

**„Neue Ln-N-Koordinationspolymere und MOFs als
Hybridmaterialien für effektive Lumineszenz und
neuartige Phosphore“**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Philipp Robert Matthes (M.Sc.)

aus München

Würzburg 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Müller-
Buschbaum

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Braunschweig

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. K. Müller-
Buschbaum

2. Prüfer: Prof. Dr. H. Braunschweig

3. Prüfer: Prof. Dr. Dr. L. Meinel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

„Ein Wissenschaftler benötigt vier Dinge:

erstens einen Kopf zum Denken;

zweitens Augen zum Sehen;

drittens Geräte zum Messen;

und viertens - Geld.“

Albert von Szent-Györgyi Nagyrápolt

Biochemiker

1937, Nobelpreis für Medizin

Gewidmet Anja Berroth und meinen Eltern

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung und Charakterisierung von Komplexen, Koordinationspolymeren und MOFs auf der Basis von dreiwertigen Lanthanidchloriden und verschiedenen verbrückenden Azin- und Diazin-Liganden beschrieben. Ziel war es neuartige Koordinationspolymere mit effektiven Photolumineszenzeigenschaften zu generieren.

Es konnten 44 neue organisch-anorganische Hybridmaterialien präsentiert werden. Der Fokus der Arbeit lag neben der strukturellen Charakterisierung auf der Bestimmung der Photolumineszenzeigenschaften und der Betrachtung der thermischen Eigenschaften der Verbindungen.

Bei solvothermalen Reaktionen von wasserfreien Lanthanidchloriden mit den Liganden 4,4'-Bipyridin (bipy) und Pyridin (py) konnten die dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}$, die strangartigen Koordinationspolymere $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}-\text{Er}, \text{Yb}$ und $^1[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^1[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$, sowie das 2D-Netzwerk $^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ synthetisiert und mithilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen ergaben außergewöhnliche Photolumineszenzeigenschaften auf der Basis von Ln^{3+} -Ionen mit Emissionen im UV-VIS und NIR-Bereich. Im Falle des dinuklearen Komplexes konnten mithilfe der Ionen Y^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} und Eu^{3+} Lichtemission in den RGB-Grundfarben generiert werden.

Der Einfluss salzsaurer Bedingungen führt zur Bildung der pyridiniumhaltigen Nebenphasen $[\text{Hpy}]^1_\infty[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}$), Yb, Lu , $[\text{Hpy}]^2_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{py})$ und $[\text{Hdpa}] [\text{EuCl}_4(\text{dpa})]$.

Unter der Verwendung einer Schmelzsyntheseroute wurden die Verbindungen $^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ und eine Dotierreihe mit $\text{Ln} = \text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{T}_y$ ($x, y = 0-1$), welche vor einigen Jahren im Arbeitskreis von Prof. Müller-Buschbaum *et al.* entdeckt wurden, dargestellt. Der Fokus der Arbeit lag hierbei auf der Bestimmung der Photolumineszenzeigenschaften der Netzwerke, wobei vor allem bei der Dotierreihe unter der Verwendung von Ln^{3+} -zentrierter Emission ein stufenloses Farbtuning der Emissionsfarbe von grün nach rot erreicht werden konnte. Zusätzlich wurden an diesen Verbindungen systematische Untersuchungen zur strukturellen Aufklärung, der bei höheren Temperaturen entstehenden Netzwerk- und Gerüstverbindungen, durchgeführt. Hierbei konnten Kondensationsprodukte wie $^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$, $^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$, $^2[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ und $^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})(\text{bpy})] \cdot (\text{bipy})$ strukturell aufgeklärt werden.

Die Übertragung der solvothermalen Syntheseroute unter der Verwendung von Pyridin auf die gegenüber bipy verlängerten Azin-Liganden Dipyrindylethen (dpe) bzw. -ethan (dpa) erwies sich als erfolgreich und resultierte in eine Erweiterung der Strukturchemie durch die Darstellung der lumineszierenden Koordinationspolymere $^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$, $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$, $^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})$ und $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$. Eine Verkürzung des bipy-Liganden in Form der Di-Azinen wie Pyrazin (pyz), Pyrimidin (pym) und Pyridazin (pyd) und deren Umsetzung mit LnCl_3 führte zur Bildung von Komplexen und polymeren Strukturen wie $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$, $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$, $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ und $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ mit Lumineszenzeigenschaften auf der Basis der jeweiligen Liganden und Ln^{3+} -Ionen.

Abstract

The present work is about the synthesis and characterization of complexes, coordination polymers and MOFs based on trivalent lanthanidechlorides and different bridging azine and diazine ligands. The creation of new coordination polymers with effective photoluminescent properties was a main goal of this thesis.

Therefore, 44 new organic-inorganic hybrid-materials are presented in this work. Main focus of investigation was on structural characterization and determination of photoluminescence and thermal properties of the synthesized compounds.

Solvothermal reactions of anhydrous lanthanidechlorides with the ligand 4,4'-bipyridine (bipy) and pyridine (py) lead to dinuclear complexes $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ with $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}$, strand-like coordination polymers $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ with $\text{Ln} = \text{Gd}-\text{Er}, \text{Yb}$ and $^1[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^\infty[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ and also 2D-networks like $^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ could be obtained and characterized by single-crystal-X-ray-structure-determination. Spectroscopic investigations revealed extraordinary photoluminescence properties based on Ln^{3+} -ions with light emission in the UV-VIS and NIR range. Especially the dinuclear complexes containing Y^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} ions showed the RGB basic colors, allowing color tuning in the visible range.

The influence of hydrochloric conditions lead to the formation of the pyridinium containing side phases $[\text{Hpy}]^\infty[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$ with $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$, $[\text{Hpy}]_2^\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{py})$ and $[\text{Hdpa}]^\infty[\text{EuCl}_4(\text{dpa})]$.

Furthermore, the compounds $^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$, $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ with $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ and a solid solution with $\text{Ln} = \text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ ($x, y = 0-1$), which were discovered in the research group of *Prof. Müller-Buschbaum et al.*, were synthesized by using a melt-synthesis route. Hereby, the emphasis was on the investigation of photoluminescence properties of the networks, most notably the color tuning properties based on Ln^{3+} centered emission of the solid solution in the color range from green to red. Additionally, systematic investigations were performed on the networks for the determination of high-temperature dependent structural changes, leading to the structural characterization of the structural condensation products $^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$, $^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ with $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$, $^2[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ and $^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})(\text{bipy})] \cdot (\text{bipy})$.

The transfer of the solvothermal reaction route with the use of pyridine as solvent on the ligands dipyrindylethene (dpe) and -ethane (dpa) was successful, also leading to luminescent coordination polymers in $^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$, $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ with $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$, $^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})$ and $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ with $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$.

The shortening of the bipy ligand by using diazines, like pyrazine (pyz), pyrimidine (pym) and pyridazine (pyd) as connector ligands, resulted in the extension of coordination compounds based on LnCl_3 and diazine building blocks. Therefore, complexes and coordination polymers like $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ with $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$, $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$, $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ and $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ were discovered and characterized. Furthermore, first basic luminescence properties of the used ligands and their interaction with Ln^{3+} -ions were investigated.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für Bereitstellung des interessanten Themas, die gute Betreuung der Arbeit und überhaupt die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Auch für die Unterstützung und Freiheiten während der Aufbauphase des Arbeitskreises in Würzburg und bei meinen Forschungsunternehmen bin ich sehr dankbar. Es war einer Zeit des Lernens verbunden mit vielen neuen Erfahrungen, die ich nicht missen möchte und die mir in Zukunft sehr hilfreich sein werden.

Vielen Dank geht auch an Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Übernahme des zweiten Gutachtens und für die Bereitstellung der Röntgeninfrastruktur, sowie an Herrn Prof. Dr. Dr. Lorenz Meinel für die Übernahme der Position als dritter Prüfer. Herrn Prof. Dr. Todd B. Marder, Herrn Dr. Andreas Steffen und Jörn Nitsch danke ich für die Hilfe bei spektroskopischen Messungen und anregende Diskussionen, welche mein Weltbild der Photophysik erheblich erweitert bzw. das eine oder andere Mal zum Wanken gebracht haben. Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert und Johannes Klein danke ich für die unkomplizierte Unterstützung bei der Durchführungen von NIR-Messungen. Herrn Prof. Dr. Claus Feldmann und Ana Kuzmanoski am KIT danke ich für die Messungen zur Quantenausbeutebestimmung in Karlsruhe. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick und Sebastian Schmiechen an der LMU München danke ich für die Unterstützung im Bereich der Röntgenpulverdiffraktometrie gerade zu Beginn des AK-Aufbaus. Basti vielen Dank für die vielen kleinen Gefallen, hast was gut auf Lebenszeit.

Auch möchte ich vor allen meinen Kollegen bedanken, wobei jeder mittlerweile ein royaler Meister auf seinem Fachgebiet ist und seinen festen Platz im Team hat! Larissa Meyer und Tobias Wehner, Königin und König der Pulverdiffraktometrie, Nicole Dannenbauer die Fee am Einkristalldiffraktometer, Franziska Brede als Prinzessin der DTA/TG und des REMs, Fabian Schönfeld der ausdauernde Ritter der BET, Sven Zotnick als weiser Behüter der ionischen Flüssigkeiten und natürlich auch unser patentgeschützter Alleinunterhalter Johannes Stangl. Lasst euch nicht unterkriegen. Des Weiteren danke ich Dr. Jens-Christoph Rybak und Dr. Johanna Heine dafür, dass sie meine Vorliebe des gehobenen Small-Talks teilten und natürlich für die Bereitstellung ihrer fachlichen Kompetenz. Meinen verlängerten Armen (F-Praktikanten und Bachelor-Studenten) Bianca Klose v1.0 und v2.0, Jennifer - the English Lady - Eyley und Sven - der Schwabe - Zotnick danke ich für ihre herausragenden Leistungen als Chemiker. Auch den Chemielaborantenlehrlingen Bastian Halfter, Felix Weissenberger und Michael Fitzner danke ich gerade im Bereich der Eduktsynthese. Auch den Mitarbeitern des Instituts für anorganische Chemie, ein ganz großes Dankeschön. Den Handwerkern (die einsamen Helden im Untergrund) vor allem Manfred und Hr. Obert ein großes Danke für die Hilfe beim AK-Aufbau. Ohne euch wären wir hier aufgeschmissen.

Dem Evangelischen Studienwerk danke ich für zweieinhalb Jahre Finanzierung.

Abschließend möchte ich meiner Verlobten Anja Berroth und meinen Eltern danken, ohne die das Ganze erst gar nicht möglich wäre. Es war ein ermüdend langer Weg voller Hochs und Tiefs, aber es geht immer weiter (im positiven Sinne ☺) und: „Ja Oma, ich bin jetzt dann mit 30 endlich fertig mit meiner Ausbildung und darf jetzt Geld verdienen“.

Inhalt

„Neue Ln-N-Koordinationspolymere und MOFs als Hybridmaterialien für effektive Lumineszenz und neuartige Phosphore“	1
1 Einleitung	- 1 -
2 Allgemeiner Teil	- 5 -
2.1 Darstellung der anorganischen Edukte LnCl_3	- 5 -
2.2 Grundlagen der spektroskopischen Eigenschaften von Ln^{3+} -Ionen.....	- 8 -
2.3 Liganden – Aufbau und Eigenschaften	- 15 -
2.4 Synthesekonzepte zur Darstellung von Ln-N-Koordinationspolymeren und MOFs.....	- 19 -
3 Spezieller Teil	- 23 -
3.1 Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von $\text{LnCl}_3/\text{bipy}$ mit bzw. ohne py - Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften.....	- 23 -
3.1.1 $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12).....	- 28 -
3.1.2 $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18)	- 35 -
3.1.3 $[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] [\text{LuCl}_4(\text{bipy})] (19)$	- 41 -
3.1.4 $[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py}) (20)$	- 45 -
3.1.5 $[\text{Hpy}] [\text{LnCl}_4(\text{bipy})] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Y(21), Tb(22), Yb(23), Lu(24), $[\text{Hpy}]_2[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{py}) (25)$ sowie $[\text{Hdpa}] [\text{EuCl}_4(\text{dpa})] (26)$	- 50 -
3.1.6 $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (31A-G), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35).....	- 51 -
3.1.7 Beschreibung der thermischen Kondensationsprozesse der MOFs $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Sm(28).....	- 55 -
3.1.8 $[\text{LaCl}_3(\text{bipy})] (36)$	- 59 -
3.1.9 $[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(37), Sm(38).....	- 63 -
3.1.10 $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2] (39)$	- 68 -
3.1.11 $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy} (40)$	- 73 -
3.2 Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von $\text{LnCl}_3/\text{dpe}, \text{dpa}$ mit bzw. ohne py - Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften.....	- 78 -
3.2.1 $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe}) (41)$	- 80 -
3.2.2 $[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(42), Gd(43), Er(44)	- 84 -
3.2.3 $[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa}) (45)$	- 90 -
3.2.4 $[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47)	- 93 -
3.3 Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von LnCl_3 und Diazinen mit bzw. ohne Pyridin – Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften.....	- 99 -
3.3.1 $[\text{LaCl}_3(\text{pyz})] (48)$	- 102 -
3.3.2 $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50).....	- 107 -
3.3.3 $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym}) (51)$	- 110 -

3.3.4 [Er ₂ Cl ₆ (pym) ₆](52).....	- 117 -
3.3.5 [ErCl ₃ (η ² -pyd)(pyd) ₂](53)	- 121 -
3.4 Übersicht über die Strukturchemie der Ln-Cl-Pyridyl-Koordinationsverbindungen	- 126 -
3.5 IR-spektroskopische Untersuchungen.....	- 130 -
3.6 Photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen	- 133 -
3.6.1 Lumineszenzeigenschaften von [Ln ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12)	- 137 -
3.6.2 Lumineszenzeigenschaften von ¹ _∞ [LnCl ₃ (bipy)(py) ₂](py) mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18)	- 144 -
3.6.3 ² _∞ [Ln ₂ Cl ₆ (bipy) ₃]-2(bipy) mit Ln = Nd(27), Sm(28)-Dy(33), Er(34), Yb(35), Gd _{2x-y} Eu _x Tb _y (31A- G) und ² _∞ [Sm ₃ Cl ₉ (bipy) ₃](38)	- 151 -
3.6.4 Lumineszenzeigenschaften von ² _∞ [Ce ₂ Cl ₆ (bipy) ₄](py)(20)	- 159 -
3.6.5 Lumineszenzeigenschaften von ¹ _∞ [LnCl ₃ (dpe)(py) ₂]-0.5(dpe)0.5(py) mit Ln = Eu(42), Gd(43), Er(44).....	- 161 -
3.6.6 Lumineszenzeigenschaften von ¹ _∞ [LnCl ₃ (dpa)(py) ₂]-0.5(dpa)0.5(py) mit Ln = Gd(43), Er(44).- 165 -	
3.6.7 Lumineszenzeigenschaften von [Ln ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆]-2(pyz) mit Ln = Sm(49), Er(50)	- 169 -
3.6.8 Lumineszenzeigenschaften von ¹ _∞ [Sm ₂ Cl ₆ (μ-pym) ₂ (pym) ₃](pym)(51) und [Er ₂ Cl ₆ (pym) ₆](52)	- 172 -
3.6.9 Lumineszenzeigenschaften von [ErCl ₃ (η-pyd)(pyd) ₂](53)	- 176 -
4 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	- 180 -
5 Literaturverzeichnis.....	- 184 -
Anhang 1 - Methoden der Präparation.....	- 194 -
Anhang 2 - Analytische Methoden	- 198 -
Anhang 3 - Verwendete Chemikalien	- 208 -
Anhang 4 - Synthesvorschriften und Analyseergebnisse.....	- 209 -
Anhang 5 - Röntgendiffraktometrische Untersuchungen.....	- 225 -
Anhang 6 - DTA/TG-Untersuchungen	- 233 -
Anhang 7 - Schwingungspektroskopische Untersuchungen	- 234 -
Anhang 8 - Übersicht über SBUs/Koordinationsphären auf Ln-Cl-Pyridyl-Basis.....	- 237 -
Lebenslauf	- 245 -

1 Einleitung

MOFs – Entwicklung, Grundlagen, Eigenschaften

Das Forschungsinteresse an der Materialklasse der Koordinationspolymere und „*Metal-Organic-Frameworks*“ (abgekürzt: MOFs) nimmt seit der Jahrtausendwende stetig zu, was sich in jährlich ansteigenden Publikationszahlen äußert (Abb. 1).¹ Bei Koordinationspolymeren und MOFs handelt es sich um Hybridmaterialien, die aus funktionellen Baueinheiten der anorganischen und organischen Chemie zusammengesetzt sind.² Anorganische Bauelemente (isolierte Metallionen, clusterartige Metall-Nichtmetall-Baueinheiten) werden hierbei über verbrückende organische Linkermoleküle zu ein-, zwei- oder dreidimensional verbrückten Verbindungen verknüpft. Die Struktur der Verbindungen ergibt sich aus der Art des Konnektorliganden und der geometrischen Form der metallhaltigen Knotenpunktbaueinheit, der sogenannten SBU (= „secondary building unit“).³⁻⁵ Ein MOF unterscheidet sich laut IUPAC von einem Koordinationspolymer durch die Präsenz einer Gerüststruktur mit zugänglichen Poren.⁶

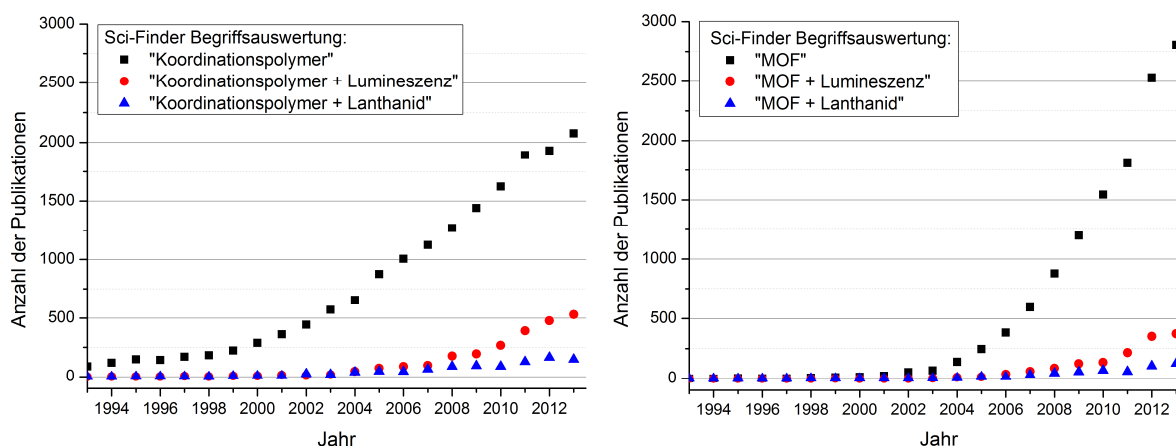


Abb. 1 Anzahl der jährlichen Publikationen mit den englischen Varianten der aufgelisteten Suchbegriffe in Sci-Finder™ (Stand 05.11.2014).

Erste Koordinationspolymere auf der Basis von Nebengruppenmetallen und di- und trivalenten Carboxyliganden konnten bereits 1965 von *Tomic et al.* rudimentär beschrieben werden.⁷ Weitere Meilensteine im Bereich der Koordinationspolymerchemie waren Arbeiten von *Robson et al.*, wie zum Beispiel die Darstellung des diamantartigen Netzwerks $[\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]]^+$.⁸ Der Startschuss der modernen MOF-Chemie erfolgte 1999 mit der Synthese und Charakterisierung einer Reihe von gerüstartigen Zink(II)-carboxylaten, die unter anderem das erste Modellsystem IRMOF-1 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ mit $\text{bdc} = 1,4\text{-Benzol-dicarboxylat}$) hervorbrachte.^{9, 10} Die Beobachtung von außergewöhnlichen Porositätseigenschaften (IR-MOF 1: $s_{\text{BET}} = 2000\text{-}2500 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$)¹¹ führte in Kombination mit der Fähigkeit Wasserstoff zu speichern zu einer rasanten Entwicklung neuartiger MOF-Modellsysteme, welche nachhaltig den Fachbereich durch die Entwicklung von chemischen Konzepten und Modellverbindungen mit Eigennamen geprägt haben. Die bekanntesten Arbeitsgruppen formierten sich unter *Yaghi et al.*¹¹ (mit den für die MOF-Chemie archetypischen IRMOF-„Isorecticular Metal-Organic-Framework“ Strukturen¹² und dem zugehörigen Bereich der isoretikulären Chemie von *O’Keeffe et al.*¹³), *Férey et al.*^{14, 15} (MIL-„Matériaux de l’Institut Lavoisier“ Strukturen, bekannteste Vertreter sind das

Aluminum-Terephthalat MIL-53 mit „breathing effect“¹⁶ und MIL-101 [Cr₃O(OH)(H₂O)₂(bdc)₃], $S_{\text{BET}} = 2600\text{--}3100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$,¹⁷ Williams et al. (HKUST-„Hong-Kong University of Science and Technology“ Strukturen, bekanntester Vertreter ist das HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit btc = 1,3,5-Benzol-tricarboxylat, $S_{\text{BET}} = 1200\text{--}1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)¹⁸ sowie unter Kitagawa et al.^{19, 20} Erste Applikationsauskopplungen wie die Vermarktung von modifiziertem MOF-5 als BASOCUBE® (BASF SE, Oberfläche bis zu 4.500 m²/g) in Gasflaschen zur Speicherung von Propan, kommen bereits zum Einsatz.²¹ Eine weitere Klasse von MOFs sind die ZIFs „Zeolitic imidazolate frameworks“²² bei denen mit Carboxygruppen funktionalisierte Liganden durch Imidazolderivate ausgetauscht wurden, was zur Netzwerkbildung über den Aufbau von Metall-Stickstoffbindungen führt. Diese porösen Materialien weisen zeolithartige Netzwerktopologien²³ und eine verglichen zu MOFs auf der Basis von Carboxyliganden sehr hohe Temperaturbeständigkeit (bis zu 550 °C) auf.²⁴

Im Zuge der Forschungsunternehmungen konnten für MOF-Materialien²⁵ eine große Anzahl an Materialeigenschaften, wie zum Beispiel Porosität¹², Magnetismus^{26, 27} und Photolumineszenz²⁸⁻³² zugänglich gemacht werden. Diese resultieren in potentiellen Applikationen³³ in Bereichen wie Gasspeicherung,³⁴ Gasseparation,³⁵ Katalyse,^{36, 37} chemische Sensorik³⁸⁻⁴³ und Ionenleitung,⁴⁴ MRI-Kontrastmittel⁴⁵ oder NLO-Materialien⁴⁶ Auch eine Verwendung von Koordinationspolymeren und MOF-Materialien als Nanopartikel,⁴⁷ dünne Filme⁴⁸ oder eine postsynthetische Modifikation⁴⁹ führen zu einer hohen Variabilität der Materialeigenschaften und somit einer breiten Basis für potentielle Applikationen.

Potential von Ln-MOFs und -CPs als SSL-Materialien (Solid State Lighting)

Ein Austausch der Übergangsmetalle durch Element der Seltenen-Erden führt zur Untergruppe der Lanthanid-(Ln)-MOFs.^{50, 51} Die hier verwendeten Lanthanidionen besitzen zum Teil Lumineszenzeigenschaften (siehe Kapitel 2.2), die bereits einen breiten Einsatz in modernen Materialtechnologien wie „Solid State Lighting“ (SSL) mit Applikationen in der LED-Technik und in Leuchtstofflampen finden.⁵²⁻⁵⁷ Beispielhafte, klassische oxidische Festkörpermaterialien mit Ln³⁺-Dotierung sind das rot emittierende Y₂O₃:Eu³⁺⁵⁸ oder Yttrium-Aluminium-Granate mit Ce³⁺-Dotierung als LED-Konverterphosphor⁵⁹ bzw. als Wirtsmaterial für die laseraktiven Ionen Nd³⁺, Er³⁺ in Festkörperlasern.⁶⁰ Auch in aktuellen State of the Art pc-LEDs auf der Basis von (Ga,In)N in Kombination mit Erdalkali-(oxo)-nitridosilikaten stellen die Lumineszenzeigenschaften der eingebrachten Lanthanide den Schlüssel zur effektiven Funktionalität der Applikation bereit.⁶¹⁻⁶⁴

MOF-Materialien können bei geeigneter Effizienz und Stabilität potentiell auch als LED-Konverterphosphore verwendet werden. Hierbei werden unterschiedliche Konzepte zur Entwicklung von Weiß-Licht-Emittern verwendet. Die Co-Dotierung von MOF-Netzwerken mit Ln³⁺-Ionen ist hierbei eine Möglichkeit. So werden in das auf Indium basierendem Gerüst SMOF-1 Eu³⁺-Ionen dotiert, wobei in Kombination der Eu³⁺-zentrierten Emission mit der Fluoreszenz der Liganden eine weiße Lichtemission generiert wird.⁶⁵ Auch rein weiße Fluoreszenz auf Basis der Liganden ist möglich.⁶⁶

Die Leuchteigenschaften der Ln³⁺-Ionen gewinnen auch bei lumineszierender Ln³⁺-Komplexe⁶⁷⁻⁷³ zunehmend im bio-analytischen Bereich an Bedeutung. Beispiele hierfür sind TRL-Immunoassays (time resolved luminescent assays = zeitaufgelöste Lumineszenz Tests)⁷⁴ oder Reagenzien zur Überwachung von Wirkstofftransporten.^{75, 76} Hierbei können auch Koordinationspolymere und MOFs in Zukunft eine Rolle spielen.^{77, 78} Auch in der O-LED-

Technologie⁷⁹ oder als Lichtkonvertermaterialien in Solarzellen⁸⁰ können Komplexe auf Ln³⁺-Basis zum Einsatz kommen.

Ln-N-Koordinationspolymere und MOFs als Leuchtstoffmaterialien

Im Bereich der Ln-N-Koordinationspolymere und MOFs konnten bereits unter der Nutzung einer von *Müller-Buschbaum et al.* entwickelten Schmelzsynthesemethode⁸¹ effektive Leuchtstoffmaterialien dargestellt und charakterisiert werden.

Hierbei zeigte das dichte, gerüstartige Koordinationspolymer ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (Im^- = Imidazolatanion) unter der direkten Anregung der Eu^{2+} -Ionen mit UV-Licht eine Emission im grünen Farbbereich mit einer, für Leuchtphosphore mit einem 100 %-Anteil an Leuchtzentren, außergewöhnlich hohen Quantenausbeute von $\text{QY} = 52\%$. Die Lumineszenzeffekte basieren hierbei auf den Übergängen $5d \leftrightarrow 4f$ des Eu^{2+} -Ions. Durch die Bildung der Mischkristallreihe ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ mit $x = 0.01-1$ konnte die Quantenausbeute auf bis zu 83% ($x = 0.05$) gesteigert werden und die Reihe erlaubte eine Beeinflussung der Emissionsfarbe im Farbraum grüntürkis. Zusätzlich zeigte die Mischkristallreihe eine für Koordinationspolymere außergewöhnliche thermische Stabilität von bis zu $530\text{ }^\circ\text{C}$.⁸² Eine Einbringung des Eu^{2+} -Ions in einer Gerüststruktur in der Form der Dotierreihe ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:\text{Eu}^{2+}$ mit einem Eu^{2+} -Anteil bis zu 20% bewirkte eine Verschiebung der Emission in den gelben Farbbereich, welche mit einer Quantenausbeute von $\text{QY} = 32\%$ korrelierte.⁸³

Auch unter der Verwendung von Ln³⁺-Ionen mit Photolumineszenzeffekten auf der Basis von intra-4f-Übergängen konnten effektive Leuchteigenschaften zum Beispiel an der Verbindung ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ beobachtet werden. Hierbei korreliert die Tb³⁺-zentrierte Emission über die 4f-4f-Übergänge mit einer Anregung über den Liganden Im^- und zeigte somit die Ausbildung eines effektiven Antenneneffekts zwischen den Liganden Im^- und Tb³⁺. Zusätzlich trat hier ebenfalls eine hohe thermische Stabilität der Verbindung von bis zu $640\text{ }^\circ\text{C}$ auf und außerdem ist die Gerüststruktur in der Lage NH_3 -Moleküle einzulagern, was sie zu einem MOF-Material aufwertet.⁸⁴ Mit der Darstellung von homoleptischen Lanthanid-1,2,3-Triazolaten ${}^x[\text{Ln}(\text{Tz})_3]$ mit $x = 2-3$ und Ln = La-Lu konnten auch ligandenzentrierte Photolumineszenzphänomene und Ln³⁺-Lumineszenz in Kombination mit einem Inner-Filter-Effekt beobachtet werden.

Höller et al. erweiterte die Chemie lumineszierender Koordinationspolymere und MOFs um neuartige Verbindungen auf der Basis von Lanthanidchlorid und verknüpfenden Dinitril- bzw. Azin-Liganden. Hierbei konnten erste Lumineszenzeigenschaften an den Netzwerk- und Gerüststrukturen ${}^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ Ln = Eu, Tb⁸⁵ und ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Eu, Tb⁸⁶ durchgeführt werden.

Thema und Ziele der Arbeit

Das Thema und Ziel der vorliegenden Arbeit ist es weitere neuartige Koordinationspolymere und MOFs bestehend aus LnCl_3 -Baueinheiten und Azin- und Diazin-Liganden mit effektiven Photolumineszenzeigenschaften darzustellen und zu charakterisieren.

Der Fokus liegt hierbei auf dem weiteren Ausbau des Verständnisses der bei Ln-N-Koordinationspolymeren auftretenden Lumineszenzeigenschaften, welche aus der Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden mit koordinierten Chloridionen und Azin- bzw. Diazin-Liganden resultieren. Ziel ist es, eine Steigerung der Effizienz der Leuchtphosphore und die Entwicklung neuartiger Lumineszenzeigenschaften im Bereich der Ln-Cl-Azin/Diazin-Verbindungen zu erreichen. Hierunter fällt die Suche nach Verbindungen mit hohen

Quantenausbeuten und Farbbrillanz, sowie die Schaffung einer Möglichkeit des effizienten Emissionsfarbentunings durch die Bereitstellung von einzelnen RGB-(red, green, blue)-Farben im gesamten sichtbaren-(VIS)-Bereich. Ein weiteres Ziel ist die Erweiterung der Emission in den Nahinfraroten-(NIR)-Bereich unter der Verwendung und Sensitivierung von intra- $4f$ -Übergängen von typischen NIR-Emitter Ln^{3+} -Ionen.

