussage diesbezüglich geeignet. Für eine vollständige Erfassung solcher Prozesse ist eine automatisierte Messstrategie zwingend erforderlich.

Der wesentlich stärker ausgeprägte Effekt des Analyten O₂ auf die Emission des Netzwerkes ${}^3\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) ist möglicherweise durch eine Form von „Charge-Transfer“-

Effekt zu erklären. Da der Poreninnenraum des Netzwerkes hauptsächlich durch die C-H-Funktionen der Triazolol-Anionen ausgekleidet ist, müsste dieser Effekt als eine Form des „Ligand-to-Ligand Charge Transfer“ (LLCT) bezeichnet werden, bei welchem Ladungsanteile des anionischen Azolat-Liganden zumindest teilweise auf das Bindungssystem von O₂ übertragen werden. Gleichzeitig steht diese Ladung dem lumineszierenden System nicht mehr zur Verfügung, wodurch die Emission entsprechend abgeschwächt wird. Die Ergebnisse mit O₂ und ihre Betrachtung im Kontext mit den Untersuchungen anderer Analyse-gase zeigen ein hohes Potential für die Detektion einzelner Gase mittels Emissionsmessungen lumineszierender, mikroporöser Netzwerke auf.

4.7.6 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften des unporösen, lumineszierenden Netzwerkes $^3_\infty[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ während der Sorption von N₂ und Ar bei 77 K

Die erhaltenen Ergebnisse sollten durch Vergleichsmessungen mit einem unporösen, aber lumineszierenden, dreidimensional vernetzten Koordinationspolymer bestätigt werden. Als unporöse Referenz kam ein mit 5 % Eu dotiertes Sr-Imidazolol der Zusammensetzung $^3_\infty[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ zum Einsatz, welches im Gegensatz zur Verbindung $^3_\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) gemäß von der IUPAC bestimmten der Definition⁴ kein MOF, sondern ein dreidimensional vernetztes Koordinationspolymer mit Imidazolol-Linkern ist. Die

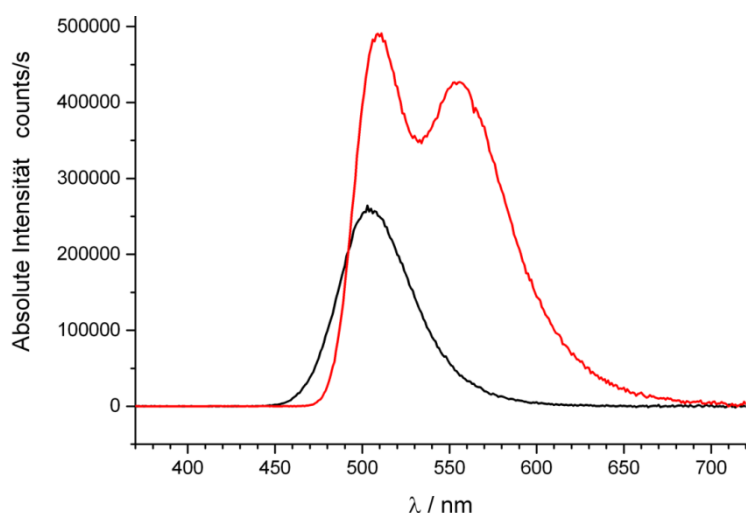


Abbildung 4.7.10: Emissionsspektrum bei einer Anregung von $\lambda = 365 \text{ nm}$ der Verbindung $^3_\infty[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ bei 25 °C (schwarz) und -196 °C (rot).

Verbindung wurde aus einer Elektrizid-Synthese erhalten, bei welcher sowohl elementares Sr als auch Eu erst in Ammoniak unter Bildung solvatisierter Elektronen gelöst und homogenisiert werden^{167,168}, bevor der Ansatz mit einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt wird^{34,169}. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass bei einer Anregung von 365 nm die aufgenommenen

Emissionsspektren bei einer Temperatur von 25 °C und bei -196 °C verschieden sind (siehe Abb. 4.7.10). Gleichzeitig nimmt bei Kühlung der Substanz die Intensität der veränderten

Emission erwartungsgemäß zu. Aus diesem Grund wurden an dieser Stelle nur Messungen bei Raumtemperatur oder 77 K durchgeführt. Bei konstanter Temperatur blieb die Emission bei einer Gaszugabe qualitativ unverändert.

Zusätzlich ist die Verbindung bereits als „luftempfindlich“ charakterisiert worden⁵², da sie Reaktionen mit O₂, CO₂ und H₂O zeigt. Die Adsorption von N₂ bei 77 K zeigt Aufnahmen von bis zu 2 cm³/g Volumen bei Standardbedingungen, es lagert sich also nur sehr wenig Gas

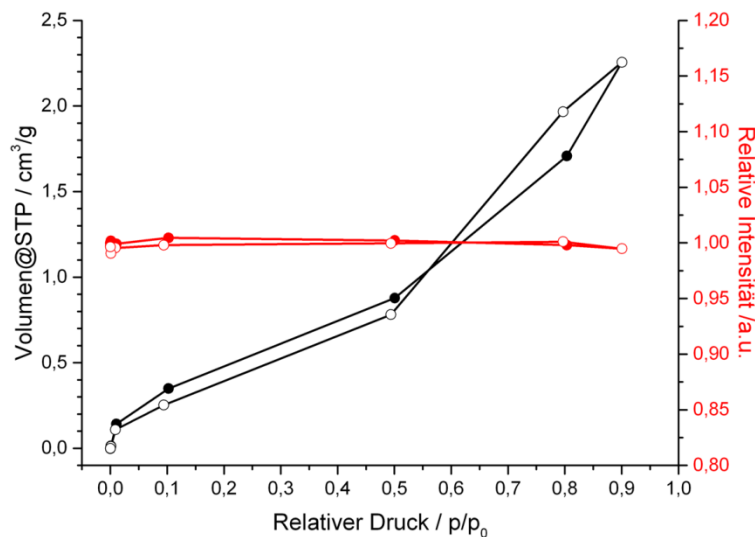


Abbildung 4.7.11: N₂-Isotherme (schwarz) mit Adsorptions- (voll) und Desorptionspunkten (leer) bei 77 K an der Verbindung ³_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)₂] mit korrespondierender optischer Isotherme (rot) bei einer Anregung von λ = 365 nm).

auf der äußeren Oberfläche der Substanz an (siehe Abb. 4.7.11). Die Emission schwankt dabei um bis zu ~ 3 % Intensität, folgt aber bei N₂ keinem erkennbaren Verlauf, welcher sich auf die Sorptionsisotherme referenzieren lassen würde. Stickstoff hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Emission der Verbindung ³_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)₂], die Abweichungen sind demnach mit dem Gerätefehler zu begründen. Die

analog durchgeführte Ar-Adsorptionsmessung zeigt ebenfalls keine tatsächliche Intensitätsveränderung (siehe Abb. 4.7.12).

Die Messungen mit Ar und N₂ zeigen an einem unporösen, lumineszenten Standard außer-

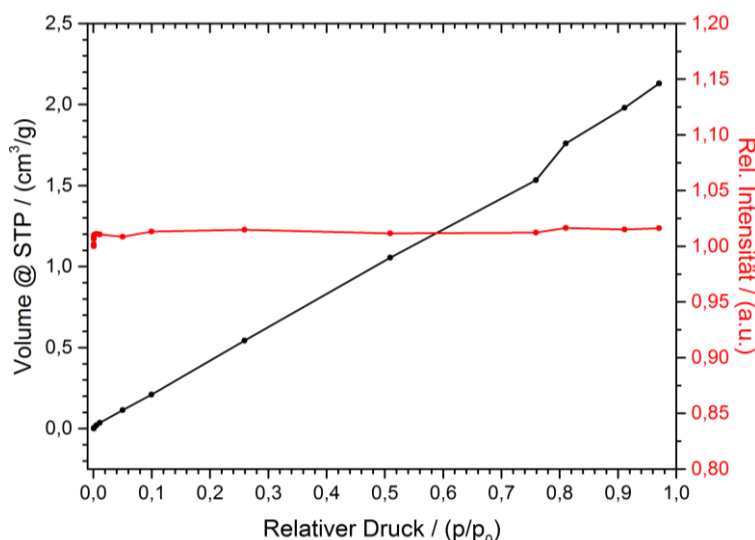


Abbildung 4.7.12: Ar-Adsorption (schwarz) bei 77 K mit p₀ = 210 mmHg (fixierter Wert) an der Verbindung ³_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)₂] und korrespondierende relative Emissionsintensitäten (rot).

dem, dass es offenbar zu keiner Beeinflussung der Anregungs- und Emissionswellenlänge durch die kurze Strecke kam, welche der Spektrometer-Strahl durch einen gasgefüllten Raum über der Probe durchqueren musste. Die Intensität schwankt um ungefähr ~1,5 % bis 2 %, welche demnach durch Gerätefehler verursacht werden. Der Messaufbau ist also geeignet für eine sorptions-

abhängige Charakterisierung von porösen, photolumineszierenden Systemen. Die vermutlich größte Fehlerquelle liegt in der Form der Messzelle, bzw. in Problemen, die durch die Form der Messzelle begünstigt wurden. Speziell bei Proben mit wenig Substanz oder geringen Massen kann es durch Gasströme und vor allem durch bereits beobachtete Vibrationen durch den konstanten Pumpenbetrieb im Inneren des Gerätes zu Bewegungen der Substanz in der Probenzelle kommen. Es ist also möglich, dass sich Teile der Probe während der Messung aus dem Anregungsstrahl bewegen und die gemessene Intensität sich dadurch stark vom initialen Referenzspektrum unterscheidet. Eine Weiterentwicklung der Probenzelle ist daher vermutlich unerlässlich und eine Adaption des gesamten Aufbaus auf einen Kryostaten ebenfalls sinnvoll.

4.7.7 Zusammenfassung

Es ist möglich, durch die Kopplung von Sorptionsmessungen und Photolumineszenzspektroskopie optische Isothermen zu erhalten, die den Einfluss von Gassorption bei verschiedenen Temperaturen auf das optische Verhalten der Verbindung ${}^3_0[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) demonstrieren. Dabei können sowohl gasabhängige als auch temperaturabhängige Einflüsse sichtbar gemacht werden. Allgemein lässt sich die Aussage treffen, dass die Sorption einer Monolage aus Gasmolekülen auf der Oberfläche der Mikroporen zu einem Intensitätsverlust in der Lumineszenz führt. Die Stärke des Verlustes ist dabei gasabhängig und hängt möglicherweise mit der Fähigkeit der Gasmoleküle zusammen, Energie über Gitterschwingungen des Wirts aufzunehmen. Dabei spielen kinetische und elektronische Eigenschaften des Sorbates eine Rolle, sowie schwache Assoziationen über elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit dem Wirtsgitter. Qualitativ ließ sich zeigen, dass He und Ar nur einen sehr geringen Einfluss auf die Lumineszenz haben, N₂ und CO₂ einen moderaten Einfluss und O₂ einen starken Einfluss. Während die Temperatur ebenfalls die Intensität der Lumineszenz sowie außerdem die Menge an sorbierten Gasmolekülen beeinflusst, zeigt sich außerdem ein Effekt beim Phasenübergang des Sorbates von der Gasphase in den bei der angelegten Temperatur bevorzugten Aggregatzustand bei höheren Drücken. Kondensierende Gase halten die Intensität der Lumineszenz nach Ausbildung der Monolage auf einem quasi-konstanten Niveau, während die Sublimation und entsprechende Ausbildung einer festen Phase zum einen für eine Unterdrückung von Vibrationsfreiheitsgraden des Gitters und zum anderen für eine gehemmte Energieaufnahme bei der Übertragung der Anregungsenergie vom Gitter zum Sorbat sorgt.

Aus diesem Grund kann bei Sublimation ein Anstieg der Intensität nach der Ausbildung einer Monolage beobachtet werden. Die Sorptionsprozesse und ihr Einfluss auf die Lumineszenz eines mikroporösen, emittierenden Wirtsgitters lassen anhand der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) sich grob in zwei Phasen einteilen – die Ausbildung einer Monolage des Analyten in der Pore und die Weiterentwicklung zu einem Multilagensystem. Die beiden Prozesse unterschieden sich an dieser Stelle im Phasenübergang des Sorbates von der Gasphase entweder in die flüssige Phase durch eine Multilagenkondensation oder in die feste Phase durch eine Multilagensublimation. Dabei konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob es bei den Sublimationsprozessen zu Bildung einer kristallinen Matrix innerhalb des Gitters kommt, oder ob die Porengrenzen durch ihre Aperturen eine Fernordnung unterdrücken und der Analyt ungeordnet und statistisch im Wirtsgitter vorliegt (siehe Abb. 4.7.13).

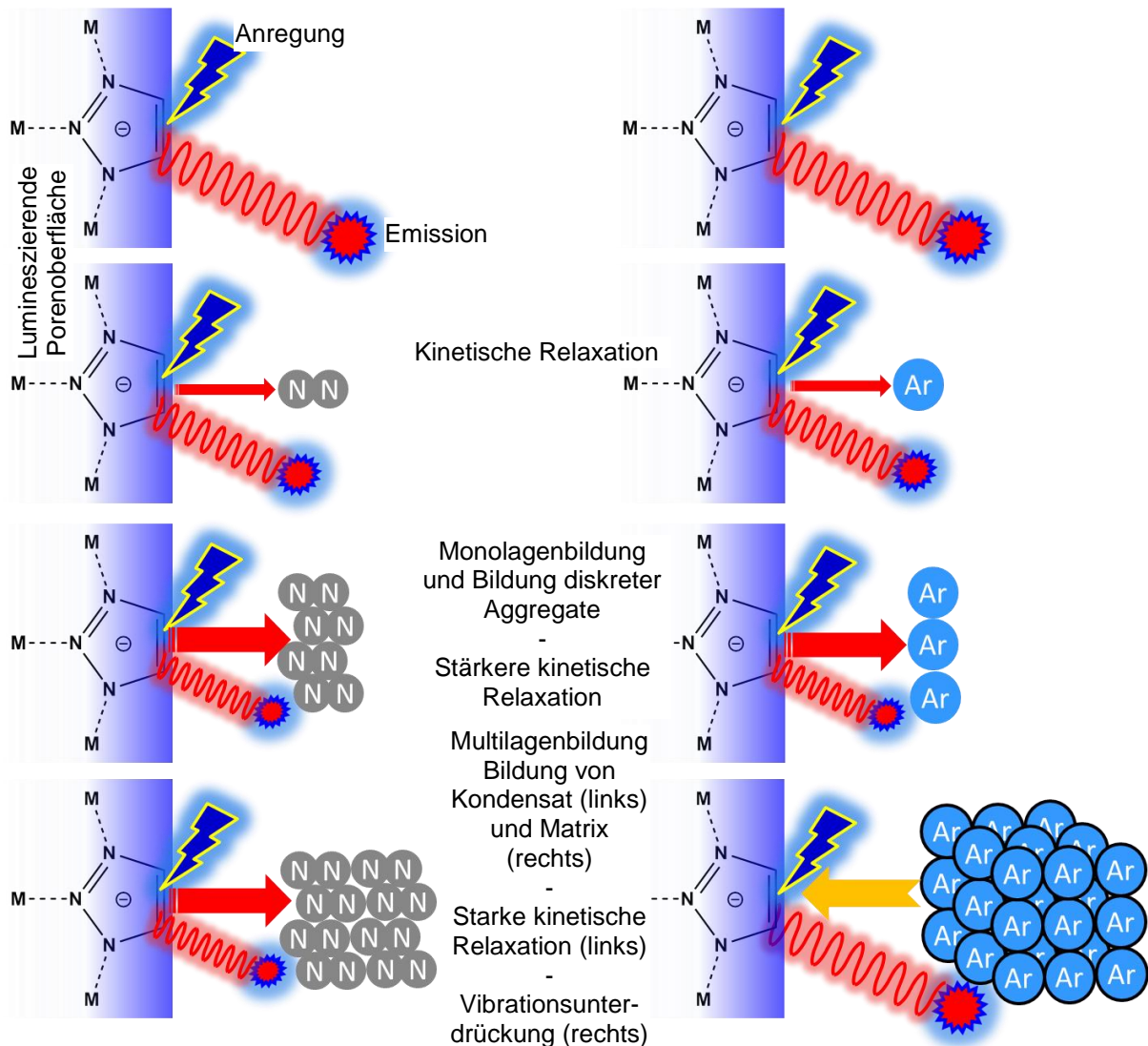


Abbildung 4.7.13: Schematische Darstellung der durch Sorptionsprozesse beeinflussten Photolumineszenz am Beispiel einer N_2 -Adsorption bei 77 K (Kondensationsprozess – links) und einer Ar -Adsorption bei 77 K (Sublimationsprozess – rechts) in der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**).

Eine Abwandlung des Messaufbaus hin zu einer sorptionsabhängigen Diffraktionsmessung mit Röntgen- oder Neutronenstrahlung wäre hier vermutlich erforderlich. Unabhängig vom festkörperchemischen Ordnungszustand des Sublimationsproduktes war der Effekt auf die Lumineszenz bei Ausbildung des Multilagensystems gänzlich verschieden vom Effekt eines Kondensates. Während das Multilagen-Kondensat nach wie vor hydrodynamisches Verhalten innerhalb des Porensystems zeigte und durch näherungsweise elastische Stöße zur Dissipation von Anregungsenergie im lumineszenten Wirtsgitter beitrug, begann ein Multilagen-Sublimat ab einer bestimmten Aggregategröße den Relaxationsmodus der Vibration zu unterdrücken, während es gleichzeitig auch nicht länger als Stoßpartner für eine kinetische Energieübertragung zur Verfügung stand. Aus diesem Grund nahm die Emissions-Intensität nach Ausbildung einer Monolage innerhalb der Poren bei einem Sublimationsprozess wieder zu. Abschließend wäre an dieser Stelle festzustellen, dass mit diesem Messaufbau eine Möglichkeit aufgebaut wurde, potentielle Gassensor-Materialien auf ihre Eignung hin zu charakterisieren. Die für Sensoren wichtigen Charakteristika in Form von Detektionszeit und Reversibilität konnten mit dem Aufbau an der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**) in Form von Equilibrierzeiten bzw. konsekutiven Be- und Entladezyklen ebenfalls nachvollzogen werden.

Es konnte gleichzeitig über einen Vergleich mit Messungen an einem dichten Netzwerk ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ bestätigt werden, dass die beobachteten Effekte keine reinen Gaseffekte auf den Anregungsstrahl sind, sondern tatsächlich durch den Sorptionsprozess im Porensystem verursacht werden. Dabei konnte ein Messfehler von ~4 % beobachtet werden, in welchen ein Spektrometerfehler von 2 % durch Lampenschwankungen einfließt. Die schrittweise, manuelle Begasung mit Analyten bei Raumtemperatur bzw. unter Einsatz von kryogenen Mischungen wie EtOH/CO_{2(s)} konnte bereits durch Kooperation in der Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum mit Larissa Meyer, Nicole Dannenbauer und Simon Brand erfolgreich weiterentwickelt werden^{170,171,172}. So war es möglich, Substanzen auf eine Empfindlichkeit eines spezifischen Gases hin zu untersuchen und die Veränderung der Lumineszenz in definierten Zeitabständen zu beobachten. Es ist auf diese Weise möglich, Substanzen, welche zwar nicht als Sensoren, aber durchaus als ein Detektor eingesetzt werden können, zu charakterisieren.

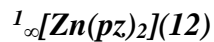
4.8 Diskussion und Vergleich der dielektrischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur

Die vorliegende Arbeit konnte verschiedene Verbindungen mit koordinationspolymerem Charakter durch die redox-basierte solvensfreie Synthese der elementaren Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn mit Schmelzen von Azol-Liganden darstellen. Neben den thermischen Eigenschaften, welche an vielen Stellen die Möglichkeit zu weiteren Strukturen anderer Zusammensetzungen mittels thermischer Konversionsprozesse boten, und der strukturbedingten Mikroporosität, welche beispielsweise in Abschnitt 4.5 gezeigt wurde, sind Koordinationspolymere interessante Kandidaten für eine Verwendung als Dielektrika⁵⁹. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt eine Charakterisierung verschiedener ausgewählter Verbindungen aus den redox-basierten Umsetzungen der Abschnitte 4.1 bis 4.4 erfolgen. Dabei wird an dieser Stelle auf zwei verschiedene Probenformen zurückgegriffen, nämlich die Verwendung einer Pulverschüttung sowie die Verwendung von mechanisch verpressten Pellets der Verbindungen. Die Pellets von allen Verbindungen wurden mittels einer hydraulischen Presse angefertigt. Dabei wurde eine Pressmatrize mit 1,3 cm Durchmesser und einer Belastungsgrenze von 10 t Gewicht eingesetzt. Für möglichst gleiche Bedingungen bei allen Pellets wurde ein Gewicht von 3 t eingestellt und dieses für 45 min. ausgeübt. Die Gewichtskraft von 3 t entsprach dabei einem Druck von 0,222 GPa. Es wurde davon abgesehen, zu höheren Drücken zu gehen, da im Falle des Co-Imidazolates $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im}_2)]$ bereits bei sehr geringen Drücken Phasenumwandlungen von der *coi*- in die *zni*-Topologie beschrieben wurden und die hier verwendeten Verbindungen bezüglich ihres Hochdruckverhaltens nicht charakterisiert werden konnten.

Die Substanz wurde in beiden Fällen ansonsten gleich untersucht und in einen Plattenkondensator-Aufbau eingebracht. Hauptaugenmerk lag bei der Charakterisierung auf dem Realteil (Permittivitätszahl) und dem Imaginärteil (Verlustzahl) der komplexwertigen Permittivität $\epsilon_r = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$.

Die Permittivität wurde dabei frequenzabhängig über einen Plattenkondensator-Aufbau mit Wechselstrom bestimmt und über die Kapazität ermittelt. Die Kapazität C eines Plattenkondensators berechnet sich aus $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (A/d)$, wobei A die Fläche der Platten, d den Plattenabstand (und damit die Dicke des Dielektrikums), ϵ_0 die relative Permittivität des Vakuums (1,0) und ϵ_r die komplexwertige relative Permittivität darstellt.

4.8.1 REM-Untersuchungen zur Morphologie anhand von Pellets der Verbindung



Als Beispiel für eine eingehende morphologische Untersuchung der so erhaltenen Pellets wurde die Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{pz})_2]$ (12) ausgewählt, da sie chemisch eingehend charakterisiert wurde (sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit, vgl. Abschnitt 4.2) und darüber hinaus unempfindlich gegenüber atmosphärischen Bestandteilen wie H_2O oder O_2 ist. REM-Aufnahmen eines aus dem Pellet herausgebrochenen Fragmentes zeigen deutliche

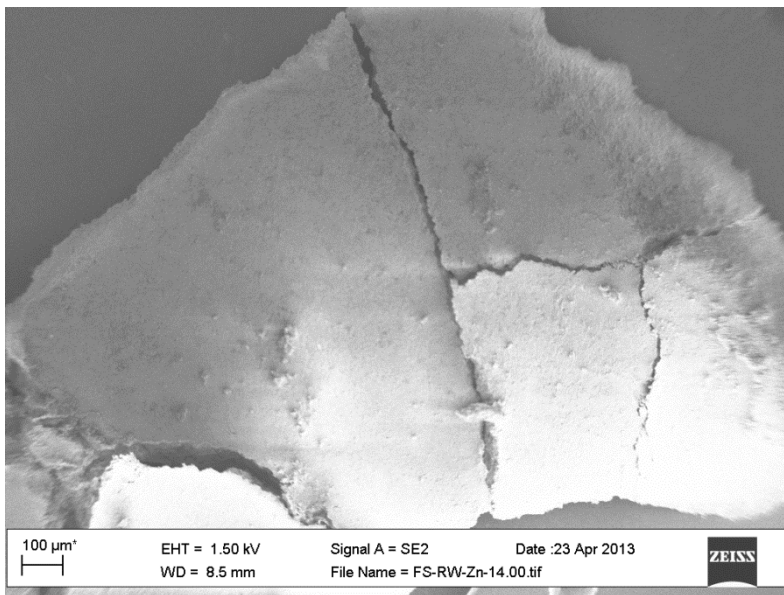


Abbildung 4.8.1: REM-Aufnahme eines Fragmentes von einem durch 0,222 GPa erzeugten Pellet der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (12) mit Entlastungsbrüchen.

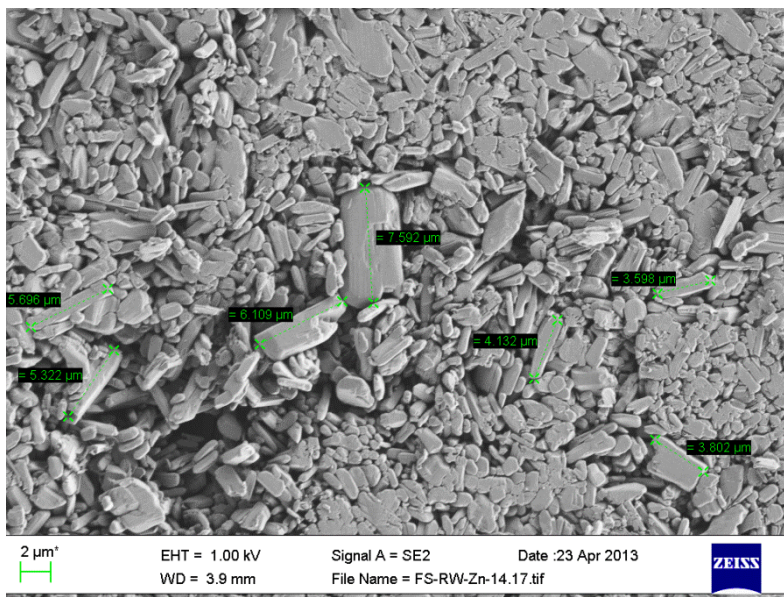


Abbildung 4.8.2: REM-Aufnahme eines ungesinterten Pellets der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (12) mit Bestimmung der lateralen Ausdehnung ausgewählter Kristallite.

Spannungsbrüche mit nach außen gewölbten Bruchkanten (siehe Abb. 4.8.1).

Höhere Vergrößerungen zeigen weiterhin, dass das Pellet aus dicht gepressten Kristalliten mit nadelförmigem Habitus besteht (siehe Abb. 4.8.2). Die Kristallite weisen dabei laterale Ausdehnungen zwischen 3 μm und 7 μm auf, und es können darüber hinaus

keine Änderungen an der Materie beobachtet werden. Es wurde ein Versuch unternommen, durch thermische Behandlung des Pellets zu einer zusammenhängenden Schicht aus dem eingesetzten Koordinationspolymer zu gelangen und so die gebildeten Hohlräume zwischen den Korngrenzen weiter zu minimieren. Zu diesem Zweck wurde das Pellet in einer

Duranglas-Ampulle bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar in einen Ofen eingebracht und für 24 h auf 120 °C erhitzt. Eine abschließende Untersuchung mittels REM zeigt hier die teilweise Ausbildung zusammenhängender und lückenloser Oberflächen (siehe Abb. 4.11.3), allerdings besteht der größte Teil des Pellets nach wie vor aus diskreten Kristalliten, wie sie in Abb. 4.11.2 dargestellt sind.

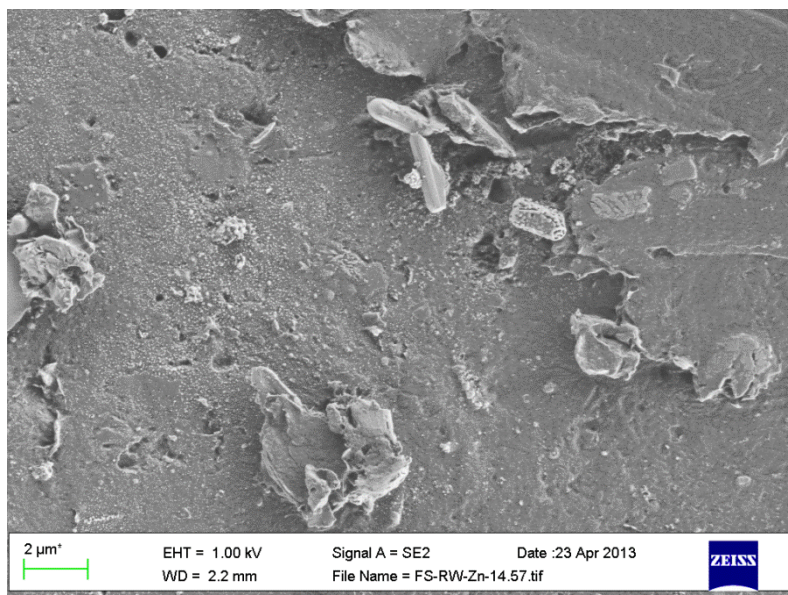


Abbildung 4.8.3: REM-Aufnahme eines Bereiches von einem gesinterten Pellet der Verbindung $1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**), in welchem durch den Sinterprozess lokal begrenzt eine zusammenhängende Schicht ohne erkennbare Kristallite erzeugt wurde, während der Rest des Pellets nach wie vor aus Kristalliten bestand.

4.8.2 Unterschiede zwischen Pellets und Pulverschüttungen im frequenzabhängigen Verlauf der Permittivitäten von verschiedenen Metallazolaten

Es wurden die Verbindungen $3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**), $1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) und $3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**21**) dazu verwendet, die Unterschiede im dielektrischen Verhalten zwischen den beiden eingesetzten Probenformen herauszuarbeiten. Dazu wurden entweder eine mit Pulver gefüllte Matrice aus zwei Messingdeckeln und einem Teflonmantel oder ein Probenpellet ohne weitere Stabilisatoren zwischen die Elektroden des Kondensatoraufbaus eingebracht. Es wurde anschließend der Verlauf von ϵ' und ϵ'' bei Raumtemperatur über einen Frequenzbereich von $1 \cdot 10^6$ Hz und $1 \cdot 10^{-2}$ Hz aufgenommen.

Die durchgeführten Messungen zeigen bei Vergleichen zwischen den Pellets und den Pulverschüttungen rein qualitativ betrachtet in allen Fällen den gleichen Verlauf. Es kommt bei Pulverschüttungen zu einem Anstieg von sowohl Permittivitätszahl ϵ' als auch

Verlustzahl ϵ'' im Bereich niedriger Frequenzen (ab $\sim 1 \cdot 10^2$ Hz). Diese dielektrischen Verluste können bei den Messungen mit Probenpellets nicht beobachtet werden. Obwohl es vereinzelt zu leichten Anstiegen in der Permittivität kommt, sind die Verläufe von ϵ' und ϵ'' bei Probenpellets wesentlich konstanter. Die gemessenen Werte variieren dabei von Verbindung zu Verbindung, aber das qualitative dielektrische Verhalten ist bei den gemessenen Verbindungen gleich (siehe Abb. 4.8.4).

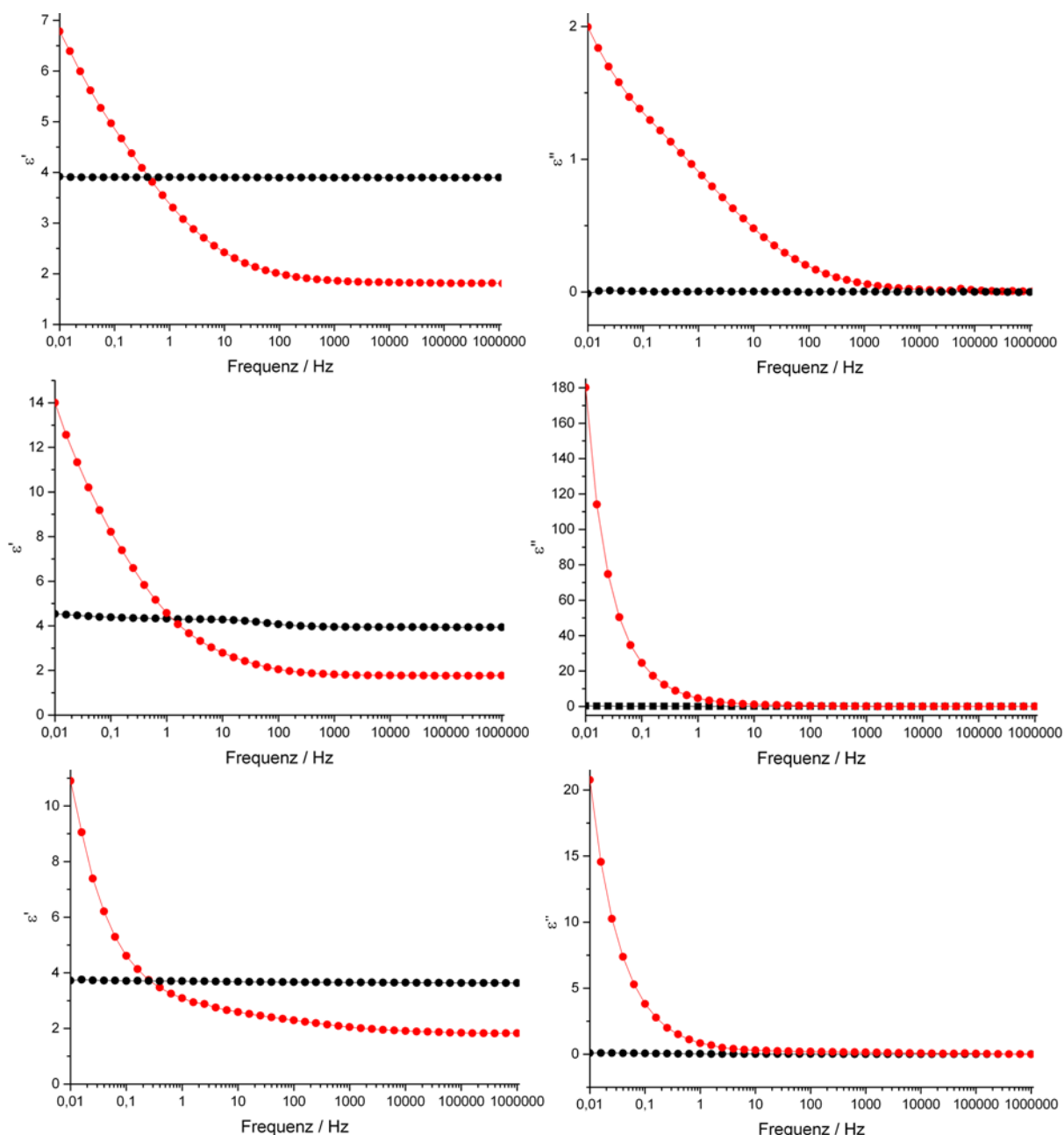


Abbildung 4.8.4: Frequenzabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' (links) und der Verlustzahl ϵ'' (rechts) an einem Probenpellet (schwarz) und einer Pulverschüttung (rot) der Verbindungen ${}^1\infty[\text{Zn}(\text{pz})_2]$ (12 - oben), ${}^3\infty[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1 - mitte) und ${}^3\infty[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (21 - unten).

Der Anstieg der Permittivität im Bereich niedriger Frequenzen bei den gemessenen Pulverschüttungen kann dabei durch Verunreinigungen mit Luftfeuchtigkeit begründet

werden. Alle Pulverschüttungen wurden bei ihrer Probenpräparation für eine kurze Zeit beim Einbringen in die Teflonmatrize mit Luft durchmischt, wodurch es zu Verschleppungen von atmosphärischen Bestandteilen kommt, welche aufgrund der Schüttdichte signifikanten (d.h. messbaren) Anteil am Probenvolumen haben.

Diese Annahme wird weiterhin unterstützt durch die Tatsache, dass die Permittivitätszahl ϵ' in allen Fällen bei den Pulverschüttungen im Bereich von hohen Frequenzen niedriger liegt, als die des Pellets. Da Luft eine relative Permittivität von $\sim 1,0$ aufweist^{173,174} und der Kondensatoraufbau nicht zwischen unterschiedlichen Substanzen differenziert, sondern tatsächlich das dielektrische Verhalten von allen Komponenten zwischen den Kondensatorplatten misst, wird durch einen Luftanteil die Permittivität zu niedrigeren Werten verfälscht. Gleichzeitig ist die einzige in größeren Mengen an der Luft anteilige Komponente mit höherer Polarisierbarkeit die Luftfeuchtigkeit ($\epsilon' \sim 80$ bei 50Hz und 25 °C¹⁷⁴), wodurch bei den wesentlich dichteren Pellets auch der Anstieg zu höheren Werten bei niedrigeren Frequenzen wegfällt. Aus diesem Grunde wurden für die Diskussion der Untersuchungen an den verschiedenen Koordinationspolymeren nur Messungen an Probenpellets verwendet, da die Schüttungen entsprechende Verfälschungen aufweisen.

Für verschiedene Pellets wurde unter Verwendung der bei Strukturbestimmungen am Einkristall erhaltenen röntgenographischen Dichte eine Dichtebestimmung vorgenommen. Bei einem mechanisch erzeugten Gewicht von 3 t (0,222 GPa) war der höchste erreichte Wert eine Dichte von 63 % bei der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**15**). Eine Erhöhung des Gewichts auf 10 t zeigte dabei keine weitere Steigerung, allerdings spielen zwei Fehlerquellen eine schwer einzuschätzende Rolle. Zum einen mussten die erzeugten Pellets möglichst dünn sein, wodurch der Messfehler von Schieblehre und der Mikrometerschraube starken Einfluss auf die bestimmte Dichte haben. Darüber hinaus konnte nicht eingeschätzt werden, wie schnell die Pellets nach dem Pressvorgang auf eine Entspannungsdicke zurückkehren. Es konnte in einigen Fällen beobachtet werden, dass die Stempeleinsätze nach dem Herausdrücken der Pellets absprangen, was auf eine Ausdehnung des Pellet schließen ließ.

4.8.3 Dielektrische Charakterisierung der Kobalt-basierten Koordinationspolymere ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3), ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (8), ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16) und ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20) in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur

Nachdem gezeigt werden konnte, dass bei den gepressten Pellets die Permittivität über den Frequenzbereich von 10^6 Hz bis 10^{-2} Hz fast konstant verläuft, wurden verschiedene Co-Azolat-Koordinationspolymere auf ihre dielektrischen Eigenschaften in diesem Frequenzbereich und bei Temperaturen von -100 °C bis 150 °C untersucht. Die Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3), ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (8), ${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16) und ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20) zeigen in diesem Temperaturbereich keine Phasenübergänge zu Hochtemperaturphasen und es kann demnach angenommen werden, dass alle bei diesen Untersuchungen erhaltenen Daten auf die in den jeweiligen Abschnitten charakterisierten Koordinationspolymere zurückzuführen sind. Die Temperatur wurde dabei in 25 °C-Schritten erhöht und so auf diese Weise zwölf konsekutive Messungen erhalten. Die Messung eines Pellets der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) zeigt zwischen -100 °C und 25 °C keine starken Veränderungen im Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' . Es kommt zu einem Relaxationsprozess, welcher zwischen 50 °C und 125 °C an Intensität zunimmt und der zwischen Frequenzen von 10^{-2} Hz und 100 Hz zu beobachten ist (siehe Abb. 4.8.5).

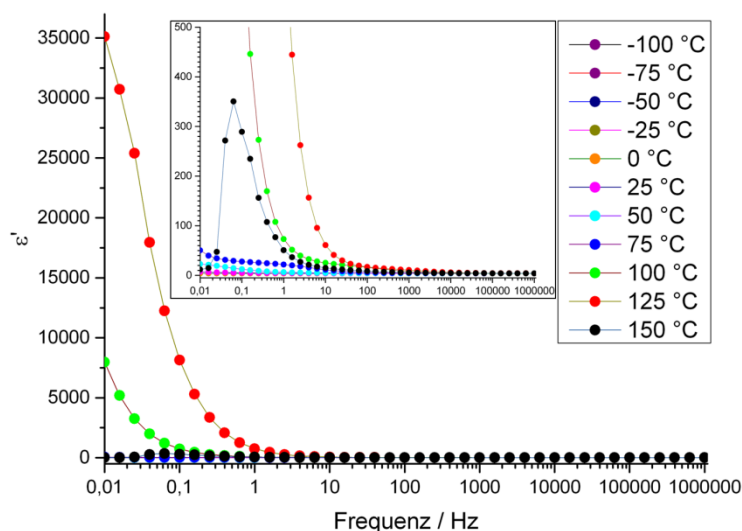


Abbildung 4.8.5: Frequenzabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3) bei Temperaturen zwischen -100 °C und 150 °C; Inlay zeigt die Werte von ϵ' zwischen 0 und 100 zur besseren Auflösung der einzelnen Kurven.

Die Permittivitätszahl nimmt dabei ab $0,1$ Hz Werte von über $1 \cdot 10^5$ an. Derartige Phänomene werden in der Literatur unter dem Begriff „Colossal Dielectric Constant“ (CDC – Kolloziale Dielektrische Konstante) beschrieben^{175,176,177}. Es wird bislang davon ausgegangen, dass intrinsische CDC-Phänomene nur in Größenordnungen bis 10^2 auftreten und höhere Werte Maxwell-Wagner-Anteilen bei Entladungsprozessen an Korngrenzen oder Elektrodenflächen zuzuschreiben sind¹⁷⁸. Der Maxwell-Wagner Effekt tritt bei einer Akkumulation von Ladungsträgern entlang einer Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien auf (in diesem

Fall die Oberfläche der Messingelektrode und dem Dielektrikum). Da die beiden Materialien durch ihre Differenz in Leitfähigkeit und Permittivität unterschiedliche Relaxationszeiten für die überschüssigen Ladungsträger aufweisen, kommt es zu einer „Anreicherung“ von Ladungsträgern, die in Relation zu atomaren bzw. molekularen Bausteinen über große Entfernungen verteilt sind¹⁷⁹. Es kommt in der Folge zu höheren Permittivitätszahlen, da diese Ladungsträger sehr leicht zu polarisieren sind. Der gleiche Effekt kann auch an Korngrenzen innerhalb des Dielektrikums auftreten, ist dort jedoch aufgrund des gleichen Materials auf beiden Seiten der Korngrenze schwächer, da die Relaxationszeiten gleich sind.