Des Weiteren sollen mit der Darstellung neuartiger Verbindungen weitere Erkenntnisse im Bereich der Strukturchemie von Koordinationsverbindungen mit lanthanidhaltigen anorganischen Baueinheiten und N-Heterozyklen geschaffen werden. Hierbei liegt der Fokus auf der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und strukturellen Aufbau der Verbindungen im speziellen der Anordnung der anorganischen und organischen Baueinheiten zueinander. Auch die Bestimmung des thermischen Einflusses von hohen Temperaturen auf die strukturelle Integrität der Koordinationsverbindungen und die Untersuchung von strukturverändernden Reaktionen, wie zum Beispiel strukturelle Kondensationsprozesse, sind Ziele dieser Arbeit.

2 Allgemeiner Teil

Die in dieser Arbeit genutzten Synthesemethoden sind in Anhang 1 aufgelistet. Zur chemischen und strukturellen Charakterisierung wurden die analytischen Methoden Röntgeneinkristallstrukturanalyse (SCXRD), Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), Infrarotspektroskopie (IR), Elementaranalyse (CHN), Photolumineszenzspektroskopie (PL) in Kombination mit Bestimmung der Quantenausbeuten, Abklingzeiten, Chromatizität nach CIE-1931, sowie simultane Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) und Sorptionsmessungen nach der BET-Methode (BET) verwendet. Eine Beschreibung des jeweiligen Funktionsprinzips der einzelnen Analysemethoden und eine Auflistung der genutzten Analyseinstrumente sind in Anhang 2 aufgeführt. Chemikalien, welche für die Synthese in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, sind in Anhang 3 beschrieben.

2.1 Darstellung der anorganischen Edukte LnCl_3

Im Zuge dieser Arbeit wurden wasserfreie Lanthanidchloride hergestellt, welche als Edukte bei der Darstellung neuartiger Ln-haltiger Komplexe, Koordinationspolymere und MOFs verwendet wurden.

Wasserfreie dreiwertige Lanthanidchloride (LnCl_3) können auf verschiedenartige Syntheserouten hergestellt werden. Hierbei unterscheiden sich diese prinzipiell in der Verwendung unterschiedlicher Lanthanidquellen. Verwendung finden hauptsächlich Lanthanidmetalle, wasserhaltige Lanthanidhalogenide und Lanthanidoxide. Typische Reaktionswege auf der Basis von Lanthanidmetallen sind deren Oxidation mithilfe von $\text{HCl(g)}/\text{Cl}_2(\text{g})$ bei $600\text{-}800^\circ\text{C}$ oder HgCl_2 bei 300°C ⁸⁷ sowie deren Umsetzung mit Ammoniumchlorid, mit anschließender Zersetzung der gebildeten Ammoniumkomplexe.⁸⁸ Ein großer Nachteil dieser Reaktionswege sind die hohen Kosten der Lanthanidmetalle. Die Verwendung von Lanthanidoxiden führt zu einer erheblichen Kostenreduktion. Hierunter fallen, neben den Sesquioxiden (Ln_2O_3), auch Mischoxide wie Tb_4O_7 , Pr_6O_{11} sowie CeO_2 . Mithilfe von siedender, konzentrierter Salzsäure können diese einfach mit einer Säure-Base Reaktion in die jeweiligen hydratisierten Lanthanidchloride $\text{LnCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ ($x = 7$ mit $\text{Ln} = \text{La-Pr}$; $x = 6$ mit $\text{Ln} = \text{Nd-Lu}$) umgewandelt werden. Eine thermische Trocknung der wasserhaltigen Lanthanidchloride in einem HCl Gasstrom ist möglich, für die schweren Lanthanide jedoch äußerst schwierig, da eine Nebenreaktion zu LnOCl nicht vermieden werden kann.⁸⁹ Metathesereaktionen von Lanthanidsesquioxiden mit reduzierendem Kohlenstoff und anschließender Chlorgasoxidation oder Umsetzungen mit $\text{CCl}_4/\text{SCl}_2$ sind möglich, führen jedoch zu Verunreinigungen mit Kohlenstoff oder Schwefel.⁹⁰ Kleine Mengen von spektroskopisch sauberen Lanthanidchloriden können mittels einer Umsetzung mit AlCl_3 im Chlorgasstrom und anschließendem Gasphasentransport erhalten werden.⁹¹

Alle genannten Syntheserouten verwenden jedoch stark korrosive Gase und sind somit mit einem erhöhten Sicherheitsrisiko verbunden. Eine weitere Methode zur Herstellung von wasserfreiem LnCl_3 , welche auch in dieser Arbeit verwendet worden ist, ist die sogenannte „Ammoniumchlorid-Route“ von Meyer *et al.*^{92, 93} Diese verzichtet auf die Verwendung korrosiver Gase und ist somit in der Durchführung besser handhabbar. Im Folgenden wird die Syntheseroute schrittweise beschrieben:

Chemische Gesamtreaktion:

Die chemische Gesamtreaktion ist in den Gleichungen 1 und 2 aufgeführt und lässt sich in mehrere Teilschritte untergliedern.



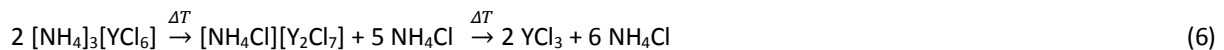
A) Komplexbildung:

Im ersten Reaktionsschritt (A) wurden Lanthanidoxide in konzentrierter Salzsäure (37 %) aufgelöst und mit NH_4Cl in einem molaren Verhältnis $\text{Ln}^{3+}/\text{NH}_4\text{Cl}$ von 1:5 bzw. 1:6 umgesetzt, wobei sich Ammoniumlanthanidchloridkomplexe bildeten. (Gl. 3 und 4).^{88, 94}



B) Komplexzersetzung:

Anschließend wurden die gebildeten Ammoniumlanthanidchloridkomplexe in einem weiteren Reaktionsschritt thermisch ($T > 300^\circ\text{C}$) und unter Hochvakuum ($< 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mithilfe einer Zersetzungsapparatur (Abb. 2) unter der Abgabe von gasförmigen HCl (g) und NH_3 (g) unter der Bildung von wasserfreien Lanthanidchloriden zersetzt (Gl. 5 und 6). Außerhalb der Heizzone reagierten die gasförmigen Produkte HCl (g) und NH_3 (g) zu festem Ammoniumchlorid, welches sich an der Wand des Zersetzungsrohres abscheidete.



Die Zersetzungsapparatur bestand aus einem Reaktionsrohr welches waagrecht in einem Röhrenofen positioniert war. Innerhalb des Reaktionsrohrs befanden sich bis zu drei Korund-Schiffchen, welche mit dem feuchten Ammoniumlanthanidchloridkomplex beladen waren. Die Zersetzungsgase wurden mittels drei Kühlfallen bei $< 1 \cdot 10^{-3}$ mbar ausgefroren, um eine Beschädigung der Pumpe zu vermeiden.

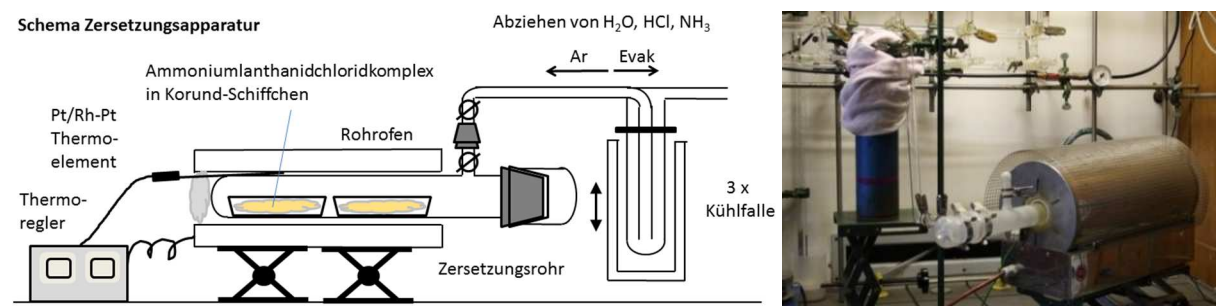


Abb. 2 Schematische Darstellung der Zersetzungsapparatur (links). Photographie der aufgebauten Zersetzungsapparatur mit dem vom farblosen Ammoniumchlorid beschlagenen Reaktionsrohr (rechts).

C) Nebenreaktionen von Ammoniumlanthanidchloridkomplexen mit M_2O_3 und H_2O :

Als Nebenreaktion konnte die Bildung von Nebenprodukten wie die Lanthanidoxychloride $LnOCl$ nach den Reaktionsgleichungen 7 und 8 auftreten. Bei $LnOCl$ handelt es sich um unreaktive Lanthanidverbindungen, welche sich nicht als chemische Vorstufen zur Ausbildung von Lanthanid-N-Komplexen, Koordinationspolymeren und MOFs eignen. Die Bildung der ungewünschten Nebenprodukte konnte durch die Zugabe eines Überschusses an NH_4Cl bei der Synthese und durch die schnelle Entfernung von Feuchtigkeit während des thermisch bedingten Zersetzungsprozesses unterdrückt werden.



C) Aufreinigung

Der Aufreinigungsprozess diente dazu Verunreinigungen wie $LnOCl$ aus dem erhaltenen Reaktionsgemenge der Komplexzersetzung zu entfernen und somit sauberes wasserfreies $LnCl_3$ zu erhalten. Hierzu wurden die wasserfreien Lanthanidchloride aus dem Produktgemenge der Komplexzersetzung mithilfe einer Sublimationsapparatur (Druck $<10^{-6}$ mbar) von $LnOCl$ oder nicht abreagiertem Lanthanidoxid durch einen Sublimationsprozess abgetrennt. Die Sublimationstemperatur orientierte sich hierbei an den Schmelzpunkten der Lanthanidchloride (siehe Anhang 3)

Die Sublimationsapparatur bestand aus einem hochtemperaturbeständigen Quarzglasreaktionsrohr, welches senkrecht an ein waagrecht verlaufendes Borosilikatglasrohr mittels Schliiffverbindung angeflanscht wurde (Abb. 3). Die Apparatur wurde mithilfe einer HiCube-80-Eco-Turbopumpe (Pfeiffer Vakuum AG) auf $1 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert. Alle Verbindungen der Anlage bestanden aus KF-Flanschen bzw. Schliiffverbindungen mit hochvakuumbeständigem Schliiff fett. Das Sublimationsrohr war in einem Röhrenofen positioniert, welcher über ein Pt/RhPt-Temperaturelement mithilfe eines Eurotherm-Steuerreglers (Model 2016) gesteuert wurde.

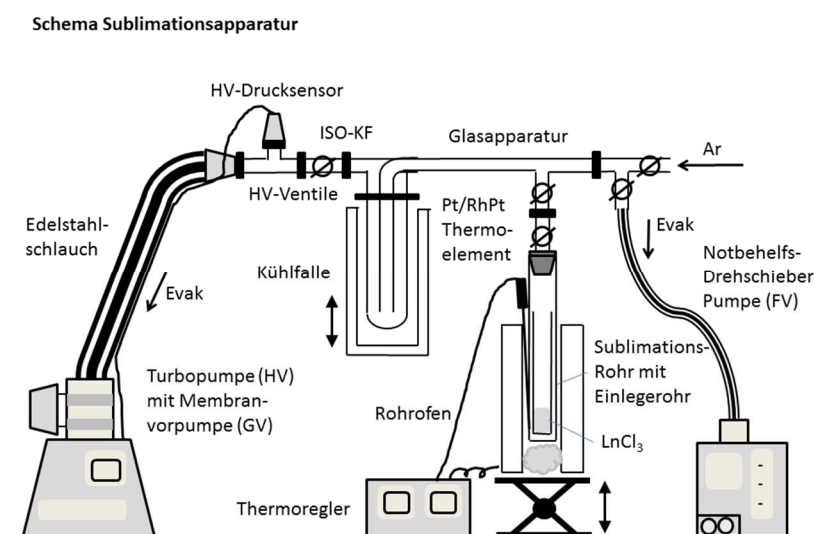


Abb. 3 Schematische Darstellung der Sublimationsapparatur.

Die somit erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie auf die Bildung von LnCl_3 und die Präsenz von Verunreinigungen wie LnOCl untersucht. Abb. 4 zeigt exemplarische pulverdiffraktometrische Untersuchungen einer schrittweisen Darstellung von YCl_3 , sowie das auskristallisierte Produkt an der Wand innerhalb des Sublimationsrohres.

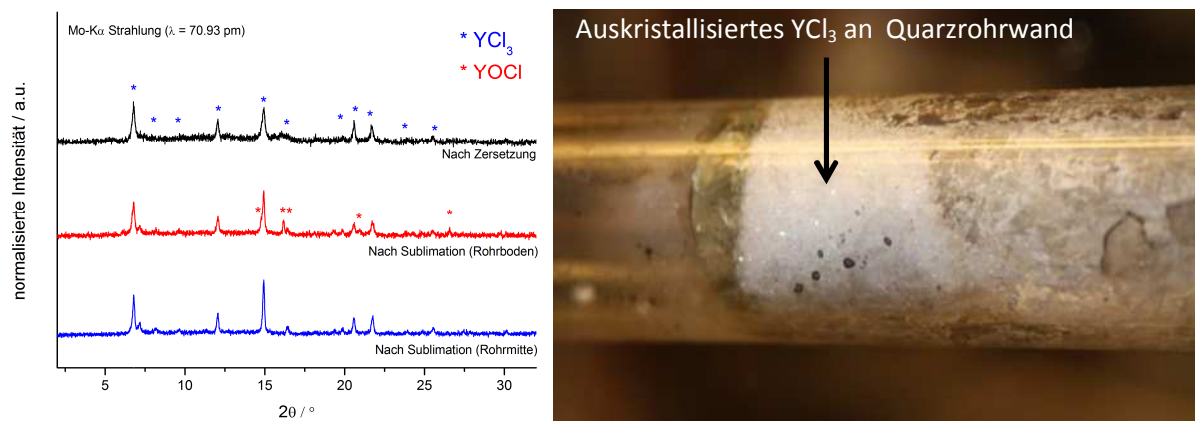


Abb. 4 Abbildung von PXRD-Messungen zur Synthese von YCl_3 . Pulverdiffraktogramm des Produkts aus der Zersetzung, der Reste nach der Sublimation auf dem Rohrboden, sauberes YCl_3 nach der Sublimation (links). Photographie von auskristallisiertem YCl_3 im eingelegten Quarzglasrohr nach der durchgeführten Sublimation.

2.2 Grundlagen der spektroskopischen Eigenschaften von Ln^{3+} -Ionen

Die charakteristischen Spektroskopie- und Lumineszenzeigenschaften der Lanthanidionen sind maßgeblich durch das Vorhandensein von $4f$ - und $5d$ -Orbitalen bestimmt und unterscheiden sich somit erheblich von denen von Metallionen auf der alleinigen Basis von d -Orbitalen. Aufgrund dessen muss zwischen zwei grundsätzlich unterschiedlichen Übergangstypen unterschieden werden, wobei bei $4f$ - $4f$ Übergängen ausschließlich $4f$ -Orbitale beteiligt sind und bei $5d$ - $4f$ Übergängen die Wechselwirkung zwischen $4f$ - und $5d$ -Orbitalen auftritt.⁹⁵
⁹⁶ Der Grundzustand der elektronischen Konfiguration der Ln^{3+} -Ionen ist $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$). Sie ist energetisch gut von der $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ -Konfiguration ($\Delta E > 32.000 \text{ cm}^{-1}$) unterscheidbar. Eine Abschirmung der $4f$ Orbitale erfolgt durch die 54 Elektronen der s , p und d Orbitale der $[\text{Xe}]$ -Elektronenkonfiguration und teilweise auch durch die radial weiter ausgedehnten $5s^2 5p^6$ -Orbitale und ist in der Folge ein Schlüsseffekt bei der Beschreibung der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Metallionen. Die elektronischen Eigenschaften und die Kombination der unterschiedlichen Kombinationen der Quantenzahlen sind Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Elektronische Eigenschaften freier Ln^{3+} -Ionen.

f^n	Multiplizität	Anzahl der Terme	Anzahl der Level	Grundlevel
f^0	f^{14}	1	1	1S_0
f^1	f^{13}	14	2	$^2F_{5/2}$
f^2	f^{12}	91	7	3H_4
f^3	f^{11}	364	17	$^4I_{9/2}$
f^4	f^{10}	1001	47	5I_4
f^5	f^9	2002	73	$^6H_{5/2}$
f^6	f^8	3003	119	7F_0
f^7		3432	119	$^8S_{7/2}$

Durch die Einbringung des Ln^{3+} -Ions in eine chemische Umgebung, wird die Symmetrie der vorliegenden Orbitale gestört und als Folge wird die verbleibende $(2J+1)$ -Entartung der spektroskopischen $4f$ -Energielevel in Abhängigkeit zu der exakten Symmetrie der kristallographischen Lage des Ions teilweise aufgehoben. Durch die äußere Abschirmung der $4f$ -Orbitale durch radial ausgedehntere Orbitale, wird der Einfluss auf die $4f$ -Wellenfunktionen durch bindende Liganden sehr gering, so dass die dadurch verursachte Aufspaltung ebenfalls sehr gering ausfällt. H. Bethe stellte 1929 die Ligandenfeldtheorie vor, bei denen die Liganden modellhaft durch negative Punktladungen ersetzt werden und somit ein elektrostatisches Feld erzeugen.⁹⁷ Diese wechselwirken wiederum mit den $4f$ -Elektronen und bewirken eine Ligandenfeld-, Kristallfeld-,⁹⁸ Stark-Aufspaltung des spektroskopischen Levels. Die mathematische Abwandlung des Hamilton-Operators der Schrödingergleichung unter Miteinbeziehung des zuvor aufgeführten Ligandeneinflusses wurde 1965 von B. G. Wybourne beschrieben.⁹⁹ Die Lösungen der einzelnen $4f$ -Wellenfunktionen und die daraus resultierenden Energiewerte in Kombination mit der spektroskopischen Zuordnung des jeweiligen Energielevels werden im Dieke-Diagramm grafisch dargestellt. Ein schematisches Diagramm der $4f$ -Energielevel auf der Basis der Werte von in LaF_3 dotierten dreiwertigen Lanthanidionen ist in Abb. 5 dargestellt.

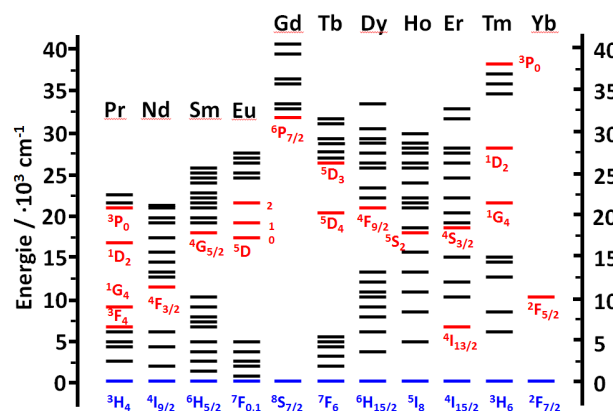


Abb. 5 Schematisches $4f$ -Energielevel-Diagramm für in LaF_3 dotierte Ln^{3+} Ionen, basierend auf dem Dieke-Diagramm.¹⁰⁰
¹⁰¹ Emissionsenergieniveaus sind rot, energetische Grundniveaus sind blau markiert.

Die direkte Lichtabsorption durch Ln^{3+} -Ionen basiert auf der Wechselwirkung eines Photons mit dem elektrischen und magnetischen Feld der $4f$ -Elektronen. Sobald ein Photon absorbiert wird, wird ein $4f$ -Elektron in ein Orbital mit höherer Energie verschoben und das Ion wird dadurch in einen angeregten Zustand versetzt. Die Wechselwirkung der Absorption kann auf drei unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt werden. Die Absorption via elektrischer Dipol (ED) mit ungleicher Parität, via magnetischen Dipol (MD) mit gleicher Parität und via elektrischen Quadrupol (EQ). Im Bereich der Lanthanidionen gibt es drei Arten von elektronischen Übergängen: scharfe intrakonfigurale $4f$ - $4f$ -Übergänge, breite $4f$ - $5d$ -Übergänge und breite charge-transfer Übergänge (metal-to-ligand, MLCT oder ligand-to-metal, LMCT). Nach der Paritätsregel von Laporte sind alle Übergänge mit gleicher Parität via ED-Mechanismus verboten. Dementsprechend sind f - f -Übergänge quantenmechanisch nicht erlaubt. Jedoch wird durch den Einfluss des Ligandenfelds und nicht-zentrosymmetrische Einflüsse die Parität der $4f$ -Wellenfunktionen gestört und das quantenmechanische Verbot der f - f -Übergänge teilweise wiederaufgehoben. Dieser Effekt wird als induzierter elektrischer Dipol beschrieben.

Tabelle 2 Ausgewählte emissionsspektroskopische Informationen für Ln³⁺-Ionen mit Grundzustandsenergieniveau (G), Emissionsenergieniveau (E), Zielenergieniveau nach der Emission (Z) für die wichtigsten 4f-4f-Emissionen, zu den jeweiligen Übergängen korrespondierende Wellenlängen (λ), Energielücke zwischen Emissionsenergieniveau und energetisch höchstes Zielenergieniveau, sowie typische Abklingzeiten der Lanthanidionen. Alle Werte gelten für hydratisierte Lanthanidionen.¹⁰²

Ln	G	E	Z	λ / nm	Energielücke/ cm ⁻¹	τ _{rad} / ms	
Ce	² F _{5/2}	5d	² F _{5/2}	Einstellbar, 300-450	-	-	
Pr	³ H ₄	¹ D ₂	³ F ₄ , ¹ G ₄ , ³ H ₄ , ³ H ₅	1000, 1440, 6000, 690	6940	0.05-0.35	
			³ P ₀	³ H _J (J = 4-6)	490, 545, 615 640	3910	0.003-0.02
			³ P ₀	³ F _J (J = 2-4)	700, 725	-	-
Nd	⁴ I _{9/2}	⁴ F _{3/2}	⁴ I _J (J = 9/2-13/2)	900, 1060, 1350	5400	0.42 (0.2-0.5)	
Sm	⁶ H _{5/2}	⁴ G _{5/2}	⁶ H _J (J = 5/2-13/2)	560, 595, 640, 700, 775	7400	6.26 (4.3-6.3)	
			⁶ F _J (J = ½-9/2)	870, 887, 926, 1010, 1150	-	-	
			⁶ H _{13/2}	877	-	-	
Eu	⁷ F ₀	⁵ D ₀	⁷ F _J (J = 0-6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820	12300	9.7 (1-11)	
			-	-	-	-	
Gd	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2}	⁸ S _{7/2}	315	32100	10.9	
Tb	⁷ F ₆	⁵ D ₄	⁷ F _J (J = 6-0)	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675	14800	9.0 (1-9)	
			-	-	-	-	
Dy	⁶ H _{15/2}	⁴ F _{9/2}	⁶ H _J (J = 15/2-9/2)	475, 570, 660, 750	7850	1.85 (0.15-1.9)	
			⁶ H _J (J = 15/2-9/2)	455, 540, 615, 695	1000	3.22	
Ho	⁵ I ₈	⁵ S ₂	⁵ I _J (J = 8,7)	545, 750	3000	0.37	
			⁵ F ₅	⁵ I ₈	650	2200	-
			⁵ F ₅	⁵ I ₇	965	-	-
Er	⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2}	⁴ I _J (J = 15/2, 13/2)	545, 850	3100	-	
			⁴ F _{9/2}	⁴ I _{15/2}	660	2850	-
			⁴ I _{9/2}	⁴ I _{15/2}	810	2150	-
			⁴ I _{13/2}	⁴ I _{15/2}	1540	6500	0.66 (0.7-12)
Tm	³ H ₆	¹ D ₂	³ F ₄ , ³ H ₄ , ³ F ₃ , ³ F ₂	450, 650, 740, 775	6650	0.09	
			¹ G ₄	³ H ₆ , ³ F ₄ , ³ H ₅	470, 650, 770	6250	1.29
			³ H ₄	³ H ₆	800	4300	-
Yb	² F _{7/2}	² F _{5/2}	² F _{7/2}	980	10250	1.3	

Magnetische-Dipol Übergänge sind erlaubt, allerdings ist deren Intensität sehr schwach und befindet sich auf dem gleichen Absorptionsniveau von induzierten ED-Übergängen. Übergänge nach dem EQ-Mechanismus sind in der Regel zu schwach um beobachtet zu werden. Manche induzierten ED-Übergänge sind sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der Ln³⁺-Koordinationsphäre. Man nennt sie hypersensitiv oder auch pseudo-quadrupolare Übergänge. Zusätzlich zu der Laporte-Regel gibt es die Spinauswahlregel mit ΔS = 0. Die Auswahlregeln gelten für die Ln³⁺-Ionen nicht strikt und die Ausdrücke „verbotene“ und „erlaubte“ Übergänge sind stark vereinfachend. Eine bessere Beschreibung für „verboten“ ist hierbei das Auftreten eines Übergangs mit einer niedrigen Wahrscheinlichkeit und für „erlaubt“ das Auftreten eines Übergangs mit einer hohen Wahrscheinlichkeit. Aufgrund des verbotenen Charakters der 4f-4f-Übergänge befinden sich die molaren Absorptionskoeffizienten für die direkte Absorption bei Ln³⁺-Ionen im Bereich von 0.1-10 M⁻¹cm⁻¹ und sind somit verglichen z.B. mit organischen Verbindungen sehr niedrig.

Der Übergang eines 4f-Elektrons in eine 5d-Schale ist hingegen paritätserlaubt. Die dazugehörigen Übergänge sind breiter als 4f-4f-Übergänge und ihre Energie ist abhängig von der Umgebung des Lanthanidions, da 5d-Orbitale weiter als 4f-Orbitale in den Raum reichen und stärker mit Ligandorbitalen wechselwirken. Die 4f-5d Übergänge treten bei sehr hohen Energien auf und sind in der Regel nur für Ce³⁺, Pr³⁺ und Tb³⁺ sichtbar. Im Fall von Ce³⁺ kann die Energielücke zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand durch die chemische Umgebung derart angepasst werden, dass eine Ce³⁺-Lumineszenz im Bereich von 290 bis 450 nm auftreten

kann. Charge-Transfer-Übergänge (LMCT, MLCT) sind ebenfalls erlaubt und treten bei sehr hohen Energien ($> 40.000 \text{ cm}^{-1}$) auf. In der Regel sind nur die LMCT Übergänge von Eu^{3+} und Yb^{3+} beobachtbar. Alle dreiwertigen Lanthanide mit Ausnahme von La^{3+} , Lu^{3+} können lumineszieren und ihre linienartigen $4f$ - $4f$ -Emissionsspektren decken den kompletten Bereich von UV (Gd^{3+}) zu sichtbar (zum Beispiel Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Tm^{3+}) und Nah-Infrarot (NIR, Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+}) ab. Allgemeine spektroskopische Informationen zu den dreiwertigen Lanthanidionen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Einige Ionen sind fluoreszierend ($\Delta S = 0$), andere sind phosphoreszierend ($\Delta S \neq 0$). Die $4f$ - $4f$ -Übergänge sind sehr schmalbandig, da die Anregung eines $4f$ -Elektrons des Lanthanidions keine Änderung der chemischen Bindungen zwischen Ln^{3+} und Liganden bedingt, was wiederum durch die abgeschirmten $4f$ -Orbitale erklärbar ist. Demensprechend bleibt der interatomare Abstand im Grundzustand und im angeregten Zustand annähernd gleich, was wiederum sehr schmale Emissionsbanden und kleine Stokes-Verschiebungen innerhalb der Übergänge bedingt. Im Gegensatz dazu verlängern sich die interatomaren Abstände bei organischen Molekülen ausgehend vom Grundzustand und führen so zu breiteren Stokes-Verschiebungen und einer stärkeren vibronischen Kopplung (Abb. 6).