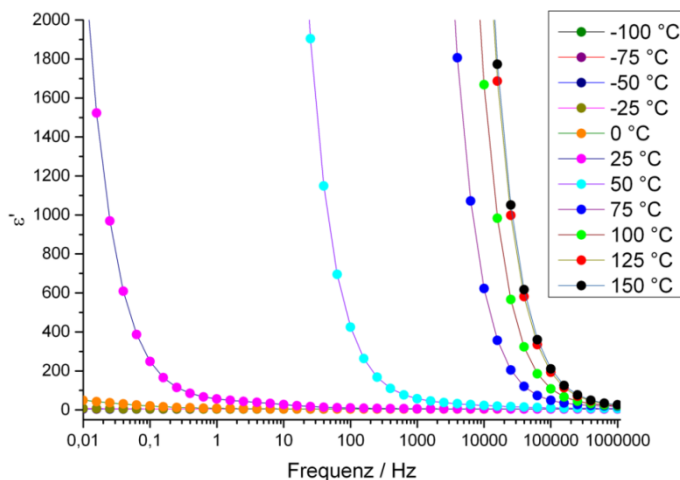


Abbildung 4.8.6: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' eines Pellets der Verbindung $3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (8), der Übersicht halber sind nur Werte von $\epsilon' = 0$ bis 2000 eingeblendet.

es bei höheren Temperaturen bis zu 150 °C zu CDC-Prozessen mit Werten für ϵ' im Bereich von über $1 \cdot 10^3$ (siehe Abb. 4.8.6) kommt. Es wurde weiterhin beobachtet, dass das Pellet

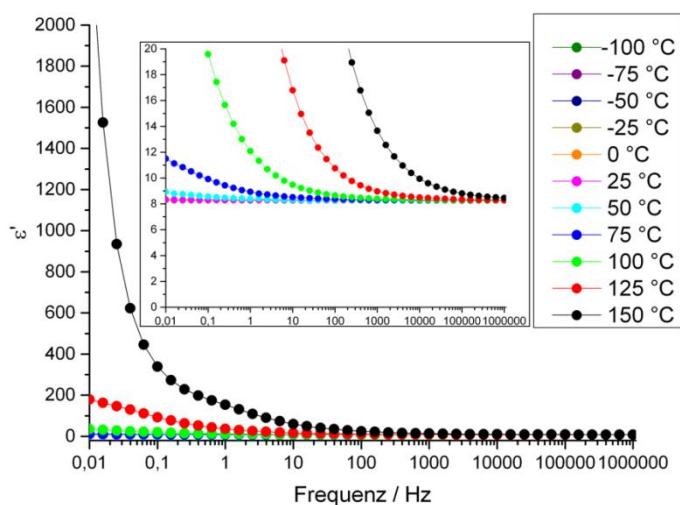


Abbildung 4.8.7: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' eines Pellets der Verbindung $2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16), das Inlay zeigt den Verlauf bei kleinen Permittivitätszahlen zur besseren Veranschaulichung des dielektrischen Verhaltens bei Raumtemperatur und darunter.

Möglicherweise kam es bei Erhöhung der Temperatur zu Brüchen innerhalb des Pellet durch thermische Ausdehnung, wodurch solche Grenzflächen-Phänomene stark erhöht werden.

Ein ähnliches Phänomen tritt bei der Untersuchung eines Pellets der Verbindung $3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (8) auf. Auch hier verläuft die Permittivitätszahl zwischen -100 °C und 25 °C annähernd konstant, bevor

nach der Messung von den Elektroden nur noch mechanisch mit einem Spatel entfernt werden konnte, was ebenfalls für Interaktionen an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und metallischer Kontaktstelle spricht.

Die Untersuchung eines Pellets der Verbindung $2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16) zeigt bis zu einer Temperatur von 25 °C einen konstanten Verlauf von ϵ' bei Werten zwischen 8 und 9 (siehe Abb. 4.8.7). Legt man die derzeit gültige

Differenzierung von Dielektrika im Bezug auf die Referenz SiO₂ zu Grunde, so wäre dieses 2-dimensionale Koordinationspolymer mit einer Permittivitätszahl von $\epsilon' > 2,6$ ein sogenanntes „high- κ “-Dielektrikum^{59,180}. Allerdings muss diese Betrachtungsweise für die hier vorliegenden Verbindungen in einen anderen Kontext gesetzt werden, da es sich hierbei nicht um oxidische Materialien für eine Verwendung auf SiO₂-Oberflächen handelt. Definitionsgemäß ist der niedrigste Wert, den die Permittivitätszahl für ein reales Material annehmen kann, ein Wert von 1,0, womit dieses Material die Polarisierbarkeit von Vakuum hätte. Die hier gezeigten Messungen demonstrieren, dass bei Auftreten von CDC-Phänomenen Werte von über 1000 auftreten können, womit ein Material mit einer Permittivitätszahl von 10 trotz eines Wertes von über 2,6 immer noch als low- κ -Material eingestuft werden sollte. Der beobachtete Anstieg von ϵ' der Verbindung $^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**16**) bei höheren Temperaturen fällt deutlich moderater aus, was vermutlich auch an der Möglichkeit der Verbindung liegt, durch Ausdehnung der Schichtabstände innerhalb der Kristallite des Pellets thermische Energie aufzunehmen, ohne dass es direkt zu Brüchen kommt. Weiterhin hatte die Verbindung von allen in dieser Arbeit charakterisierten Koordinationspolymeren den höchsten thermischen Zersetzungspunkt (vgl. Abschnitt 4.3.5), was diese Annahme weiter unterstützt. Unklar ist, ob der beobachtete Anstieg von ϵ' ein intrinsisches Phänomen der Verbindung oder ein extrinsisches Phänomen des Pellet und des Messaufbaus ist.

Mit der Verbindung $^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**19**) stand erstmals ein MOF mit strukturbedingter Mikroporosität für eine Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften zur Verfügung. Verbindungen dieser Art sind von hohem Interesse, da sie aufgrund ihres freien Raumanteils (welcher nach Aktivierung mit atmosphärischer Luft gefüllt ist) theoretisch dazu in der Lage ist, sehr niedrige Permittivitäten zu erreichen. Derartige „low- κ “-Materialien („low- κ “ hier bezogen auf Werte von unter $\epsilon' = 2,6$) sind in Anwendungsgebieten der Chip-Isolatoren von hohem Wert, da sie größere Miniaturisierung von Mikrochips erlauben können. Das MOF zeigt bis zu einer Temperatur von 0 °C Werte für ϵ' welche zwischen 3,5 und 5 liegen (siehe Abb. 4.8.8). Auch hier kam es mit steigenden Temperaturen zu einem Anstieg bei niedrigen Frequenzen. Unklar war, wodurch dieser verursacht wurde. Da ϵ' bei 150 °C Werte von 120 und darüber erreicht, wäre es möglich, dass es sich hierbei tatsächlich um eine Eigenschaft des MOF handelt. Es wäre allerdings auch denkbar, dass in den Porensystemen eingeschlossene Atmosphärenanteile durch thermische Ausdehnung zu Spannungsbrüchen innerhalb des Pellet führen, wodurch es sich wiederum um Korngrenzenphänomene handeln könnte. Aufgrund der Porosität der Probe kann das Gas aber leichter entweichen, wodurch die Makrostruktur des

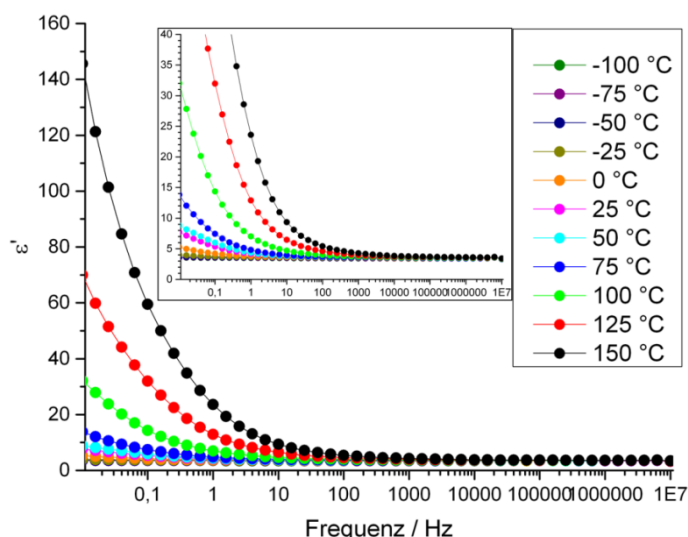


Abbildung 4.8.8: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' eines Pellets der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (19), das Inlay zeigt den Verlauf der Permittivitätszahl bei Werten zwischen 0 und 20 zu besseren Auflösung der Messungen bei niedrigen Temperaturen.

Pellets weniger stark zerstört wird, als bei den kristallographisch dichten Netzwerken, und es entsprechend zu weniger starken Anstiegen von ϵ' kommt. Die isotype Reihe der MET-Netzwerke mit den Übergangsmetallen Mn, Fe, Co und Zn wird in dieser Arbeit aufgrund der bereits angesprochenen potentiellen Relevanz für die Materialeigenschaften von MOFs zusätzlich gesondert untersucht (siehe Abschnitt 4.8.5).

4.8.4 Dielektrische Charakterisierung der isotypen Reihe ${}^3_{\infty}[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3))

Für die Untersuchungen an Pellets der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3)) wurden die Verläufe der Permittivitätszahl ϵ' bei drei verschiedenen Frequenzen mit industrieller Relevanz untersucht. Das Stromnetz der Deutschen Bahn wird derzeit mit einer Frequenz von 15,5 Hz Wechselstrom betrieben, während die Stromnetze der USA und Europa mit Frequenzen von 60 Hz bzw. 50 Hz betrieben werden. Aus diesem Grund wurde hier der temperaturabhängige Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' bei den Frequenzen 16 Hz, 40 Hz und 63 Hz untersucht, da diese drei Frequenzen durch das automatisierte Messprogramm direkt angefahren werden und den Beispielwerten am nächsten liegen. Die gesamten Messungen der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (1), Fe (2)) verlaufen ähnlich denen der isotypen Co-Verbindung (siehe Abschnitt 4.8.3) und können dem Anhang entnommen werden (siehe Anhang 7.8). Erwartungsgemäß zeigen die Messungen im Temperaturbereich von -100 °C bis 50 °C bei allen drei Frequenzen einen konstanten Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' . Die gemessenen Werte liegen dabei zwischen $\epsilon' = 3,5$ und 5 und sind bei allen drei Verbindungen nahezu identisch. Da die Verbindungen isostrukturell zueinander sind, ist der einzige für die Permittivität relevante Unterschied die Anzahl der Elektronen an den jeweiligen Metallzentren. Differenzen von einem einzelnen Elektron in der absoluten Konfiguration der Verbindungen scheinen also offenbar nur einen geringen Einfluss auf das dielektrische Verhalten zu haben, obwohl nicht auszuschließen ist, dass bei Strukturen mit den für nicht-lineares optisches Verhalten (NLO) relevanten polaren Raumgruppen der

Einfluss stärker wirkt. Da die Verbindungen $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3)) jedoch zentrosymmetrisch im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P 2_1/c$

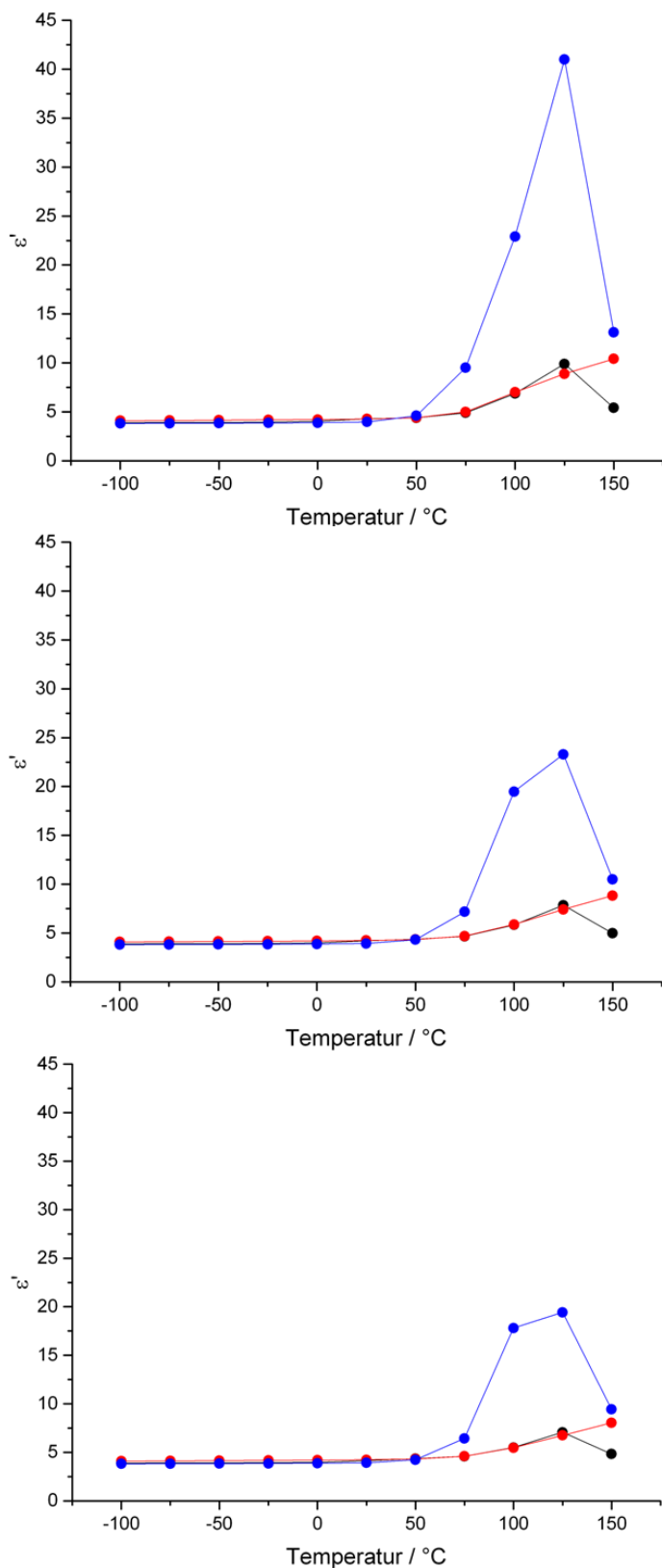


Abbildung 4.11.9: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' der Verbindungen $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (1 – schwarz), Fe (2 – rot), Co (3 – blau) bei den Frequenzen 16 Hz (oben), 40 Hz (mitte) und 63 Hz (unten).

kristallisierten, können solche Eigenschaften hier ausgeschlossen werden. Bei Temperaturen von über 50 $^{\circ}\text{C}$ wird bei allen drei Verbindungen ein unterschiedlich starker Anstieg der Permittivitätszahl ϵ' bei den untersuchten Frequenzen beobachtet. Bei den Verbindungen mit den Metallkationen Mn^{2+} und Co^{2+} konnte ein erneutes Abfallen der Permittivitätszahl beobachtet werden, welches bei 150 $^{\circ}\text{C}$ auftritt (siehe Abb. 4.8.9).

Die Fe-basierte Verbindung 2 zeigt dies nicht und ihre Permittivitätszahl steigt auch bei höheren Temperaturen wesentlich weniger stark an. Möglicherweise war das Pellet der Probe mit $^3_\infty[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2) mechanisch stabiler und erzeugte bei den Heizprozessen weniger starke Korngrenzen- und Kontaktflächen-Relaxationsprozesse, wie sie in Abschnitt 4.8.3 bereits beschrieben wurden. Es wäre demnach zu erwarten, dass bei besser verarbeiteten Pellets der isotypen Mn- und Co-Verbindungen der Verlauf der Permittivitätszahl dem der Fe-Verbindung folgt, was bislang jedoch nicht bestätigt werden konnte.

Die beobachteten Anstiege der Permittivitätszahl ϵ' waren dabei immer mit dielektrischen Verlusten verbunden, welche durch den Verlauf der Verlustzahl ϵ'' bestätigt wurden (siehe Anhang 7.8). Da an dieser Stelle noch unklar war, ob der Anstieg durch extrinsische oder intrinsische Relaxationen zustande kam, konnte keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich hierbei um sogenannte Dipol-Verschiebungen (auch als „Debye“-Relaxation bezeichnet) oder um die in Abschnitt 4.8.3 beschriebene Maxwell-Wagner Relaxation handelte.

4.8.5 Dielektrische Charakterisierung der isotypen Reihe $^3_\infty[\ddot{U}M(1,2,3-Tz)_2]$ ($\ddot{U}M = Mn$ (18), Fe (19), Co (20), Zn (21))

Analog zu den Untersuchungen der Imidazolate in Abschnitt 4.11.4 wurden die dielektrischen Eigenschaften von Pellets der 1,2,3-Triazolate des Typs $^3_\infty[\ddot{U}M(1,2,3-Tz)_2]$ ($\ddot{U}M = Mn$ (18), Fe (19), Co (20), Zn (21)) bestimmt. Die strukturell bedingte Mikroporosität dieser Verbindungen machte allerdings nach der Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften zusätzliche Untersuchungen nötig. Zum einen wurde anhand des Zn-Triazolates untersucht, welchen Einfluss der Aktivierungsprozess auf die dielektrischen Eigenschaften hat, wozu sowohl ein Pellet einer bei 80 °C und $1 \cdot 10^{-5}$ mbar aktivierten Verbindung als auch ein Pellet des bei 40 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgereinigten Produktes der Umsetzung von elementarem Zn mit dem Liganden 1,2,3-TzH untersucht wurde. Zum anderen wurden die durch mechanischen Druck erzeugten Pellets nach ihrer Untersuchung auf dielektrische Eigenschaften erneut einer volumetrischen Oberflächenbestimmung mit den Analysegasen N_2 und Ar unterzogen, um den Effekt von mechanischem Druck auf das Porensystem zu untersuchen. Da MOFs bezüglich mechanischer Belastung meist sehr empfindlich sind, kann es so zu einer effektiven Verkleinerung des zugänglichen Porensystems und damit zu einer Verdichtung des Materials kommen. Derartige Verdichtungen sind aber für die Untersuchungen dielektrischer Eigenschaften von hoher Relevanz, da weniger freier Raum entsprechend weniger Anteil an Atmosphäre mit einer Permittivität von 1,0 bedeutet, was die gemessenen Werte für ϵ beeinflusst. Eine Untersuchung der spezifischen Oberfläche war daher für eine sinnvolle Diskussion der erhaltenen Werte unerlässlich, speziell auch um die gemessenen Werte effektiv mit den strukturell dichten Koordinationspolymeren vergleichen zu können.

Es wird ein ähnlicher Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' beobachtet, wie bei den vorangegangenen Untersuchungen der Übergangsmetall-Imidazolate. Bei Temperaturen

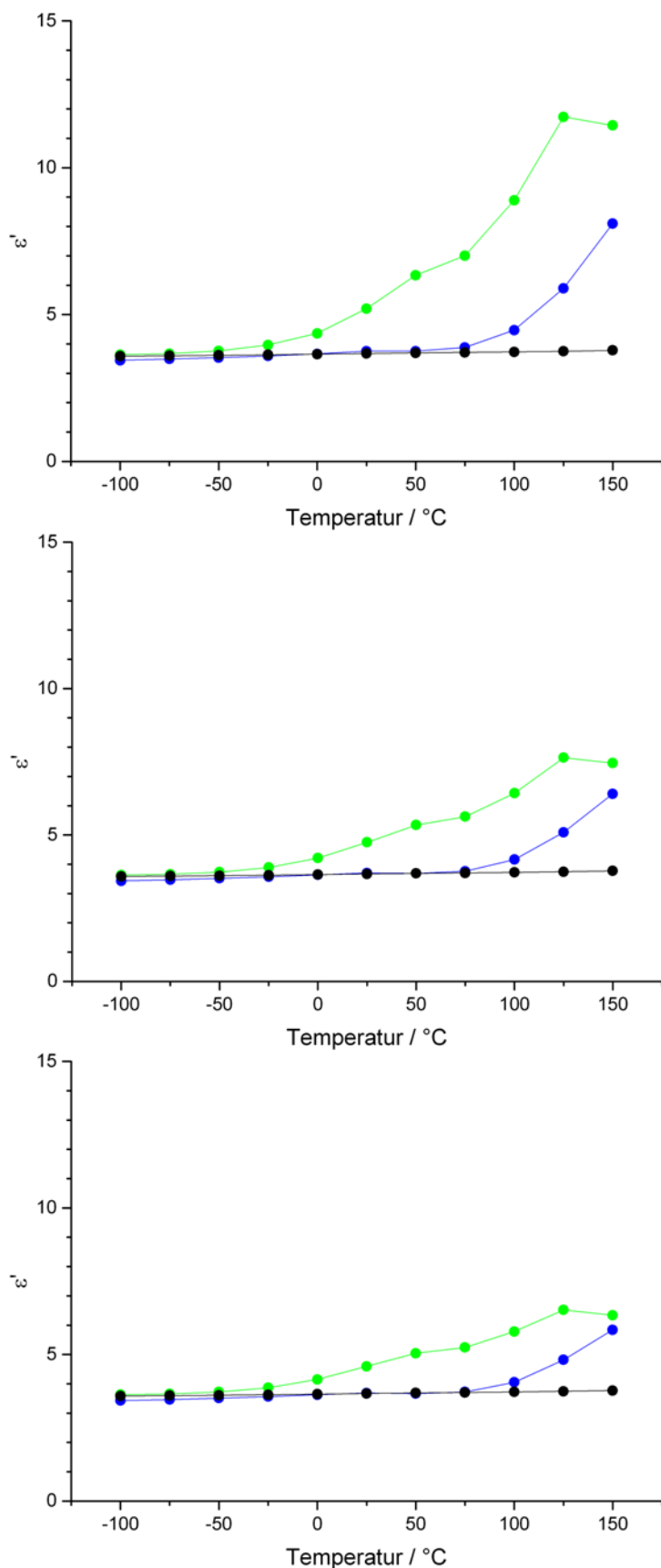


Abbildung 4.8.10: Temperaturabhängiger Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{ÜM}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn}$ (18 – grün), Co (20 – blau), Zn (21 – schwarz)) bei den Frequenzen 16 Hz (oben), 40 Hz (mitte) und 63 Hz (unten).

zwischen $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ verläuft die Permittivitätszahl bei den Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20) und ${}^3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (21) fast konstant bei Werten zwischen 3 und 4, während bei der isotypen Mn-Verbindung (18) bereits ab $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein leichter Anstieg beobachtet werden kann, welcher bei $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Maximum erreicht. Auch die Kobalt-Verbindung 20 zeigt ab $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen leichten Anstieg, während das Zn-basierte Netzwerk keine derartigen Phänomene zeigt (siehe Abb. 4.11.10). Untersuchungen des Fe-Triazolates ${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (19) wurden ebenfalls durchgeführt, allerdings kam es während der Messung zu einem Bruch des Pellets, der offenbar mit einer Staubbildung verbunden war, welche die Messergebnisse zu stark verfälschte und eine Interpretation derselben unmöglich machte. Die Triazolate zeigen im Vergleich mit den in Abschnitt 4.8.4 untersuchten Imidazolaten ähnliche Werte für ϵ' im Bereich niedriger Temperaturen zwischen 3 und 5, womit die MET-Netzwerke trotz Werten von $\epsilon' > 2,6$ immer noch als „low- κ “-Dielektrika bezeichnet werden können. Die Triazolate zeigen bei höheren

Temperaturen jedoch weniger stark ausgeprägte Anstiege, welche mit dielektrischen Verlusten einhergehen, als die Imidazolate. Möglicherweise liegt dies an der Anwesenheit von Neutralliganden bei den Imidazolaten innerhalb der Kristallstruktur, welche nicht durch eine Linkerfunktion fixiert sind, sondern die Möglichkeit haben, mehr Relaxationsfreiheitsgrade zur Verfügung zu stellen, als die tritopischen Triazol-Linker im MET-Gerüst. Es wurde am Beispiel der Verbindung $^3_\infty[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**21**) untersucht, in wie weit die Aktivierung des Porensystems Einfluss auf das dielektrische Verhalten der Verbindung nimmt.

Aus diesem Grund wurden jeweils ein Pellet der aktivierten und der nicht aktivierten Verbindung untersucht. Dabei war zu beobachten, dass die Verläufe der Permittivitätszahl ϵ' bei beiden Proben gleich sind (siehe Abb. 4.8.11).

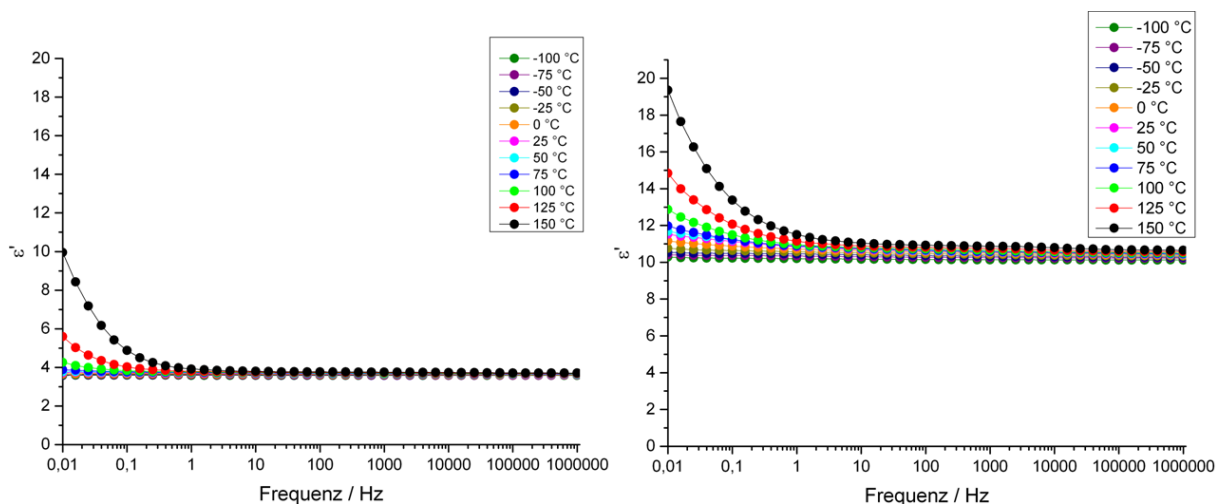


Abbildung 4.8.11: Vergleich des temperaturabhängigen Verlaufs der Permittivitätszahl ϵ' zwischen einem Pellet aus inaktiviertem MET-6 (links) und aktiviertem MET-6 (rechts).

Die nicht-aktivierte Probe zeigte jedoch in allen Fällen deutlich höhere Werte für ϵ' , als die aktivierte Probe. Ausgehend von der Annahme, dass bei der Synthese des Netzwerkes MET-6 bei der solvensfreien Umsetzung von elementarem Zn mit 1,2,3-TzH überschüssiger Ligand in den Porensystemen eingelagert wurde, erzeugt dieser überschüssige Anteil einen „Polarisationsuntergrund“. Da die Messung nicht zwischen den verschiedenen Komponenten innerhalb des Probenraumes unterscheidet, sondern die Permittivität aller Substanzen in die Messung einfließt, führte die Anwesenheit von kristallographisch nicht ausgeordnetem Neutralliganden zu einer Verschiebung von ϵ' zu höheren Werten, da der freie Ligand eine wesentlich höhere Polarisierbarkeit als das Netzwerk aufweist. Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass die Permittivitätszahl ϵ' des aktivierten Netzwerkes bei allen Temperaturen in etwa gleich ist, während bei dem nicht-aktivierten Netzwerk ab einer Temperatur von -25 °C eine leichte, temperaturabhängige Steigerung von ϵ' in den linearen Bereichen des Verlaufes der Permittivitätszahl auftritt.

Analoges Verhalten kann auch beim Verlauf der Verlustzahl beobachtet werden. Vermutlich hängt dies mit der steigenden Aktivität des freien Liganden zusammen, welcher bei höheren Temperaturen leichter polarisiert werden kann, da er weniger stark an die Oberfläche des Porensystems assoziiert ist.

Es wurden abschließende Sorptionsuntersuchungen an den Pellets der beiden Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$ (**19**) und ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$ (**20**) mit den Analysegasen N_2 und Ar bei 77 K durchgeführt und die durch BET-Rechnungen bestimmten Oberflächen mit den Literaturwerten verglichen. Die bestimmten Werte können Tabelle 4.11.1 entnommen werden.

Tabelle 4.11.1: Übersicht über die mittels BET-Theorie bestimmten Oberflächen der Pellets von den Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$ (**19**) und ${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$ (**20**) nach dem Pressen sowie deren Literaturwerte.

Verbindung	S_{BET} (lit.) ¹⁰⁹	S_{BET} (N_2)	S_{BET} (Ar)
${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$	450 m^2/g	186 m^2/g	175 m^2/g
${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$	600 m^2/g	352 m^2/g	306 m^2/g

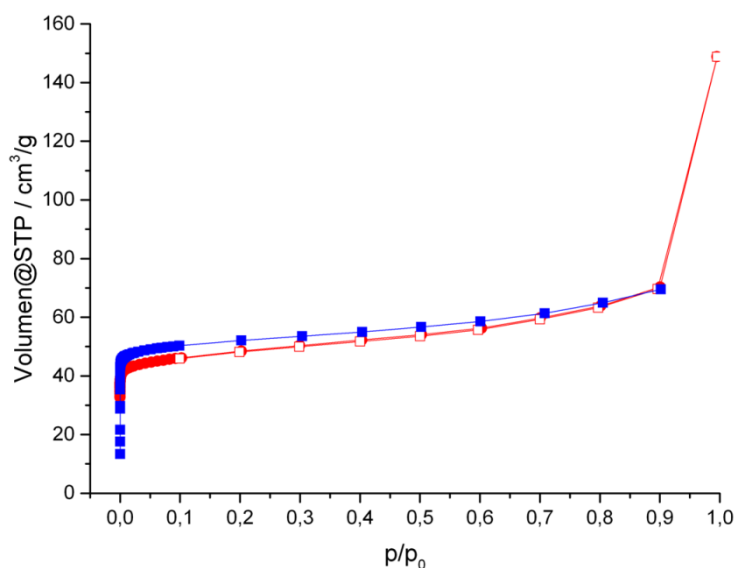


Abbildung 4.8.12: Adsorptions- (volle Symbole) und Desorptionsisothermen (leere Symbole) für die Sorption von N_2 (rot) und Ar (blau) bei 77 K von Resten des gepressten Pellets der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz}_2)]$ (**19**).

Die Untersuchung zeigt, dass das Porensystem durch den mechanischen Druck bei der Pellet-Erzeugung nachhaltig verändert wurde. Die spezifische Oberfläche beider Proben ist signifikant um bis zu $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ verkleinert. Es ist unklar, ob es lediglich zu einer Verkleinerung von Porenaperturen innerhalb der Struktur kam, so dass die Gase nicht mehr in die Struktur eindringen konnten, oder ob es zu

einem Kollaps der Hohlräume kam. Da die Sorptionsisothermen jedoch equilibriert sind (siehe Abb. 4.8.12), kann angenommen werden, dass es zum Kollaps von Porenvolumen kommt. Die Permittivitätsmessungen zeigten Werte von ϵ' die denen der dichten Imidazol-Strukturen sehr ähnlich waren, was eher für eine Annäherung an eine dichte Struktur spricht. Teile der Porensysteme blieben jedoch intakt, was neben den Sorptionsisothermen ebenfalls

durch röntgenographische Untersuchungen belegt werden konnte, die zeigten, dass die Substanz weiterhin kristallin war. Es ist nach diesen Ergebnissen davon auszugehen, dass die reale Permittivität der 1,2,3-Triazolate niedriger als in den Messungen abgebildet ist, da das Porensystem teilweise zerstört wurde, was sonst zu einem höheren Anteil an atmosphärischem Gas innerhalb der Probe und damit zu einer Verschiebung zu niedrigeren Werten für ϵ' geführt hätte. Es ist also durchaus möglich, dass die 1,2,3-Triazolate als potentielle „low- κ “-Materialien geeignet sind.

4.8.6 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Untersuchungen dielektrischer Eigenschaften ausgewählter Azolat-basierter Koordinationspolymere aus dieser Arbeit durchgeführt. Es wurden zwei isotype Reihen untersucht, welche die Zusammensetzung $^3_\infty[\dot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\dot{U}M = \text{Mn}$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**)) bzw. $^3_\infty[\dot{U}M(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\dot{U}M = \text{Mn}$ (**18**), Co (**20**), Zn (**21**)) hatten. Zusätzlich wurden Netzwerke mit unterschiedlichen strukturellen Merkmalen wie Vernetzungsgrad, Anwesenheit von Neutralliganden oder Mikroporosität miteinander verglichen. Dazu wurden Untersuchungen der Verbindungen $^1_\infty[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**), $^2_\infty[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (**16**) und $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (**8**) durchgeführt und die Ergebnisse mit denen der isotypen Reihen in Kontext gesetzt.

Die Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften verschiedener Koordinationspolymere war mit einer Reihe präparativer Probleme verbunden. Der Vergleich zwischen Messungen von Pulverschüttungen und Pellets der gleichen Verbindungen zeigte deutlich, dass eine Pulverschüttung durch niedrige Partikeldichte zu hohen Anteilen von störenden Relaxationsprozessen führte, welche mit Korngrenzen- und Kontaktflächen-Entladungsprozessen verbunden waren. Darüber hinaus wurden bei den Präparationen von Pellets die Hohlräume zwischen einzelnen Partikeln mit atmosphärischen Gasen und Luftfeuchtigkeit beladen, was zu einer Verschiebung der gemessenen Permittivität zu niedrigeren Werten führt, als das verwendete Probenmaterial real aufweist. Dies konnte durch Vergleichsmessungen mit Probenpellets belegt werden. Die temperaturabhängige Charakterisierung der Permittivität ausgewählter Verbindungen zeigte bei Temperaturen zwischen -100 °C und 25 °C Werte, welche möglicherweise sehr nahe den realen Materialeigenschaften entsprachen. Das Auftreten von Relaxationsprozessen bei höheren Temperaturen konnte jedoch nicht einwandfrei einem intrinsischen Effekt zugeordnet werden. Es konnte jedoch ein Trend erkannt werden, bei welchem weniger rigide Netzwerkstrukturen

mit niedriger Dimensionalität weniger starke Relaxationen zeigen, die mit Grenzflächenphänomenen in Zusammenhang stehen, da Schicht- und Strangpolymere dazu in der Lage sind, thermische Energie ohne Brüche der Kristallite aufzunehmen.

Die Untersuchung zweier isotyper Reihen mit den Imidazolaten des Typs $^3_\infty[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ und den 1,2,3-Triazolaten des Typs $^3_\infty[\ddot{U}M(1,2,3\text{-TzH})]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$) zeigte dabei, dass die Elektronendifferenz zwischen den einzelnen Verbindungen nur eine sehr geringe Rolle spielte, sofern davon ausgegangen wird, dass die Messungen im Temperaturbereich von $-100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ den realen Wert der Permittivitätszahl ϵ' wiedergaben. Alle charakterisierten Verbindungen wiesen dabei Werte von $\epsilon' > 2,6$ auf, womit diese in die Kategorie der „high- κ “-Materialien fallen würden, sofern man die derzeit geltende Referenzierung auf SiO_2 zugrunde legt. Vernachlässigt man das Auftreten von CDC-Phänomenen und beurteilt die Ergebnisse nach den Verschiebungspolarisationen bei Frequenzen über 100 Hz, so können alle eingesetzten Verbindungen qualitativ als „low- κ “-Materialien bezeichnet werden. Es ist zu berücksichtigen, dass durch den mechanischen Pressvorgang bei der Erzeugung der Pellets die Mikroporosität der 1,2,3-Triazolate erheblich verringert wurde. Es wäre also denkbar, dass die MET-Netzwerke niedrigere Permittivitäten aufweisen können, sofern ihre Porensysteme bei der Substanzverarbeitung erhalten werden. Die Messungen demonstrierten, dass die Charakterisierung anhand von Probenpellets für eine initiale Bestimmung potentieller Dielektrika geeignet waren. Detaillierte Studien sollten aber bei Folgeuntersuchungen möglichst dichte Schichten der Verbindungen vermessen, welche mit möglichst wenig Korngrenzen erzeugt wurden. Weiterhin wäre eine Untersuchung von Einkristallen für richtungsabhängige Untersuchungen der Permittivität von hohem Interesse, sofern Einkristalle geeigneter Größe erhalten werden können. Es konnten bereits verschiedene Ansätze zur Beschichtung von Trägern mit den hier charakterisierten Imidazolaten realisiert werden⁸⁶ und es existieren mittlerweile auch Studien zur Erzeugung von MOF-Schichten auf funktionalisierten Substraten, welche ihre Eigenschaften bei dem Beschichtungsprozess erhalten^{169,181}. Derartige Konzeptionen lagen jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit und wären entsprechend eine interessante Weiterführung des Themas auf Basis der hier präsentierten Ergebnisse.

5 Zusammenfassung

Das Thema der vorliegenden Arbeit war die Ausdehnung einer aus dem Bereich der Erdalkali- und Seltenerdmetallchemie bekannten, solvensfreien Synthesestrategie auf das Gebiet der 3d-Übergangsmetalle, um koordinationspolymere Verbindungen zu erhalten. Dabei wurden Schmelzen von N-heterozyklischen Aminen eingesetzt, um die elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn unter Bildung von molekularem Wasserstoff H₂ zu oxidieren oder mit den Metallchloriden MnCl₂, FeCl₂, FeCl₃, CoCl₂ und ZnCl₂ Addukte zu bilden. Aus den erhaltenen Produkten wurden verschiedene, zum Teil miteinander verwandte Verbindungen ausgewählt, um Struktureigenschaftsbeziehungen im Bereich des dielektrischen Verhaltens sowie bei einem mikroporösen Modellsystem das Lumineszenzverhalten in Abhängigkeit verschiedener, physisorbierter Gase zu untersuchen. Darüber hinaus konnten mittels thermoanalytischer Methoden strukturelle Zusammenhänge im Bereich der Azolate und des bislang unerforschten Systems $\ddot{U}M/Cl/pipz(/py)$ ($\ddot{U}M = Mn, Fe, Co, Zn$) aufgeklärt werden, welche auch der Grundstein für eine Synthesestrategie zur Bildung von Koordinationspolymeren auf Basis von thermischer Konversion monomerer Precursorbausteine ist.

Die redox-basierte, solvensfreie Syntheseroute konnte mit den Liganden ImH, PzH, bzImH und 1,2,3-TzH erfolgreich auf die elementaren Metalle Mn, Fe, Co und Zn ausgedehnt werden. Während hier verschiedene, bereits bekannte Verbindungen wie die Imidazolate des Typs $^3_{\infty}[\ddot{U}M_3(Im)_6(ImH)_2]$ ($\ddot{U}M = Mn$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**)) oder die homoleptischen Pyrazolate des Typs $^1_{\infty}[\ddot{U}M(Pz)_2]$ ($\ddot{U}M = Fe$ (**10**), Co (**11**), Zn (**12**)) erstmals solvensfrei erzeugt wurden, konnten vereinzelt auch bislang unbekannte Verbindungen aufgeklärt werden, welche durch thermoanalytische Methoden als metastabile Ausgangs- oder Zwischenphasen charakterisiert werden konnten. In diese Gruppe fielen zum Beispiel das Zn-Imidazolat des Typs $^3_{\infty}[Zn_4(Im)_8(ImH)]$ (**4**) oder das Mn-Pyrazolat $^1_{\infty}[Mn(Pz)_2(Pz)]$ (**9**). Beide Verbindungen ließen sich durch thermische Behandlung in die homoleptischen Azolate der Zusammensetzung $^x_{\infty}[\ddot{U}M(L)_2]$ ($x = 1$ bzw. 3; $\ddot{U}M = Mn$ bzw. Zn; $L = Pz$ bzw. Im) überführen, was durch DTA/TG-Messungen und temperaturlöste Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden konnte. Die Verwendung der Liganden bzImH und 1,2,3-TzH führt bei der Umsetzung aller vier eingesetzten 3d-Übergangsmetalle zu isostrukturellen Verbindungen der Zusammensetzung $^2_{\infty}[\ddot{U}M(bzIm)_2]$ ($\ddot{U}M = Mn$ (**14**), Fe(**15**), Co(**16**), Zn(**17**)) bzw. $^3_{\infty}[\ddot{U}M(1,2,3-Tz)_2]$ ($\ddot{U}M = Mn$ (**18**), Fe (**19**), Co (**20**), Zn (**21**)).

Erstmals wurden in dieser Arbeit auch die Übergangsmetallchloride MnCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 und ZnCl_2 mit dem Adduktliganden pipz umgesetzt. Im Falle von MnCl_2 und FeCl_3 wurde die Bildung eines isotypen Komplexes der Zusammensetzung $[\ddot{U}\text{MCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ ($\ddot{U}\text{M} = \text{Mn}$ (**24**), Fe (**28**)) beobachtet, welcher bei der Reaktion von MnCl_2 durch eine Chlorid- und Protonenübertragung unter Bildung eines bislang nur pulverdifraktometrisch charakterisierbaren Nebenproduktes „ $\text{MnCl}(\text{pipz})^-$ “ und bei der Reaktion von FeCl_3 durch eine Redoxreaktion zwischen pipz und FeCl_3 entstand. Die Umsetzung von FeCl_2 mit pipz führte dagegen zur Bildung eines bislang unbekanntes, 2-dimensionalen Koordinationspolymers der Zusammensetzung ${}^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**). Die Reaktion von CoCl_2 und ZnCl_2 mit pipz führte zur Bildung eines isotypen Komplexes der Zusammensetzung $[\ddot{U}\text{MCl}_2(\text{pipz})_2]$ ($\ddot{U}\text{M} = \text{Co}$ (**26**), Zn (**27**)), der jedoch in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisiert. Strukturlösungen am Einkristall zeigen bei **26** die Raumgruppe $Pca2_1$ und bei **27** $C2/c$. Die thermische Konversion sowohl des 2-dimensionalen Koordinationspolymers ${}^2_\infty[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (**25**) als auch des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (**28**) führte zur Bildung der gleichen Hochtemperaturphase mit der Zusammensetzung ${}^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (**32**). Die Umsetzung des Komplexes **28** verlief dabei unter Bildung einer salzartigen Nebenphase $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (**33**), welche mit dem Netzwerk **32** im Verhältnis 1:2 gebildet wurde.

Zusatz von py während der Umsetzung von MnCl_2 , FeCl_2 und CoCl_2 mit pipz führte zur Bildung von bislang nicht bekannten 1-dimensionalen, pipz-verbrückten Strängen der Zusammensetzung ${}^1_\infty[\ddot{U}\text{MCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ ($\ddot{U}\text{M} = \text{Mn}$ (**29**), Fe (**30**), Co (**31**)), wobei pulverdifraktometrische Untersuchungen zeigten, dass diese Umsetzung bislang nur im Fall des FeCl_2 phasenrein verläuft.

Der erfolgreiche Aufbau einer Mischkristallreihe der Zusammensetzung ${}^3_\infty[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($x = 0$ bis $0,5$) durch Zusatz von elementarem Mn in die Reaktion von elementarem Zn mit dem Liganden 1,2,3-TzH führte zur Bildung eines mikroporösen MOFs der Zusammensetzung ${}^3_\infty[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (**22**). Die geringen Mengen von Mn^{2+} erlaubten eine Aktivierung von Photolumineszenz, wodurch ein lumineszierendes, mikroporöses MOF erhalten wurde, welches sich als Modellverbindung für eine Charakterisierung von Lumineszenzänderungen während Sorptionsprozessen eignet. Erstmals konnten hier auch vollständige optische Isothermen erhalten werden, die Lumineszenzeigenschaften sowohl während Adsorptions- als auch Desorptionsprozessen abbilden. Untersuchungen mit den Gasen N_2 , Ar , He , CO_2 und O_2 konnten unterschiedlich starke, gasabhängige Einflüsse auf die

Lumineszenz aufzeigen und so ein mögliches Unterscheidungsmerkmal für potentielle Sensoren herausarbeiten. Der Einfluss der jeweiligen Sorbate auf die Lumineszenzeigenschaften konnte durch kinetische Energieübertragung (LLCT) erklärt werden und ist bei den inerten Gasen He und Ar erwartungsgemäß gering, während gut polarisierbare Gase wie CO₂ und O₂ starke Effekte zeigen. Alle beobachteten Effekte waren dabei vollständig reversibel. Temperaturabhängige Messungen zeigten weiterhin, dass die optischen Isothermen in ihrem Verlauf signifikant durch den Aggregatzustand des Multilagen-Sorbats innerhalb der Porensysteme beeinflusst werden, was die Annahme eines kinetischen „Charge-Transfer“-Effektes weiter untermauerte. Diese Entdeckungen sind von hoher Relevanz für eine Ausweitung des Feldes optischer Sensoren auf Basis von lumineszierenden, mikroporösen Systemen, welche im Bereich der MOF-Chemie eine große Rolle spielen. Die Ergebnisse wurden darüber hinaus durch einen Vergleich mit einem nicht-porösen, lumineszierenden Netzwerk für die Gase Ar, He und N₂ verifiziert.