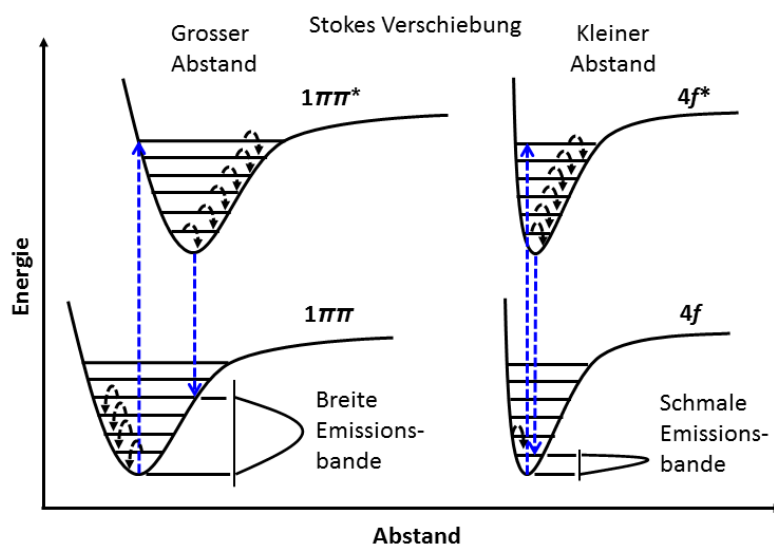


Abb. 6 Konfigurationsdiagramm für die Emission eines organischen Chromophors (links) und für eine Lanthanidion zentrierte Emission (rechts)

Für die Emission via $4f$ - $4f$ -Übergänge gelten die gleichen Kriterien wie bei der Absorption. Die Emission ist entweder durch ED- oder MD-Mechanismen erklärbar, und die Auswahlregeln sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Auswahlregeln für intrakonfigurale f - f -Übergänge

Mechanismus	Parität	ΔS	ΔL	ΔJ^a
ED	Ungleich	0	≤ 6	≤ 6 (2,4,6 bei J oder $J' = 0$)
MD	Gleich	0	0	0, ± 1
EQ	Gleich	0	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2

$J = 0$ zu $J' = 0$ Übergänge sind immer verboten

Wichtige Parameter zur Beschreibung der Lanthanidlumineszenz sind die intrinsische Quantenausbeute QY_{intern} und die Abklingzeit $\tau_{\text{obs}} = 1/k_{\text{obs}}$. Die Definition der intrinsischen Quantenausbeute erfolgt über die Korrelation der Ratenkonstante der Depopulation der angeregten Zustände k_{obs} mit der Strahlungsratenkonstante k^{rad} . Das

Verhältnis beider Raten kann auch durch die beobachteten τ_{obs} und die internen Strahlungsabklingzeiten τ_{rad} dargestellt werden.

$$QY_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{k^{\text{rad}}}{k_{\text{obs}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau^{\text{rad}}}$$

Bei der intrinsischen Quantenausbeute handelt es sich um die Quantenausbeute der Ln^{3+} -Lumineszenz bei direkter Anregung der 4f-Energieniveaus. Der Wert zeigt die Auswirkung von strahlungsfreien Deaktivierungsprozessen innerhalb und außerhalb der Koordinationssphäre des Ln^{3+} -Ions. Die Ratenkonstante k_{obs} ist die Gesamtsumme aus einzelnen Deaktivierungsprozessen, wie zum Beispiel vibronisch induzierte Deaktivierungsprozesse und photoneninduzierte Elektronentransfer-Prozesse.⁹⁸ Bei der Abwesenheit von strahlungsfreien Deaktivierungsprozessen wäre die Quantenausbeute 100 %, was jedoch schwer zu erreichen ist. Beispiele für Verbindungen auf der Basis von dreiwertigen Lanthanidionen mit annähernd 100 % Quantenausbeute im Festkörper sind zum Beispiel $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) mit $QY = 99 \%$ oder Terbium(III)-benzoat mit $QY = 100 \%$.¹⁰³ Die intrinsische Quantenausbeute hängt von der Energielücke zwischen dem Emissionsniveau und dem höchsten energetisch darunterliegenden Energieniveau ab. Je kleiner die Energielücke desto stärker spielen strahlungsfreie Deaktivierungsprozesse eine Rolle. Speziell die Vibrationsfrequenzen von funktionellen Gruppen von Liganden, welche an das Lanthanidion gekoppelt sind, können eine starke Deaktivierung bewirken. Gerade bei der NIR-Lumineszenz z.B. via Er^{3+} weisen Schwingungen von funktionellen Gruppen wie C-H-Deaktivierungsraten in der Größenordnung der Emissionsrate auf, was somit zu sehr starker vibronischen Quenchung der Lichtemission führt.⁶⁹

Aufgrund des verbotenen Charakters der f-f Übergänge, bringt die Nutzung des direkten Wegs der Anregung der 4f-Emissionsniveaus selten hocheffektive Leuchtmaterialien hervor, selbst wenn die intrinsische Quantenausbeute der Lanthanidionen sehr hoch wäre. Um das Problem der sehr schlechten Anregbarkeit der Lanthanide zu umgehen, wurden alternative Mechanismen und Wege entwickelt. Diese werden als Antennen-Effekt bezeichnet. Das lumineszierende Ln^{3+} -Ion wird in eine externe Matrix eingebunden, welche aus stark lichtabsorbierenden Liganden bestehen und als sogenannte „Light harvester“ („Lichtfänger“) fungieren. Das Grundprinzip ist hierbei die Lichtaufnahme durch eine um das Ln^{3+} -Ion aufgebaute, anregbare chemische Umgebung, welche die aufgenommene Energie auf das Ln^{3+} -Ion überträgt, und dieses wiederum seine charakteristische Lichtemission abgibt. Innerhalb des Energieübertragungsprozesses können verschiedene angeregte Zustände des Ln^{3+} -Ions beteiligt sein. Die Nutzung von 4f-5d-Zuständen als Energieabsorber und –überträger ist im Bereich der anorganischen Leuchtstoffe gut bekannt und wird für kommerzielle Phosphore verwendet.⁶⁴ Im Gegensatz dazu steht die Verwendung von organischen Molekülen als Antenne noch relativ am Anfang, da hier eine größere Komplexität des wechselseitigen Zusammenspiels einzelner elektronischer Zustände und Energiezustände vorliegt.

Die Lichtabsorption der organischen Liganden erfolgt in der Regel durch aromatische $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge, welche über große Absorptionsquerschnitte verfügen.¹⁰⁴ Als Alternative sind Energieniveaus der Singulett-Zustände, intra-ligand-charge-transfer Zustände (ILCT), LMCT- oder MLCT-Zustände innerhalb von Metallkomplexen möglich.¹⁰⁵ Aufgrund der starken Abschirmung der 4f-Orbitale gegenüber den äußeren elektronischen Einflüssen bzw. der äußeren chemischen Umgebung können innerhalb von

Lanthanidkomplexverbindungen die liganden- und metallzentrierten energetischen Zustände und Energieniveaus voneinander getrennt dargestellt werden. Die Energietransferpfade können mithilfe eines modifizierten Jablonski-Diagramms veranschaulicht werden. Einer der Hauptenergiewege ist die Laporte- und Spin-erlaubte, ligandenzentrierte Absorption (A) von Energie bei dem der Komplex vom Grundzustand (S_0) in den angeregten Zustand (S_1) angehoben wird, und die Energie anschließend via Intersystem-Crossing (ISC) mit einer Rate k_{isc} auf ein langlebiges Triplet-Energieniveau ($^3T^*$) übertragen wird. Im Weiteren kann ein Energietransfer aus dem Triplettniveau in das Lanthanidion $^3T^* \rightarrow Ln^*$ mit der Rate k^{et} erfolgen (Abb. 7). Eine spontane, metallzentrierte Lichtemission (je nach Art des Lanthanidions als Fluoreszenz (F) oder Phosphoreszenz (P)) schließt den „Light Conversion“ („Lichtumwandlungs“-) Prozess ab. Hierbei werden hochenergetische Photonen zu Photonen mit niedrigerer Energie umgewandelt. Parallel zu diesem Energietransferweg sind noch weitere Wege möglich. So können angeregte Singulett-Zustände ebenfalls einen Energietransfereffekt aufweisen.¹⁰⁶ Aufgrund der Komplexität des gesamten Energieumwandlungsprozesses wird vermutet, dass ca. 20-30 Übertragungsprozesse mit jeweils unterschiedlicher Auftrittswahrscheinlichkeit innerhalb des Systems auftreten.⁷² Die Kombination aller möglichen Energiezustände, speziell wenn zusätzlich z.B. ILCT-, LMCT- oder MLCT-Zustände hinzukommen, macht eine gezielte Entwicklung hocheffektiver Ln^{3+} -Emitter außerordentlich herausfordernd. Die Energieübertragung vom angeregten, koordinierten Antennen (Liganden)-Molekül auf das Lanthanidion kann über zwei Übertragungsmechanismen auf der Basis eines zweifachen Elektronenaustauschs (Dexter) oder einer elektrostatischen, multipolaren Wechselwirkung (Förster) erfolgen.

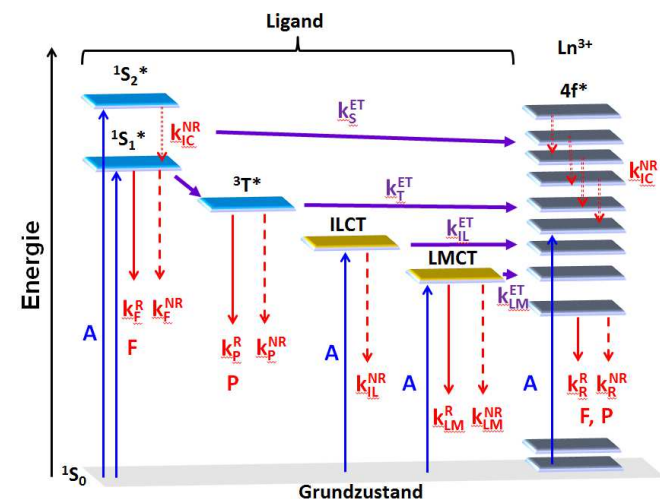


Abb. 7 Schematische Darstellung der Absorptions-, Migrations-, Emissions-Prozesse in Lanthanidkomplexen. $1S_n^*$ = Singulett-Zustand, $^3T^*$ = Triplet-Zustand, A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, k = Ratenkonstanten, R = strahlend, NR = strahlungsfrei, IC = Interne Konversion, ISC = Intersystem-Crossing (ISC), ILCT (IL) = Intra-Ligand Charge-Transfer, LMCT (LM) = Ligand-to-Metal Charge Transfer. Energierückübertragungsprozesse wurden nicht abgebildet.⁹⁶

Zur Entwicklung effektiver Phosphore auf der Basis dreiwertiger Lanthanidionen müssen folgende Kriterien erfüllt werden: Eine effektive Aktivierung der Lanthanid zentrierten Lumineszenz via Antenneneffekt, eine effektive Abschirmung des Lanthanidions von strahlungsfreien Energieabgabeprozessen, eine lange Verweildauer der Anregungsenergie im angeregten Zustand, eine lange zeitliche photochemische Stabilität

und eine starke Absorption im UV-Bereich. Im Zuge der Entwicklung solcher Leuchtstoffe konnten phänomenologische Regeln ermittelt werden, die jedoch eine sehr starke Vereinfachung darstellen.¹⁰⁴ Hierbei wird sich ausschließlich auf den einfachen $^1S^*-^3T^*-Ln^*$ -Energietransferweg und auf den energetischen Abstand des $^3T^*$ und des emittierenden Ln^{3+} Energieniveaus konzentriert. Die maximale Quantenausbeute der Emission wird in der Regel bei der Population der Energieniveaus oberhalb des Emissionsenergieniveaus erreicht, wobei auf einen Energierücktransfer der Energie von Zuständen der Lanthanidionen auf das Triplettniveau geachtet werden muss. Ein idealer Wert für den energetischen Abstand zwischen Triplettzustand und emittierenden Energieniveau des Lanthanids ist ca. $2000-3000\text{ cm}^{-1}$. Erschwerend kommt hinzu, dass offensichtlich der Typ des Liganden hierfür eine entscheidende Rolle spielt. *Bünzli et al.* konnten über die Bestimmung der Eu^{3+} -Quantenausbeute nachweisen, dass die höchsten Werte der Quantenausbeute bei Komplexen mit Schiff'sche Basen¹⁰⁷ mit der Position des Triplettenergieniveaus auf der Höhe des 5D_0 Energieniveaus liegt. Im Falle von β -Diketonaten¹⁰⁸ tritt dies bei der Position des Triplettenergieaus auf der Höhe des 5D_1 Energieniveaus ein, bei Polyaminocarboxylate¹⁰⁹ mit dem Triplettenergieaus auf der Höhe des 5D_2 Energieniveaus. Zusätzlich konnte zum Beispiel an einer isotypen Komplexreihe auf der Basis von Eu^{3+} und Tb^{3+} mit den gleichen Polyaminocarboxylaten eine höhere Quantenausbeute für die Tb^{3+} -Spezies ermittelt werden, was wiederum direkt auf die größere Energielücke im Tb^{3+} -Ion ($^5D_4-^7F_0$) verglichen mit der kleineren Energielücke des Eu^{3+} -Ions ($^5D_0-^7F_6$) zurückgeführt werden kann.¹⁰⁹ Im Falle des Ligandendesigns ergeben sich somit folgende Vorgaben: Die Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplettenergieaus sollte $\Delta E(^1S^*-^3T^*) \approx 5000\text{ cm}^{-1}$ betragen, $\Delta E(^3T^*-Ln^*$ Emissionsenergieaus) sollte sich im Bereich $\approx 2500-3500\text{ cm}^{-1}$ bewegen. Des Weiteren sollten zur Abschwächung von strahlungsfreier Deaktivierung der Anregungsenergie niederenergetische LMCT-Zustände speziell für Sm^{3+} , Eu^{3+} und Yb^{3+} und hoch-energetische Schwingungen in der ersten und zweiten Koordinationssphäre vermieden werden.

Koordinationspolymere und MOFs liegen im Gegensatz zu einfachen Komplexen und organischen Molekülen immer in einer Festkörperstruktur vor. Hierbei erfolgt aufgrund des polymeren Charakters der Stoffe eine Umwandlung von diskreten, einzelnen, quantenmechanisch ermittelbaren Energieniveaus in überlappende Energiebänder. Berechnet wurden diese beispielweise am MOF-Modellsystem MOF-5⁹ von *Civalleri*.¹¹⁰ Aufgrund der Eigenschaft der elektronischen Bandstruktur können beobachtete Lumineszenzeffekte nicht ausschließlich mit klassischen Modellsystemen aus der Komplexchemie beschrieben werden, als Einstieg für eine grundsätzliche Erklärung der Effekte sind sie aber ein guter Einstieg. Zusätzlich hierfür können auch weitere Lumineszenzeffekte durch z.B. Wirt-Gast-Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen zwischen interpenetrierenden MOFs auftreten. Eine Übersicht über die umfangreiche Thematik bilden Übersichtartikel folgender Autoren: *Allendorf*,²⁸ *Binnemans*,⁹⁵ *Chen*,³⁰ *Rocha*³¹ und *Müller-Buschbaum*.³²

In Abhängigkeit zum verknüpfenden Liganden und Metallzentrum, können innerhalb des gerüstartigen verschiedene Lumineszenzarten auftreten.

Die ligandenzentrierte Emission (LC = ligand-centered) basiert auf den Lumineszenzeigenschaften der verknüpfenden Liganden, welche sich in der Regel nur gering von den freien Liganden unterscheiden und mit dem klassischen Jablonski-Modell beschrieben werden können. Durch die Koordination an ein Metallion kann sich ein Schweratomeffekt ausbilden, welcher die kurzlebige Fluoreszenz des organischen Moleküls in eine

langlebige Triplett-Phosphoreszenz umwandeln kann. Zur Ermittlung der energetischen Position des Triplett-niveaus eines Koordinationspolymers können im Bereich der Elemente der seltenen Erden die Ionen Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} oder Lu^{3+} als verknüpfende Metallzentren verwendet werden. Aufgrund der elektronischen Eigenschaften der genannten Ionen, schalten diese mit hoher Wahrscheinlichkeit die Phosphoreszenz der Liganden innerhalb des ausgebildeten Koordinationspolymers frei.¹¹¹⁻¹¹⁴

Eine weitere Möglichkeit ist die Emission aus angeregten elektronischen Zuständen, welche sich durch die Bildung von Exciplex- bzw. Excimer-Paaren zwischen Gerüstliganden untereinander bzw. mit eingelagerten Liganden oder Gastmolekülen ausbilden können. Beispiele hierfür ist die Exciplex zentrierte Fluoreszenz von Pyren in einem Zn^{2+} und bipy-haltigen Koordinationspolymer¹¹⁵ oder die Wechselwirkung zwischen Liganden auf der Basis von Pyridyl- und Porphyrin-Einheiten.¹¹⁶

Eine metallzentrierte Emission (MC = metal-centered) basiert in der Regel auf der Einbringung von Lanthanidionen. Hierbei muss zwischen der Verwendung von dreiwertigen Ln^{3+} Spezies auf der Basis von $4f-4f$ -Übergängen und auf Lanthanidionen auf der Basis von $5d-4f$ -Übergängen unterschieden werden. Beispiele für lumineszierende Ln^{3+} -MOFs sind mittlerweile vielfältig und zeigen variantenreiche Kombinationen von strukturellen Eigenschaften und Lumineszenzeffekten. Beispielverbindungen mit den typischen Ln^{3+} -Emitterionen Eu^{3+} und Tb^{3+} für den VIS-Bereich sind das bekannte ${}^3[Tb(btbb)(H_2O)] \cdot 2(C_6H_{12}O)$ (MIL-103; $btbb = 1,3,5$ -Benzentrisbenzoat)¹¹⁷ und ${}^3[Eu_2L_3(dmsO)_2(MeOH)_2] \cdot 2(dmsO)3(H_2O)$ ¹¹⁸ mit $L = 4,4$ -ethen-1,2-diylidbenzoat, bei dem die Lumineszenz reversibel durch die Zugabe von Iod gequenchet werden kann. Für die Ionen Sm^{3+} und Dy^{3+} gibt es weit weniger Vertreter, wie zum Beispiel ${}^3[Sm_2(bpydc)_3(H_2O)_2(def)] \cdot 2(def)$ ¹¹⁹ ($bpydc = 2,2'$ -Bipyridin-5,5'-dicarboxylat; $def = N,N$ -diethylformamid) oder ${}^2[Dy(2,4'$ -bpdc)(dmf)₂(NO₃)]¹²⁰ ($2,4'$ -bpdc = 2,4-Biphenyl-dicarboxylat). Auch im NIR-Bereich gibt es emittierende Ln-MOFs auf Basis der Ln^{3+} -Ionen Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} wie zum Beispiel ${}^2[Ln(Hhqc)(ox)(H_2O)_2]$ ¹²¹ ($Hhqc = 4$ -hydroxyquinolin-2-carboxylat) mit $Ln = Nd, Yb$.

Die Vielzahl an Ln-MOFs und Koordinationspolymere wird durch Möglichkeit der Bildung von Dotier- und Mischkristallreihen erheblich erweitert. So können in vielen Fällen aufgrund der ähnlichen Ionenradien nahezu alle dreiwertigen Lanthanidionen gegenseitig ausgetauscht werden. Beispiele sind hierbei auf der Basis von Glutarat- und Succinat-Liganden sind poröse Mischkristallreihen wie ${}^3[Eu_xGd_{1-x}(glut)]$ und ${}^3[Eu_xY_{1-x}(succ)]$ ¹²² oder MOFs mit Ln^{3+} - Ln^{3+} -Substitution der MIL-Reihe wie MIL-78(Y, Eu) wie ${}^3[Y_{1-x}Eu_x(1,3,5-btc)]$ mit $x = 0.024$ ¹²³ wie ${}^3[Y_{1-x}Eu_x(1,2,4-btc)]$ mit $x = 0.03$ ¹²⁴ ($btc =$ Benzen-tricarboxylat). Mischkristallreihen bieten auch die Möglichkeit durch die Kombination von verschiedenen Lanthanidionen Weißemitter-Materialien zu synthetisieren.¹²⁵ Auch im NIR-Bereich sind Kombinationen aus unterschiedlichen Ln^{3+} -zentrierten Lichtemissionen möglich. Mithilfe von Zusammensetzungen der Gerüststruktur ${}^3[Ln_2(pvdc)_3(H_2O)_2]$ mit $Ln = Nd, Er, Yb$ können verschiedene barcode-artige Emissionsprofile generiert werden.^{126, 127} Weitere Beispiele sind im Review-Artikel von Müller-Buschbaum et al. erläutert.¹²⁸

2.3 Liganden – Aufbau und Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Synthese neuer Koordinationsverbindungen die Liganden Pyridin (py), 4,4'-Bipyridin (bipy), 1,2-Di-(4-pyridyl)-ethan (dpa), 1,2-Di-(4-pyridyl)-ethen (dpe), Pyrazin (pyz), Pyrimidin (pym) und Pyridazin (pyd) verwendet. Die Auswahl der organischen Liganden basierte auf strukturchemischen

Überlegungen und elektronische Eigenschaften der Moleküle, welche im Folgenden erläutert werden. Alle verwendeten Liganden sind in Abb 8 dargestellt.

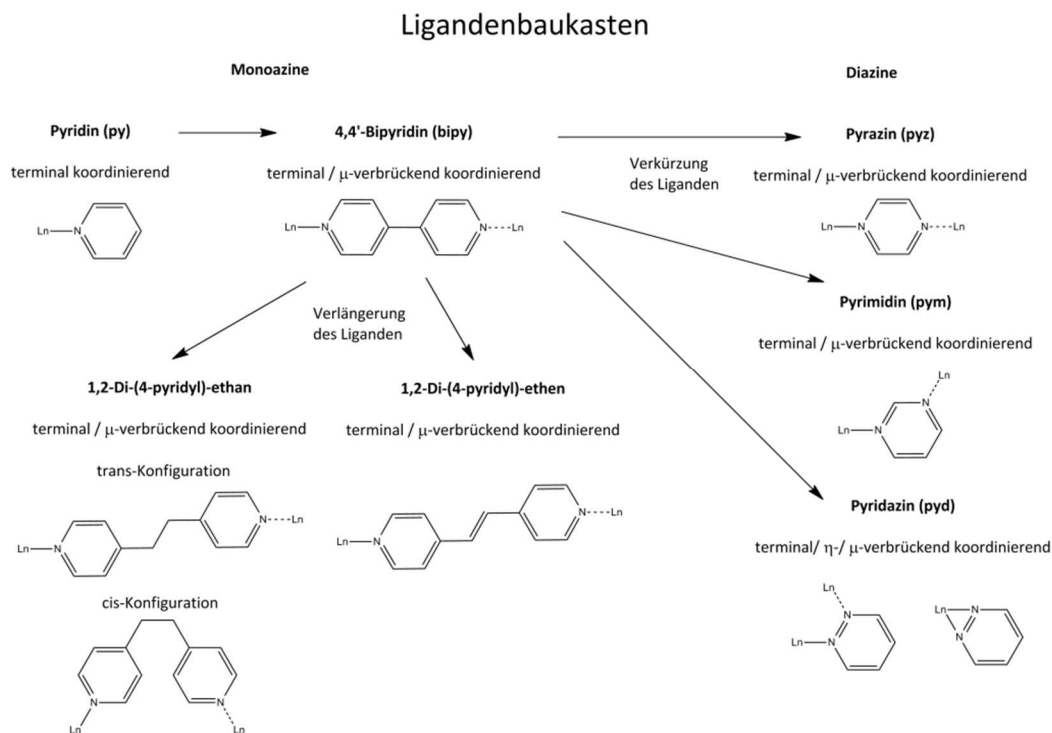


Abb. 8 Schematische Darstellung aller verwendeten Liganden zur Synthese neuartiger Ln-Cl-pyridyl-Verbindungen.

Py (Smp.: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}^{129}$, Sdp.: $115\text{ }^{\circ}\text{C}^{130}$) ist ein terminal koordinierender Ligand und reagiert mit Lanthanidchlorid bereits bei Raumtemperatur unter der Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten. Die gebildeten Lösungsmittelkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]^{131}$ können anschließend, in Kombination mit verknüpfenden Liganden wie bipy, dpa, dpe und pyz unter solvothermalen Bedingungen höher vernetzte Koordinationspolymere aufbauen. Bei bipy (Smp.: $111\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp.: $302\text{ }^{\circ}\text{C}^{132}$) handelt es sich um ein lineares Linker-Molekül mit einer Länge von 712.0 pm^{133} , welches breite Anwendung als Linker-Ligand beim Aufbau von Koordinationspolymeren findet.¹³⁴⁻¹³⁶ Es erlaubt eine lineare verbrückende Verknüpfung zweier Ln^{3+} -Ionen, kann aber auch terminal an nur einem Ln^{3+} -Ion koordinieren. Eine Verlängerung der Brücke zwischen zwei direkt mittels C-C Einfachbindung in *para*-Stellung verbrückten Pyridyleinheiten um eine Ethan- bzw. Ethen-Einheit führt zu den Liganden 1,2-Di-(4-pyridyl)-ethan (dpa) (Smp.: $110\text{-}111\text{ }^{\circ}\text{C}^{137}$; Zersetzung: $272\text{-}273\text{ }^{\circ}\text{C}^{138}$) und 1,2-Di(4-pyridyl)-ethen (dpe) (Smp.: $150\text{-}153\text{ }^{\circ}\text{C}^{139}$). Der Linker dpa ist aufgrund der Ethyl-Gruppe sehr beweglich und kann somit verschiedene Konfigurationen (*cis/trans*), eine dadurch bedingte unterschiedliche Länge im Bereich von 640 pm (*cis*) bis 950 pm (*trans*) sowie Verknüpfungswinkel im Bereich von 88° bis 180° einnehmen.¹⁴⁰ Der dpe-Ligand ist wiederum aufgrund der Ethenyl-Gruppe eher starr, hat eine feste lineare Ausrichtung (Winkel N1-„Schwerpunkt des Moleküls“-N2 180°) mit *trans*-Konfiguration und einer Länge von 943.1 pm^{141} . Die Diazin-Liganden stellen eine Verkürzung der Wegstrecke über die organische Verbrückung dar. Pyrazin (Smp.: $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp.: $116\text{ }^{\circ}\text{C}^{142}$) kann aufgrund des in *para*-Stellung vorhandenen zweiten Stickstoffatom verbrückend bzw. terminal koordinieren und bietet bei μ -Koordination eine starre lineare Verbindung mit dem Winkel N1-Schwerpunkt des Moleküls-N2 180° zwischen zwei Ln^{3+} Zentren mit einer Ligandenlänge von 276.7 pm dar.¹⁴³

Aufgrund der *meta*-Stellung des zweiten Stickstoffatoms in Pyrimidin (Smp.: 22 °C, Sdp.: 124 °C)¹⁴⁴ erfolgt eine Verringerung des Winkels N1-cent-N2 auf 120° (cent = centroid, d. h. Schwerpunkt des Rings) und ein N-N-Abstand von 238.5 pm.¹⁴⁵ Für Pyridazin (Smp.: -7 °C, Sdp.: 83 °C)¹⁴⁶ ist die terminale über ein oder zwei (η^2)-N-Atome bzw. eine μ -verbrückende Koordination möglich. Der Winkel N1-cent-N2 beträgt 60° und der N-N-Atomabstand beträgt 134.6 pm.¹⁴⁷

Aufgrund ihres aromatischen Charakters eignen sich Pyridylringe sehr gut als Lichtabsorber. Die ringförmigen π -Elektronen Systeme weisen im spektralen UV-Bereich $\lambda < 380$ nm (DIN 5031-7)¹⁴⁸ hohe Absorptionskoeffizienten auf und können somit als Lichtabsorber-Moleküle für den Einfang von Anregungsenergie verwendet werden. Die Extinktionskoeffizienten nehmen hierbei in der Reihe bipy>dpa>dpe>pyz>py~pym~pyd ab. Der Ligand bipy ist somit der effektivste Absorber (Abb. 9).

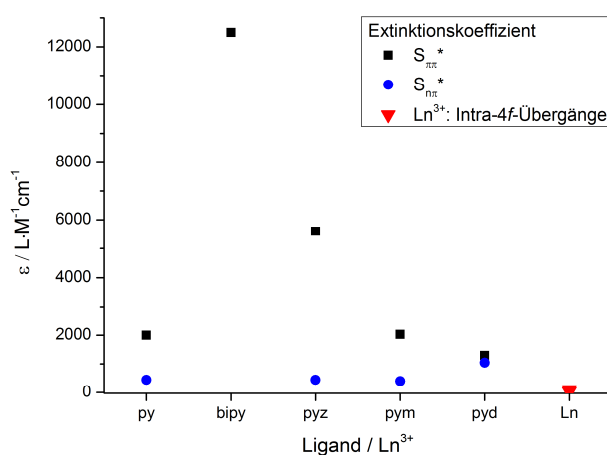


Abb. 9 Graphische Darstellung der Extinktionskoeffizienten der Liganden py, bipy, dpa, dpe, pyz, pym, pyd.

Die Energieaufnahme erfolgt über die Anregung von Elektronen aus dem π -aromatischen oder aus dem nichtbindenden, freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms innerhalb des Rings. Beispielhaft wird dies am freien py-Molekül dargestellt. Abb. 10 zeigt das MO-Schema des aromatischen Systems von py¹⁴⁹ mit der Aufspaltung der Energielevel in bindende und anti-bindende Orbitale, wobei das freie Elektronenpaar des N-Atoms bei freiem py nichtbindend ist (1.). Aufgrund der Energiedifferenzen zwischen den besetzten und nicht besetzten Orbitalen kann entweder ein Elektron aus dem bindenden Orbital des π -Elektronensystems ($\pi \rightarrow \pi^*$) oder ein Elektron aus dem nichtbindenden Orbital des freien Elektronenpaars ($n \rightarrow \pi^*$) in das LUMO des py-Moleküls angeregt werden. Die hierfür benötigte Energie ist mind. 38.000 cm^{-1} für ein e^- aus dem π -System und mind. 34.000 cm^{-1} für ein e^- aus dem nichtbindenden Orbital.¹⁵⁰ Aufgrund der Beibehaltung des gleichgerichteten Elektronenspins entspricht dies der Anregung des Moleküls von Grundzustand S_0 in die angeregten Singulett-Zustände $^1S_{(1)\pi\pi^*}$ und $^1S_{(2)\pi\pi^*}$. Die energiezehrende Umkehr der Spinrichtung des Elektrons führt zur Bildung der Triplettzustände $^3T_{(1)\pi\pi^*}$ und $^3T_{(2)\pi\pi^*}$ bei niedrigeren Energien von 29.577 cm^{-1} und 32.000 cm^{-1} (2.). Eine Übertragung in ein vereinfachtes Jablonski-Diagramm erklärt das Lumineszenzverhalten von py. Eine Fluoreszenz aus dem $^1S_{1/2}$ Zustand ist in py aufgrund des sehr effektiven Intersystem-Crossing-Prozesses kaum beobachtbar. Hierbei wird die Anregungsenergie auf die Triplett-niveaus übertragen, welche nun durch Innere Konversion (IC) und unter der Berücksichtigung von Kasha's Regel zu einer

Phosphoreszenz aus dem ${}^3T_{(1)\pi\pi^*}$ Zustand führt (3.). Durch Photolumineszenzuntersuchungen können die jeweiligen Übergänge ausgemessen werden. Die Anregungsbanden ${}^1S_{(1)\pi\pi^*}$, ${}^1S_{(2)\pi\pi^*} \leftarrow {}^1S_0$ können bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ und $\lambda = 325 \text{ nm}$ beobachtet werden und korrelieren gut mit den energetischen Positionen der berechneten Zustände. Eine Fluoreszenz ${}^1S_{(2)\pi\pi^*} \rightarrow {}^1S_0$ im Bereich $\lambda = 350 \text{ nm}$ ist nur sehr schwach ausgeprägt, wohingegen die Phosphoreszenz ${}^3T_{(1)\pi\pi^*} \rightarrow {}^1S_0$ im Bereich von $\lambda = 387 \text{ nm}$ aufgrund des effektiven ISC-Prozesses stark ausgeprägt ist. Zusätzlich lässt sich sehr gut die Kopplung der vibronischen Subzustände an der Bandenaufspaltung erkennen. Die Ermittlung der energetischen Positionen der jeweiligen Singulett- und Triplettzustände der verwendeten Liganden py, bipy, dpa, dpe, pyz, pym und pyd sowie deren Photolumineszenzverhalten gibt Aufschluss auf mögliche Übertragungswege von Anregungsenergie auf ein angekoppeltes Ln^{3+} -Ion und hilft somit bei dem Verständnis der Lumineszenz und der gezielten Entwicklung effektiver Lanthanidemitter auf der Basis von LnCl_3 und verschiedenen Pyridylliganden. Abb. 11 zeigt die Position der jeweiligen energetischen Zustände der verwendeten Liganden, welche aus der Literatur ermittelt werden konnten.