Weiterhin konnten durch die erfolgreichen Umsetzungen der Liganden ImH, PzH, bzImH und 1,2,3-TzH mit den elementaren Metallen Mn, Fe, Co und Zn Reaktionsprodukte erhalten werden, die ein hohes Maß an struktureller und chemischer Verwandtschaft zeigen. Die oxidierten Metalle sind dabei immer durch η¹-koordinierte Azolat-Linker verbunden, die Azolat-Liganden sind in ihrer elektronischen Struktur aromatisch aufgebaut und darüber hinaus sehr ähnlich. Durch die Charakterisierung thermischer Eigenschaften konnte zwischen -100 °C und 150 °C ein Temperaturbereich festgelegt werden, in welchem die erhaltenen Reaktionsprodukte stabil und ohne Phasenübergänge vorlagen. Für diesen Temperaturbereich wurde das dielektrische Verhalten der Azolat-Netzwerke sowohl frequenzabhängig als auch temperaturabhängig an Pulverschüttungen und an mit einem Gewicht von 3 t mechanisch gepressten Pellets untersucht. Dabei wurden hauptsächlich Veränderungen des Realteils ε' der komplexen Permittivität betrachtet. Derartige Untersuchungen sind in der Literatur für Koordinationspolymere und MOFs bislang nur wenig beschrieben, allerdings wurden bereits Artikel publiziert, in welchen derartige Verbindungen von hohem Interesse für die Verwendung als dielektrische Materialien sind⁵⁹.

Die Verbindung $^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) wurde dabei als Modellsystem für morphologische Untersuchungen mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie an den gepressten Pellets herangezogen, da sie keine druckbedingten Phasenübergänge aufweist und luftstabil ist. Dielektrische Messungen bei Raumtemperatur zwischen Pulverschüttungen und gepressten Pellets der Verbindungen $^3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (**1**), $^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (**12**) und $^3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$

(21) zeigten den Einfluss durch Lufteinschlüsse auf den Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' , welcher bei Pulverschüttungen auftritt und die erhaltenen Daten für die dielektrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindungen verfälschte. Dieses Problem konnte durch die Verwendung der gepressten Pellets umgangen werden, welche in ihrem Probenvolumen wesentlich dichter waren und entsprechend keine oder nur sehr geringe Anteile an Umgebungsluft enthielten. Dadurch konnten lineare Verläufe für die einzelnen Permittivitätszahlen beobachtet werden, die wesentlich weniger fehlerbehaftet waren.

In der Folge wurden Pellets von Azolat-Koordinationspolymeren mit verschiedenen Vernetzungsgraden in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 150 °C dielektrisch charakterisiert. Untersuchungen an Kobalt-basierten Koordinationspolymeren mit 2-dimensionaler Vernetzung (${}^2_{\infty}[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16)), dichter 3-dimensionaler Vernetzung (${}^3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3), ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]$ -*zni* (8)) und mikroporöser, 3-dimensionaler Vernetzung (${}^3_{\infty}[\text{Co}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20)) zeigten einen Einfluss der Rigidität auf den temperaturabhängigen Verlauf der Permittivitätszahl ϵ' . Die 3-dimensionale vernetzten Netzwerke konnten durch ihre starre Kristallstruktur auf Temperaturen oberhalb von 25 °C nur durch Entlastungsbrüche des Pellets und mit dem Aufbrechen von Kristalliten reagieren, wodurch es zu Anstiegen in der Permittivität kam, die durch steigende Korngrenzen-Anteile im Probenvolumen verursacht werden. Im Gegensatz dazu zeigte das 2-dimensionale Koordinationspolymer einen geringeren Anstieg, da die Kristallstruktur die Möglichkeit hat, auf steigende Temperaturen mit einem Aufweiten des Schichtabstandes der einzelnen Polymerschichten zu reagieren, welche nicht kovalent miteinander verbunden sind.

Weiterhin konnten Untersuchungen an den beiden isotypen Reihen ${}^3_{\infty}[\ddot{U}M_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3)) und ${}^3_{\infty}[\ddot{U}M(1,2,3\text{-Tz})_2]$ ($\ddot{U}M = \text{Mn}$ (18), Co (20), Zn (21)) zeigen, dass die Permittivitätszahlen zwischen -100 °C und 50 °C im Bereich zwischen 1 und 100 Hz durch die Veränderung der Elektronenzahl an den Metallkationen nur sehr gering beeinflusst werden. Dies bestätigt die Annahme, dass bei den hier verwendeten Netzwerken hauptsächlich Elektronenpolarisations-Prozesse einen Anteil am dielektrischen Verhalten haben. Ab Temperaturen von über 50 °C wurde bei den Imidazolaten dielektrische Relaxation beobachtet, was auf die Anwesenheit der Neutralliganden zurückzuführen ist, welche durch thermische Energie die Möglichkeit bekommen, zusätzliche Orientierungspolarisationen aufzubauen, da sie nur *end-on* koordiniert sind und nicht durch eine Linkerfunktion fixiert werden. Es konnte mit dem Vergleich zwischen einem Pellet von aktiviertem und einem Pellet von nicht-aktiviertem ${}^3_{\infty}[\text{Zn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (21) gezeigt werden, dass leicht polarisierbare Anteile, wie in diesem Fall von unreaktiertem Liganden, der möglicherweise in den

Porensystemen vorliegt, die Permittivität zu höheren Werten von ϵ' verschieben können, während das dielektrische Verhalten des Gerüsts selber unverändert bleibt. Hiermit ist erstmals ein experimenteller Befund gezeigt, welcher die Frage, ob mikroporöse Dielektrika durch Gastmoleküle in ihren Polarisierungseigenschaften gezielt verändert werden können, adressiert. Es konnte darüber hinaus durch Sorptionsuntersuchungen an den gepressten Pellets gezeigt werden, dass durch mechanische Belastung Teile der Mikroporosität verloren gehen. Zusammen mit den experimentellen Ergebnissen aus den Vergleichen von Pulverschüttungen mit Pellets kann an dieser Stelle abschließend gesagt werden, dass für einen Einsatz von mikroporösen Koordinationspolymeren und MOFs als Dielektrika eine Methode gefunden werden muss, bei welchem das eingesetzte Dielektrikum in möglichst dichten Schichten und ohne mechanische Belastung auf eine Oberfläche aufgebracht werden kann.

6 Danksagung

Verschiedene Personen haben in hohem Maße dazu beigetragen, dass diese Arbeit erfolgreich durchgeführt werden konnte. Ich danke...

...Herrn Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum für die Themenstellung und die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, seine ständige Unterstützung und Motivation.

...Herrn Prof. Dr. Ingo Fischer für die freundliche Übernahme des Co-Referats und die Tätigkeit als zweiter Prüfer, sowie für die erfolgreiche Kooperationsanregung während der Chem-SystM 2012 bezüglich der Gas-Phasen-IR-Spektroskopie.

...Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig für seine Bereitschaft, im Zuge des Promotionsverfahrens als Drittprüfer zu fungieren.

...Der Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum für Spaß, Motivation, Denkanstöße und Mitwirkung am täglichen Laboralltag.

...Frau Dipl.-Chem. Franziska Brede für eine ganze Menge Dinge, vor allem aber DTA/TG-Messungen und erfolgreiches Zusammenarbeiten im Bereich der Übergangsmetalle.

...Frau Dipl.-Chem. Larissa Meyer für eine ganze Menge Dinge, vor allem aber ihre tatkräftige Unterstützung in Sachen Pulverdifraktometrie, Strukturlösung, die Bereitstellung von Sr/Eu-Imidazolol und die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Entwicklung von Messstrategien für Lumineszenz-/Sorptions-Messungen.

...Frau Dipl.-Chem. Nicole Dannenbauer für eine ganze Menge Dinge, vor allem aber Einkristallmessungen und diversen Zugfahrten.

...Herrn Philipp Matthes, M.Sc. für die erfolgreiche Zusammenarbeit beim Zusammenschluss von Fluorolog-3 und Autosorb AS-1c und die Einweisung in die Bedienung des Spektrometers.

...Herrn Tobias Wehner, M.Sc. für die Durchführung von Pulverdiffraktometrie, Übernahme der Website und Lösung von diversen Softwareproblemen.

...Frau Dr. Johanna Heine für Hilfe, Motivation und Messung von Einkristallen.

...Frau Dr. Katharina Fucke für Hilfestellungen bei Fehlordnungsproblemen und generellem Austausch im Bezug auf Einkristalldiffraktometrie.

...Herrn Dr. Jens-Christoph Rybak für seine Hilfe bei Strukturlösungen aus Pulverdaten.

...Meinen Praktikanten und Bacheloranten Franziska Brede, Tobias Wehner, Stefan Wachtler und Andreas Groß bzw. Michael Heilig und Raphael Wirthensohn für ihre Mitwirkung an diesem Promotionsthema.

...Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick und seinen Mitarbeitern Thomas Miller und Wolfgang Wünschheim für diverse Pulvermessungen im ersten Jahr dieser Promotion.

...Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen und seinen Mitarbeitern für die Durchführung von magnetischen Messungen und Mößbauer-Spektroskopie sowie die erfolgreiche Kooperation bei der Aufklärung der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$.

...Herrn Dr. Thomas Sowik, Luisa Hiersch, M.Sc. und Stefan Wachtler, M.Sc. für Spaß in der Mittagspause und für ein magisches Würzburg nach der Arbeit.

...Herrn Prof. Dr. SEXTL, Herrn Dieter Sporn und Herrn Peter Löschke für die erfolgreiche Kooperation mit dem Fraunhofer ISC Würzburg im Bereich dielektrischer Untersuchungen.

...Herrn Prof. Dr. Ingo Fischer, Herrn Hans-Christian Schmitt und Herrn Philipp Constantinidis für die erfolgreiche Kooperation im Bereich der Gasphasen-IR-Spektroskopie.

...Meinen Eltern Dr. Wolfgang und Dr. Kornelia Schönfeld, sowie Dr. Zrinka Ivezic-Schönfeld und Schwiegereltern Prof. Dr. Manfred und Elisabeth Schmitt für Motivation, Aufbau, Unterstützung und ihre ewige Geduld mit mir.

...Meinen Großeltern Martin Rauch, Bettina und Dr. Günther Schönfeld sowie Cornelia Rauch, die zwar den Anfang dieser Arbeit erlebt hat, aber leider nicht ihr Ende. Ich danke ihr für die Sturheit, die sie mir vererbt hat und mit der sich vieles aushalten ließ.

...Und meiner Frau Michaela Schönfeld, weil sie tapfer drei Jahre auf mich gewartet hat und meinem Leben einen Sinn gibt. Ich liebe dich.

7 Anhänge

7.1 Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.1

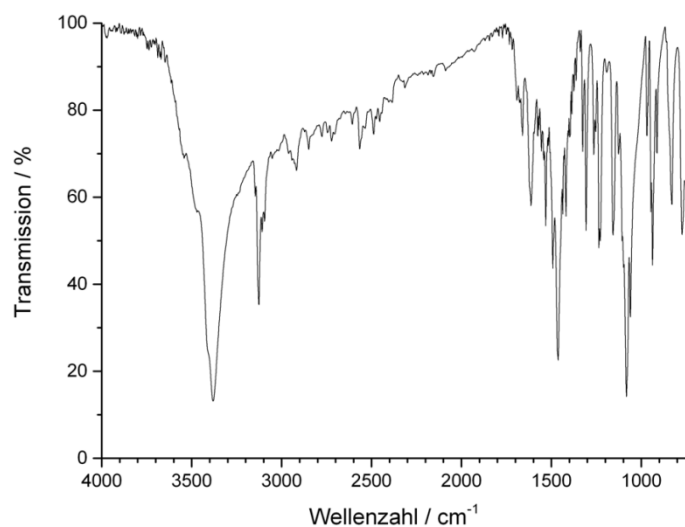


Abbildung 7.1.1: MIR-Spektrum der Verbindung $3_{\omega}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1); mit ATR-Einheit aufgenommen.

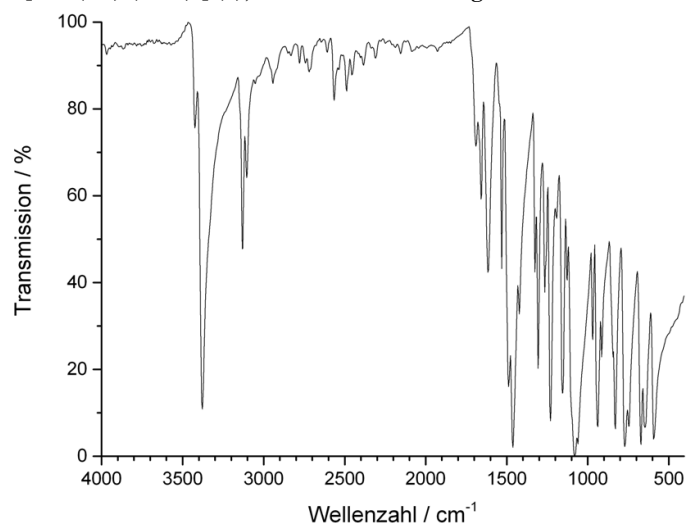


Abbildung 7.1.2: MIR-Spektrum der Verbindung $3_{\omega}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2), mit KBr-Pressling aufgenommen.

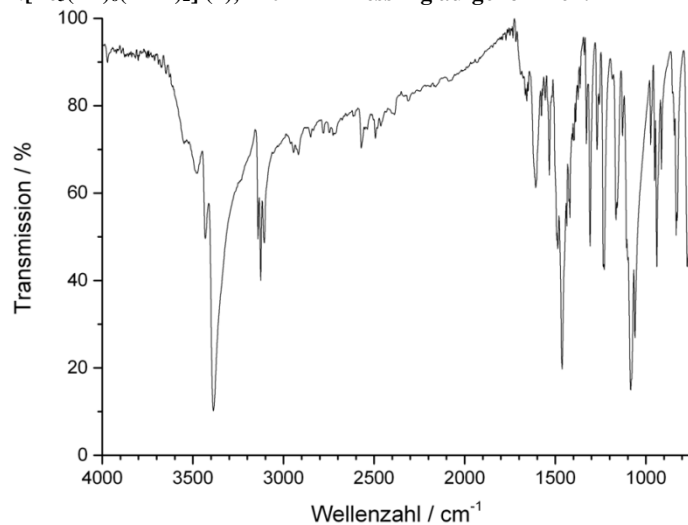


Abbildung 7.1.3: MIR-Spektrum der Verbindung $3_{\omega}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3), mit ATR-Einheit aufgenommen.

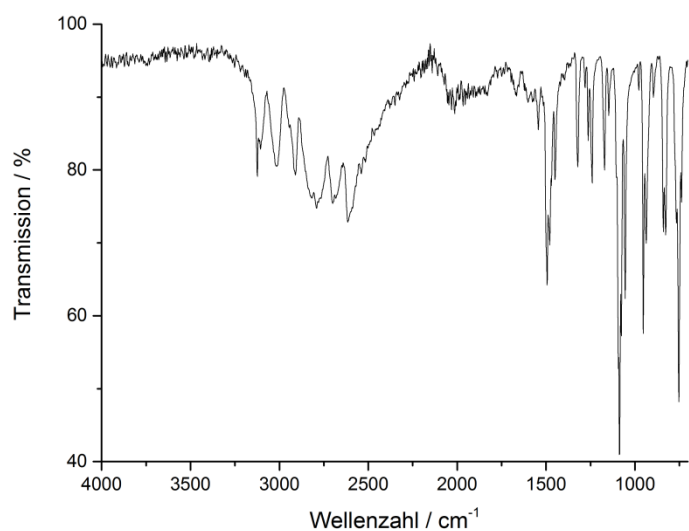


Abbildung 7.1.5: MIR-Spektrum der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (4), mit ATR-Einheit aufgenommen.

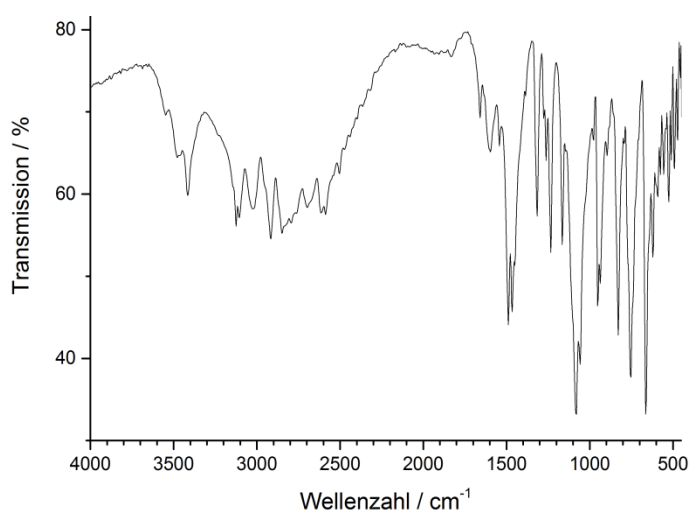


Abbildung 7.1.4: MIR-Spektrum der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]\text{-zni}$ (8), mit KBr-Pressling aufgenommen.

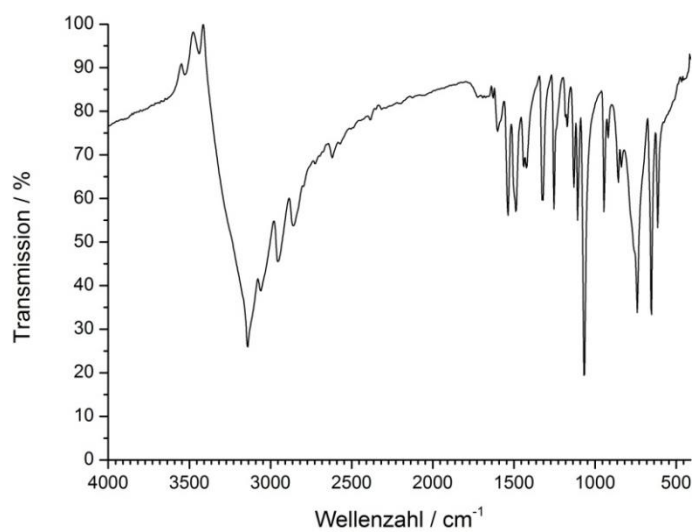


Abbildung 7.1.5: MIR-Spektrum der Verbindung $[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (6), mit KBr-Pressling aufgenommen – entnommen Bachelorarbeit M. Heilig, vgl. Ref. 89.

7.2 Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.2

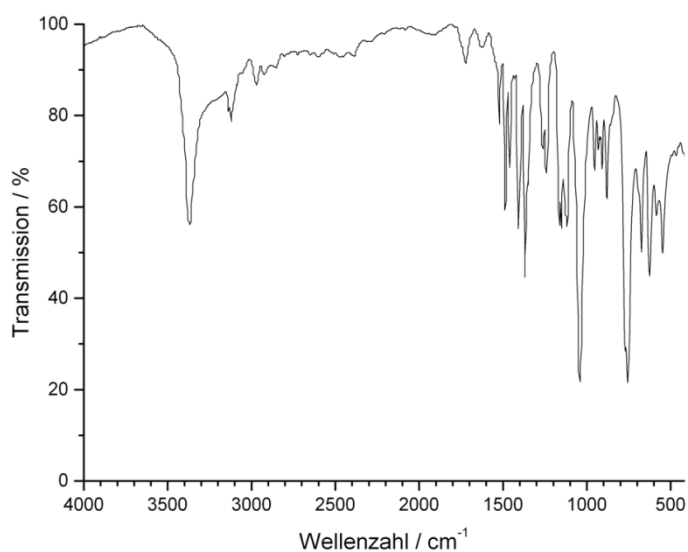


Abbildung 7.2.1: MIR-Spektrum der Verbindung $1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})](9)$, mit KBr-Pressling aufgenommen.

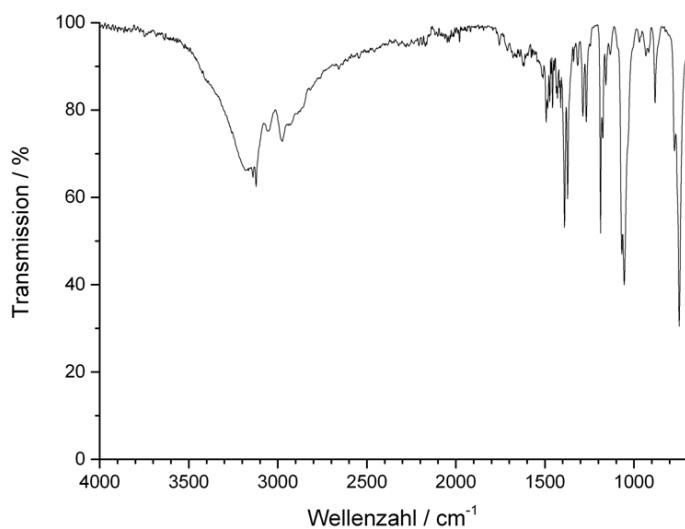


Abbildung 7.2.2: MIR-Spektrum der Verbindung $1_{\infty}[\text{Co}(\text{Pz})_2](11)$, mit ATR-Einheit aufgenommen.