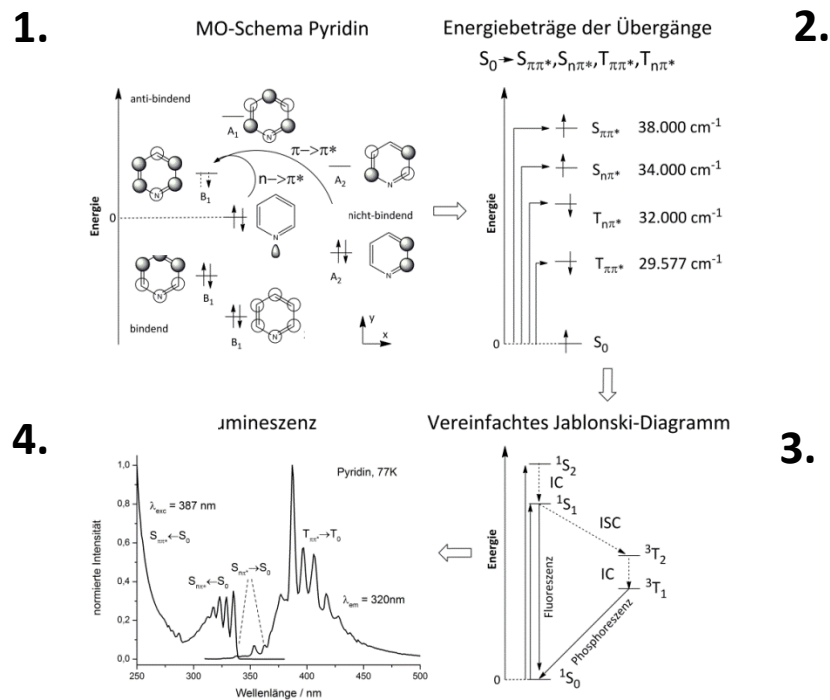


Abb. 10 Schema zur Ermittlung photospektroskopischer Daten am Beispiel von anhand von py. Beginnend beim MO-Schema (1.) über die Zuordnung der Elektronenübergänge (2.), der Aufstellung eines vereinfachten Jablonski-Diagramms (3.) und die finale Zuordnung der Übergänge (4.).

Eine Auflistung der Zustandsenergielevel erfolgt in Tabelle 4. Die exakten spektroskopischen Eigenschaften der Moleküle py, bipy, pyz, pym und pyd wie Absorptionsdaten und Lumineszenzspektren, Lebenszeiten, etc. sind im Detail in einem Übersichtsartikel von *Nurmukhametov et al.* aufgelistet.¹⁵⁰ Für die spektroskopischen Eigenschaften von dpa konnte keine Literatur gefunden werden. Die energetischen Positionen der Singulett- und Triplett-niveaus wurde aus eigenen Messungen ermittelt.

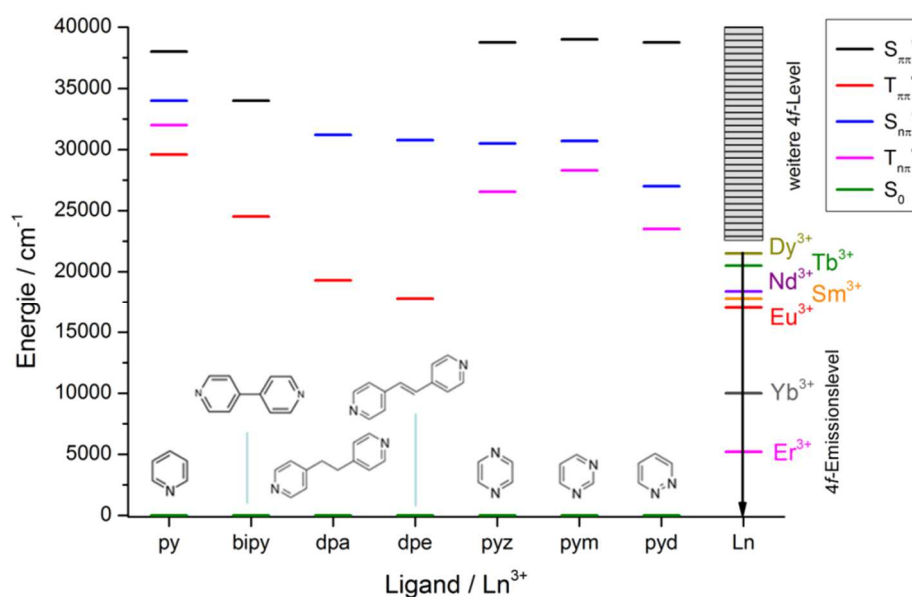


Abb. 11 Graphische Abbildung der Singulett und Triplett-Energieniveaus der freien Liganden py, bipy, dpa, dpe, pyz, pym und pyd.

Tabelle 4 Auflistungen der ermittelbaren Singulett und Triplett-Energieniveaus der verwendeten Liganden.

Ligand	$^1S_{\pi\pi}^*$ (cm ⁻¹)	$^1S_{np}^*$ (cm ⁻¹)	$^3T_{\pi\pi}^*$ (cm ⁻¹)	$^3T_{np}^*$ (cm ⁻¹)	ϵ (L·M ⁻¹ cm ⁻¹)
py	38.000 ¹⁵¹	34.000 ¹⁵¹	29.577 ¹⁵²	32.000 ¹⁵²	$^1S_{np}^* = 2.000$, $^1S_{\pi\pi}^* = 450$ (Cyclo-C ₆ H ₁₂) ¹⁵³
bipy	34.000 ¹⁵⁴	-	24.530 ¹⁵⁴	-	$^1S_{np}^* = 12.500$ (MeCN) ¹⁵⁵
dpa	-	31.200 ^[a]	19.300 ^[a]	-	-
dpe	-	30.770 ¹⁵⁶	17.800 ¹⁵⁷	-	-
pyz	38.763 ¹⁵³	30.500 ¹⁵³	-	26553 ¹⁵³	$^1S_{np}^* = 5.600$, $^1S_{\pi\pi}^* = 450$ (Cyclo-C ₆ H ₁₂) ¹⁵³
pym	39.000 ¹⁵³	30.700 ¹⁵³	-	28300 ¹⁵³	$^1S_{np}^* = 2.030$, $^1S_{\pi\pi}^* = 400$ (Cyclo-C ₆ H ₁₂) ¹⁵³
pyd	38.750 ¹⁵³	27.000 ¹⁵³	-	23500 ¹⁵³	$^1S_{np}^* = 1.300$, $^1S_{\pi\pi}^* = 1040$ (Cyclo-C ₆ H ₁₂) ¹⁵³

^[a] Werte aus eigenen Messungen ermittelt.

2.4 Synthesekonzepte zur Darstellung von Ln-N-Koordinationspolymeren und MOFs

Syntheserouten zur Darstellung lanthanidhaltiger Koordinationspolymere und MOFs basieren auf solvothermalen Verfahren.^{158, 159} Als Lanthanidquelle fungieren hierbei Edukte wie Ln₂O₃,¹⁶⁰ LnCl₃·nH₂O^{161, 162} und Ln(NO₃)₃·nH₂O,^{163, 164} welche solvothermal mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln und verbrückenden Liganden mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, wie Carboxylaten oder Alkoholaten³⁰ umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu ist die Verwendung von Konnektorliganden mit stickstoffhaltigen, funktionellen Gruppen aufgrund der hohen Oxophilie der Lanthanidionen eine synthesechemische Herausforderung. Der einfache Ersatz von sauerstoffhaltigen Konnektorliganden durch stickstoffhaltige Liganden ist in typischen Lösungsmitteln wie H₂O, Alkohole, Aldehyde, Ether usw. nicht ohne weiteres möglich, da eine Koordination des Lösungsmittels gegenüber dem Konnektorliganden bevorzugt wird. Eine ausgiebige Übersicht über existierende Ln³⁺-Lösungsmittelkomplexe wurde von Mishra erstellt.¹⁶⁵ Des Weiteren bringen Konnektorliganden und

Solvensmoleküle mit möglichen OH- und NH-Schwingungen einen Quenchingprozess für die Lanthanid-zentrierte Lumineszenz mit ein, da hierdurch zusätzliche strahlungsfreie Wege zur Abgabe der Anregungsenergie zu Verfügung gestellt werden.^{166, 167} Indem man Konnektorliganden auf der Basis von aromatischen Mono- und Diazinen verwendet, können stark quenchede funktionelle Gruppen vermieden werden, wobei zusätzlich effektive Antennenliganden an das Lanthanidzentrum koordinieren. Lanthanidquellen mit koordinierenden sauerstoffhaltigen Liganden können nur sehr schwer von stickstoffhaltigen Liganden substituiert werden. Im Falle von bipy können eine begrenzte Anzahl an multidimensionalen Netzwerken und Gerüststrukturen nur in Kombination mit weiterem Sauerstoff funktionalisierten Liganden aufgebaut werden.¹⁶⁸⁻¹⁷² Durch eine chemische Modifikation der Pyridyl-Liganden kann die Oxophilie der Ln³⁺-Ionen ausgenutzt werden. So kann beispielweise eine μ_2 -Verbrückung zweier Ln³⁺-Zentren über einen stark funktionalisierten bipy-Liganden aufgebaut werden. Beispielweise kann bipy zu bipy-N,N'-dioxid¹⁷³ oxidiert werden, sowie weitere chelatisierenden Gruppen auf der Basis von Pyridyl-,¹⁷⁴ Pyrazol-¹⁷⁵, 1,2,3-Triazol-¹⁷⁶, Carboxyliganden⁵¹ und Tetraazagruppen¹⁷⁷ hinzugefügt werden. Um eine Modifikation der Pyridylliganden zu umgehen, kann die Lanthanidquelle abgeändert werden. Hierbei erwiesen sich die wasserfreien Lanthanidtrichloride als geeignete Precursoren. Die Struktur der Lanthanidchloride kann durch pyridylhaltige Liganden in Form einer Lewis-Säure-Base-Adduktion aufgelöst werden. Die organischen Liganden dienen somit als chemische Schere und schneiden chemische Ln³⁺-Cl-Baueinheiten aus dem Salz und bilden Koordinationsverbindungen.

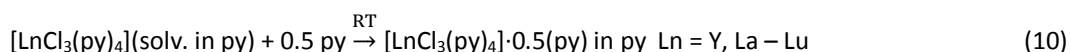
Darstellung von Ln-N-MOFs und Koordinationspolymeren

Zur Darstellung von Ln-N-MOFs wurde eine neuartige solvensfreie Schmelzsynthesemethode von Müller-Buschbaum entwickelt.⁸¹ Das Grundprinzip ist hierbei das zersetzungsfreie Schmelzen eines organischen Liganden und dessen direkte Umsetzung mit einem metallhaltigen Edukt. Die Synthesemethode hat sich vor allem bei der Synthese neuartiger homoleptischer Metall-Stickstoff-Koordinationspolymere bewährt.^{82, 84, 178-180} Der synthesechemische Zugang erfolgt hierbei über eine Redoxreaktion zwischen einem Seltenerdmetall und einem redoxaktiven Liganden unter der Abgabe von Wasserstoff. Auch im Bereich unedler Hauptgruppen- und Übergangsmetalle wie Ga,^{181, 182} Fe, Co und Zn¹⁸³ ist eine analoge Syntheseroute möglich. Eine Übertragung der Schmelzsynthesemethode auf die Reaktion von Lanthanidsalzen mit redoxinaktiven Liganden unter der Bildung von Säure-Base-Addukten konnte von C. Höller erreicht werden. Die direkte Umsetzung der wasserfreien Lanthanidchloride mit aromatischen Dinitrilen,^{85, 184-186} oder bipy via Schmelzsynthese führt zur Ausbildung von zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymeren und MOFs. Im Falle von $\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ und $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd, Sm-Yb^{86, 188, 189} dient das bipy als strukturdirektierendes Edukt, als Templatmolekül und als Reaktionsmedium. Ein Vorteil dieser Synthesemethode ist der Verzicht auf Co-Liganden als Lösungsmittel, so dass eine weitere ungewollte Koordination von Lösungsmittelliganden an das Lanthanidzentrum nicht auftreten kann. Des Weiteren kann durch die sich bei der Reaktion verbrauchende Schmelze eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte erreicht werden, was zu einer Erleichterung der Aufreinigung des Reaktionsproduktes führt. Um ein phasenreines Produkt zu erhalten ist die Absublimation des überschüssigen organischen Liganden in der Regel ausreichend.

Temperaturabhängige Strukturuntersuchungen zeigten für die genannten MOF-Verbindungen weitere kristalline Phasen bei höheren Temperaturen, welche jedoch strukturell noch nicht aufgeklärt werden konnten. Produkte aus der Schmelzsynthese sind oft mikrokristallin und eine strukturelle Charakterisierung ist somit erschwert, da das Züchten messbarer Einkristalle nicht immer möglich ist. Im Zuge dieser Problematik konnten von *J.-C. Rybak* erfolgreich Berechnungen zur Strukturlosungen auf der Basis von Röntgenpulverdiffraktometriedaten durchgeführt werden. Der Fokus lag hierbei jedoch auf der Strukturbestimmung von homoleptischen Ln-Azolat-Koordinationspolymeren.¹⁹⁰ Eine erfolgreiche Übertragung der Methode auf Verbindungen mit LnCl_3 und verlängerten Monoazinliganden war bis jetzt noch nicht möglich. Eine strukturelle Aufklärung der Hochtemperaturphasen aus dem Reaktionssystem LnCl_3 und bipy erfordert somit eine andere Vorgehensweise und stellt eine Herausforderung dar, die in dieser Dissertation angegangen wird.

Einbringung des Co-Solvens Pyridin

Im Zuge verschiedener Umsetzungen von LnCl_3 mit bipy via Schmelzsynthesemethode zeigte sich, dass der Ligand bipy in flüssiger Form in der Lage ist, die ionische Strukturen der Lanthanidchloride LnCl_3 (Ln: Pr-Gd, UCl_3 -Typ, Ln: Tb, PuBr_3 -Typ, Ln: Dy-Yb und Y, YCl_3 -Typ)¹⁹¹ wie eine „chemische Schere“ zu knacken. Die Reaktion des Liganden mit LnCl_3 zu einem Koordinationspolymer erfolgt hier in einem sehr schmalen Temperaturfenster zwischen dem Schmelzpunkt des Liganden und der finalen Bildung des Koordinationspolymers, wodurch die Kristallzüchtung stark erschwert wird. Ein dem bipy-Liganden sehr ähnlicher Ligand ist das Monoazin Pyridin (weitere Informationen Kapitel 2.3), welches auch bei Raumtemperatur flüssig ist. Analog zu bipy kann py als Lösungsmittel die LnCl_3 -Salze aufbrechen und reaktive Lösungsmittelkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]$ bilden. Beobachtungen von *Li et al.* bestätigen die Bildung von LnCl_3 -py-Komplexen mit Ln = Y, La, Er bei Umsetzung von LnCl_3 mit py in der Siedehitze.¹³¹ Mithilfe eines Kontrollperiments konnte die Bildung von kristallinem $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu, Tb bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Die Reaktionsdauer ist jedoch auf mehrere Tage ausgedehnt. Die Reaktionsgleichungen sind in Gleichung 9 und 10 aufgeführt.



Solvensassistierte und solvothermale Umsetzungen von LnCl_3 mit Mono- und Diazinen

Bei solvensassistierten Reaktionen wird nur ein geringer Anteil an Lösungsmittel zugegeben. Im Falle des Reaktionssystems LnCl_3 und bipy erfolgt die Zugabe von Pyridin. Die verwendete Menge ist hierbei so gering, dass keine komplette Lösung der Edukte erfolgt. Innerhalb der Reaktionsampullen ist dies durch die Bildung einer heterogenen Phase, bestehend aus dem Lanthanidchlorid und dem verbrückenden Liganden, der mit Pyridin angefeuchtet ist, zu beobachten. Hierdurch wird eine bessere Kristallisation von entstehenden Produkten bei einer Reaktion erreicht, da das Vorhandensein einer flüssigen Phase die Mobilität der molekularen Liganden und Ln^{3+} -Ionen bzw. Lösungsmittelkomplexe drastisch erhöht. So tendiert das freie bipy zum Beispiel aufgrund der großen Siedetemperaturunterschiede zwischen bipy und py dazu, bei steigenden

Temperaturen an Ln^{3+} -Ionen koordinierendes Pyridin zu verdrängen und bipy-haltige Koordinationspolymere zu bilden. Der Übergang zu Umsetzungen mit solvothermalen Charakter ist hierbei fließend. Mit einer Erhöhung des Lösungsmittelanteils zur kompletten Lösung der Edukte und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur über den Siedepunkt des Lösungsmittels stößt man in diesen Reaktionsbereich vor. Die verwendete Ampullentechnik, welche für die Schmelzsynthese genutzt wird, bietet sich hierfür sehr gut an. Die chemische Reaktion profitiert nun von einer exponentiell gesteigerten Reaktivität zwischen dem Salz und dem Liganden.¹⁵⁸ Der Einsatz von Pyridin als solvothermales Lösungsmittel kann einfach auf andere Konnektorliganden wie dpa, dpe und pyz übertragen werden. Zusätzlich können andere bei Raumtemperatur flüssige Liganden wie Diazine als Lösungsmittel verwendet werden.

3 Spezieller Teil

3.1 Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von LnCl₃/bipy mit bzw. ohne py - Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel wird die solvothermale Darstellung der neuartigen Komplexe [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆]¹⁹² mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**), Eu(**5**), Gd(**6**), Tb(**7**), Dy(**8**), Ho(**9**), Er(**10**), Tm(**11**), Yb(**12**) und der Koordinationspolymere ¹_∞[LnCl₃(μ-bipy)(py)₂](py) mit Ln = Gd(**13**), Tb(**14**), Dy(**15**), Ho(**16**), Er(**17**), Yb(**18**),¹⁹³ sowie des salzartigen Koordinationspolymers ¹_∞[Lu₂Cl₅(bipy)₂(py)₄]¹_∞[LuCl₄(bipy)](**19**)¹⁹³ und des Netzwerks ²_∞[Ce₂Cl₆(bipy)₄](py)(**20**)¹⁹⁴ beschrieben. Des Weiteren bilden sich unter salzsauren Bedingungen im Reaktionssystem LnCl₃, bipy und py Koordinationspolymere vom Typ ¹_∞[Hpy][LnCl₄(bipy)](py) mit Ln = Y(**21**), Tb(**22**), Yb(**23**), Lu(**24**) und ²_∞[Hpy]₂[Sm₂Cl₈(bipy)₃]-2(py)(**25**) sowie ¹_∞[Hdpa][EuCl₄(dpa)](**26**). Außerdem wird die Schmelz-synthese der MOFs ²_∞[Ln₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy) mit Ln = Nd(**27**), Sm(**28**), Eu(**29**), Gd(**30**), Tb(**32**), Dy(**33**), Er(**34**), Yb(**35**) sowie der Dotierreihe Gd_{2-x}Y_xTb_y(**31A-G**) aufgeführt. In Kombination mit der Aufklärung der thermisch bedingten, strukturellen Kondensation von ³_∞[La₂Cl₆(bipy)₅]-4(bipy) und ²_∞[Ln₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy) mit Ln = Pr, Sm(**28**) konnten auch die Strukturen der Hochtemperaturphasen ³_∞[LaCl₃(bipy)](**36**), ²_∞[Ln₃Cl₉(bipy)₃] mit Ln = Pr(**37**), Sm(**38**), ¹_∞[Ho₂Cl₆(bipy)₂](**39**), ²_∞[Gd₂Cl₆(qtpy)₂(bipy)₂](bipy)(**40**) unter der Zuhilfenahme einer solvothermalen Syntheseroute unter der Verwendung von Pyridin dargestellt werden. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der chemischen und strukturellen Charakterisierung, sowie die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der genannten Verbindungen. Ziel der Syntheseexperimente war die Darstellung neuartiger Koordinationspolymere auf der Basis von LnCl₃, bipy und mit bzw. ohne py um die strukturchemische Vielfalt im genannten Reaktionssystem zu erweitern.

Strukturen mit einer μ²-Verbrückung von Metallionen über den Liganden bipy können in der Literatur gefunden werden, so sind dinukleare Komplexe mit einer bipy-Brücke im Bereich der Übergangsmetall-Koordinationschemie gut bekannt. Beispiele hierfür sind für Rhodium: (μ-bipy)[Cp[†]RhCl₂]₂,¹⁹⁵ Ruthenium: (μ-bipy)(Ru(12S4)Cl)₂(PF₆)₂·2CH₃CN (12S4 = 1,4,7,10-tetra-thiacyclo-dodecan)¹⁹⁶, Na₂[(μ-bipy)(trans-RuCl₄(Me₂SO-S))₂],¹⁹⁷ (μ-bipy)(Ru(CO)₃Cl₂)₂,¹⁹⁸ Nickel: (μ-bipy)(Ni(sy-L²)X)₂ (X = NO₃⁻, ClO₄⁻; sy-L² = 5,5-dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,4-diazepin)¹⁹⁹ oder Zink: (μ-bipy)(Zn(dbm)₂)·tbb (dbm = dibenzoylmethanat, tbb = tert-butylbenzen).²⁰⁰ Im Bereich der lanthanidhaltigen Verbindungen gibt es eine Vielzahl dinuklearen Komplexe mit einer bipy-Brücke und Liganden mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Interessante Komplexe auf der Basis von Kronenethern wie [Eu(12C4)(H₂O)₃(μ-bipy)Tb(18C6)(H₂O)]Cl₆ und [Gd(12C4)(H₂O)₃(μ-bipy)Gd(18C6)(H₂O)]Cl₆ (12C4 = [12]-Krone-[4]-ether; 18C6 = [18]-Krone-[6]ether)²⁰¹ zeigen interessante Photolumineszenzeigenschaften der Ln³⁺-Ionen. Bekannte Verbindungen mit bipy und Nitrat-Anionen sind (μ-bipy)[Gd(pic)(H₂O)₆]₂·4(pic)·6H₂O (pic⁻ = Pikrat-Anion)²⁰², (Hbipy)₂[(μ-bipy)(Nd(NO₃)₄(H₂O)₂)₂]-3(bipy).²⁰³ Im Falle wasserfreier Komplexe gibt es nur eine eingeschränkte Anzahl bekannter Komplexe mit durch bipy verknüpften Ln³⁺-Ionen, wie zum Beispiel mit heterobimetallischen Charakter (μ-bipy)[(Cu(salen)(Pr(hfac⁻)₃)₂·(CHCl₃)₂) (salen = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetyl-acetonat; hfac⁻ = hexafluoroacetyl-acetonat)²⁰⁴, mit Anionen auf Phosphatbasis (μ-bipy)[LuL₃]₂ (L = dimethyl-N-trichloroacetyl-amido-phosphate anion)²⁰⁵ oder als Produkt einer reduktiven Kopplung zu einem Bipyridyl-Radikalanion in [TmL₂(μ-N₂C₁₀H₁₀)(py)₄]₂.²⁰⁶ Bei den Komplexe [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆]

mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) handelt es sich somit um die ersten Komplexe auf der Basis von LnCl₃ mit einer μ²-bipy Brücke zwischen den Ln³⁺-Ionen. Die Komplexe bestehen hierbei aus zwei über μ₂-bipy verknüpften [LnCl₃(py)₃]-Monomeren mit verzerrt pentagonal-bipyramidal koordinierten Ln³⁺-Ionen, wie sie auch in den monomeren Komplexen auf der Basis von LnCl₃ und Pyridin [LnCl₃(py)₄]·0.5(py) mit Ln = Y, La, Eu, Er, Yb^{131, 207, 208} vorliegen.

Eine Steigerung des Vernetzungsgrades von isolierten (0-D)-Komplexen, mit bipy verbrückten, dinuklearen Komplexen wie [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) zu eindimensionalen (1-D)-Koordinationspolymeren kann bei $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18) beobachtet werden. Hierbei werden LnCl₃(py)₂-Monomere im Gegensatz zu den dinuklearen Komplexen [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) über zwei weiterverknüpfenden bipy-Liganden zu einem eindimensionalen, strangartigen Koordinationspolymer verknüpft. Die Struktur des eindimensionalen, zick-zack förmigen Strangs mit Halogenidionen koordinierten Metallionen und verbrückenden bipy Molekülen ist in der Literatur bereits bekannt. Beispielhaft für Verbindungen mit Ionen der Übergangsmetalle sind hier die Stränge $^1_{\infty}[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]$,²⁰⁹ $^1_{\infty}[\text{CoCl}_2(\text{DMSO})(\text{bipy})]$ ²¹⁰ zu erwähnen. Auch mit Metallionen der Hauptgruppe gibt es eine ganze Reihe analoger Vertreter, wie zum Beispiel $^1_{\infty}[\text{SnCl}_2(\text{PhCH}_2)(\text{bipy})]$ ²¹¹ und $^1_{\infty}[\text{SnCl}(\text{NCS})(\text{Me})_2]$.²¹² Im Bereich der Lanthanidionen sind die Verbindungen $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$ mit Ln = Gd(13)-Er(17), Yb(18) jedoch die ersten Vertreter ein-dimensionaler, zick-zack förmiger Koordinationspolymere auf der Basis von wasserfreiem LnCl₃ und Pyridyl-Liganden. Die monomeren Einheiten der Koordinationspolymere sind hierbei zu denen der bereits erwähnten monomeren Komplexe [LnCl₃(py)₄]·0.5(py) mit Ln = Y, La, Eu, Er, Yb^{131, 207, 208} analog aufgebaut.

Das salzartige, eindimensionale Koordinationspolymer $^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (19) weist im Gegensatz zu den dimeren Komplexen und eindimensionale Koordinationspolymeren strukturelle Besonderheiten auf. Es besteht aus zwei parallel laufenden, ionisch geladenen, eindimensionalen Koordinationspolymeren, wobei das kationische $^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^+$ eine kettenartige Leiterstruktur und das anionische $^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]^-$ eine strangartige Struktur aufweist. Neuartig ist auch das Motiv des Lu₂Cl₅-Dimers innerhalb der Strukturchemie der LnCl₃(Pyridyl)-Koordinationspolymere, welches bis dato in dieser Form noch nicht aufgetreten ist. Die Struktur des linear verknüpften Anions $^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]^-$ findet sich auch in Verbindungen mit Pyridiniumionen [Hpy]⁺ als Kation, so zum Beispiel in [Hpy][SmCl₃(bipy)]·(py).²¹³

Die erneute Steigerung der Dimensionalität zum zweidimensionalen Netzwerk unter der Verwendung solvothormaler Reaktionsbedingungen im Reaktionssystem LnCl₃, bipy und py konnte mit der Synthese der Schichtverbindung $^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})] \cdot (\text{py})$ (20) erfolgreich durchgeführt werden. Hierbei handelt es sich um ein zweidimensionales Netzwerk mit dem gezeigt werden konnte, dass unter der Verwendung von dreiwertigen Lanthanidionen und der Abwandlung der Syntheseparameter, neuartige zweidimensionale 2D-Netzwerkstrukturen bei der Umsetzung mit bipy und py gebildet werden können. Dies beweist im Rückschluss die Annahme, dass die Umsetzung von LnCl₃ und bipy in Kombination mit einem endständigen Co-Solvens, wie zum Beispiel py auch zu einer Steigerung der Dimensionalität in der Raumverknüpfung vom isolierten Komplex bis hin zu ausgestreckten Netzwerken führen kann. Das Netzwerkrückgrat von $^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})] \cdot (\text{py})$ (20) schließt hierbei eine Lücke innerhalb der Lanthanidreihe und füllt den Platz einer hypothetischen Netzwerkverbindung auf der Basis von CeCl₃ und bipy auf, deren Existenz zwischen der

Gerüststruktur ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ und der MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd, Sm-Yb^{86, 188, 189} vermutet wurde. Die SBU des gebildeten Netzwerks besteht aus einem Ce_2Cl_6 -Dimer und acht μ_2 -verbrückenden bipy-Molekülen und unterscheidet sich somit von der SBU des dreidimensionalen Netzwerks von ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ bestehend aus einem La_2Cl_6 -Dimer und sechs μ_2 -verbrückenden bzw. zwei endständig koordinierenden bipy-Molekülen, sowie der SBU von ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd, Sm-Yb.^{86, 188, 189} bestehend aus einem Ln_2Cl_6 -Dimer mit sechs μ_2 -verbrückenden bipy-Molekülen. Eine Übersicht der Verbindungen sowie Reaktionsgleichungen und Reaktionstemperaturen sind in Abb. 12 dargestellt.

Unter salzsauren Bedingungen bilden sich die neuartigen Nebenphasen vom Typ ${}^1[\text{Hpy}][\text{LnCl}_4(\text{bipy})]\cdot (\text{py})$ mit Ln = Y(**21**), Tb(**22**), Yb(**23**), Lu(**24**) und ${}^2[\text{Hpy}]_2[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{py})$ (**25**) sowie ${}^1[\text{Hdpa}][\text{EuCl}_4(\text{dpa})]$ (**26**). Diese Verbindungen weisen aufgrund des anionischen Charakters der Koordinationspolymere eine zu den elektronisch ausgeglichen Verbindungen wie ${}^1[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**), Tb(**14**), Dy(**15**), Ho(**16**), Er(**17**), Yb(**18**) unterschiedliche Strukturchemie auf. Deren anorganischen Baueinheiten wie der Typ des oktaedrisch koordinierten Monomers im Polymer ${}^1[\text{LnCl}_4(\text{bipy}/\text{dpa})]^-$ finden sich in Pyridinium-haltigen Komplexen wie $[\text{Hpy}]_2[\text{LnCl}_5(\text{py})]$ mit Ln = Eu, Er, Yb und $[\text{Hpy}][\text{YbCl}_4(\text{py})_2]\cdot (\text{py})$ ²¹⁴ wieder.

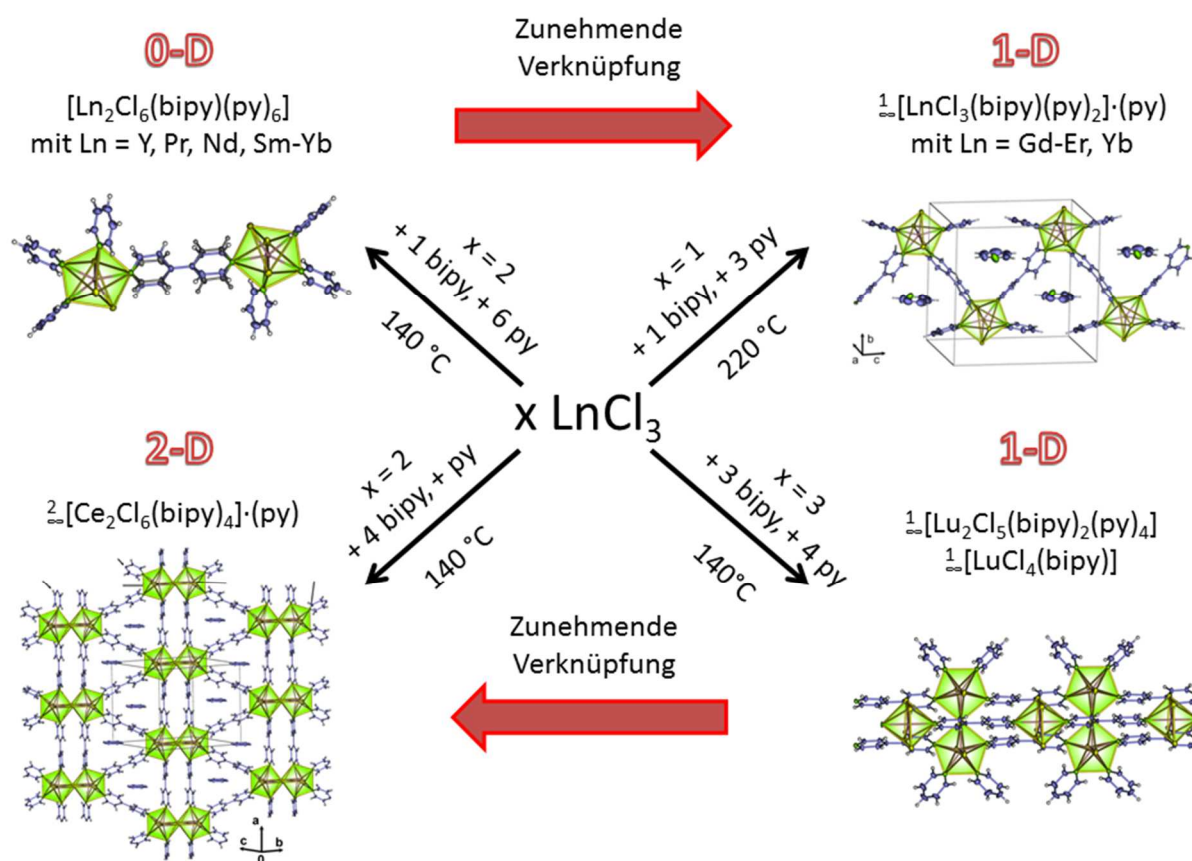


Abb. 12 Übersicht über die im $\text{LnCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ -Reaktionssystem synthetisierten Verbindungen.

Mithilfe der Schmelzsynthese konnten bereits durch die direkte, solvensfrei Umsetzung von bipy mit LnCl_3 die MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd(**27**), Sm(**28**)-Y(**35**)^{86, 215} sowie ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ dargestellt werden, welche bereits von C. Höller und P. Matthes aufgeklärt und im Zuge dieser Arbeit erneut synthetisiert wurden. Beide Strukturen basieren im Gegensatz zu den monomeren LnCl_3 Baueinheiten der dinuklearen

Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]^{192}$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Sm}(\mathbf{4})\text{-Yb}(\mathbf{12})$ aus Ln_2Cl_6 -Dimeren welche im Falle der Schichtstruktur ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{bipy}]_3 \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}\text{-Yb}$ durch sechs bipy-Liganden weiterverknüpft werden. Im Falle der Gerüststruktur ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ ähnelt die dimere anorganische Baueinheit dem dimeren Komplex $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{py})_8]$ und tritt auch in abgewandelter Form in ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$ auf.

Mithilfe der solvensfreien Schmelzsynthese war die Darstellung von messbaren Einkristallen der Strukturen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{bipy}]_3 \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}(\mathbf{27}), \text{Sm}(\mathbf{28})\text{-Y}(\mathbf{35})^{86, 215}$ vor allem für die schweren Lanthanide ab Eu^{3+} bis dato nicht möglich. Durch die Verwendung einer solvensassistierten Synthesemethode mit dem Co-Solvens Pyridin konnten jedoch für die Strukturanalytik brauchbare Einkristalle der Verbindungen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{bipy}]_3 \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{30})$ und $\text{Tb}(\mathbf{32})$ dargestellt werden. Diese Syntheseroute wurde im Folgenden verwendet um Kristalle der Hochtemperaturphasen der genannten MOFs zu synthetisieren und deren Struktur zu bestimmen.

Der thermisch bedingte Abbau der MOFs ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ und ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{bipy}]_3 \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ und Sm verläuft über definierte und kristalline strukturelle Kondensationsprodukte unter der Abgabe des organischen Liganden bipy im Temperaturbereich von 180-500 °C. Hierbei können für das dreidimensionale Gerüst drei und für die zweidimensionale Schichtverbindung mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ auch drei und für Sm vier Abbauschritte mit der einhergehenden Bildung neuer hochvernetzter Koordinationspolymere beobachtet werden.

Bei den strukturchemischen Untersuchungen konnten die Hochtemperaturphasen ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ und ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}(\mathbf{37}), \text{Sm}(\mathbf{38})$ identifiziert werden. Die Gerüstverbindung mit dem Topologietyp *sxa* ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ ist isotopologisch zu Gerüstverbindungen auf der Basis von Pyrazin wie ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$, sowie auf der Basis von Benzodinitrilen wie ${}^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ und ${}^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{85}$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$. Hierbei bilden über Chloridionen kanten- und eckenverknüpfte zweifach-überkappte Prismen LnCl_3 -Schichten aus, welche über bipy zu einer Gerüstverbindung verknüpft sind. Die zweidimensionale Schichtverbindungen ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}(\mathbf{37}), \text{Sm}(\mathbf{38})$ zeigen eine neuartige Lanthanidchlorid-Rückgrat in der Form eines wellenartigen eindimensionalen Strangs bestehend aus kanten- und flächenverknüpften Lanthanidchlorid-Dodekaedern, mit dreifach koordinierten Chloridionen, wie sie bis jetzt im Bereich der Ln-N-Koordinationspolymere noch nicht beobachtet werden konnte. Hierbei wird deutlich, dass es sich um Hochtemperaturphasen handelt, denn das LnCl_3 zu bipy Verhältnis verschiebt sich hin zum temperaturstabileren anorganischen Teil der Polymere. Im Lanthan-haltigen System beträgt das Verhältnis in der Tieftemperaturphase ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ zunächst $\text{La}:1$ zu $\text{bipy}: 4.5$ und verschiebt sich bei ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ zu $\text{La}:1$ zu $\text{bipy}:1$. Die gleiche Entwicklung lässt sich bei den Netzwerken ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$ mit $\text{Ln}:1$ zu $\text{bipy}: 2.5$ hin zu ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}(\mathbf{37}), \text{Sm}(\mathbf{38})$ mit $\text{Ln}:1$ zu $\text{bipy}:1$ beobachten. Die Temperaturstabilität der Koordinationspolymere hängt somit direkt mit dem Verhältnis zwischen den anorganischen Baueinheiten und den organischen Liganden innerhalb der Verbindungen zusammen.

Mithilfe der solvensassistierten Umsetzung von LnCl_3 , bipy und py konnten weitere neuartige Koordinationspolymere im Temperaturbereich über halb des Siedepunkts des Liganden bipy ($\text{Sdp.} = 302 \text{ °C}^{132}$) synthetisiert werden. Hierbei handelt es sich um die Koordinationspolymere ${}^1[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ und ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{bipy})(\mathbf{40})$. Bei ${}^1[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ handelt es sich um eine eindimensionale

Leiterstruktur, wie sie auch im Koordinationspolymer $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ zu finden ist. Oktaedrisch koordinierte Zentralatome bilden hierbei über eine Doppelchloridbrücke Ln_2Cl_6 -Dimere, welche über bipy-Moleküle miteinander verknüpft sind. Bei der Umsetzung der Lanthanidchloride der schweren Hälfte der Lanthanidreihe mit bipy und py zeigten sich starke Zersetzungsreaktionen der Organik. Aus diesem Prozess heraus konnte eine Nebenreaktion des Liganden bipy beobachtet werden. Hierbei erfolgte eine C-H Aktivierung der bipy-Moleküle in *ortho*-Stellung, was wiederum zu einer C-C Kopplung beider aktivierter Moleküle unter der Abgabe von H_2 führt. Als Resultat bildete sich in-situ der Ligand qtpy (qtpy = 4,4':2',2'':4'',4'''-Quaterpyridin), welcher wiederum mit LnCl_3 und bipy zum Netzwerk $^2_\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$ reagierte. Aufgrund der parallel ablaufenden Zersetzung des bipy Liganden zu karbonisierten Abbauprodukten, ist die Synthese der Verbindung allerdings nicht phasenrein. Die zweidimensionale Schichtverbindung $^2_\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$ zeigt jedoch, dass auch mit chelatisierenden Liganden wie qtpy die Bildung von Netzwerken auf Basis von LnCl_3 und weiteren Azin-haltige Liganden möglich ist. Hierbei besteht für die Zukunft großes Potential um poröse und lumineszierende Koordinationspolymere bzw. MOFs zu synthetisieren und zu charakterisieren. Eine Übersicht der Hochtemperaturphasen aus den Reaktionssystemen LnCl_3 , bipy und py sind in Abb. 13 abgebildet.

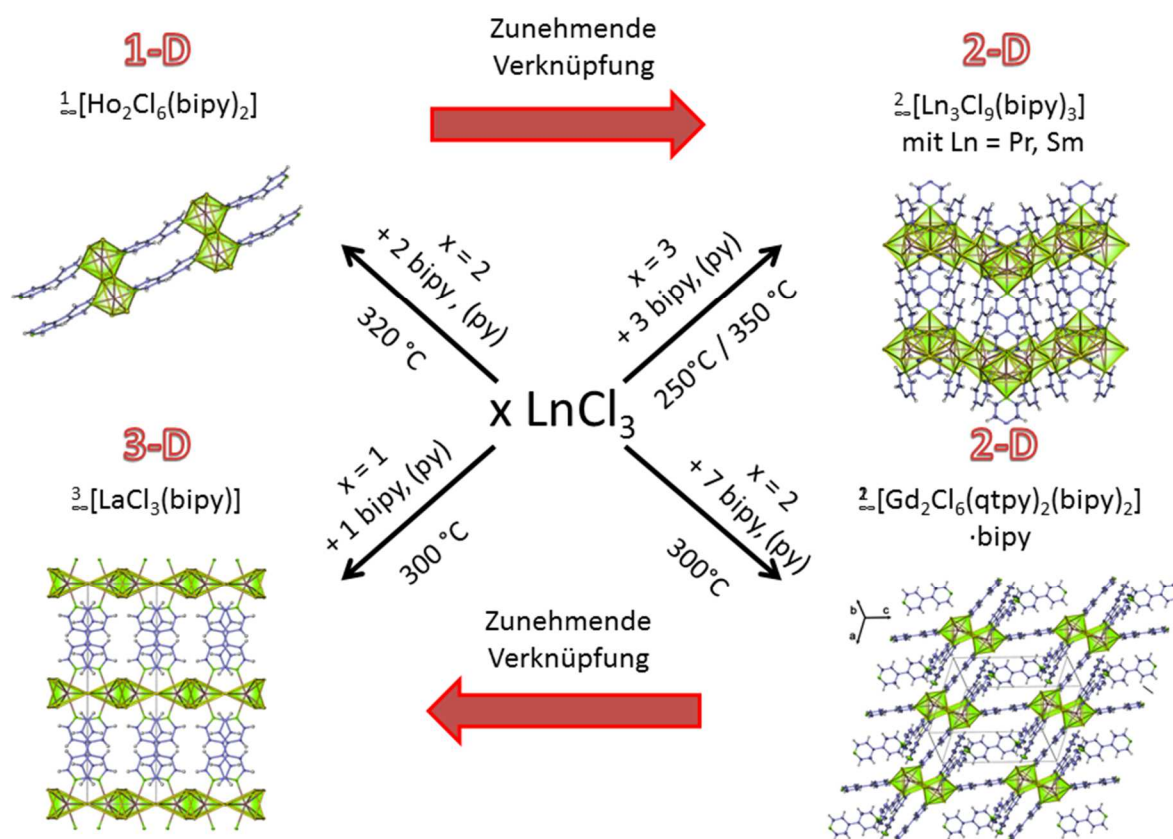
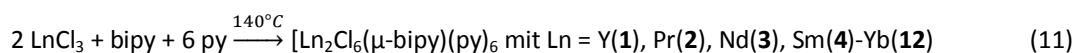


Abb. 13 Übersicht über neuartige Hochtemperaturphasen auf der Basis von LnCl_3 und bipy, sowie etwaige neuartige Verbindungen.

3.1.1 [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12)

Synthese von [Ln₂Cl₆(μ-bipy)(py)] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12)

Für die Synthese der dinuklearen Komplexe wurde bipy in py vollständig gelöst und mit LnCl₃ unter der Verwendung von solvothermalen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Eine vollständige Umsetzung der LnCl₃-Salze zu den dinuklearen Komplexen konnte mithilfe eines Überschusses an py und bipy im molaren Verhältnis Ln/bipy/py: 2/5/21 erreicht werden. Um einen solvothermalen Effekt des Lösungsmittels py zu erhalten, wurden die Umsetzungen oberhalb des Siedepunkts von py (Sdp.: 114°C¹³⁰) bei 140°C innerhalb einer geschlossenen Reaktionsglasampulle durchgeführt. Die Reaktion ist in Gleichung 11 dargestellt. Weitere Untersuchungen ergaben, dass eine Kürzung der Reaktionsdauer von 168 h auf 48 h und eine Senkung der Reaktionstemperatur von 140°C auf 130°C ebenfalls für einen vollständigen Stoffumsatz ausreicht, jedoch kleinere Kristalle hervorbringt.



Die Umsetzungen liefern die dinuklearen Komplexe [Ln₂Cl₆(μ-bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) mit den typischen Farben der jeweiligen Ln³⁺-Ionen (Pr³⁺: Grün, Nd³⁺: Blau/Violett, Er³⁺: Violett, Ho³⁺: Rosa, Y³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺: Farblos)²¹⁶. Die Komplexe kristallisieren parallel mit farblosen Kristallen und mikrokristallinem Pulver aus überschüssigem bipy aus. Der erhaltene Feststoff wurde mittels mehrerer Waschvorgänge mit py aufgereinigt, da sich bipy erheblich besser in py löst, als die dinuklearen Komplexe. Im Falle der Eu³⁺-haltigen Verbindung konnte eine bräunlich-Farbe, im Falle des Yb³⁺ eine bläuliche Farbe des Reaktionsproduktes beobachtet werden. Bilder der Reaktionsansätze und der gewaschenen Produkte in Abbildung 14 dargestellt. Die Reaktionsprodukte wurden mithilfe von Röntgeneinkristalldiffraktometrie, Pulverdiffraktometrie, CHN-Analytik und IR-Spektroskopie charakterisiert. Ausführliche Untersuchungen zur Photolumineszenz sind in Kapitel 3.6.1 aufgelistet. Die einzelnen ausführlichen Synthesevorschriften, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

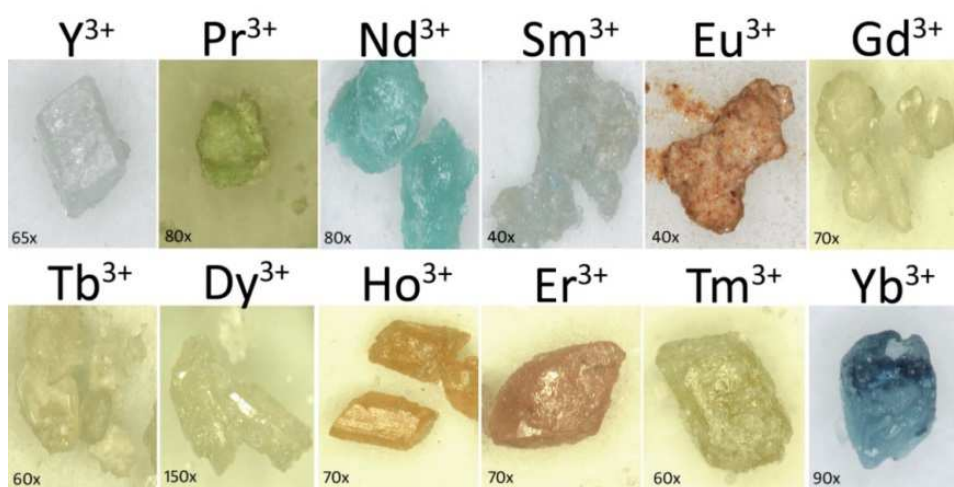


Abb. 14 Mikroskopische Photographien der aufgereinigten Reaktionsprodukte der Komplexe [Ln₂Cl₆(μ-bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12). Vergrößerungsfaktor der Mikroskopkamera ist jeweils links unten angegeben (rechts).

Beschreibung und Bestimmung der Kristallstruktur von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Sm}(\mathbf{4})\text{-Yb}(\mathbf{12})$

Die Kristallstruktur der dinuklearen Komplexe konnte mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Hierbei wurden von allen zwölf Verbindungen des Typs $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Sm}(\mathbf{4})\text{-Yb}(\mathbf{12})$ Einkristalle vermessen. Die Reihe der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Sm}(\mathbf{4})\text{-Yb}(\mathbf{12})$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 5 angegeben. Im Falle der Ho^{3+} , Er^{3+} und Tm^{3+} -haltigen Verbindungen konnten aufgrund von Mehrlingskristallen nur Datensätze von geringer Qualität erhalten werden. Winkel und Atomabstände sind in Tabelle 6 dargestellt.

Alle Lanthanidionen sind dreiwertig, besitzen eine Koordinationszahl von 7 und nehmen eine einzelne, kristallographisch unabhängige Lage ein. Jedes Lanthanidion ist von drei terminalen Chloridionen in einer T-förmigen Anordnung umgeben. Hierbei sind die Chloratome $\text{Cl}(1)$ und $\text{Cl}(2)$ axial, Chloratom $\text{Cl}(3)$ äquatorial positioniert. Die äquatoriale Ebene wird durch vier Stickstoffatome von drei koordinierten $\text{py-N}(2-4)$ und einem verbrückenden, koordiniertem $\mu\text{-bipy N}(1)$ komplettiert. Das Koordinationspolyeder lässt sich mit einer verzerrten pentagonalen Bipyramide beschreiben und stimmt gut mit den Koordinationspolyedern der bekannten Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Yb}$ überein (Abb. 15).^{131,207,208}

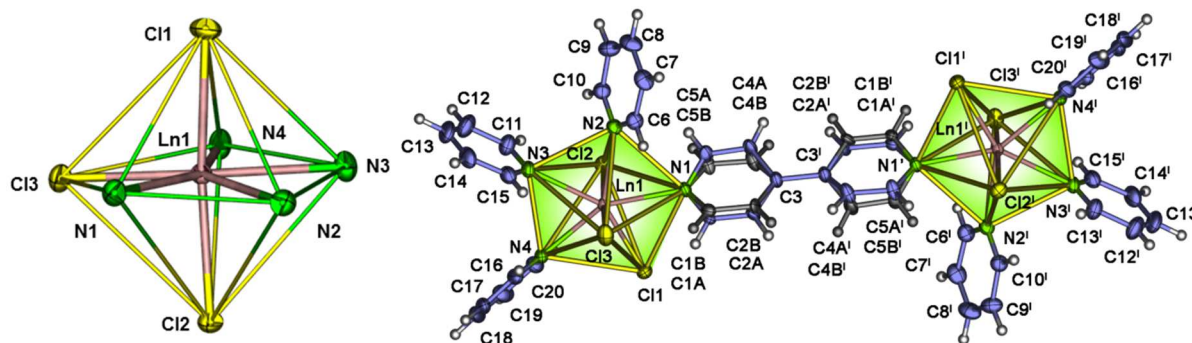


Abb. 15 Verzerrte, pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre des Ln^{3+} -Ions (violett) mit den axialen Chloridionen $\text{Cl}(1)$ und $\text{Cl}(2)$, dem äquatorialen Chloridion $\text{Cl}(3)$ (jeweils gelb), sowie den äquatorialen N-Atomen ($\text{N}(1)\text{-N}(4)$) (grün) von koordiniertem py und bipy (links). Darstellung der Molekülstruktur des dinuklearen Komplexes $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Sm}(\mathbf{4})\text{-Yb}(\mathbf{12})$. Symmetrieoperationen: $1-x, 1-y, 1-z$ (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome innerhalb der Schwingungsellipsoide beträgt 50%.

Der Winkel $\text{Cl}(1)\text{-Ln-Cl}(2)$ vergrößert sich von Pr bis Yb schrittweise analog der Lanthanidreihe von $169.53(3)^\circ$ ($\text{Pr}(\mathbf{2})$) zu $173.10(2)^\circ$ ($\text{Yb}(\mathbf{12})$), erreicht aber nicht den Idealwinkel von 180° für eine ideale pentagonale Bipyramide. Innerhalb der äquatorialen Ebene $\text{Cl}(3), \text{N}(1-4)$ verkleinern sich die Winkel $\text{Cl}(3)\text{-Ln-N}(1), \text{N}(4)\text{-Ln-Cl}(3)$ beginnend von $74.81(6)^\circ$ und $77.29(7)^\circ$ für $\text{Pr}(\mathbf{2})$ und bis zu $74.25(5)^\circ$ und $76.40(5)^\circ$ für $\text{Yb}(\mathbf{12})$. Im Gegensatz dazu vergrößern sich die Winkel $\text{N}(1)\text{-Ln-N}(2)$ und $\text{N}(3)\text{-Ln-N}(4)$, beginnend bei $69.86(9)^\circ$ und $68.63(9)^\circ$ bei $\text{Pr}(\mathbf{2})$ bis zu $70.49(7)^\circ$ und $69.338(9)^\circ$ bei $\text{Yb}(\mathbf{12})$. Der Winkel $\text{N}(2)\text{-Ln-N}(3)$ bleibt bei allen Komplexen in etwa gleich ($\text{Pr}(\mathbf{2})$: $69.92(9)^\circ$; $\text{Yb}(\mathbf{12})$: $69.94(7)^\circ$). Eine ähnliche Entwicklung der Winkel entlang der

Lanthanidenreihe lässt sich bei den analogen $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]$ Komplexen mit Ln = Y, La, Eu, Er, Yb im Bereich von Y bis Yb finden (siehe Abb. 16).^{131, 207, 208}

Tabelle 5 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12).

	Y(1)	Pr(2)	Nd(3)	Sm(4)	Eu(5)	Gd(6)
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Y}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Pr}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Nd}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Sm}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Eu}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Gd}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1021.30	1125.33	1131.96	1144.18	1147.40	1157.98
Kristallsystem	monoklin					
Raumgruppe	$P2_1/c$					
a/pm	916.64(18)	921.3(1)	922.30(18)	919.22(18)	914.7(2)	918.02(13)
b/pm	1458.9(3)	1472.1(2)	1473.6(3)	1468.1(3)	1459.0(3)	1466.4(2)
c/pm	1916.5(5)	1939.6(2)	1939.1(5)	1931.7(5)	1922.6(5)	1926.4(2)
$\beta/^\circ$	118.24(2)	117.890(2)	117.92(2)	118.05(2)	118.04(2)	118.094(5)
$V/10^6\text{ pm}^3$	2257.9(9)	2325.2(4)	2328.7(9)	2300.6(9)	2264.5(9)	2287.8(5)
Z	2					
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.502	1.607	1.614	1.652	1.683	1.681
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.950	2.452	2.586	2.913	3.136	3.262
Messtemperatur/ K	168(5) K					
Messbereich	$3.68 \leq 2\theta \leq 54.14^\circ$	$3.64 \leq 2\theta \leq 54.14^\circ$	$3.64 \leq 2\theta \leq 54.16^\circ$	$4.78 \leq 2\theta \leq 54.16^\circ$	$3.68 \leq 2\theta \leq 54.22^\circ$	$3.66 \leq 2\theta \leq 54.46^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$					
Zahl der gemessenen Reflexe	27390	27939	26722	27771	41309	26776
Zahl der unabhängigen Reflexe	4958	5098	5097	5048	4971	5075
Zahl der verfeinerten Parameter	290					
R_1 für Reflex mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0396	0.0311	0.0411	0.0255	0.0188	0.0221
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0607	0.0393	0.0446	0.0303	0.0226	0.0270
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0864	0.0687	0.0827	0.0580	0.0440	0.0525
S	1.060	1.135	1.376	1.111	1.059	1.038
Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6\text{ pm}$)	0.52/-0.33	0.89/-0.34	1.08/-0.76	0.84/-0.32	0.62/-0.30	0.61/-0.49

	Tb(7)	Dy(8)	Ho(9)	Er(10)	Tm(11)	Yb(12)
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Tb}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Dy}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Ho}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Er}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Tm}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{Yb}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1161.32	1168.48	1173.34	1178.00	1181.34	1189.56
Kristallsystem	monoklin					
Raumgruppe	$P2_1/c$					
a/pm	918.0(2)	917.20(12)	8.957(2)	9.160(2)	9.178(2)	9.103(2)
b/pm	1463.4(3)	1461.1(2)	14.245(3)	14.585(3)	14.631(3)	14.485(3)
c/pm	1923.2(5)	1916.5(2)	18.677(5)	19.158(5)	19.183(5)	19.010(5)
$\beta/^\circ$	118.16(2)	118.190(3)	118.15(2)	118.25(2)	118.30(2)	118.24(2)
$V/10^6\text{ pm}^3$	2277.8(9)	2263.7(5)	2101.2(8)	2254.7(9)	2268.2(9)	2208.2(9)
Z	2					
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.693	1.714	1.855	1.735	1.730	1.789
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	3.469	3.667	4.160	4.090	4.277	4.611
Messtemperatur/ K	168(5) K					
Messbereich	$4.8 \leq 2\theta \leq 54.82^\circ$	$4.82 \leq 2\theta \leq 54.32^\circ$	$4.94 \leq 2\theta \leq 54.8^\circ$	$3.7 \leq 2\theta \leq 54.36^\circ$	$3.68 \leq 2\theta \leq 54.14^\circ$	$3.72 \leq 2\theta \leq 54.24^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$					
Zahl der gemessenen Reflexe	27142	20072	6271	26608	15251	26735
Zahl der unabhängigen Reflexe	5055	4971	4971	3974	4924	4942
Zahl der verfeinerten Parameter	290					
R_1 für Reflex mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0226	0.0267	0.0267	0.0600	0.0236	0.1011
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0277	0.0323	0.0323	0.0693	0.0288	0.1171
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0531	0.0630	0.0630	0.1562	0.0565	0.2000
S	1.038	1.062	1.062	1.201	1.096	1.386
Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6\text{ pm}$)	0.76/-0.34	0.94/-0.41	0.94/-0.41	1.93/-2.66	1.32/-0.36	4.21/-2.88

^a $R_1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_0^2 - F_c^2] / \sum w [F_0]^{4/3}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Der Komplex $[\text{LaCl}_3(\text{py})_4]$ fällt hierbei mit einem relativ zu den anderen Komplexen großen Cl(1)-Ln(1)-Cl(2) Winkel aus der Reihe. Die Entwicklung der Winkel der verzerrten pentagonalen Bipyramide innerhalb der Lanthanidreihe kann durch die Lanthanidenkontraktion, sowie die verbrückende Koordination des bipy-Moleküls an N(1)-Position erklärt werden.