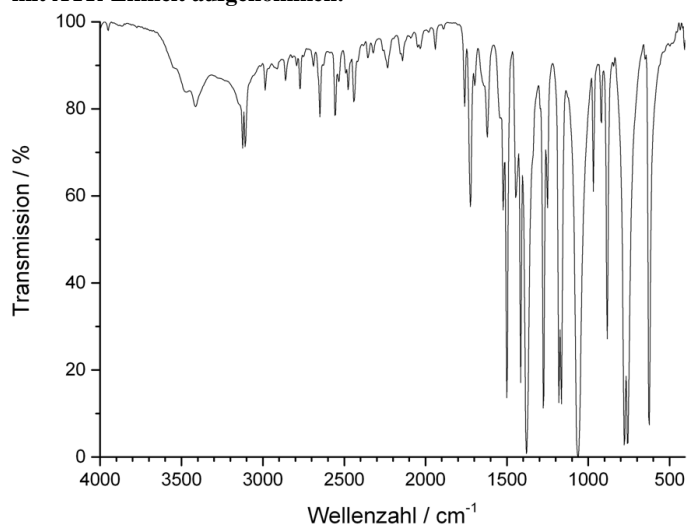


Abbildung 7.2.3: MIR-Spektrum der Verbindung $1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2](12)$, mit KBr-Pressling aufgenommen.

7.3 Zusätzliche Abbildungen zur Abschnitt 4.3

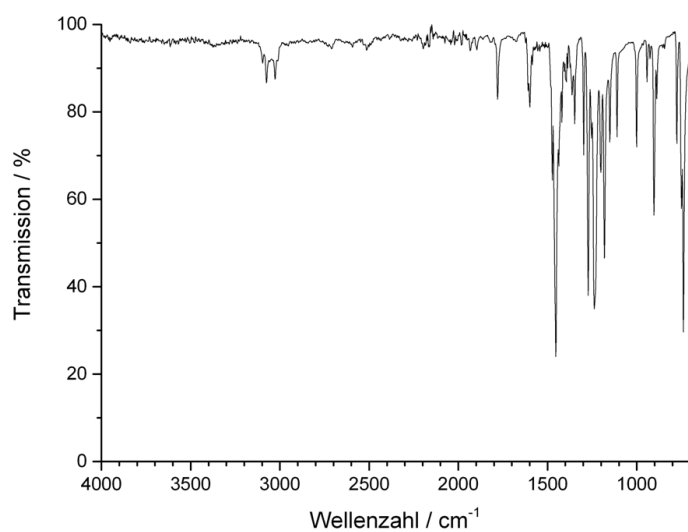


Abbildung 7.3.1: MIR-Spektrum der Verbindung $2_\infty[\text{Fe}(\text{bzIm})_2]$ (15), mit ATR-Einheit aufgenommen.

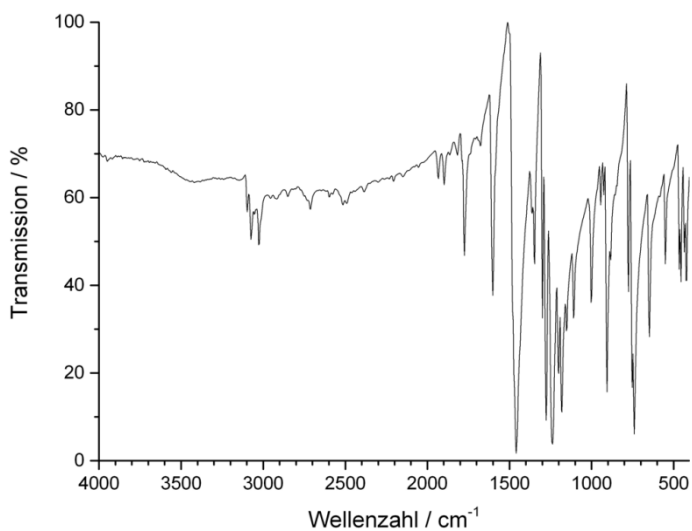


Abbildung 7.3.2: MIR-Spektrum der Verbindung $2_\infty[\text{Co}(\text{bzIm})_2]$ (16), mit KBr-Pressling.

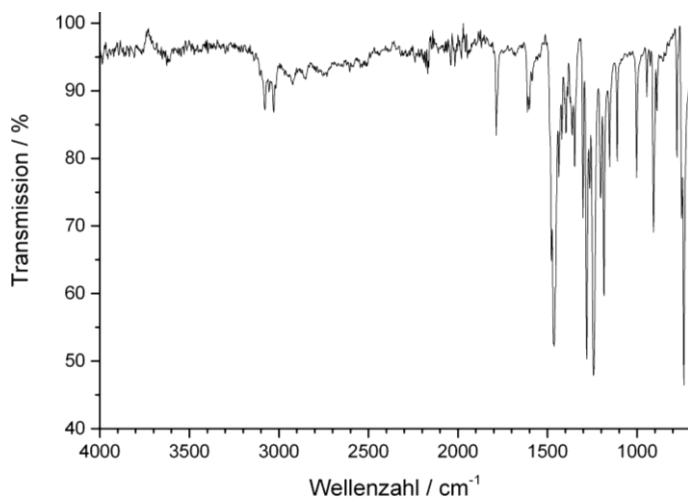


Abbildung 7.3.3: MIR-Spektrum der Verbindung $2_\infty[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ (17), mit ATR-Einheit aufgenommen.

7.4 Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.4

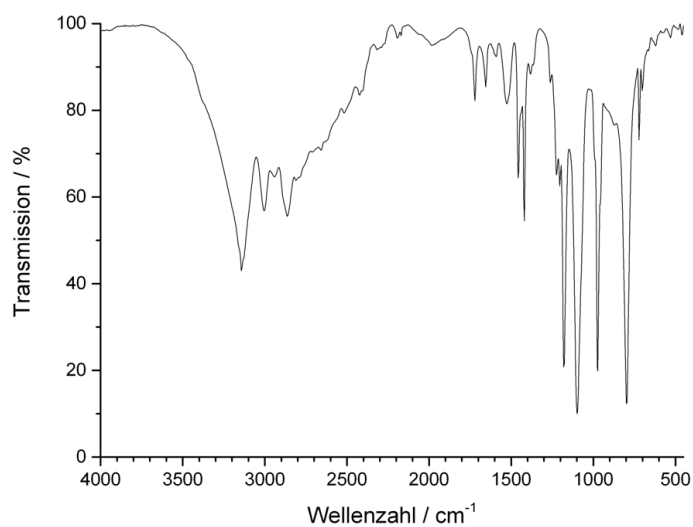


Abbildung 7.4.1: MIR-Spektrum der nicht aktivierten Verbindung $3_{\infty}[\text{Mn}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (18), mit KBr-Pressling aufgenommen.

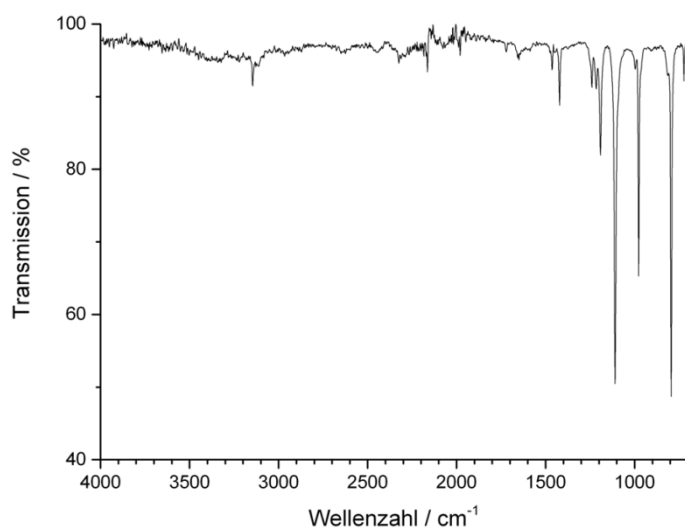


Abbildung 7.4.2: MIR-Spektrum der aktivierten Verbindung $3_{\infty}[\text{Fe}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (19), mit ATR-Einheit aufgenommen.

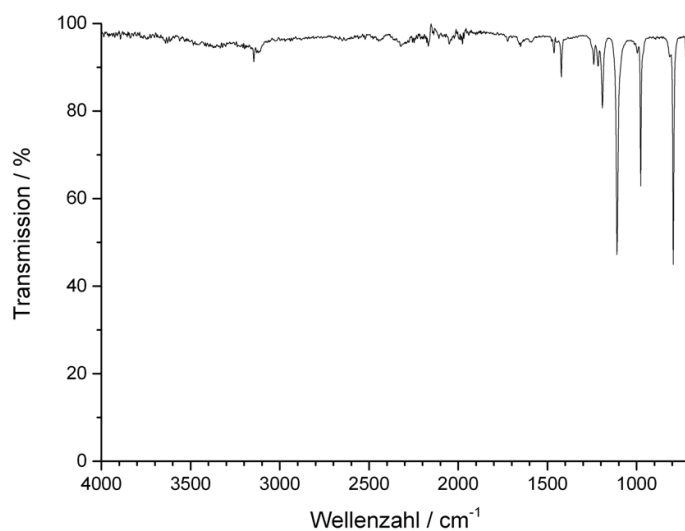


Abbildung 7.4.3: MIR-Spektrum der aktivierten Verbindung $3_{\infty}[\text{Co}_2(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (20), mit ATR-Einheit aufgenommen.

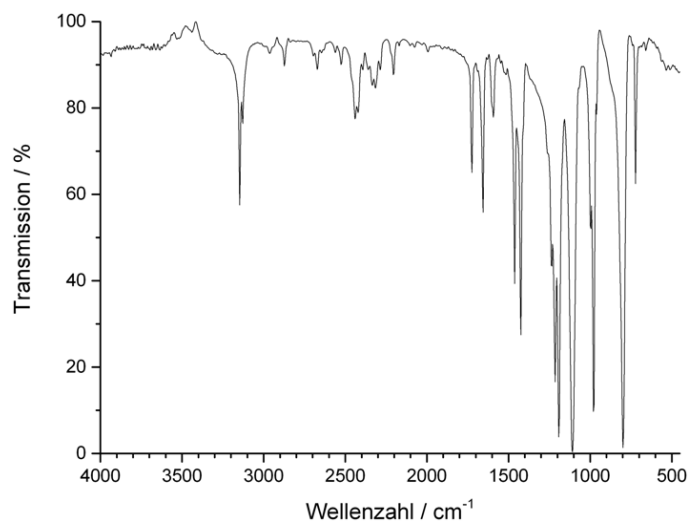


Abbildung 7.4.4: MIR-Spektrum der aktivierten Verbindung ${}^3\text{[Zn(1,2,3-Tz)}_2\text{]} (21)$, mit KBr-Pressling aufgenommen.

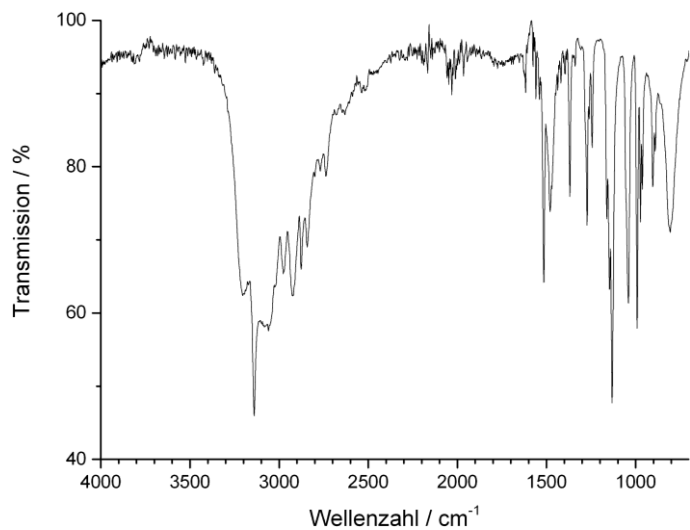


Abbildung 7.4.5: MIR-Spektrum der Verbindun $[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]\text{Cl} (34)$, mit ATR-Einheit aufgenommen.

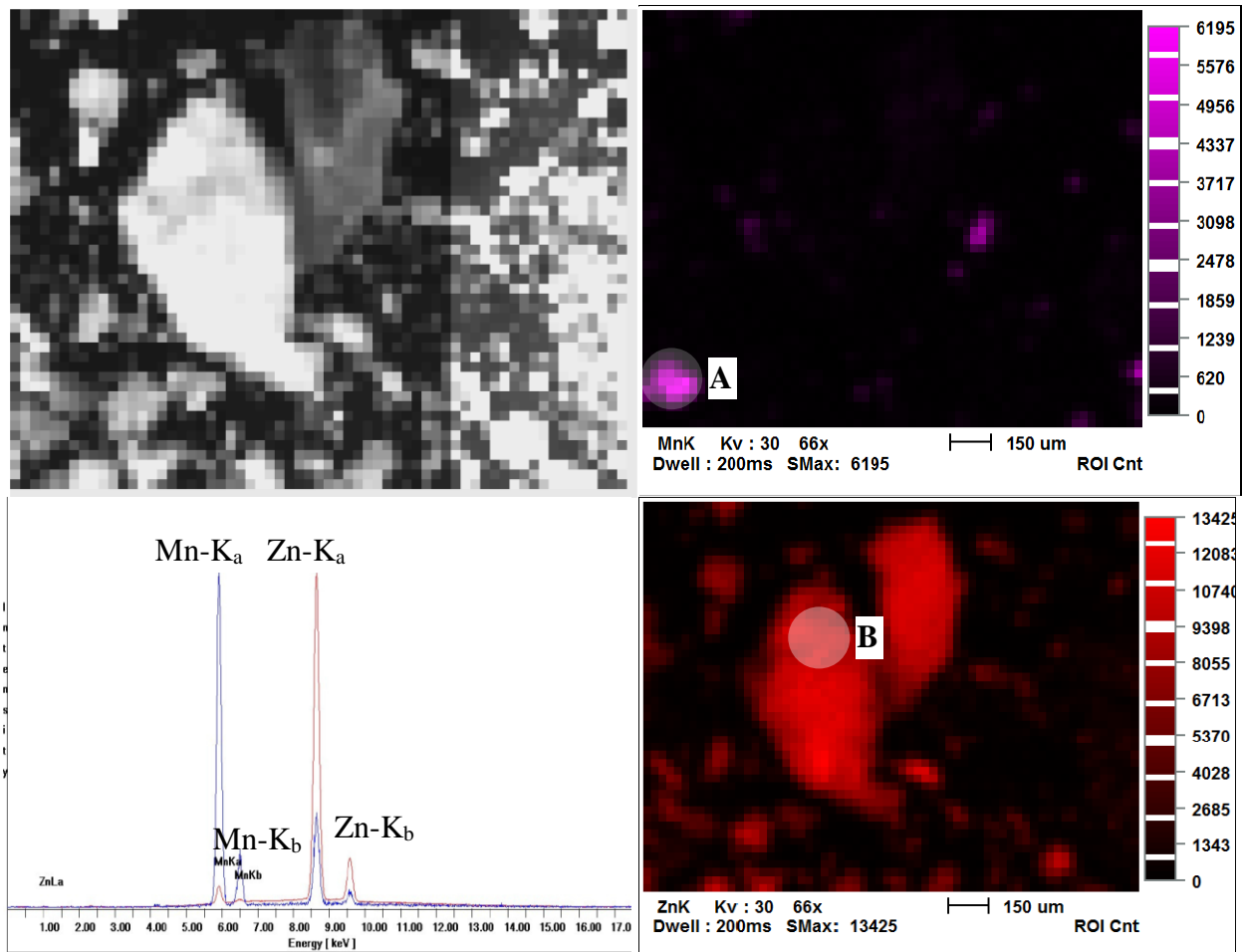


Abbildung 7.4.6: XRF-Untersuchungen an einer Probe der Verbindung $^3_x[\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(1,2,3\text{-Tz})_2]$ (22) mit Schwarz-Weiß-Realbild (oben links), Verteilung von Mn in der Probe (oben rechts), Verteilung von Zn in der Probe (unten rechts) und Summenspektren (unten links; x-Achse Energie in keV, y-Achse Intensität in a.u.) für Markierung A (blaue Kurve) und Markierung B (rote Kurve).

Die XRF-Untersuchung zeigt vereinzelt Mn-reiche Bestandteile, in denen der Mn-Anteil 47 Atom-% und der Zn-Anteil 53 Atom-% beträgt (vgl Markierung A, Abb. 7.4.6). Bei Markierung B beträgt die Verteilung 0,29 Atom-% für Mn zu 99,6 Atom-% Zn. Die Messung wurde unter Vakuum mit einer Rh-Kathode mit 25µm-Al-Filter bei 30kV und 50µA durchgeführt.

7.5 Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.5

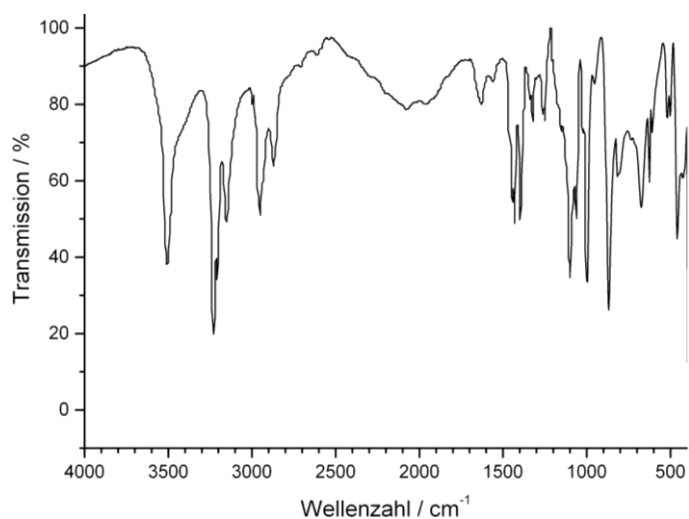


Abbildung 7.5.1: MIR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von MnCl_2 und pipz, mit KBr-Pressling aufgenommen.

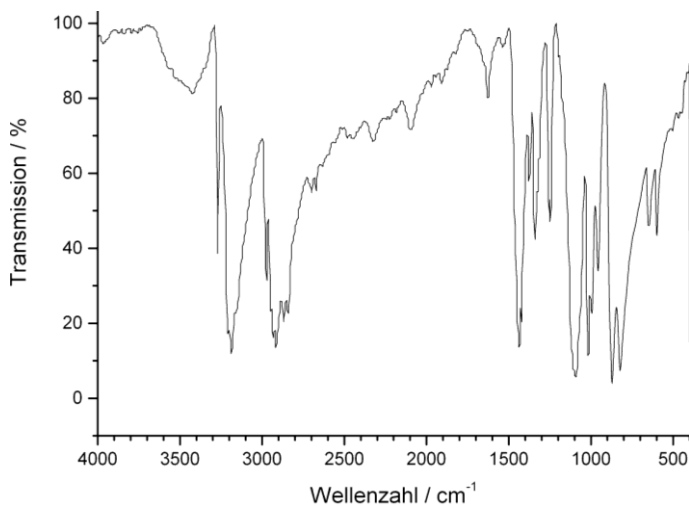


Abbildung 7.5.2: MIR-Spektrum der Verbindung $2_3[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (25), mit KBr-Pressling aufgenommen.

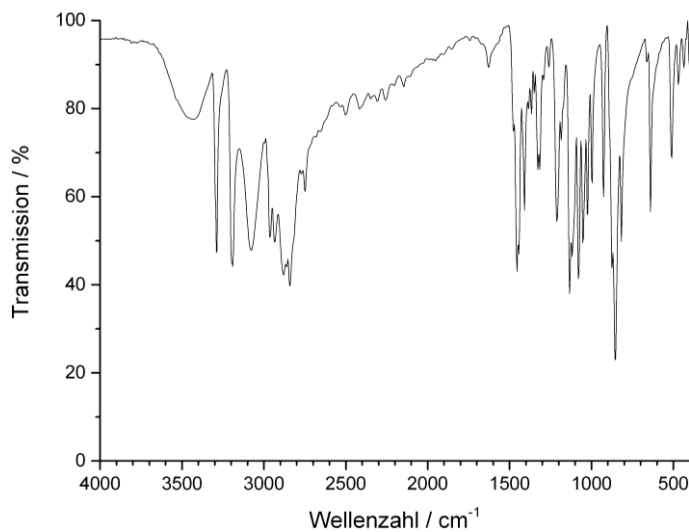


Abbildung 7.5.3: MIR-Spektrum der Verbindung $[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26), mit KBr-Pressling aufgenommen.

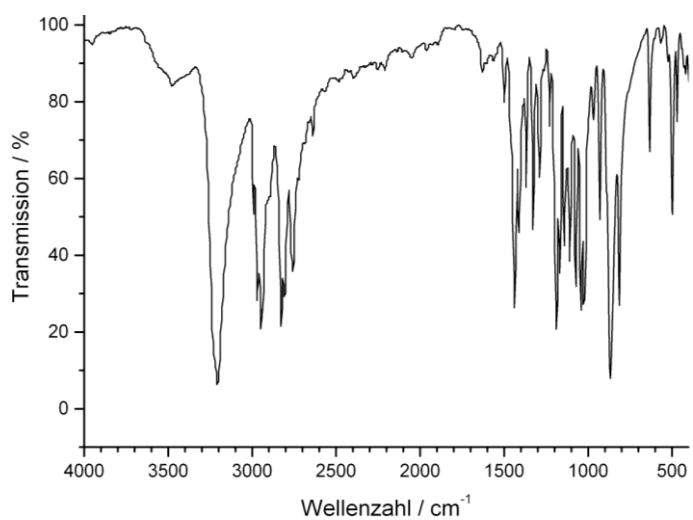


Abbildung 7.5.4: MIR-Spektrum der Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27), mit KBr-Pressling aufgenommen.