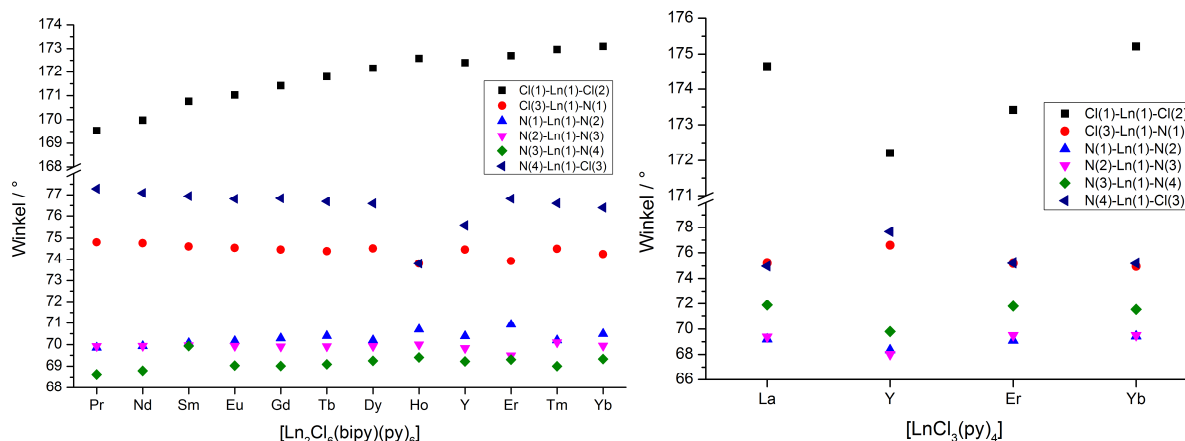


Abb. 16 Graphische Darstellung der Atomabstände Ln(1)-X der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) (links) und der monomeren Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = La, Er¹³¹, Yb²⁰⁷ und $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]$ (Monomer A) (rechts).¹³¹

Ein Abgleich der Atomabstände innerhalb der Komplexreihe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) zeigt für die Ln-N- und Ln-Cl-Abstände eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten der Ionenradien für bekannte dreiwertige Lanthanidhalogenide^{191, 217} bzw. mit denen für ähnliche 4-pyridyl-haltige Komplexe, Koordinationspolymere oder Netzwerke.^{86, 131, 207, 218-226} Hierbei sinken die Atomabstandsbereiche startend bei dem Pr-haltigen Komplex (2) mit Pr-Cl (269.35(8)-273.02(8) pm) und Pr-N (263.7(3)-267.3(3) pm), welche in guter Übereinstimmung mit den Abständen der Koordinations-polymere $[\text{Pr}(\text{4,4}'\text{-tpcb})(\text{Cl})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ ²¹⁸ (apikal Pr-Cl 271.7-272.3 pm, äquatorial Pr-Cl 274.3 pm) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ ²¹⁹ (terminal Pr-Cl 265.8-267.8 pm; Pr-N 261.5-266.9 pm) sind, hin zu denen des Yb³⁺-haltigen Komplexes (12) mit Yb-Cl (255.05(7)-261.41(7) pm) und Yb-N (246.7(2)-253.3(2) pm), welche in guter Übereinstimmung mit denen des $\text{YbCl}_3(\text{py})_4$ -Komplexes²⁰⁷ (Yb-Cl: 255.9-257.1 pm; Yb-N: 248.3-251.4 pm) sind. Aufgrund der Ähnlichkeit des Ionenradius des Y³⁺-Ions mit denen der Ho³⁺- und Er³⁺-Ionen werden die Atomabstände für Y-Cl und Y-N in den Graphiken zwischen denen von Ho/Er-Cl und Ho/Er-N aufgetragen. Die Y-Cl-Abstände(1) mit 258.74(9)-265.03(9) pm und Y-N-Abstände mit 251.5(3)-257.5(3) pm stimmen gut mit den Atomabständen der strukturell analogen Verbindung $\text{YCl}_3(\text{Py})_4$ ¹³¹ (Y-Cl: 258.75-263.88 pm und Y-N: 248.7-257.8 pm) überein. Die Entwicklung der Atomabstände der dinuklearen Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) entlang der Lanthanidreihe von Pr nach Yb und die der monomeren Komplexen $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = La, Er¹³¹, Yb²⁰⁷ und $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]$ ¹³¹ ist in Abb. 17 dargestellt. Die konstant sinkenden Atomabstände zwischen Ln-Cl/N innerhalb der Komplexe korrelieren gut mit den aufgrund der Lanthanidenkontraktion kleiner werdenden Ionenradien der jeweiligen Lanthanidionen. Jeweils zwei der pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphären sind verbrückend mit einem bipy-Molekül zu einem dinuklearen Komplex verbunden. Das Zentrum des bipy-Moleküls liegt auf dem Inversionszentrum der Elementarzelle und zeigt Atomabstände zwischen C3-C3' im Bereich von 146.7(18)-149.9(9) pm, welche mit denen des Moleküls in kristallinem bipy (148.4 pm) gut übereinstimmen.¹³³ Dipyridylringe der verbrückenden bipy-Moleküle besitzen eine Drehfreiheit entlang der Längsachse Ln-bipy-Ln, welche in eine statistische Fehlordnung resultiert. Die Fehlordnung wird durch zwei unabhängige Pyridyl-Ringe

(N(1),C(1A),C(2A),C(3),C(4A),C(5A)/N(1),C(1B),C(2B), C(3),C(4B),C(5B), Gewichtungsfaktoren: 0.241-0.500) beschrieben, die um die Torsionswinkel 12.59(7)-24.16(8)° zueinander verdreht sind (kristallines bipy (17.35(9)-34.13(9)°)¹³³ und somit das Vorliegen ein planares bipy-Moleküls in der Kristallstruktur von bipy ausschließen.

Tabelle 6 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von [Ln₂Cl₆(μ-bipy)(py)] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4).

	Y(1)	Pr(2)	Nd(3)	Sm(4)	Eu(5)	Gd(6)
Ln(1)-Cl(1)	258.74(9)	269.63(9)	268.66(13)	265.35(8)	263.27(7)	263.01(6)
Ln(1)-Cl(2)	259.22(9)	269.35(8)	269.35(8)	265.55(8)	263.71(7)	263.26(7)
Ln(1)-Cl(3)	265.03(9)	273.02(8)	273.02(8)	269.48(8)	267.98(6)	267.85(6)
Ln(1)-N(1)	253.0(3)	264.5(3)	263.0(4)	259.6(2)	257.7(2)	257.2(2)
Ln(1)-N(2)	256.3(3)	267.1(3)	266.2(4)	262.5(2)	260.2(2)	260.0(2)
Ln(1)-N(3)	257.5(3)	267.3(3)	266.7(4)	263.2(2)	261.5(2)	261.6(2)
Ln(1)-N(4)	251.5(3)	263.7(3)	262.7(4)	258.7(3)	256.4(2)	255.8(2)
C(3)-C(3) ^l	148.8(6)	149.2(6)	149.9(9)	149.6(5)	149.1(4)	149.7(5)
C-(C=C/N), Bereich	129.0(4)- 142.6(13)	129.0(14)- 144.0(3)	126.(2)- 145.0(3)	127.0(3)- 145(2)	129(2)- 142.3(12)	128.0(2)- 143.2(11)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	172.40(3)	169.53(3)	169.97(4)	170.76(3)	171.02(2)	171.42(2)
Cl(3)-Ln(1)-N(1)	74.46(6)	74.81(6)	74.77(9)	74.61(6)	74.55(5)	74.46(5)
N(1)-Ln(1)-N(2)	70.39(8)	69.86(9)	69.93(12)	70.07(8)	70.16(6)	70.29(7)
N(2)-Ln(1)-N(3)	69.83(8)	69.92(9)	69.96(12)	69.96(8)	69.93(6)	69.90(7)
N(3)-Ln(1)-N(4)	69.22(8)	68.63(9)	68.79(12)	68.93(8)	69.03(6)	69.01(7)
N(4)-Ln(1)-Cl(3)	76.58(6)	77.29(7)	77.09(9)	76.94(6)	76.81(5)	76.84(5)
Ln(1)-N(1)-C(3)	175.48	174.03(9)	174.28(12)	174.53(8)	174.65(7)	175.07(9)
Ln(1)-N(2)-C(8)	176.73	175.87(8)	176.11(13)	176.41(9)	176.05(8)	176.46(7)
Ln(1)-N(3)-C(13)	179.16	179.33(9)	179.32(11)	179.24(7)	179.24(7)	179.17(8)
Ln(1)-N(4)-C(18)	176.54	175.38(8)	175.68(12)	175.92(9)	176.24(8)	176.33(8)
C(1A)-N(1)-C(1B)	13.65(9)	17.88(8)	15.94(9)	14.12(8)	15.88(8)	16.11(8)
C(2A)-C(3)-C(2B)	13.24(12)	17.74(9)	16.27(11)	15.21(9)	12.59(7)	16.17(9)
C(4A)-C(3)-C(4B)	21.1(9)	24.16(8)	23.28(9)	23.19(7)	21.05(7)	21.5(8)
C(5A)-N(1)-C(5B)	20.17(9)	23.75(7)	22.73(11)	19.88(8)	19.62(7)	19.66(9)

	Tb(7)	Dy(8)	Ho(9)	Er(10)	Tm(11)	Yb(12)
Ln(1)-Cl(1)	261.42(7)	259.92(8)	253.3(2)	258.34(8)	257.8(3)	255.05(7)
Ln(1)-Cl(2)	261.68(8)	260.28(8)	253.8(2)	258.69(9)	257.8(4)	255.52(7)
Ln(1)-Cl(3)	266.44(8)	265.18(8)	259.7(2)	264.71(9)	263.5(3)	261.41(7)
Ln(1)-N(1)	255.8(2)	254.1(2)	245.6(8)	251.5(2)	251.3(11)	248.7(2)
Ln(1)-N(2)	258.3(2)	257.2(3)	249.4(9)	254.1(2)	254.2(11)	251.8(2)
Ln(1)-N(3)	259.3(2)	258.3(3)	252.7(8)	257.6(3)	257.3(11)	253.3(2)
Ln(1)-N(4)	254.0(2)	252.8(3)	242.9(9)	248.07(3)	250.5(12)	246.7(2)
C(3)-C(3) ^l	149.3(5)	148.6(6)	147(2)	149.07(5)	150.0(3)	149.1(5)
C-(C=C/N), Bereich	131.0(3)- 142.2(10)	131.0(3)- 146.0(2)	129.0(4)- 136(2)	127.0(3)- 147.0(2)	133.0(2)- 148.0(11)	126.0(2)- 143(2)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	171.80(2)	172.16(3)	172.58(9)	172.70(3)	172.96(12)	173.10(2)
Cl(3)-Ln(1)-N(1)	74.39(5)	74.52(6)	73.8(2)	73.92(6)	74.5(3)	74.25(5)
N(1)-Ln(1)-N(2)	70.40(7)	70.20(8)	70.7(3)	70.93(8)	70.2(4)	70.49(7)
N(2)-Ln(1)-N(3)	69.91(7)	69.92(8)	70.0(3)	69.49(8)	70.1(4)	69.94(7)
N(3)-Ln(1)-N(4)	69.09(7)	69.25(9)	69.4(3)	69.30(8)	69.0(4)	69.33(7)
N(4)-Ln(1)-Cl(3)	76.69(6)	76.59(7)	73.8(2)	76.82(6)	76.6(3)	76.40(5)
Ln(1)-N(1)-C(3)	175.35(8)	175.30(8)	175.7(3)	175.79(9)	175.4(2)	175.94(8)
Ln(1)-N(2)-C(8)	176.63(9)	176.99(7)	177.1(3)	176.99(7)	177.0(3)	176.76(7)
Ln(1)-N(3)-C(13)	179.29(7)	179.13(8)	179.5(2)	179.21(9)	179.5(2)	179.44(8)
Ln(1)-N(4)-C(18)	176.45(8)	176.62(7)	177.4(3)	176.56(8)	177.0(2)	176.83(9)
C(1A)-N(1)-C(1B)	16.91(7)	15.87(9)	16.5(3)	14.55(9)	19.2(3)	12.82(9)
C(2A)-C(3)-C(2B)	13.89(8)	15.79(8)	15.8(2)	13.40(8)	18.2(2)	13.25(8)
C(4A)-C(3)-C(4B)	21.95(7)	22.11(9)	20.7(3)	17.83(8)	24.0(2)	17.66(7)
C(5A)-N(1)-C(5B)	20.22(8)	19.70(9)	19.3(2)	20.01(9)	23.2(2)	14.07(9)

Symmetrieoperationen: 1-x, 1-y, 1-z.

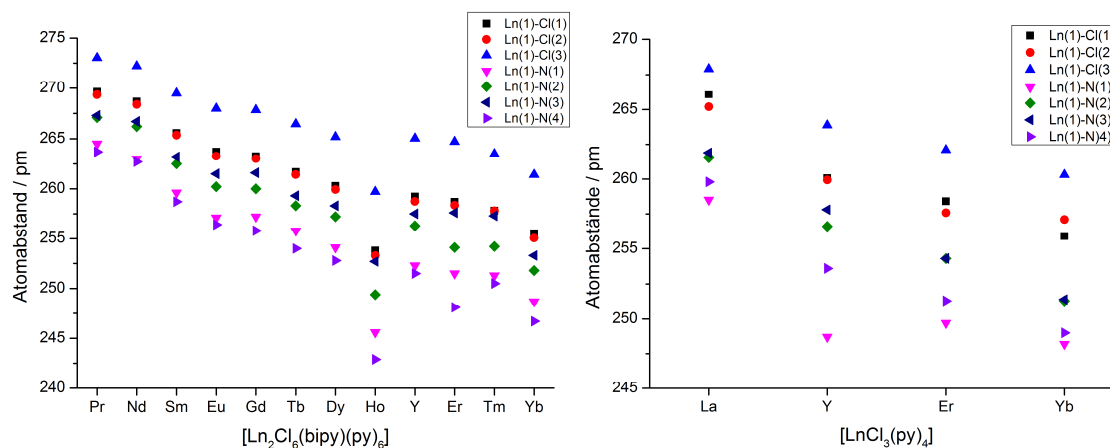


Abb. 17 Graphische Darstellung der Atomabstände Ln(1)-Chlorid(X) der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12)(links) und der monomeren Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = La, Er¹³¹, Yb²⁰⁷ und $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]^{131}$ (Monomer A) (rechts).

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden exemplarisch an den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Sm(4), Eu(5), Gd(6), Tb(7), Dy(8) und Er (10) durchgeführt (siehe Anhang 5). Am Beispiel des Pulverdiffraktogramms des Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (10) (siehe Anhang 5) kann die sehr gute Übereinstimmung des simulierten Pulverdiffraktogramms aus der Einkristallstrukturdaten mit dem gemessenen Diffraktogramm beobachtet werden. Vor allem in den Pulverdiffraktogrammen der Umsetzungen zur Synthese von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Sm(4), Eu(5), Gd(6) konnte die Präsenz von nicht abreagiertem bipy mithilfe pulverdiffraktometrischer Methoden nachgewiesen werden, welches jedoch in Folge durch einen Waschvorgang effektiv entfernt werden konnte.

Exemplarische Bestimmung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften an $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Sm(4), Gd(6), Er(10)

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (18-29) erfolgte exemplarisch an den Verbindungen mit Ln = Sm(4), Gd(6) und Er(10). Simultane DTA/TG-Untersuchungen wurden mit Einwaagen für Ln = Sm: 23.48 mg, Gd: 32.94 mg und Er: 16.21 mg durchgeführt.

Bei allen drei Untersuchungen (Abb. 18) konnte kein Schmelzpunkt von freiem bipy (Smp.: 110-114 °C)¹³² identifiziert werden. Die Präsenz von freiem py (Sdp.: 114 °C)¹³⁰ konnte durch IR-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Ein Schmelzpunkt der dinuklearen Komplexe konnte nicht ermittelt werden. Das scharfe endotherme Signal (1) (Sm(4): 115 °C, 11.5 % Massenverlust; Gd(6): 120 °C, 11.5 % Massenverlust, Er(10): 140 °C, 11.5 % Massenverlust) kann mit einer Kondensationsreaktion der dinuklearen Komplexe korreliert werden, wobei möglicherweise zwei Äquivalente des koordinierenden py vom Komplex abgespalten werden. (theor. Massenverlust Sm(4): 13.8 %, Gd(6): 13.7 %, Er(10): 13.4 %). Das Kondensationsprodukt wird anschließend endotherm, dargestellt durch Signal (2) bei Sm(4): 185 °C, Gd(6): 205 °C, Er(10): 175 °C mit einem Massenverlust von Sm(4): 29.0 %, Gd(6): 29.0 %, Er(10): 29.5 % (theor. Massenverlust beträgt für Sm(4): 27.6%, für Gd(6): 27.4%, für Er(10) 26.9%) thermisch abgebaut. Der Masseverlust kann vier koordinierenden py-

Äquivalenten zugeordnet werden. Das endotherme Signal (3) (Sm(4): 535 °C, Gd(6): 520 °C, Er(10): 535 °C) korreliert mit einem Massenverlust von Sm(4): 13.5 %, Gd(6): 13.5 %, Er(10): 13.5 % und kann der Abgabe des verbleibenden, koordinierten bipy zugeschrieben werden (theor. Massenverlust: Sm: 13.6%, Gd: 13.5, Er: 13.3%). Die gemessenen Restmassen (Sm(4): 45.5 %, Gd(6): 46.0 %, Er(10): 47.0 %) können mit den verbleibenden zwei Äquivalenten an LnCl_3 erklärt werden (theor. Restmassen Sm(4): 45.6%, Gd(6): 45.9%, Er(10): 46.7%). Im Falle von Sm(4) und Er(10) konnten erniedrigte Schmelzpunkte von LnCl_3 bei Sm: 655 °C und Er: 740 °C beobachtet werden (theor. Schmelzpunkte: SmCl_3 : 677 °C²²⁷, ErCl_3 : 774 °C²²⁸).

Der thermische Abbau der Komplex-Verbindungen bei Temperaturen ab 350 °C zeigt einen analogen Verlauf zu den thermisch bedingten strukturellen Kondensationsprozessen der Ln-N-MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd, Eu-Yb.^{86, 188, 215} Dies kann ein Hinweis auf die Bildung von höher-vernetzten Koordinationspolymeren sein, welche infolge der Zufuhr thermischer Energie und damit verbundener Kondensation auftreten kann. Eine Übersicht als Flow-Chart für die thermische Zersetzung mit den möglichen einhergehenden Kondensationsreaktionen ist in Abb. 19 dargestellt.

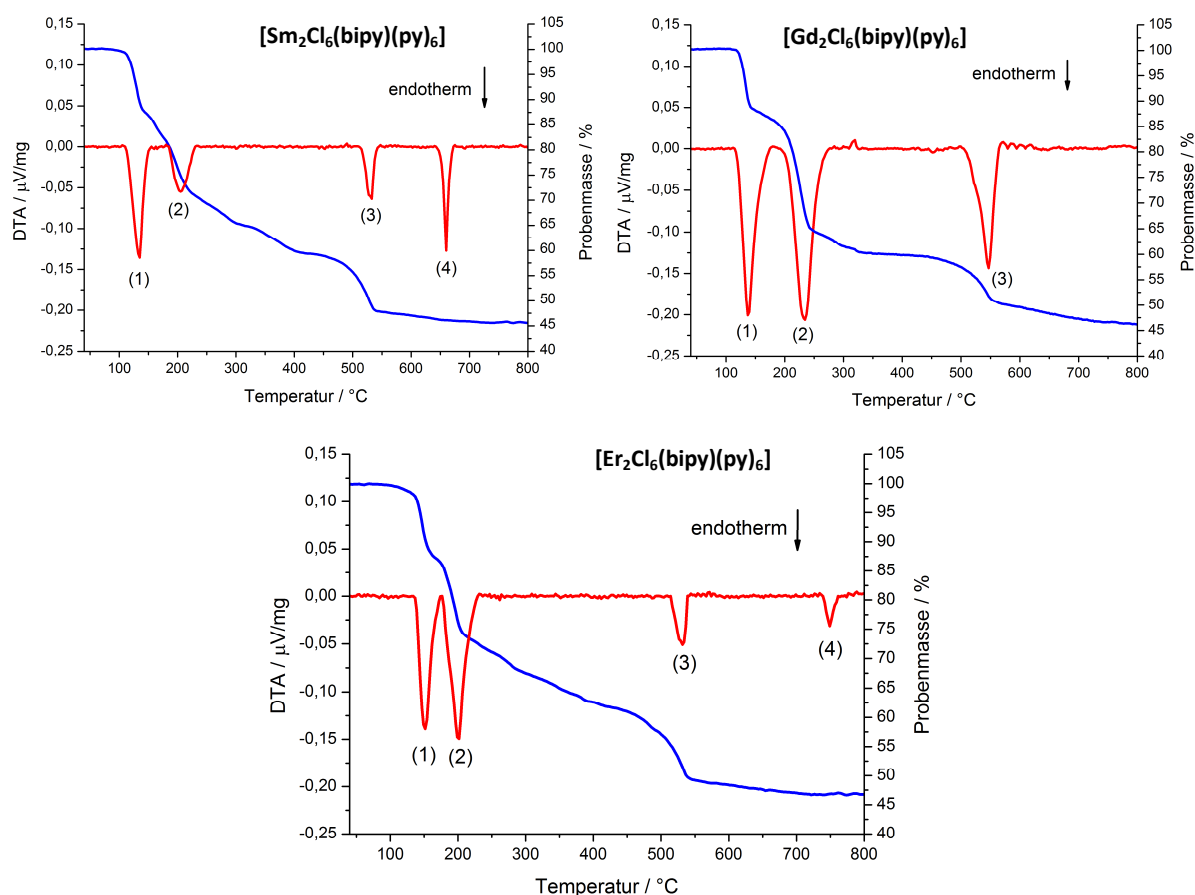


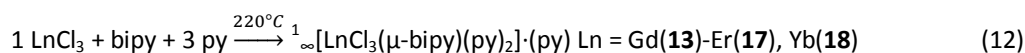
Abb. 18 Simultane DTA/TG Untersuchungen an $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Sm(4) (links oben), Gd(6) (rechts oben), Er(10) (unten).

Ln:	Signal (1)	Signal (2)	Signal (3)	Smp. LnCl ₃ bzw. Restmasse
Sm	115 °C -11.5 % (theor. -13.8 %)	185 °C -29.0 % (theor. -27.6 %)	535 °C -13.5 % (theor. -13.6 %)	650 °C (theor. 677 °C) 45.5 % (theor. 45.6 %)
Gd	120 °C -11.5 % (theor. -13.7 %)	205 °C -29.0 % (theor. -27.4 %)	520 °C -13.5 % (theor. -13.7 %)	46.0 % (theor. 45.9 %)
Er	140 °C -11.5 % (theor. -13.4 %)	175 °C -29.5 % (theor. -26.9 %)	535 °C -13.5 % (theor. -13.3 %)	740 °C (theor. 774 °C) 46.5 % (theor. 46.7 %)

Abb. 19 Schema über die thermischen Abbauprozesse von [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Sm(4), Gd(6), Er(10).

3.1.2 ¹∞[LnCl₃(μ-bipy)(py)₂](py) mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18) Synthese von ¹∞[LnCl₃(μ-bipy)(py)₂](py) mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18)

Die Darstellung der eindimensionalen Koordinationspolymere ¹∞[LnCl₃(μ-bipy)(py)₂](py) mit Ln = Gd(13)-Er(17), Yb(18) erfolgte durch die solvothermale Umsetzung von wasserfreien LnCl₃-Salzen mit bipy und py. Die verwendete Synthesevorschrift baut auf der Synthesevorschrift der dinuklearen Komplexe [Ln₂Cl₆(μ-bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) auf. Hierbei wurden, Reaktionsparameter wie das Stoffmengenverhältnis und die absolute Stoffmenge der Edukte sowie die Umsetzungstemperatur abgeändert. Eine vollständige Umsetzung der LnCl₃-Salze konnte mithilfe eines Überschusses an py und bipy im molaren Verhältnis Ln/bipy/py: 2/8/12 erreicht werden. Um einen solvothermalen Effekt des Lösungsmittels py zu erhalten, wurden die Umsetzungen bei 220 °C, oberhalb des Siedepunkts von py (Sdp.: 114 °C)¹³⁰ innerhalb einer geschlossenen Glasampulle durchgeführt. Eine Zersetzung der organischen Liganden konnte nicht beobachtet werden. Die Produkte schieden sich in kristalliner Form bei senkrechter Positionierung der Ampulle oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ab. Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung 12.



Die Reaktionsprodukte sind luftempfindlich und hygroskopisch. Die gewaschenen Koordinationspolymere zeigen die typischen Farben der jeweiligen Ln³⁺-Ionen (Er³⁺: Violett, Ho³⁺: Rosa, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺: Farblos).²¹⁶ Mikroskopische Photographien der gewaschenen Produkte sind in Abbildung 20 abgebildet. Die Reaktionsprodukte wurden mithilfe von Röntgeneinkristalldiffraktometrie, Pulverdiffraktometrie, CHN-Analytik und IR-Spektroskopie charakterisiert. Ausführliche Untersuchungen zur Photolumineszenz werden in Kapitel 3.6.2 besprochen. Die ausführlichen Synthesevorschriften, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

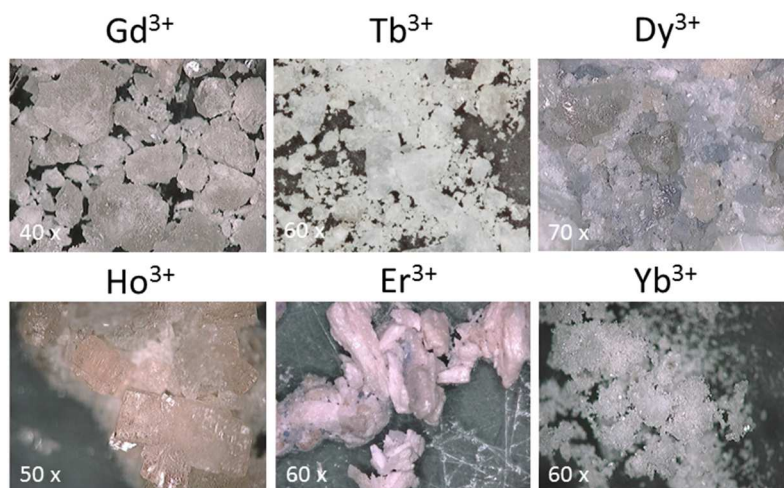


Abb. 20 Mikroskopische Photographien der 1D-Koordinationspolymere ${}^1[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) nach der Aufreinigung mit py.

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**), Tb(**14**), Dy(**15**), Ho(**16**), Er(**17**), Yb(**18**)

Die Kristallstrukturen der Verbindungsreihe ${}^1[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) wurden unter der Verwendung von Einkristallröntgenstrukturanalysemethoden bestimmt. Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten wurden für ${}^1[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$, mit Ln = Gd(**13**), Tb(**14**), Ho(**16**), Er(**17**), auf einem SMART Apex 1 Bruker Röntgendiffraktometer bei 173 K, die Daten von ${}^1[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Dy(**15**), Yb(**18**) auf einem Bruker Apex II Röntgendiffraktometer bei 100 K aufgenommen. Alle Verbindungen sind isotyp und kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Kristallographische Daten sowie Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 7 und 8 angegeben. Ein Ausschnitt aus der Polymerstruktur von ${}^1[\text{TbCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ ist in Abb. 21 abgebildet.