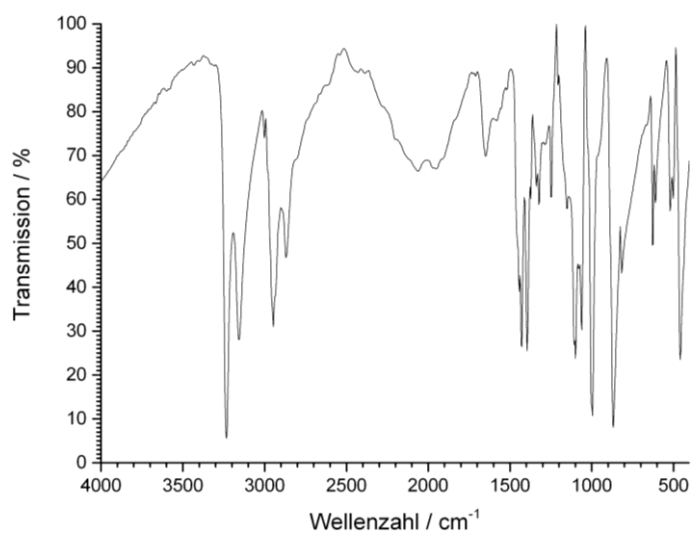


Abbildung 7.5.5: MIR-Spektrum der Verbindung $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28), mit KBr-Pressling aufgenommen.

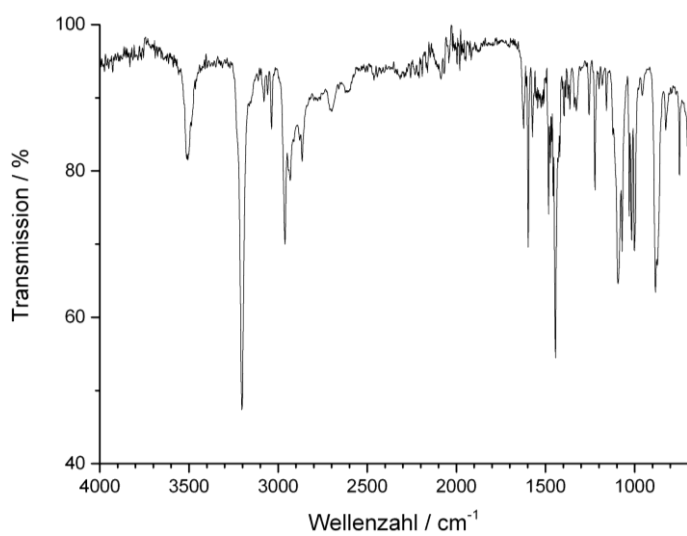


Abbildung 7.5.6: MIR-Spektrum der Verbindung $[\text{MnCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (29), mit ATR-Einheit aufgenommen.

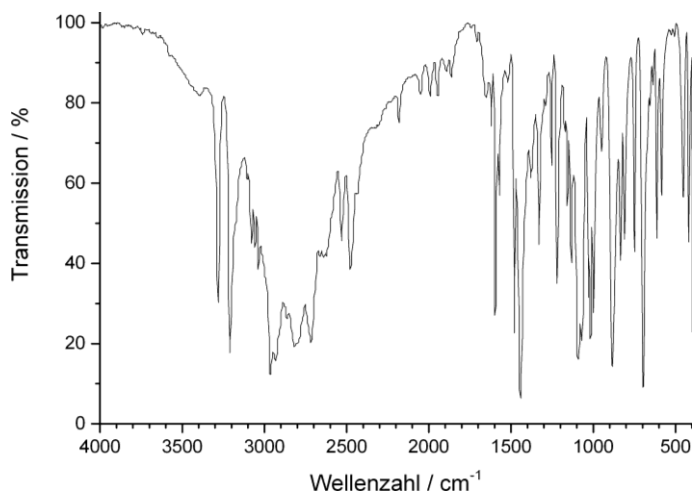


Abbildung 7.5.7: MIR-Spektrum der Verbindung ${}^1\sigma$ [FeCl₂(py)₂(pipz)] (30), mit KBr-Pressling aufgenommen.

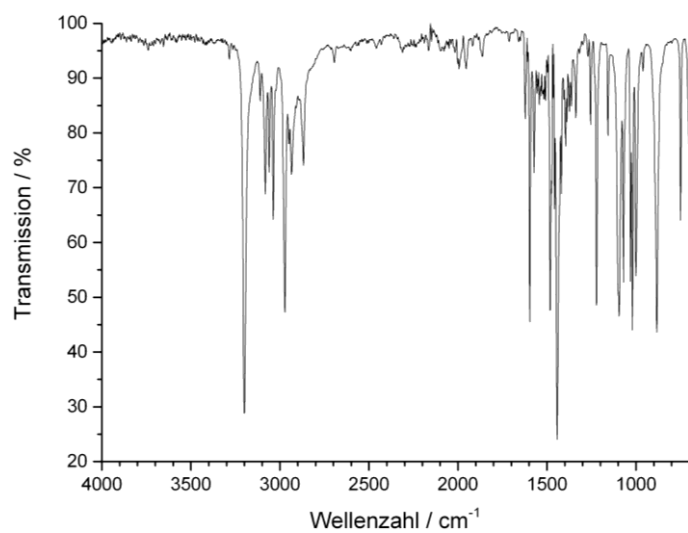


Abbildung 7.5.8: MIR-Spektrum der Verbindung ${}^1\sigma$ [CoCl₂(py)₂(pipz)] (31), mit ATR-Einheit aufgenommen.

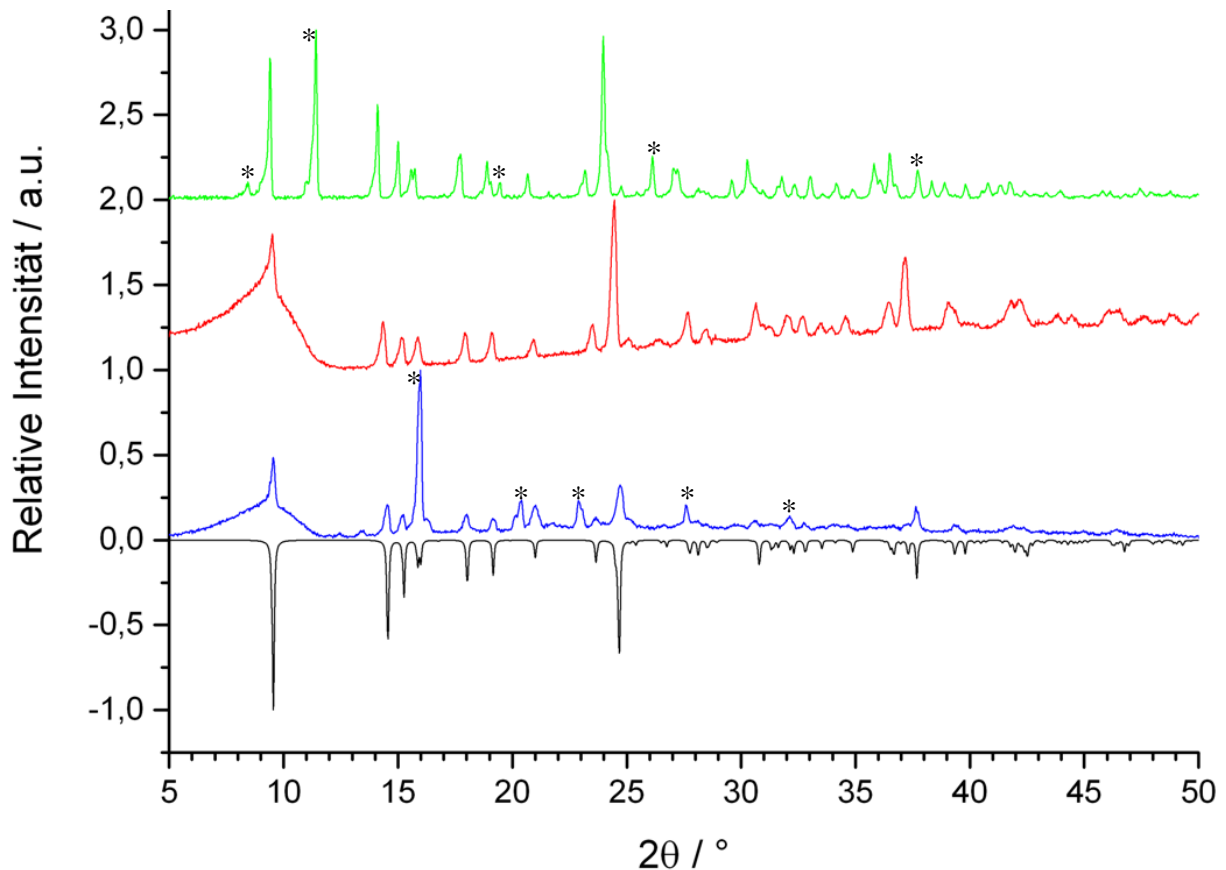


Abbildung 7.5.9: Mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$) aufgenommene Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte von MnCl₂ (grün; $\gamma+2$), FeCl₂ (rot; $\gamma+1$) und CoCl₂ (blau) sowie aus Einkristalldaten der Verbindung ¹_∞[CoCl₂(py)₂(pipz)] (32 - schwarz; $\gamma(-1)$) simuliertes Beugungsbild; Fremdreflexe mit * markiert.

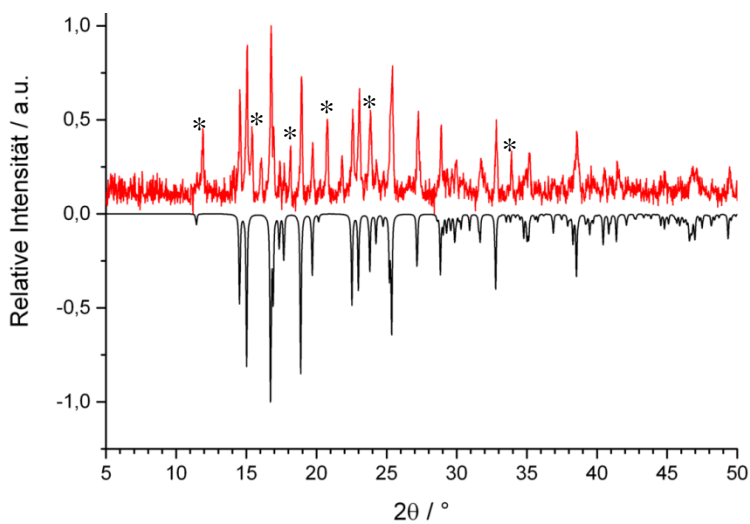


Abbildung 7.5.10: Mit Cu-K_α ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$) aufgenommenes Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von wasserfreiem CoCl₂ und den Liganden pipz sowie py nach der Aufreinigung bei 40 °C und 60 °C im Temperaturgradienten (rot) sowie der Simulation eines Diffraktogramms der Kristallstruktur des literaturbekanntes 1-dimensionalen Koordinationspolymeres ¹_∞[CoCl₂(pipz)] (schwarz, $\gamma(-1)$); Fremdreflexe mit * markiert.

7.6 Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.6

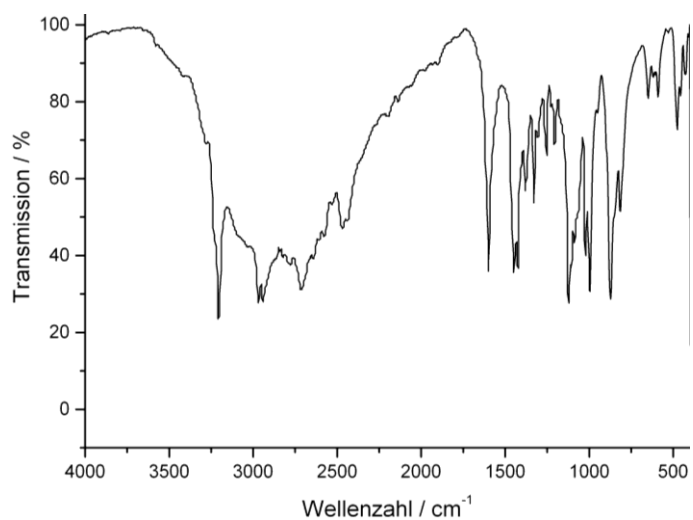


Abbildung 7.6.1: MIR-Spektrum der Reaktionsprodukte aus der thermischen Konversion des Komplexes $[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28), mit KBr-Pressling aufgenommen.

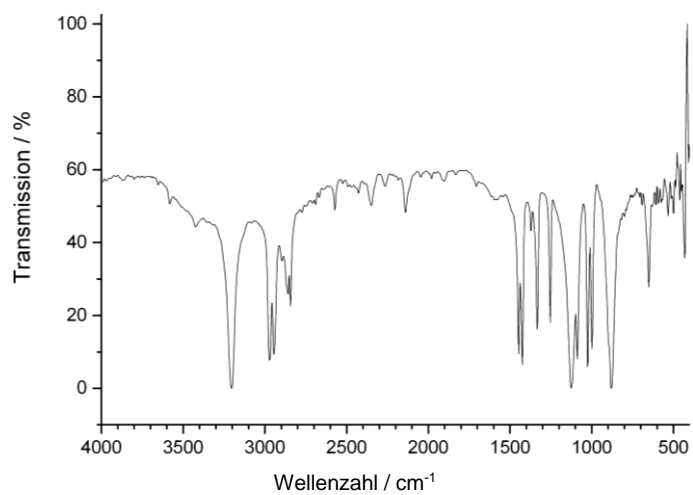


Abbildung 7.6.2: MIR-Spektrum der Verbindung $^3_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32), mit KBr-Pressling aufgenommen; erhöhter Transmissionsuntergrund durch Gerätedefekt verursacht.

7.7 Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.8

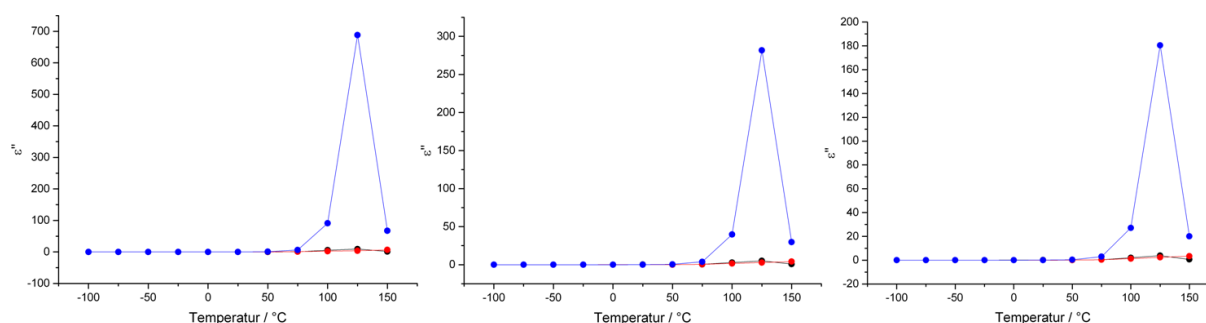


Abbildung 4.7.1: Übersicht über den temperaturabhängigen Verlauf der Verlustzahl ϵ'' bei den Verbindungen $3_{\infty}[\text{ÜM}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn}$ (1 - schwarz), Fe (2 - rot), Co (3 - blau)) bei Frequenzen von ~ 16 Hz (links), ~ 40 Hz (mitte) und ~ 63 Hz (rechts).

7.8 Übersicht über CCDC-Nummern von Kristallstrukturen dieser Arbeit und Kristallstrukturen mit Relevanz für diese Arbeit

$3_{\infty}[\text{Mn}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (1)	keine vorhanden; Atomlageparameter in ⁴²
$3_{\infty}[\text{Fe}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (2)	keine vorhanden; Atomlageparameter in ⁸⁹
$3_{\infty}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ (3)	813192
$[\text{FeCl}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl}$ (5) *	1037408
$3_{\infty}[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ (6)	813193
$3_{\infty}[\text{Co}(\text{Im})_2]$ (- <i>coi</i> 7; - <i>zni</i> 8)	212357; 212358
$1_{\infty}[\text{Mn}(\text{Pz})_2(\text{PzH})]$ (9) *	Zu geringe Datenqualität für CCDC-Datenbank
$1_{\infty}[\text{Fe}(\text{Pz})_2]$ (10)	148276
$1_{\infty}[\text{Co}(\text{Pz})_2]$ (11)	keine vorhanden; Atomlageparameter in ⁴⁶
$1_{\infty}[\text{Zn}(\text{Pz})_2]$ (12)	keine vorhanden; Atomlageparameter in ⁴⁶
$2_{\infty}[\text{Mn}(\text{bzIm})_2]$ (14) *	1037409
$2_{\infty}[\text{Zn}(\text{bzIm})_2]$ (17)	keine vorhanden; Strukturlösung in ¹⁰⁵
$3_{\infty}[\text{Cd}(1,2,3\text{-Tz})_2]$	707174
$[\text{FeCl}_2(1,2,4\text{-TzH})_4]$ (23) *	1037410
$[\text{MnCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (24) *	1037418
$2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{pipz})_3] \cdot (\text{pipz})$ (25) *	1003592
$[\text{CoCl}_2(\text{pipz})_2]$ (26) *	1037419
$[\text{ZnCl}_2(\text{pipz})_2]$ (27) *	1037420
$[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})(\text{pipz})]$ (28) *	823821
$1_{\infty}[\text{MnCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (29) *	1037411

$^1_\infty[\text{FeCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (30) *	1037412
$^1_\infty[\text{CoCl}_2(\text{py})_2(\text{pipz})]$ (31) *	1037413
$[\text{FeCl}_3(\text{Hpipz})_2](\text{Hpipz})\text{Cl}_2$ (33) *	1003593
$^3_\infty[\text{FeCl}_2(\text{pipz})]$ (32) *	1003591

Mit (*) gekennzeichnete Verbindungen sind erstmals in dieser Arbeit strukturell charakterisiert worden.

8 Publikationsliste, Tagungsbeiträge und Vorträge

Publikationen:

- 1) K. Müller-Buschbaum, F. Schönfeld, "The Utilisation of Solvent-Free Synthesis for the Reaction of Cobalt with Imidazole: MOF-Conversion from $^3_\infty[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ via $^3_\infty[\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})]$ to $^3_\infty[\text{Co}(\text{Im})_2]$ ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 955.
- 2) F. Schönfeld, L. V. Meyer, F. Winter, O. Niehaus, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, K. Müller-Buschbaum, "Capture and Characterization of an Iron(II) Precursor Complex for Coordination Polymer Synthesis from a Piperazine Melt", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2062.
- 3) F. Schönfeld, R. Wirthensohn, H.-C. Schmitt, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, "Tuning of the dimensional linkage from the complex to the framework by thermal conversion in the system Fe/Cl/pipz", *Dalton Trans.* **2014**, 15398.
- 4) L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, "Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks - from mono- and multimetal systems to sensors and films", *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8093.
- 5) S. S. Mondal, K. Behrens, P. R. Matthes, F. Schönfeld, J. Nitsch, A. Steffen, P.-A. Primus, M. U. Kumke, K. Müller-Buschbaum, H.-J. Holdt, "White Light Emission of IFP-1 by in-situ co-doping with Eu^{3+} and Tb^{3+} ", eingereicht.
- 6) L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, „A Blue Luminescent MOF as Rapid Turn-off Detector for H_2O , O_2 and Turn-on Sensor for CH_2Cl_2 , MeCN : $^3_\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ ", *Dalton Trans.* **2014**, eingereicht.

Tagungsbeiträge und Vorträge

- 1) F. Schönfeld, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, „New Synthetic Routes to Transition Metal Amides“, ChemSystM **2010**, Würzburg – Posterbeitrag
- 2) F. Schönfeld, „Imidazolate der Übergangsmetalle Mn, Fe und Co“, Seminartagung für Festkörperchemie der Universität Münster **2010**, Rothenberge - Vortrag
- 3) F. Schönfeld, P. R. Matthes, C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, „Sorption-Properties of Rare Earth Metal-Based MOFs“, 23. Deutsche Zeolith Tagung **2011**, Erlangen – Posterbeitrag
- 4) F. Schönfeld, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, “Thermal Conversions of 3d-Transition Metal MOFs”, XIII European Conference on Solid State Chemistry **2011**, Lund (SWE) – Posterbeitrag, **ausgezeichnet mit dem “Award for Best Poster Presentation” des Scientific Advisory Boards**
- 5) F. Schönfeld, “Umwandlungen von MOFs der 3d-Übergangsmetalle“, Hirschegg-Seminartagung für Festkörperchemie der Universität Marburg **2011**, Hirschegg (A) – Vortrag
- 6) F. Schönfeld, „Thermische Konversionen bei MOFs der Übergangsmetalle“, Seminartagung für Festkörperchemie der Universität Münster **2011**, Rothenberge – Vortrag
- 7) F. Schönfeld, „Charakterisierung von potentiellen Precursorverbindungen mittels Pulverdiffraktometrie - ...und was dann noch kam!“, Hirschegg-Seminartagung für Festkörperchemie der Universität Marburg **2012**, Hirschegg (A) – Vortrag.
- 8) F. Schönfeld, L. V. Meyer, K. Müller-Buschbaum, „From precursor to coordination polymer – Structure determination by X-ray powder diffraction of an Fe^{II} complex“, ChemSystM **2012**, Würzburg - Posterbeitrag

9 Literaturverzeichnis

1. Appl, M., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH: Dannstadt-Schauernheim, 2006.
2. Avar, G., *Kunststoffe* **2008**, *10*, 205-211.
3. Ravindranath, K.; Mashelkar, R. A., *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41* (9), 2197-2214.
4. Batten, S. R.; N. R. Champness, X.-M. C.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.