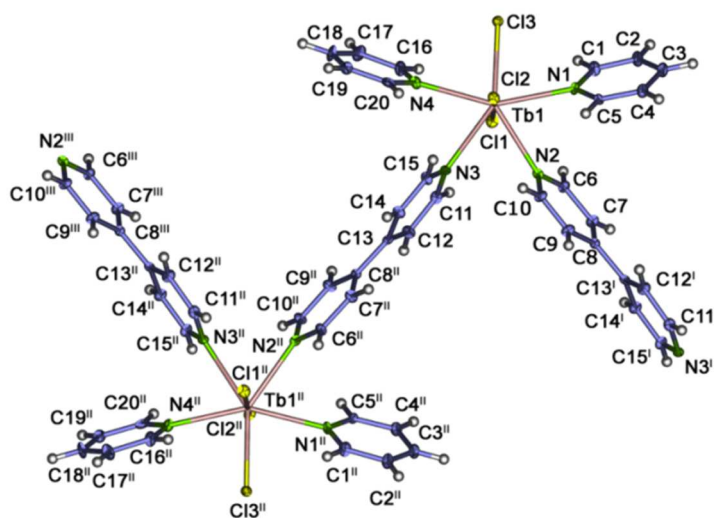


Abb. 21 Ausschnitt aus der Polymerstruktur von ${}^1[\text{TbCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**14**). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome innerhalb der Schwingungsellipsoide beträgt 50%. Symmetrieoperationen: 1 $\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; 2 $\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}-z$; 3 $x, y, z-1$

Tabelle 7 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^{\infty}[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**)

	Gd(13)	Tb(14)	Dy(15)
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Gd}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Tb}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Dy}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	657.08	658.78	662.33
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		$P2_12_12_1$	
a/pm	12.773(3)	12.709(3)	12.6768(7)
b/pm	14.336(3)	14.288(3)	14.2281(8)
c/pm	14.882(3)	14.814(3)	14.7535(9)
V/ 10^6 pm^3	2725.1(10)	2690(1)	2661.0(3)
Z		4	
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.602	1.627	1.653
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.750	2.950	3.132
Messtemperatur/ K		173(5) K	100(3) K
Messbereich	$3.94^\circ \leq 2\theta \leq 54.08^\circ$	$3.96^\circ \leq 2\theta \leq 54.22^\circ$	$5.52^\circ \leq 2\theta \leq 60.1^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	14102	32755	42734
Zahl der unabhängigen Reflexe	5909	5894	7562
Zahl der verfeinerten Parameter	307	307	307
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0392	0.0176	0.0464
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0444	0.0189	0.0793
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0846	0.0426	0.0862
S	1.097	1.091	1.026
Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6 \text{ pm}$)	1.07/-0.51	1.89/-0.41	1.89/-1.91
Flack-x parameter	0.008(14)	-0.005(7)	0.000(13)
	Ho(16)	Er(17)	Yb(18)
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Ho}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Er}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{Yb}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	664.76	667.09	672.87
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		$P2_12_12_1$	
a/pm	12.682(3)	12.672(3)	12.6249(9)
b/pm	14.266(3)	14.253(3)	14.2346(10)
c/pm	14.736(3)	14.744(3)	14.6827(10)
V/ 10^6 pm^3	2666.1(10)	2663.0(10)	2638.6(3)
Z		4	
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.656	1.664	1.694
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	3.291	3.475	3.871
Messtemperatur/ K		173(5) K	100(3) K
Messbereich	$3.98^\circ \leq 2\theta \leq 54.54^\circ$	$3.98^\circ \leq 2\theta \leq 54.12^\circ$	$5.12^\circ \leq 2\theta \leq 60.1^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	48887	32642	39400
Zahl der unabhängigen Reflexe	5919	5821	7526
Zahl der verfeinerten Parameter	307	307	307
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0286	0.0163	0.0407
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0344	0.0169	0.0562
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0652	0.0397	0.0966
S	1.064	1.062	1.059
Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6 \text{ pm}$)	2.09/-1.08	0.96/-0.23	2.67/-2.39
Flack-x parameter	-0.010(9)	-0.015(6)	-0.028(11)

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_0^2 - F_c^2] / \sum w [F_0^4]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Das zentrale dreiwertige Lanthanidatom ist durch drei T-förmig angeordnete, terminale Chloridionen koordiniert. Zwei Chloridionen befinden sich auf axialer Position einer verzerrt pentagonal-bipyramidalen

Tabelle 8 Ausgewählte Atomabstände(pm) und Winkel (°) von $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**)

	Gd(13)	Tb(14)	Dy(15)
Ln(1)-Cl(1)	262.2(2)	260.54(8)	259.79(14)
Ln(1)-Cl(2)	263.2(2)	261.36(8)	260.77(13)
Ln(1)-Cl(3)	265.6(2)	264.12(8)	262.76(14)
Ln(1)-N(1)	256.2(5)	254.6(2)	252.6(5)
Ln(1)-N(2)	262.6(5)	260.5(2)	258.4(5)
Ln(1)-N(3)	260.8(5)	258.3(2)	256.0(5)
Ln(1)-N(4)	258.2(5)	256.2(2)	254.1(5)
C-C	147.4(8)	148.6(4)	146.7(8)
C-(C=C/N), Bereich	126(2)-144(3)	130.6(7)-141.7(9)	127.7(11)-142.8(13)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	172.05(5)	172.42(2)	172.56(4)
N(1)-Ln(1)-Cl(3)	76.49(13)	76.71(6)	76.44(12)
N(1)-Ln(1)-N(2)	70.0(2)	70.01(8)	70.3(2)
N(2)-Ln(1)-N(3)	68.89(14)	68.72(7)	68.9(2)
N(3)-Ln(1)-N(4)	68.27(15)	68.47(7)	68.34(14)
N(4)-Ln(1)-Cl(3)	77.27(11)	77.03(5)	77.02(12)
Ln(1)-N(1)-C(3)	175.69(11)	175.47(9)	176.20(11)
Ln(1)-N(2)-C(8)	175.5(2)	175.55(7)	175.12(12)
Ln(1)-N(3)-C(13)	172.93(13)	172.65(8)	172.5(2)
Ln(1)-N(4)-C(18)	178.2(2)	178.74(7)	178.94(13)

	Ho(16)	Er(17)	Yb(18)
Ln(1)-Cl(1)	257.97(12)	257.10(8)	256.00(12)
Ln(1)-Cl(2)	258.74(12)	257.85(8)	256.57(12)
Ln(1)-Cl(3)	261.69(11)	261.01(8)	259.78(13)
Ln(1)-N(1)	251.9(4)	251.1(2)	247.3(5)
Ln(1)-N(2)	257.6(4)	256.6(2)	254.1(5)
Ln(1)-N(3)	256.3(4)	254.9(2)	252.3(5)
Ln(1)-N(4)	252.6(3)	252.5(2)	250.1(5)
C-C	147.4(6)	148.3(3)	149.2(8)
C-(C=C/N), Bereich	131(2)-140(2)	131.9(6)-140.8(8)	131.4(11)-142.0(14)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	172.91(3)	173.128(19)	173.74(4)
N(1)-Ln(1)-Cl(3)	76.54(9)	77.07(5)	77.06(12)
N(1)-Ln(1)-N(2)	70.04(12)	70.22(7)	70.5(2)
N(2)-Ln(1)-N(3)	68.85(11)	68.69(7)	68.8(2)
N(3)-Ln(1)-N(4)	68.55(11)	68.61(7)	68.3(2)
N(4)-Ln(1)-Cl(3)	76.93(9)	76.35(5)	76.28(12)
Ln(1)-N(1)-C(3)	175.69(13)	175.91(6)	176.0(2)
Ln(1)-N(2)-C(8)	175.61(11)	175.52(7)	175.6(2)
Ln(1)-N(3)-C(13)	172.47(10)	172.67(6)	172.7(2)
Ln(1)-N(4)-C(18)	178.70(13)	178.48(8)	178.15(14)

Koordinationsphäre. Das dritte Chloridion befindet sich in einer äquatorialen Position und bildet zusammen mit den vier Stickstoffatomen der koordinierten Pyridylringe die horizontale Fläche des Koordinationspolyeders. Die Atomabstände zwischen dem Lanthanidzentralatom und der koordinierenden Liganden folgen den Erwartungswerten der Ionenradien von Shannon.²²⁹

Die Ln-Cl-Abstände betragen 262.19(15)-265.58(15) pm (Gd(**13**)), 260.54(8)-264.12(8) pm (Tb(**14**)), 259.79(14)-262.76(14) pm (Dy(**15**)), 257.97(12)-261.69(11) pm (Ho(**16**)), 257.10(8)- 261.01(8) pm (Er(**17**)) und 256.00(12)-259.78(13) pm und stimmen gut mit den äquivalenten Atomabständen der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit 263.01-267.85 pm (Gd(**6**)), 261.42-266.44 pm (Tb(**7**)), 259.92-265.18 pm (Dy(**8**)), 253.3-259.7 pm (Ho(**9**)), 258.34-264.71 pm (Er(**10**)) und 255.05-261.41 pm (Yb(**12**)) und der Monomere $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0.5\text{py}$ mit 257.58-262.11pm (Er) und 255.9 pm (Yb) überein.

Die Ln-N-Atomabstände (Pyridylringe) der Koordinationspolymere liegen im Bereich von 256.2(5)-262.6(5) pm (Gd(**13**)), 254.6(2)-260.5(2) pm (Tb(**14**)), 252.6(5)-254.1(5) pm (Dy(**15**)), 251.9(4)-257.6(4) pm (Ho(**16**)),

251.11(2)-256.6(2) pm (Er(**17**)), 247.3(5)-254.1(5) pm (Yb(**18**)) und stimmen gut mit denen der dimeren Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ mit 255.8-261.6 pm (Gd(**6**), 254.0-259.3 pm (Tb(**7**)), 252.8-258.3 pm (Dy(**8**)), 242.9-252.7 pm (Ho(**9**)), 248.1-257.6 pm (Er(**10**)) und 246.7-253.3 pm (Yb(**12**)) und der Monomere $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0.5(\text{py})$ mit 249.7-254.3 pm (Er) und 248.3-251.4 pm überein.

Der Winkel Cl(1)-Ln-Cl(2) der verzerrten, pentagonalen Bipyramide vergrößert sich beginnend bei Gd(**13**) mit $172.05(5)^\circ$ zu Yb(**18**) mit $173.74(4)^\circ$. Die Winkel innerhalb der pentagonalen horizontalen Ebene vom Lanthanidion zu den Ligandenatomen ändern sich wie folgt: N(1)-Ln(1)-Cl(3) vergrößert sich von $76.49(13)^\circ$ (Gd(**13**)) zu $77.06(12)^\circ$ (Yb(**18**)), N(1)-Ln(1)-N(2) vergrößert sich von $69.99(17)^\circ$ (Gd(**13**)) zu $70.54(16)^\circ$ (Yb(**18**)), N(2)-Ln(1)-N(3) mit $68.89(14)^\circ$ (Gd(**13**)) und $68.78(16)^\circ$ (Yb(**18**)) sowie N(3)-Ln(1)-N(4) mit $68.27(15)^\circ$ (Gd(**13**)) und $68.33(15)^\circ$ (Yb(**18**)) bleiben annähernd gleich, N(4)-Ln(1)-Cl(3) mit $77.27(11)^\circ$ (Gd(**13**)) und $76.28(12)^\circ$ (Yb(**18**)) verringern sich über die fortlaufende Lanthanidreihe. Die Entwicklung der Ln-Cl/N-Atomabstände sowie ausgesuchte Winkel der pentagonalen Bipyramide sind in Abb. 22 dargestellt.

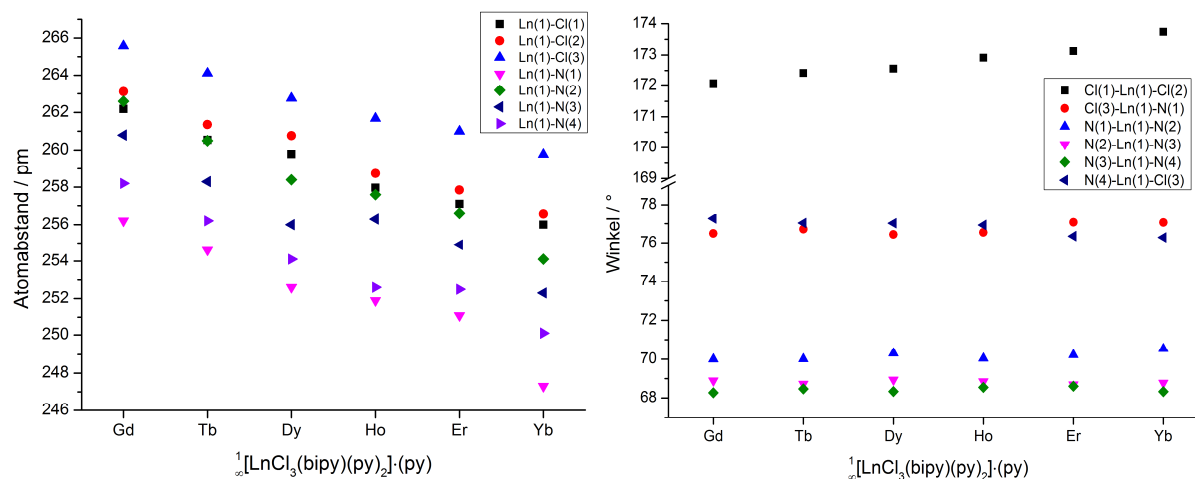


Abb. 22 Abbildung der Atomabstände Ln(1)-Chlorid(X) (links) und Winkel Chlorid(X)-Ln(1)-Chlorid(X) (rechts) in den eindimensionalen Koordinationspolymeren $[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**).

Die Lanthanidzentren sind entlang der *c*-Achse mittels bipy-Moleküle zu eindimensionalen Strängen in Zick-Zack-Mustern verknüpft (Abb. 23). Die verknüpfenden bipy Moleküle sind hierbei innerhalb der pentagonalen Grundfläche des Polyeders der Koordinationssphäre des Zentralatoms auf den Positionen N(1) und N(4) an das Lanthanidion koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei weitere, terminal koordinierte py Moleküle an den Stellen N(2) und N(3) vervollständigt. Durch den Zick-Zack-Verlauf der Stränge ergeben sich Hohlräume innerhalb des Koordinationspolymers, welche durch eingelagerte py-Moleküle aufgefüllt werden. Hierbei entfällt ein Moläquivalent eingelagerter py-Moleküle auf ein Moläquivalent des Lanthanids. Die parallele Anordnung der einzelnen Stränge entlang der *c*-Achse innerhalb der *ab*-Ebene führt zur Ausbildung einer azentrischen Struktur mit der Punktgruppe $P2_12_12_1$. Eine Betrachtung der Elementarzelle welche in Abb. 23 (rechts) abgebildet ist, stellt den Sachverhalt gut dar.

PXRD-Untersuchungen an den Bulk-Produkten aus der Synthese bestätigten die Einkristallstrukturbestimmungen und die Phasenreinheit von $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) (Anhang 5). Hierbei stimmt das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm von $[\text{ErCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**34**) gut mit den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-$

bipy)(py)₂](py) mit Ln = Gd(13)-Er(17), Yb(18) überein. Zusätzliche Reflexe einer Nebenphase konnten nicht beobachtet werden.

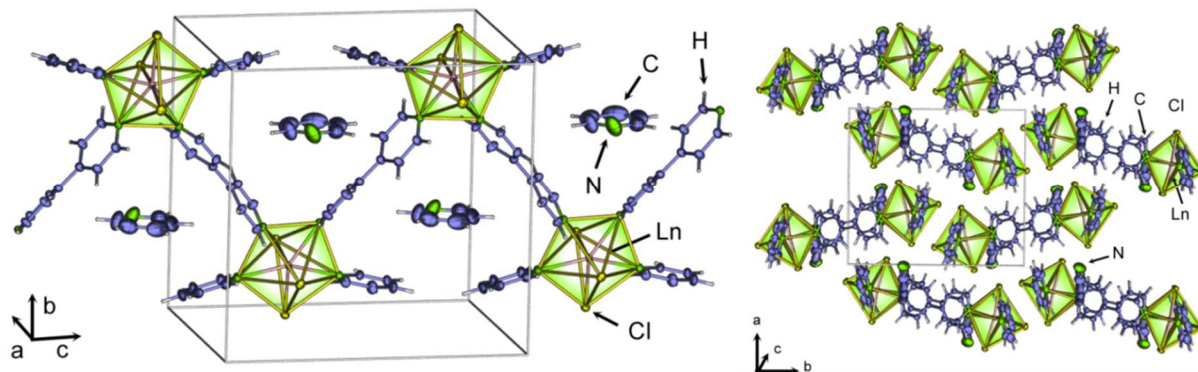


Abb. 24 Abbildung der eindimensionalen Zick-Zack-Strangstruktur von $[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{py})$, für $\text{Tb}(14)$, mit eingelagertem py-Liganden (links). Blickrichtung entlang der c-Achse von $[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{py})$, für $\text{Ln} = \text{Tb}(15)$, zeigt die Orientierung der Strangstruktur in der ab-Ebene. Die Ellipsoiden der thermischen Auslenkung aller Atome außer Wasserstoff sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt (rechts).

Exemplarische Bestimmung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften an $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2](\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}(14)$, $\text{Dy}(15)$

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der eindimensionalen Koordinationspolymere $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2](\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(13)\text{-Er}(17)$, $\text{Yb}(18)$ erfolgte exemplarisch an $[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2](\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}(14)$, $\text{Dy}(15)$. Simultane DTA/TG Untersuchungen wurden mit Einwaagen für $\text{Ln} = \text{Tb}(14)$: 26.52 mg, $\text{Dy}(15)$: 26.94 mg durchgeführt. Die Messungen sind in Abb. 25 dargestellt.

Bei beiden Untersuchungen wurde ein endothermes Signal (1) beobachtet, welches aus den kombinierten Signalen (1a) ($\text{Tb}(14)$ und $\text{Dy}(15)$: 80 °C), (1b) ($\text{Tb}(14)$: 95 °C, $\text{Dy}(15)$: 100 °C), und (1c) ($\text{Tb}(14)$: 125 °C, $\text{Dy}(15)$: 130 °C) zusammensetzt ist. Die Signale weisen auf einen komplexen endothermen Abbauprozess der eindimensionalen Koordinationspolymere hin, wobei das eingelagerte Äquivalent an py (theor. Massenverlust $\text{Tb}(14)$: 12.0 %, $\text{Dy}(15)$: 11.9 %, beobachtet: 12 %) abgegeben werden kann und der Beginn der Abgabe eines koordinierenden py-Moleküls eintritt. Die Überlappung der Schmelz- und Siedepunkte von freiem py (Sdp.: 114 °C)¹³⁰ und bipy (Smp.: 110-114 °C, Sdp.: 193-256 °C)¹³² erschweren hierbei jedoch die eindeutige Identifikation der Messsignale. Der Abbau der Verbindungen verlief weiter über die Signale (2) ($\text{Tb}(14)$ und $\text{Dy}(15)$: 190 °C), (3a) ($\text{Tb}(14)$: 240 °C, $\text{Dy}(15)$: 250 °C) und (3b) ($\text{Tb}(14)$ und $\text{Dy}(15)$: 290 °C) zum stabilen thermischen Plateau vor Signal (4). Der beobachtete Massenverlust addierte sich über Signal (2) und (3) zu 25.0 % für $\text{Tb}(14)$ und 24.0 % für $\text{Dy}(15)$ und kann mit der Abgabe von zwei Äquivalenten an koordinierendem py korreliert werden (theor. Massenverlust $\text{Tb}(14)$: 24.0 %, $\text{Dy}(15)$: 23.8 %). Der Abbauprozess der Koordinationspolymere bis 300 °C unterscheidet sich stark von denen der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(1)$, $\text{Pr}(2)$, $\text{Nd}(3)$ und $\text{Sm-Yb}(4-12)$. Aufgrund des eingelagerten Äquivalentes an Pyridin ergaben sich um bis zu 30 °C niedrigere Temperaturen für den ersten Abbauschritt des Koordinationspolymers. Im Gegensatz zu den dinuklearen Komplexen trat bei den Koordinationspolymeren ein zweiter starker endothermer Verlust bei ca. 300 °C auf, welcher bei den Komplexen in dieser Form nicht beobachtet wurde. Dies kann auf das zu bipy verschobene

Ligandenverhältnis von bipy/py innerhalb der Koordinationspolymere erklärt werden. Verglichen mit dem verwandten MOF-System $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})^{188}$ besteht die Möglichkeit, dass hierbei der Verlust koordinierender Moleküle Hand in Hand mit einer Kondensationsreaktion zur Bildung von Netzwerkstrukturen einhergeht. Eine weiterer Abbau trat bei den Signalen (4) (Tb(14): 345 °C, Dy(15): 400 °C) und (5) (Tb(14): 510 °C, Dy(15): 535 °C) auf. Das thermische Verhalten bei hohen Temperaturen >350 °C ähnelt somit sehr stark dem der MOFs $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Tb(14), Dy(15)⁸⁶, wobei in diesem Fall koordiniertes bipy freigesetzt wird. Der Massenverlust über Signal (4) und (5) beträgt für Tb(14): 21.0 % und für Dy(15): 21.0 %, und stimmt gut mit dem theoretischen Massenverlust (theor. Massenverlust: Tb(14): 23.7 %, Dy(15): 23.6 %) eines Äquivalents an koordinierendem bipy überein. Schmelzpunkte von wieder gebildeten Edukten wie den eingesetzten Lanthanidchloriden konnten nicht beobachtet werden. Eine Übersicht über das thermische Verhalten der Verbindungen ist in Abb. 26 dargestellt.

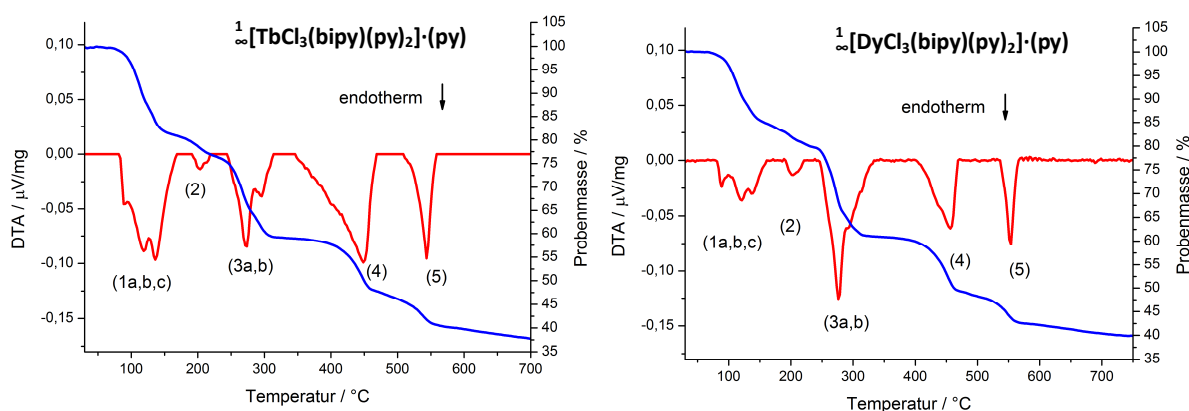


Abb. 25 Simultane DTA/TG Untersuchungen an $\infty[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Tb(14) (links) und Dy(15) (rechts).

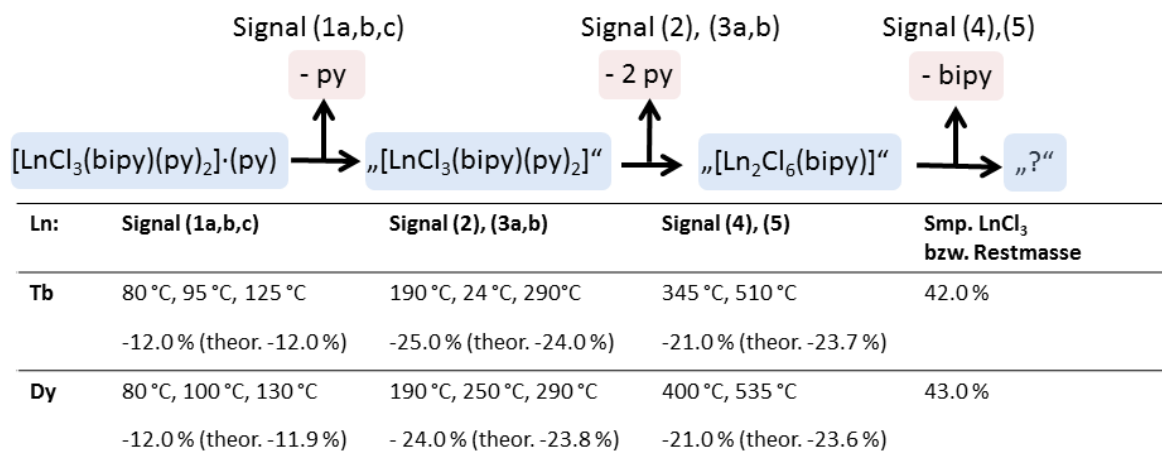


Abb. 26 Schema über die thermischen Abbauprozesse von $\infty[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Tb(14), Dy(15).

3.1.3 $\infty[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]\infty[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](19)$

Im Zuge von Versuchen im Reaktionssystem mit LnCl₃, bipy und py konnte mit dem schwersten Ion der Lanthanidreihe, Lu³⁺, das salzartige, eindimensionale Koordinationspolymer $\infty[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]\infty[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](36)$ synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Strukturelle Besonderheiten sind hierbei zwei parallel laufende, ionisch geladene, eindimensionale Koordinationspolymere, wobei das kationische

Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^+$ eine kettenartige Leiterstruktur und das anionische ${}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ -Polymer eine strangartige Struktur aufweist. Neuartig ist auch das Motiv des Lu_2Cl_5 -Dimers innerhalb der Strukturchemie der $\text{LnCl}_3(\text{Pyridyl})$ -Koordinationspolymere. Die Struktur des linear verknüpften Anions ${}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ findet sich auch in Verbindungen mit Pyridiniumionen $[\text{Hpy}]^+$ als Kation, so zum Beispiel in $[\text{Hpy}][\text{SmCl}_3(\text{bipy})]\cdot(\text{py})$.²¹³

Synthese von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})$

Die Darstellung des eindimensionalen Koordinationspolymers verlief unter der Verwendung einer solvothermalen Syntheseroute, bei der die Edukte LuCl_3 und bipy und das Lösungsmittel Pyridin in geschlossenen Glasampullen bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ (oberhalb der Siedehitze von Pyridin (Sdp.: $114\text{ }^\circ\text{C}$)¹³⁰) umgesetzt wurden. Unter der Verwendung von LuCl_3 bildete sich das salzartige Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})$, welches als farbloses, kristallines Material am Boden der Reaktionsampulle ausfiel und anschließend mit py gewaschen wurde (Abb. 27). Das kristalline, pulverförmige Reaktionsprodukt ist hygroskopisch und luftempfindlich und wurde mithilfe von Röntgeneinkristalldiffraktometrie, CHN-Analytik und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die einzelne ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 13 dargestellt.

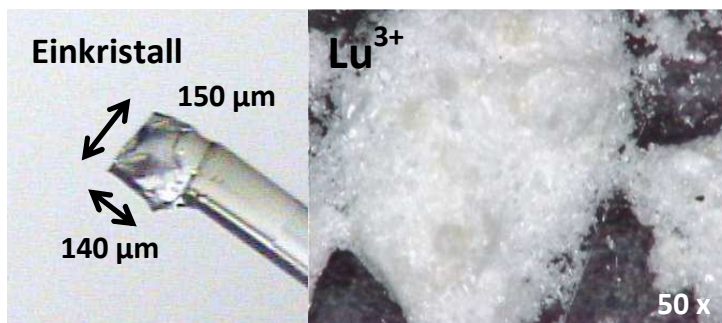
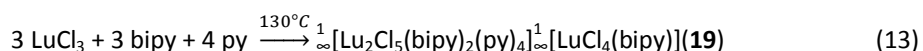


Abb. 27 Photographie des mittels Röntgenbeugungsmethoden untersuchten Einkristalls von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})$ (links). Mikroskopaufnahme (50x) des gewaschenen Produkts ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})$ (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})$ wurde ein geeigneter Einkristall auf einem SMART-APEX 1 Röntgeneinkristalldiffraktometer bei 168 K vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist.

Die Strukturlösung wurde erfolgreich unter der Verwendung Direkter Methoden²³⁰ durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.²³¹ Alle

Wasserstoffatome wurden auf geometrisch vorgegebene Positionen in Abhängigkeit zur Position der aromatischen Pyridylreste innerhalb der Kristallstruktur berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungs-

Tabelle 9 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\infty[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]_n^+[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]_n^-](19)$

	$[\infty[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]_n^+[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]_n^-](19)$
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Cl}_9\text{N}_{10}\text{Lu}_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1628.91
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
a/pm	12.179(2)
b/pm	11.873(2)
c/pm	23.086(7)
$\beta/^\circ$	116.77(2)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	2980.5(13)
Z	2
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.815
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	5.375
Messtemperatur/ K	168(5) K
Messbereich	$3.44^\circ \leq 2\theta \leq 60.36^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	15538
Zahl der unabhängigen Reflexe	8160
Zahl der verfeinerten Parameter	329
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0388
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0416
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0832
S	1.327
Max./ min. Restelektronendichte / ($\text{e}^-/10^6 \text{ pm}^3$)	1.78/-1.06

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum [|F_0|]$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^4)]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 10 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\infty[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]_n^+[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]_n^-](19)$

Lu(1)-Cl(1)	2.535(2)	N(2)-Lu(1)-N(3)	72.3(2)
Lu(1)-Cl(2)	2.545(2)	N(3)-Lu(1)-N(4)	69.2(2)
Lu(1)-Cl(3)	2.6544(10)	N(4)-Lu(1)-Cl(3)	74.54(13)
Lu(1)-N(1)	2.391(6)	Cl(4)-Lu(2)-Cl(5)	90.53(6)
Lu(1)-N(2)	2.479(5)	Cl(5)-Lu(2)-Cl(5)	89.54(6)
Lu(1)-N(3)	2.475(5)	Lu(1)-N(1)-C(3)	167.2(2)
Lu(1)-N(4)	2.489(5)	Lu(1)-N(2)-C(8)	170.4(2)
C-C (Bereich)	1.478(9)-1.488(7)	Lu(1)-N(3)-C(13)	169.8(2)
C-(C=C/N), Bereich	1.332(8)-1.405(8)	Lu(1)-N(4)-C(18)	166.31(14)
Cl(1)-Lu(1)-Cl(2)	177.36(6)	Lu(2)-N(5)-C(23)	180.00(13)
N(1)-Lu(1)-Cl(3)	74.80(14)	Lu(2)-N(6) ² -C(24)	180.00(13)
N(1)-Lu(1)-N(2)	70.0(2)		

Symmetrieoperationen: ⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱ $3/2-x, y, 1/2-z$; ⁱⁱⁱ $x, 1+y, z$; ^{iv} $x, y-1, z$.

parameter der Wasserstoffatome entsprechen dabei dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ als nicht-meroedrischer Zwilling mit einer 180° -Rotation um die reziproke Achse $[1\ 0\ -0.146]$ als Zwillingsselement. Das Zwillingsgesetz für die Umwandlung des hkl-Datensatzes von der Abbildung der ersten Domäne auf die zweite Domäne lautet $(1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ -0.3\ 0\ -1)$. Auf eine übergeordnete Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² überprüft. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 9 angegeben. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die salzartige Verbindung besteht aus einem kationischen und einem anionischen Koordinationspolymer. Ausschnitte der polymeren Strukturen sind in Abb. 28 dargestellt.