5. Kitagawa, S.; Kondo, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739 - 1735.
6. Hollemann, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter: 1995; Vol. 101.
7. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
8. Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T., *Angew. Chem.* **1999**, *111* (22), 3466-3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268-3292.
9. Lawandy, M. A.; Huang, X.; Wang, R.-J.; Li, J.; Lu, J. Y.; Yuen, T.; Lin, C. L., *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (23), 5410-5414.
10. Chen, C.-T.; Suslick, K. S., *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293-322.
11. Meng, X.; Song, Y.; Hou, H.; Fan, Y.; Li, G.; Thu, Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1306-1315.
12. Rosi, N. L.; J. Eckert; M. Eddaoudi; Vodak, D. T.; J. Kim; O'Keeffe, M.; Yaghi, O., *Science* **2003**, *300*, 1127-1129.
13. Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science* **2008**, *319*, 939.
14. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
15. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
16. Huang, A.; Dou, W.; Caro, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15562-15564.
17. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Arndt, K. S.; Pastré, J., *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
18. Lewis, D. W.; Ruiz-Salvador, A. R.; Gómez, A.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Coudert, F.-X.; Slater, B.; Cheetham, A. K.; Mellot-Draznieks, C., *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 2272-2276.
19. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2006**, *103* (27), 10186-10191.
20. Hayashi, H.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature Materials* **2007**, *6*, 501-506.
21. Zhang, J.-P.; Zhang, Y.-B.; Lin, J.-B.; Chen, X.-M., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001 - 1033.
22. Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E., *Organische Chemie*. 3 ed.; Wiley-VCH: 2000.
23. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330 - 1352.
24. Meyer, L. V.; Schönfeld, F.; Müller-Buschbaum, K., *Chem. Commun.* **2014**.
25. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., *Microporous and Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3 - 14.
26. Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S., *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667-1680.
27. Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 811-828.
28. Müller-Buschbaum, K.; Gomez-Torres, S.; Larsen, P.; Wickleder, C., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 655-659.
29. Müller-Buschbaum, K., *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2006**, *61*, 792-798.
30. Müller-Buschbaum, K., *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 792 - 798.
31. Quitmann, C. C.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1191 - 1198.
32. Rybak, J.-C.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1134 - 1138.
33. Zurawski, A.; Hintze, F.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1333-1338.
34. Zurawski, A.; Mai, M.; Baumann, D.; Feldmann, C.; Müller-Buschbaum, K., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496-498.

35. Zurawski, A.; Rybak, J.-C.; Meyer, L. V.; Matthes, P. R.; Stepanenko, V.; Dannenbauer, N.; Würthner, F.; Müller-Buschbaum, K., *Dalton Trans.* **2012**, 41 (4067-4078).
36. Heine, J.; Müller-Buschbaum, K., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9232-9242.
37. Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 811-828.
38. Höller, C. J.; Müller-Buschbaum, K., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (3), 454-460.
39. Matthes, P. R.; Heck, J.; Feldmann, C.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1581.
40. Dannenbauer, N.; Kuzmanoski, A.; Feldmann, C.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Naturforsch.* **2014**, 69b, 255-262.
41. Seel, F.; Sperber, V., *Angew. Chem.* **1968**, 80, 38 *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 70.
42. Lehnert, R.; Seel, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 187 - 194.
43. Sánchez, V.; Storr, A.; Thompson, R. C., *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 133-140.
44. Sturm, M.; Brandl, F.; Engel, D.; Hoppe, W., *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2369.
45. Adams, C. J.; Kurawa, M. A.; Orpen, A. G., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6974 - 6984.
46. Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; Brenna, S.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Galli, S.; Sironi, A., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6080-6089.
47. Sanchez, V.; Storr, A.; Thompson, R. C., *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 133 - 140.
48. Ouelette, W.; Hudson, B. S.; Zubieta, J., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4887-4904.
49. Rettig, S. J.; Storr, A.; Summers, D. A.; Thompson, R. C.; Trotter, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8675-8680.
50. Patrick, B. O.; Reiff, W. M.; Sánchez, V.; Storr, A.; Thompson, R. C., *Polyhedron* **2001**, 20, 1577-1585.
51. Rybak, J.-C. Funktionale Koordinationspolymere und MOFs aus Reaktionen der Lanthanide und des Bariums mit Azol-Liganden - Synthese und Charakterisierung mit dem Fokus der Strukturbestimmung anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten. Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, 2013.
52. Zurawski, A. Imidazolat-Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-Elemente, Erdalkali-Metalle und des Galliums sowie Beiträge zu multifunktionalen Liganden. Dissertation, Ludwigs-Maximilians Universität München, München, 2010.
53. Quitmann, C. C. Ungewöhnliche Stickstoff-Koordinationen der Selten-Erd-Elemente. Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2004.
54. Mokaddem, Y. Neuartige Netzwerke und Koordinationspolymere der Selten-Erd-Elemente mit verschiedenen Triazol-Liganden. Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2006.
55. Schönfeld, F. Neue Synthesewege zu und Strukturen von Imidazolaten der Übergangsmetalle Mn, Fe und Co. Master-Arbeit, Ludwigs-Maximilians Universität München, München, 2010.
56. Masciocchi, N.; Castelli, F.; Forster, P. M.; Tafoya, M. M.; Cheetham, A. K., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6147 - 6152.
57. Müller-Buschbaum, K.; Schönfeld, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637 (12-13), 2062-2068.
58. Hinterholzinger, F. M.; Ranft, A.; Feckl, J. M.; Rühle, B.; Bein, T.; Lotsch, B. V., *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10356-10362.
59. Allendorf, M. D.; Schwartzberg, A.; Stavila, V.; Talin, A. A., *Chem. Eur. J* **2011**, 17, 11372-11388.
60. Zagorodniy, K.; Seifert, G.; Hermann, H., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 251905 1 - 2.
61. Q. Ye, Y.-M. S., G.-X. Wang, K. Chen, D.-W. Fu, P. W. H. Chan, J.-S. Zhu, S. D. Huang, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6554 - 6555.
62. AXS, B. Bruker APEX2, v2013.10-0.; 2013.
63. AXS, B. XPrep - Reciprocal Space Exploration, 6.12; BRUKER AXS: 2001.

64. Barbour, L. J. *X-Seed!*, 2.05; 1999.
65. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
66. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *OLEX2: A Complete structure solution, refinement and analysis program*, 1.2.5; *J. Appl. Cryst.*, 2009.
67. Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
68. Oszlányi, G.; Sütó, A., *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 123-134.
69. Sheldrick, G. M. *Cell_Now*, 1.0; Universität Göttingen: Göttingen, 2008.
70. Stoe&Cie *WinXPow*, Stoe&Cie: Darmstadt, 2007.
71. AXS, B. *DIFFRAC. EVA-Suite*, 3.1; 2012.
72. OriginLabs *OriginPro*, 9.1.0G; OriginLabs: 1991.
73. *CCDC Mercury*, 3.3(BuildRC5); Cambridge Crystallographic DataBase: Cambridge, 2001.
74. Kourkoumelis, N. *PowDLL Converter*, 2.42.5186.29064; 2005.
75. Coelho, A. *TOPAS-Academic*, 4.1; Coelho Software: Brisbane, 2007.
76. Pawley, G. S., *J. Appl. Cryst.* **1981**, *14*, 357-361.
77. Inc., A. S. *Materials Studio*, v.5.5.0.0; Accelrys Software Inc: Cambridge, 2010.
78. Schmitt, H.-C.; Fischer, I., Persönliche Mitteilung zur Funktionsweise des Messaufbaus zur MIR-spektroskopischen Untersuchung der gasphase über festen Substanzen. Schönfeld, F., Ed. 2014; p 1.
79. Walton, K. S.; Snurr, R. Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552 - 8556.
80. Instruments, Q. *ASiWin Data Acquisition and Reduction*, 2.11; Quantachrome Instruments: 2009.
81. www.jedit.org *jEdit - Programmers Text Editor*, 4.4; www.jedit.org, 1999.
82. Matthes, P., Funktionsweise des Horiba Fluorolog-3 mit Winkelspiegeleinsatz und Lichtleiter. Schönfeld, F., Ed. Würzburg, 2013.
83. G. Williams, F. K., G. Schaumburg, *Dielectric Newsletter* **1994**, 1-8.
84. Kremer, F.; Schonhals, A.; Luck, W., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag: 2002.
85. Novocontrol *WinDETA*, 5.55; Novocontrol Technologies: Hundsangen, 2006.
86. Brede, F. Untersuchungen zur Beschichtung mit und Templatierung von Imidazolaten der 3d-Übergangsmetalle Mangan, Eisen und Cobalt. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, 2012.
87. Cotton, S. A.; Franckevicius, V.; Fawcett, J., *Polyhedron* **2002**, *21*, 2055 - 2061.
88. Heilig, M. Imidazolate der Chloride von Eisen und Vanadium im Hinblick auf Polarisierbarkeit und Redoxverhalten. Bachelorarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, 2012.
89. Lehnert, R.; Seel, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *444*, 91-96.
90. Lehnert, R.; Seel, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 187-194.
91. Schönfeld, F.; Brede, F. A.; Müller-Buschbaum, K., Thermal Conversion of 3d-Transition Metal MOFs - POSTER. In *13. European Conference on Solid State Chemistry*, Lund, SWE, 2011.
92. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 8. ed.; Thieme: Stuttgart, 2012.
93. Willmes, A., *Taschenbuch Chemische Substanzen*. 2 ed.; Verlag Harry Deutsch: Frankfurt a. M., 2001.
94. Sturm, M.; Brandl, F.; Engel, D.; Hoppe, W., *Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1975**, *31*, 2369-2378.
95. Schröder, C. A.; Baburin, I. A.; Wüllen, L. v.; Wiebcke, M.; Leoni, S., *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 4036-4040.

96. Tian, Y.-Q.; Cai, C.-X.; Ren, X.-M.; Duan, C.-Y.; Xu, Y.; Gao, S.; You, X.-Z., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5673 - 5685.
97. Tian, Y.-Q.; Zhao, Y.-M.; Chen, Z.-X.; Zhang, G.-N.; Weng, L.-H.; Zhao, D.-Y., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4146 - 4154.
98. Bennett, T. D.; Tan, J.-C.; Moggach, S. A.; Galvelis, R.; Mellot-Draznieks, C.; Reisner, B. A.; Thirumurugan, A.; Allan, D. R.; Cheetham, A. K., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10684 - 10690.
99. Spek, A. L., *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148-155.
100. Spek, A. L.; Farrugia, L. J. *PLATON - A multipurpose Crystallographic Tool*, 1.16; Utrecht University, A. L. Spek 2011: Utrecht, NL, 2009.
101. Quitmann, C. C.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Naturforsch.* **2003**, *59b*, 562 - 566.
102. Vecchio-Sadus, A. M., *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 46 - 55.
103. Hossain, F.; Rigsby, M. A.; Duncan, C. T.; jr., P. L. M.; Lord, R. L.; Baik, M.-H.; Schultz, F. A., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2596-2603.
104. Ouellette, W.; Prosvirin, A. V.; Valeich, J.; Dunbar, K. R.; Zubietta, J., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9067-9082.
105. Yang, Q.-F.; Cui, X.-B.; Yu, J.-H.; Lu, J.; Yu, X.-Y.; Zhang, X.; Xu, J.-Q.; Hou, Q.; Wang, T.-G., *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 1531-1538.
106. Rettig, S. J.; Sánchez, V.; Storr, A.; Thompson, R. C.; Trotter, J., *Dalton Trans.* **2000**, 3931-3937.
107. Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structures*. 2 ed.; Interscience Publishers, New York: New York, 1963; Vol. 1.
108. Kolokolov, D. I.; Diestel, L.; Caro, J.; Freude, D.; Stepanov, A. G., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (24), 12873-12879.
109. Gándara, F.; Uribe-Romo, F. J.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Lei, L.; Cheng, R.; Duan, X.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595 - 10601.
110. Yaghi, O. M.; Uribe-Romo, F. J.; Gandara-Barragan, F.; Britt, D. K. Preparation of metal-triazolate frameworks. 2012.
111. Zhou, X.-H.; Peng, Y.-H.; Du, X.-D.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z., *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *11*, 1964 - 1970.
112. Wirthensohn, R. *Synthese und Charakterisierung von Triazolaten mit Mn und Zn*. Universität Würzburg, Würzburg, 2013.
113. Ropp, R. C., *Luminescence and the solid state*. 2nd ed.; Elsevier Science: 2004; p 730.
114. Klick, C. C., *Br. J. Appl. Phys.* **1955**, *6*.
115. Pohl, U. W.; Ostermeier, A.; Busse, W.; Gurnlich, H.-E., *Phys. Rev. B* **1990**, *42* (9), 5751-5758.
116. Yang, H.; Han, S.; Cui, Y.; Liang, Y., *Materials Letters* **2004**, *58*, 2087-2090.
117. Ding, Y.; Liang, L.-B.; Li, M.; He, D.-F.; Xu, L.; Wang, P.; Yu, X.-F., *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 119-125.
118. Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Atienzar, P.; Jordá, J. L.; García, H.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J., *Angew. Chem.* **2008**, *120* (6), 1069-1099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080-1083
119. Brede, F., *Strukturen der 1-dimensionalen Triazolaten des Fe-II-Chlorides*. Universität Würzburg: Würzburg, 2013.
120. Malow, M.; Wehrstedt, K. D.; Neuenfeld, S., *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1233-1235.
121. Flack, H. D.; Bernardinelli, G., *Chirality* **2008**, *20*, 681-690.
122. Flack, H. D., *Acta Chim. Slov.* **2008**, *55*, 689-691.
123. Flack, H. D., *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876-881.
124. Matthes, P. R.; Höller, C. J.; Mai, M.; Heck, J.; Sedlmaier, S. J.; Schmiechen, S.; Feldmann, C.; Schnick, W.; Müller-Buschbaum, K., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179-10178.

125. Höller, C. J.; Mai, M.; Feldmann, C.; Müller-Buschbaum, K., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 461-468.
126. Hou, Q.; Yu, J.-H.; Xu, J.-N.; Yang, Q.-F.; Xu, J.-Q., *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362 (8), 2802-2806.
127. Vaidhyanathan, R.; Natarajan, S.; Rao, C. N. R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (9), 1675-1680.
128. Yu, J.-H.; Lu, J.; Zhang, X.; Ye, L.; Hou, Q.; Xu, J.-Q., *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, 9 (4), 415-417.
129. Troyanov, S. I.; Feist, M.; Kemnitz, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 806-812.
130. Nguyen, D.-T.; Chew, E.; Zhang, Q.; Choi, A.; Bu, X., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10722-10727.
131. Abu-Shandi, K.; Winkler, H.; Wu, B.; Janiak, C., *Cryst. Eng. Comm.* **2003**, 5, 190 - 189.
132. Rekik, W.; Naili, H.; Bataille, T.; Roisnel, T.; Mhiri, T., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3954 - 3962.
133. Lumme, P. O.; Lindell, E.; Mutikainen, I., *Acta Cryst.* **1988**, C44, 967-970.
134. Eroy-Reveles, A. A. Synthesis of Photoactive Mn-Nitrosyl compounds and Materials for the light controlled release of nitric oxide. Dissertation, University of California, Santa Cruz, CA, 2008.
135. Zhao, X.-J.; Du, M.; Wang, Y.; Bu, X.-H., *J. Mol. Struct.* **2004**, 692, 155 - 161.
136. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J. v.; Verschoor, G. C., *J Chem Soc Dalton Trans.* **1984**, 1349 - 1356.
137. O'Sullivan, C.; Murphy, G.; Murphy, B.; Hathaway, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1835 - 1844.
138. Schönfeld, F.; Meyer, L. V.; Winter, F.; Niehaus, O.; Rodewald, U. C.; Pöttgen, R.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638 (12-13), 2062-2068.
139. Xue, D.; Zhao, J.; Hor, T. S. A., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8935 - 8940.
140. Wang, K.; Wedeking, K.; Zuo, W.; Zhang, D.; Sun, W.-H., *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1073 - 1080.
141. Davies, C. J.; Solan, G. A.; Fawcett, J., *Polyhedron* **2004**, 23, 3105 - 3114.
142. Xu, W.; Lin, J.-L., *Acta Cryst.* **2008**, E64, m1025.
143. Sim, G. A.; Sutton, L. E., *Molecular Structure by Diffraction Methods Volume 2*. Royal Society of Chemistry: London, 1973; Vol. 2.
144. Bremm, S.; Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1875 - 1880.
145. Xue, F.; Zhao, J.; Hor, T. S. A., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8935-8940.
146. Shannon, R. D.; Prewitt, C. T., *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925-946.
147. Dunitz, J. D., *Acta Cryst.* **1957**, 10, 307-313.
148. Herpin, A.; Merial, P.; Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.* **1957**, 245, 650.
149. Vettier, C.; Yelon, W. B., *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, 401-405.
150. Sadoc, A.; Broer, R.; Graaf, C. d., *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 454, 196 - 200.
151. Varnek, V. A.; Kryuchkova, N. A.; Bushuev, M. B., *J. Struct. Chem* **2006**, 47, 1177 - 1181.
152. Steger, H. F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 37, 39 - 43.
153. Lueken, H., *Magnetochemie*. Teubner Studienbücher Chemie: Leipzig, 1999.
154. Schönfeld, F.; Wirthensohn, R.; Schmitt, H.-C.; Constantinidis, P.; Fischer, I.; Müller-Buschbaum, K., *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15398-15406.
155. Marchewka, M. K.; Pietraszko, A., *Spectrochim. Acta* **2008**, 69A, 312-318.
156. (AIST), N. I. o. A. I. S. a. T., Spectral Database for Organic Compounds SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Japan, 2013.

157. Lee, W. R.; Ryu, D. W.; Lee, J. W.; Yoon, J. H.; Koh, E. K.; Hong, C. S., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4723 - 4725.
158. Wong, K.-L.; Law, G.-L.; Yang, Y.-Y.; Wong, W.-T., *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1051-1054.
159. Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Lin, G.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693-1696.
160. Li, H.; Shi, W.; Zahao, K.; Niu, Z.; Li, H.; Cheng, P., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3358-3365.
161. Luo, F.; Batten, S. R., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4485-4488.
162. Xu, H.; Wu, P.; Zhu, C.; Elbaz, A.; Gu, Z. Z., *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6087-6089.
163. Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. 2 ed.; Princeton University Press: Princeton, 2008.
164. Zhang, Y.; Evans, J. R. G.; Yang, S., *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 328-337.
165. Esterbauer, A. J. Multichromophore Perylenderivate mit orientierten elektronischen Übergangsmomenten - Grenzen des Förster Energie Transfer Mechanismus. Dissertation, Ludwig-Maximilians Universität München, München, 2010.
166. Debatin, F.; Behrens, K.; Weber, J.; Baburin, I. A.; Thomas, A.; Schmidt, J.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Kelling, A.; Hedin, N.; Bacsik, Z.; Leoni, S.; Seifert, G.; Jäger, C.; Günter, C.; Schilde, U.; Friedrich, A.; Holdt, H.-J., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (37), 11630-11640.
167. Dawes, S. B.; Ward, D. L.; Huang, R. H.; Dye, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3535-3537.
168. Dye, J. L., *Science* **2003**, *301*, 607-608.
169. Meyer, L. V.; Vogt, J.; Brede, F. A.; Schäfer, H.; Steinhart, M.; Müller-Buschbaum, K., *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 9382-9386.
170. Meyer, L. V., Private Mitteilung über unpublizierte Forschungsergebnisse bezüglich des Cer-Imidazoles. 2014.
171. Dannenbauer, N.; Brand, S., Persönliche Mitteilung über Forschungsergebnisse bezüglich Photolumineszenz von Ln-Thiazolkomplexen unter Gasexposition. 2014.
172. Meyer, L. V.; Schönfeld, F.; Zurawski, A.; Mai, M.; Feldmann, C.; Müller-Buschbaum, K., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070-4079.
173. Hippel, A. v., *Dielectric Materials and Applications*. 2 ed.; Artech House (Technology Press): Boston, MA, 1995.
174. Metaxas, A. C.; Meredith, R. J., *Industrial Microwave Heating (= IEE Power Engineering)*. Peter Peregrinus: London, 1983; Vol. 4.
175. Ji, W.-J.; Zhai, Q.-G.; Li, S.-N.; Jiang, Y.-C.; Hu, M.-C., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3834-3836.
176. Krohns, S.; Lunkenheimer, P.; Kant, C.; Pronin, A. V.; Brom, H. B.; Nugroho, A. A.; Diantoro, M.; Loidl, A., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 122903 1-3.
177. Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Horcajada, P.; Cunha, D. P. d.; Guillerm, V.; Costa, E. d. S.; Taulelle, F.; Martineau, C., *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2168-2177.
178. Lunkenheimer, P.; Bobnar, V.; Pronin, A. V.; Ritus, A. I.; Volkov, A. A.; Loidl, A., *Phys. Rev. B.* **2002**, *66*, 052105-1 - 052105-4.
179. Iwamoto, M., Encyclopedia of Nanomaterials. Bhusan, B., Ed. Springer Netherlands: Netherlands, 2012; pp 1276-1285.
180. Wilk, G. D.; Wallace, R. M.; Anthony, J. M., *J. Appl. Phys.* **2001**, *89* (10), 5243-5276.
181. Fischer, D.; Meyer, L. V.; Jansen, M.; Müller-Buschbaum, K., *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 723-728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 706-710.