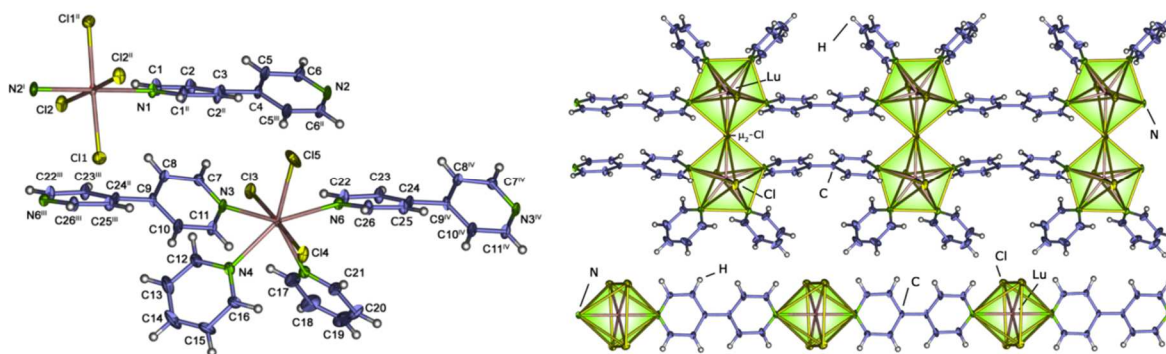


Abb. 28 Strukturausschnitt von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (**19**). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome innerhalb der Schwingungsellipsoide beträgt 50%. (links). Strukturausschnitt des kationischen Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^+$ (rechts oben). Strukturausschnitt aus dem anionischen Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]^-$ (rechts unten). Symmetrieoperationen: i $x, 1+y, z$; ii $3/2-x, y, 1/2-z$; iii $x, 1+y, z$; iv $x, y-1, z$

Die Lu^{3+} -Ionen im kationischen Polymer ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]^+$ sind T-förmig von drei Chloridionen und zusätzlich von vier Stickstoffatomen von Pyridyl- und Bipyridylliganden koordiniert. Der Koordinationspolyeder hat die Gestalt einer verzerrten, pentagonalen-Bipyramide. Jeweils zwei der drei Chloridionen sitzen auf einer axialen Position in der Koordinationssphäre. Zwei der pentagonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder sind über die lineare $\text{Lu}(1)\text{-Cl}(5)\text{-Lu}(1)$ Bindung eckenverknüpft und bilden formal eine positiv geladene, dimere SBU mit der Formel $[\text{Lu}_2\text{Cl}_5]^+$. Alle Atome des Dimers $[\text{Lu}_2\text{Cl}_5]^+$ liegen auf einer Ebene parallel zur ac -Ebene. Jedes Lu^{3+} -Ion ist endständig durch zwei py -Moleküle und durch zwei μ_2 -verbrückende bipy -Linker koordiniert. Die $[\text{Lu}_2\text{Cl}_5]^+$ -Dimere sind leiterartig über die verbrückenden bipy -Linker im rechten Winkel zur Ebene des Dimers $[\text{Lu}_2\text{Cl}_5]^+$ angeordnet und bilden somit ein kationisches, eindimensionales Koordinationspolymer entlang der b -Achse. Die interatomaren Atomabstände für terminale $\text{Lu}(1)\text{-Cl}$ -Bindungen sind 253.5(2)-254.5(2) pm und für $\text{Lu}(1)\text{-N}$ (pyridyl) 247.8(4)-248.9(5) pm sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten.^{233, 234} Der $\text{Lu}(1)\text{-Cl}(5)\text{-Lu}(1)$ -Abstand mit 265.44(1) pm und der $\text{Lu}(1)\text{-Cl}(5)\text{-Lu}(1)$ -Winkel mit $179.88(11)^\circ$ finden sich auch in dimeren metallorganischen Lanthanidkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden.^{235, 236}

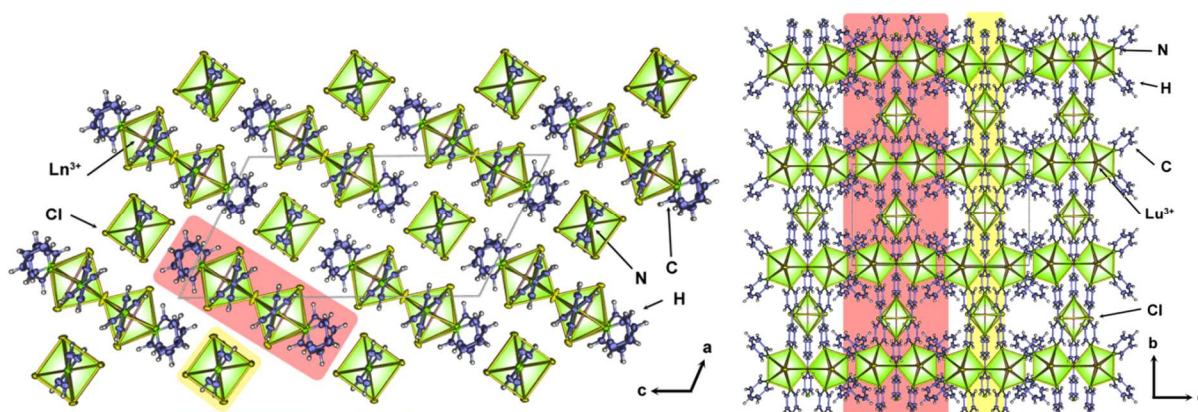


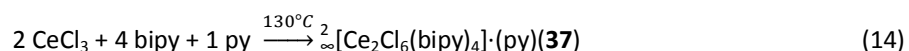
Abb. 29 Strukturansicht von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (**19**) entlang der b -Achse (links). Strukturansicht entlang der a -Achse von ${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]{}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (**19**). Die Positionierung und die Ausrichtung der kationischen und anionischen Stränge sind mit den Farben rot (kationisch) und gelb (anionisch) markiert (rechts).

Das Strukturmotiv der linear verbrückenden Ln-Cl-Ln-Bindung ist selten und tritt bei der vorliegenden Verbindung das erste Mal für ein Lu³⁺-haltiges Koordinationspolymer auf (Abb. 28).²³⁷ Das Lu³⁺-Ion des anionischen, eindimensionalen Strangs ${}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]^-$ ist oktaedrisch von vier terminalen Chloridionen (Lu(2)-Cl 254.9(2)-255.0(2) pm) in der äquatorialen Ebene und von zwei Stickstoffatomen auf den axialen Positionen (Lu(2)-N 239.1(6)-240.0(6) pm) koordiniert. Die Lu³⁺-Ionen sind axial durch μ_2 -verknüpfende bipy-Moleküle (N(5)-Lu(2)-N(6) 180.00(1)°) zu einem polymeren Strang verknüpft. Die kationischen Leiterstränge und ihre anionischen Gegenstücke sind parallel zueinander entlang der *b*-Achse der Elementarzelle angeordnet. Die ionischen Stränge sind alternierend innerhalb der *ac*-Ebene positioniert, was zu Elektroneutralität der Gesamtverbindung führt (Abb. 29).

3.1.4 ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$

Synthese von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$

Das zweidimensionale Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$ wurde auf der Basis einer Reaktion zwischen den Edukten CeCl₃, bipy und py unter solvothermalen Bedingungen in einer geschlossenen Glasampulle synthetisiert. Das Eduktverhältnis von CeCl₃/bipy/py betrug 0.6/1.5/6.2 und die thermische Umsetzung erfolgte bei 130°C. Auch ein Ligandenverhältnis 0.3/1.2/0.6 bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C führte bei Umsetzung zur Zielverbindung. Die Reaktion erfolgt analog der Gleichung 14:



Das Reaktionsprodukt fiel am Ampullenboden als gelblich-eingefärbtes, kristallines Produkt aus und wurde mit py gewaschen um nicht abreagiertes bipy zu entfernen (Abb. 30). Die erhaltene Verbindung ist hygroskopisch und luftempfindlich und wurde mithilfe von Röntgeneinkristalldiffraktometrie, Pulverdiffraktometrie, CHN-Analytik und IR-Spektroskopie charakterisiert. Ausführliche Untersuchungen der Photolumineszenzeigenschaften sind in Kapitel 3.6.4 angegeben. Die einzelne ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

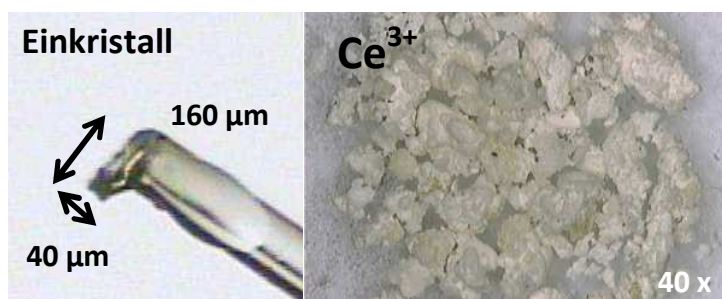


Abb. 30 Photographie des mittels Röntgenbeugungsmethoden untersuchten Einkristalls von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$. (links) Mikroskopaufnahme (40x) des gewaschenen Produkts ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$ (rechts).

Beschreibung und Bestimmung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(20)$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(37)$ wurde ein Einkristall auf einem SMART-APEX 1 Röntgeneinkristalldiffraktometer bei 168 K vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung konnte erfolgreich mit der Patterson-Methode²³⁸ durchgeführt werden und alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit zur Position der aromatischen Pyridylreste innerhalb der Kristallstruktur berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Übergeordnete Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² überprüft. Das eingelagerte py-Molekül zeigt Fehlordnungseffekte, welche durch zwei gegeneinander verfeinerte Benzolringe dargestellt werden. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 11 dargestellt. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 11 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(20)$

	${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(20)$
Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{Cl}_6\text{N}_9\text{Ce}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1196.91
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a/pm	1404.0(3)
b/pm	1225.3(3)
c/pm	1405.4(3)
$\beta/^\circ$	92.27(3)
$V/10^6\text{ pm}^3$	2415.8(8)
Z	2
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.6355
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.233
Messtemperatur/ K	168(5) K
Messbereich	$2.9 \leq 2\theta \leq 60.3^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	18425
Zahl der unabhängigen Reflexe	3713
Zahl der verfeinerten Parameter	221
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0.0288
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0310
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0700
S	1.121
Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6\text{ pm}$)	1.30/-0.78

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum [|F_0|]$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w [F_0^4]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Das Ce^{3+} -Ion weist eine Koordinationszahl von acht auf und ist durch vier Stickstoffatome von bipy und vier Chloridionen koordiniert (Abb. 31). Die Koordinationssphäre kann mit einem verzerrten, zweifach überkappten, trigonalen Prisma beschrieben werden. Über die Verknüpfung von zwei Ce^{3+} -Koordinationssphären durch zwei eckenverknüpfte μ_2 -Chloridionen wird ein clusterartiges Ce_2Cl_6 -Dimer gebildet. Von diesen befindet sich eines in der planaren, trigonalen Fläche des Polyeders (Ce(1)-Cl(3) 286.64(11) pm) und das Chloridion in überkappender Position (Ce(1)¹-Cl(3) 295.25(10) pm). Alle weiteren Chloridionen sind endständig an das Ce^{3+} -Ion gebunden (Ce(1)-Cl(1) 278.27(12) pm, Ce(1)-Cl(2) 274.16(13) pm). Die Ce-Cl-Atomabstände sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten wie zum Beispiel vom Komplex $[\text{Ce}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_8\text{H}_8)_2(\text{thf})_4]$.²³⁹ Alle

Chloridionen inklusive der Doppelchloridbrücke zwischen beiden Ce^{3+} -Ionen liegen auf einer Fläche mit den Cer-Atomen, welche parallel zur bc -Ebene ist. Die Winkel betragen $Cl(1)-Ce-Cl(2)$ $143.93(3)^\circ$, $Cl(2)-Ce-Cl(3)^I$ $71.54(3)^\circ$, $Cl(3)^I-Ce-Cl(3)$ $68.93(3)^\circ$, $Cl(3)-Ce-Cl(1)$ $75.62(3)^\circ$.

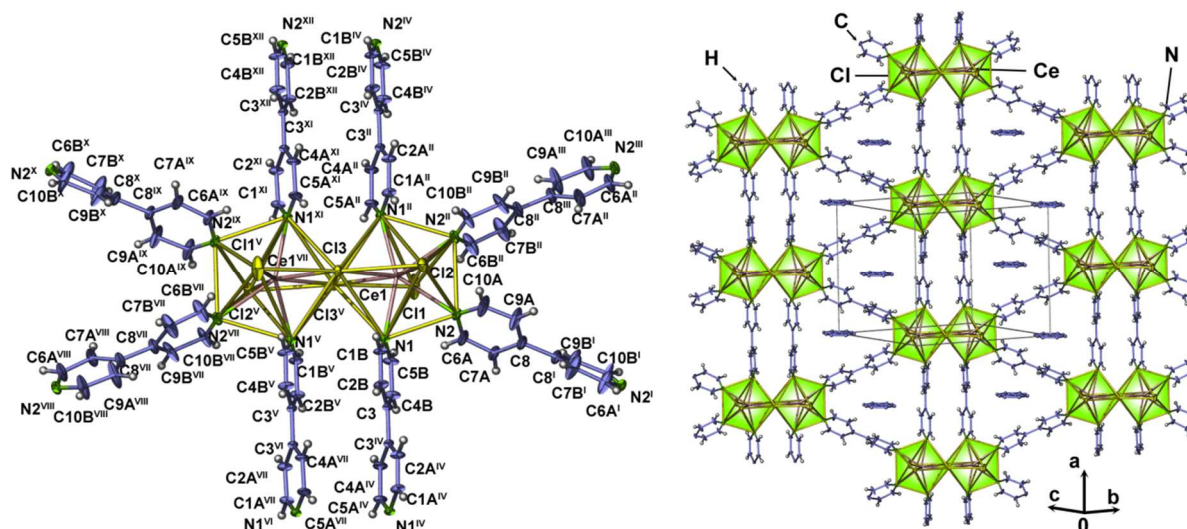


Abb. 31 Erweiterte dimere Einheit in ${}^2[Ce_2Cl_6(bipy)_4] \cdot (py)$ (**20**). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome innerhalb der Schwingungsellipsoide beträgt 30%. Symmetrieeoperationen: ^I $x, -y, z$; ^{II} $x, y, 1-z$; ^{III} $3/2-x, y-1/2, -z$; ^{IV} $1-x, y, 1-z$; ^V $3/2-x, 1/2-y, -z$; ^{VI} $1-x, y, -z$; ^{VII} $x, 1-y, z$ (links). Darstellung der zweidimensionalen Schichtstruktur von ${}^2[Ce_2Cl_6(bipy)_4] \cdot (py)$ (**37**) (rechts). Die thermischen Ellipsen zeigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit 30 %. Die eingelagerten Pyridinmoleküle liegen auf zwei unterschiedlichen Fehlordnungspositionen.

Dieses Strukturmotiv ist im Bereich der Verbindungen, welche eine Lanthanidhalogenid und -pyridyl Koordination aufweisen, nicht bekannt und somit neu. Dinukleare Spezies bzw. SBUs mit einer Doppelhalogenidbrücke zwischen den Lanthanidatomen mit einer Koordinationszahl von acht, wie zum Beispiel $[Nd_2Cl_6(1,10\text{-Phenantrolin})_4]$,²⁴⁰ $[La_2Cl_6(py)_8]$ ²⁴¹ oder ${}^3[La_2Cl_6(bipy)_5] \cdot 4(bipy)$ ¹⁸⁷, zeigen eine Koordination der Halogenidionen

Tabelle 12 Ausgewählte Atomabstände(pm) und Winkel ($^\circ$) von ${}^2[Ce_2Cl_6(bipy)_4] \cdot (py)$ (**20**)

Ce(1)-Cl(1)	278.27(12)	N(1)-Ce(1)-Cl(3) ^I	78.89(5)
Ce(1)-Cl(2)	274.16(13)	N(1)-Ce(1)-Cl(3)	81.25(5)
Ce(1)-Cl(3) ^I	295.25(10)	N(2)-Ce(1)-Cl(1)	76.54(6)
Ce(1)-Cl(3)	286.64(11)	N(2)-Ce(1)-Cl(2)	73.97(6)
Ce(1)-N(1)	262.8(2)	N(2)-Ce(1)-Cl(3) ^I	130.31(5)
Ce(1)-N(2)	283.7(2)	N(2)-Ce(1)-Cl(3)	134.90(6)
C(3)-C(3) ^{III}	149.2(5)	N(2)-Ce(1)-N(1)	67.25(7)
C-(C=C/N), Bereich	126.2(9)-146(2)	N(2)-Ce(1)-N(1) ^{II}	136.56(7)
Cl(2)-Ce(1)-Cl(1)	143.93(3)	N(2) ^{II} -Ce(1)-N(2)	69.41(11)
Cl(3) ^I -Ce(1)-Cl(1)	144.55(3)	N(2)-Ce(1)-Cl(1)	76.54(6)
Cl(3)-Ce(1)-Cl(1)	75.62(3)	N(2)-Ce(1)-Cl(2)	73.97(6)
Cl(3) ^I -Ce(1)-Cl(2)	71.53(3)	N(2)-Ce(1)-Cl(3) ^I	130.31(5)
Cl(3)-Ce(1)-Cl(2)	140.46(3)	N(2)-Ce(1)-Cl(3)	134.90(6)
N(1)-Ce(1)-Cl(1)	96.05(6)	N(2)-Ce(1)-N(1)	67.25(7)
N(1)-Ce(1)-Cl(2)	91.33(6)		

Symmetrieeoperationen: ^I $1-x, y, 1-z$; ^{II} $x, -y, z$; ^{III} $x, 1-y, z$

außerhalb der Ebene. Die vier Stickstoffatome der bipy-Liganden, welche an das Ce^{3+} -Ion binden ($\text{Ce}(1)\text{-N}(1), \text{N}(1)^1$ 262.8(2) pm, $\text{Ce}(1)\text{-N}(2), \text{N}(2)^2$ 283.7(2) pm) liegen in einer Ebene, die senkrecht zur Ebene des Ce_2Cl_6 -Dimers steht. Die Winkel zwischen den bipy Liganden und dem Zentralatom betragen $\text{N}(1)\text{-Ce-N}(2)$ 67.24(7)°, $\text{N}(2)\text{-Ce-N}(2)^1$ 69.42(11)°, $\text{N}(2)^1\text{-Ce-N}(1)^1$ 67.24(7)° und $\text{N}(1)^1\text{-Ce-N}(1)$ 155.52(10)°. Jedes Stickstoffatom gehört zu einem μ_2 -verbrückenden bipy-Molekül, das zwei Ce_2Cl_6 -Dimere zu einem zwei-dimensionalen, schichtartigen Netzwerk verknüpft (Abb. 32).

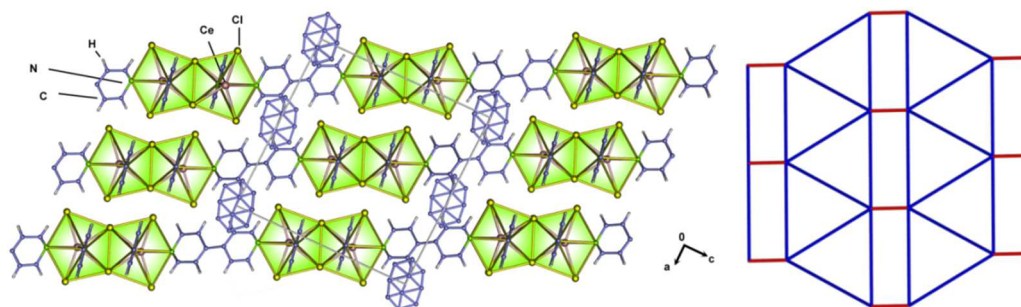


Abb. 32 Abbildung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})_{20}$ mit Blick entlang der b -Achse. Die Fehlordnungspositionen der Pyridylringe sind in der Form von zwei überlappenden, benzolartigen Ringen dargestellt (links). Abbildung der Netzwerktopologie von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})_{20}$ (rechts).

Zwei verbrückende bipy-Moleküle verknüpfen die Ce_2Cl_6 -Dimere im rechten Winkel zu der Lanthanidchloridebene entlang der b -Achse, so dass eine leiterartige Struktur entsteht. Der intermolekulare Abstand zwischen den Längsachsen der parallel liegenden bipy-Moleküle beträgt 378.9(3) pm, was auf eine parallel versetzte π - π -Abstoßung der aromatischen Pyridylringe schließen lässt. Diese leiterartigen Strukturen sind entgegengesetzt diagonal über zwei weitere bipy-Moleküle verknüpft und spannen somit ein (6,3)-Netz mit trapezförmigen Kavitäten auf, wenn ausschließlich die organischen Verknüpfungen betrachtet werden (Abb. 33). Alle bipy-Moleküle zeigen eine Rotationsfehlordnung entlang der Längsachse der Moleküle, welche in den Kristallstrukturrechnungen berücksichtigt wurde (C(1A), C(2A), C(4A), C(5A)/C(1B), C(2B), C(4B), C(5B): 0.59141; C(6A), C(7A), C(9A), C(10A)/C(6B), C(7B), C(9B), C(10B): 0.74366). Die einzelnen (6,3)-Netze sind jeweils senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung alternierend entlang der a -Achse

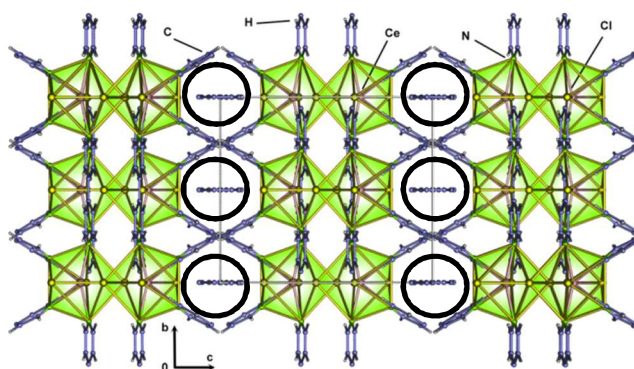


Abb. 33 Abbildung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})_{20}$ entlang der Blickrichtung der a -Achse. Die Kanäle mit eingelagerten py-Molekülen sind mit schwarzen Kreisen gekennzeichnet.

aufeinandergestapelt. Die alternierende Schichtung kann am besten anhand einer Verschiebung der Ce_2Cl_6 -Dimere mit einer halben Elementarzelle entlang der b -Achse beschrieben werden (Abb. 32). Diese Anordnung führt zur Ausbildung einer Kanalstruktur entlang der a -Achse, die durch das Aufeinanderstapeln von um 180° alternierenden, trapezförmigen Kavitäten generiert wird. Innerhalb der so ausgebildeten Hohlraumstruktur ist in jeder zweiten Kavität zwischen zwei Schichten ein py-Molekül eingelagert, welches eine sehr starke Positionsfehlordnung bedingt durch die Symmetrie, welche vom Gerüst vorgegeben wird, aufweist (Abb. 33). Symmetriebedingt ergeben sich hieraus zwei Benzolringe, die stellvertretend für ein eingelagertes py-Molekül stehen. PLATON-Rechnungen zur Bestimmung des zugänglichen Kavitätenvolumens ergaben $2415 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (11.4 %) pro Elementarzelle.

Eine topologische Betrachtung des planaren, zweidimensionalen Netzwerks ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$ ergibt drei verschiedene Verknüpfungsumläufe zwischen den Ce^{3+} -Konnektivitätszentren, welche entlang der Ebene (201) ausgerichtet sind. Ein dreiecksförmiger Dreierumlauf erfolgt über drei verbrückende bipy-Moleküle, ein rechteckiger Viererumlauf erfolgt über zwei Chloriddoppelbrücken und zwei bipy-Moleküle und ein Fünferumlauf erfolgt über zwei Chloriddoppelbrücken und drei bipy-Moleküle.

Eine Untersuchung der Topologie mittels TOPOS²⁴² unter der Gleichstellung der Verbrückung über Chloridionen und bipy-Liganden ergab folgende Ergebnisse: Das Punktsymbol des Ce^{3+} -Ions beträgt $(3^3 \cdot 4^4 \cdot 5^3)$, das erweiterte Punktsymbol beträgt $[3.3.3.4.4.4.4.5.5.5]$ und das Vertexsymbol lautet $[3.3.3.4.4]$, wobei bei der Berechnung auf maximal 20 Umläufe eingeschränkt wurde. Es gibt somit folgende Umlauftypen $[3a.3a.3a.4a.4a]$. Es handelt sich um ein uninodales 5-c Netz mit dem Punktsymbol $(3^3 \cdot 4^4 \cdot 5^3)$. Der Topologie kann mit dem archimedischen *cem*-Typ und einem planaren Shubnikov-Netz $(3^3 \cdot 4^2)$ beschrieben werden. Ein analoger Topologietyp lässt sich unter anderem in den Verbindungen ${}^2[\text{Cd}(\text{Hpptpz})(\text{bpba})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ²⁴³ und ${}^2[\text{Co}(1,2\text{-phda})(4\text{-bpmp})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ finden.²⁴⁴ Aufgrund des größeren Ionenradius des Ce^{3+} -Ions ergibt sich verglichen mit den MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ ^{86, 188, 215} (CN = 7) eine Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms auf acht, was eine zusätzliche Koordination eines verbrückenden bipy-Moleküls zur Folge hat. Das zweidimensionale Netzwerk ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]$ erweitert somit die Anzahl der möglichen Netzwerkstrukturtypen für die Reihe der Ln-Cl-bipy-MOFs.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden am gewaschenen Bulkprodukt durchgeführt. Das simulierte Pulverdiffraktogramm auf Basis der Daten der durchgeführten Einkristallstrukturanalyse stimmt sehr gut mit dem Pulverdiffraktogramm der gemessenen Bulkprobe überein (Anhang 5). Zusätzlich zur Zielverbindung konnte noch nicht abreagiertes CeCl_3 im Pulverdiffraktogramm identifiziert werden, welches per Rietveld-Methode²⁴⁵ anteilig mithilfe der Reflexintensitäten quantifiziert werden konnte. In Kombination mit der CHN Analyse ergaben sich 15 % nicht abreagiertes CeCl_3 in der Probe.

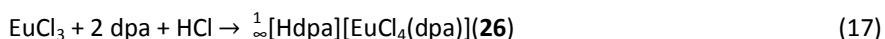
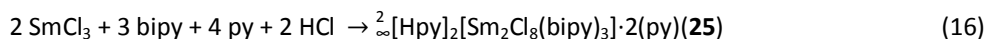
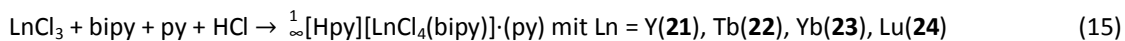
Untersuchung des thermischen Verhaltens von ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$

Für simultane DTA/TG-Untersuchungen an der Verbindung ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(\mathbf{20})$ wurden 23.53 mg der Substanz mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ von Raumtemperatur auf 850°C geheizt. Die Messung (Anhang 6) lässt aufgrund des 15% CeCl_3 -Anteils keinen Rückschluss auf den exakten Abbauprozess zu, eine Ermittlung der Eckdaten des thermischen Abbaus ist jedoch möglich. Die Untersuchung zeigte bei Signal (1) einen Gesamtmassenverlust von

11.0 % unterteilt in zwei Temperaturbereiche: 150-210 °C und 210-250 °C. Für den Schritt konnte kein eindeutiges DTA-Signal zugeordnet werden. Es wird vermutet, dass zunächst eine Abgabe des eingelagerten Äquivalents an Pyridin (Sdp.: 114 °C)¹³⁰ erfolgt und im Anschluss ein Äquivalent an koordinierendem bipy in die Gasphase abgegeben wird (bipy (Smp.: 110-114 °C, Sdp.: 193-256 °C)¹³². Im Bereich von 250-350 °C kann ein massestabiles Plateau in der Thermogravimetriemessung beobachtet werden, welches auf die Bildung einer stabilen Hochtemperaturphase hindeutet. Das endotherme Signal (2) bei 350 °C mit 16.5 % Massenverlust kann auf die weitere Abgabe von koordinierenden bipy Molekülen zurückgeführt werden. Die Restmasse beträgt 72.5 % und ist aufgrund des überschüssigen Anteils an freiem CeCl₃ in der Probe gegenüber über CeCl₃ aus dem Abbau des reinen Koordinationspolymers (theor. Restmasse 41.2 %) erhöht. Die Präsenz von CeCl₃ in der Probe kann mit dem erniedrigten Schmelzpunkt bei 810 °C (theor. Smp. CeCl₃: 821 °C²⁴⁶) bestätigt werden.

3.1.5 $\overset{1}{\infty}$ [Hpy][LnCl₄(bipy)]·(py) mit Ln = Y(21), Tb(22), Yb(23), Lu(24), $\overset{1}{\infty}$ [Hpy]₂[Sm₂Cl₈(bipy)₃]·2(py)(25) sowie $\overset{1}{\infty}$ [Hdpa][EuCl₄(dpa)](26)

Im Zuge der strukturellen Aufklärung der Reaktionsprodukte aus den solvothermalen Reaktionssystemen mit LnCl₃, py und bipy bzw. dpa konnten zusätzlich vereinzelte, kristalline Nebenprodukte identifiziert und deren Struktur mithilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalytik bestimmt werden. Für die Nebenreaktionen wurden geringe Mengen an zusätzlichen HCl Äquivalenten aus einer unbekanntenen Quelle als Reaktionspartner miteingeschleppt, welche zur Bildung der Nebenphasen $\overset{1}{\infty}$ [Hpy][LnCl₄(bipy)]·(py) mit Ln = Y(21), Tb(22), Yb(23), Lu(24) und $\overset{2}{\infty}$ [Hpy]₂[Sm₂Cl₈(bipy)₃]·2(py)(25) sowie $\overset{1}{\infty}$ [Hdpa][EuCl₄(dpa)](26) führten. Eine Auflistung der hypothetischen Reaktionsgleichungen erfolgt in Gleichungen 15-17.

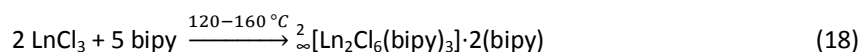


Strukturen isotyper Koordinationspolymere wie zum Beispiel von $\overset{1}{\infty}$ [Hpy][SmCl₄(bipy)]·(py) und $\overset{2}{\infty}$ [Hpy]₂[Pr₂Cl₈(bipy)₃]·2(py) wurden bereits in der Masterarbeit von T. Wehner²¹³ aufgeklärt und beschrieben und Strukturbeschreibungen können dort eingesehen werden. Eine quantitative Darstellung der Nebenprodukte war bis jetzt noch nicht möglich und steht noch aus. Die Verbindungen zeigten ebenfalls ausgeprägte Photolumineszenzeigenschaften, welche bereits an Einkristallen auf dem Einkristalldiffraktometer beobachtet werden konnten. Eine mögliche Syntheseroute zur Darstellung phasenreiner Produkte stellt die Verwendung von Edukten auf der Basis der salzsauren Salze der Liganden wie [Hpy]Cl, [Hbipy]Cl, usw. dar. Hierbei können solvothermale Methoden (py als Lösungsmittel) bzw. Schmelzsynthesemethoden (Aufschmelzen der Ligandensalze) verwendet werden. Die Entdeckung dieser Phasen eröffnet einen weiteren synthesechemischen Bereich für neuartige Verbindungen mit interessanten Materialeigenschaften auf der Basis des wasserfreien LnCl₃ und Pyridyl-Liganden.

3.1.6 ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y (31A-G), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35)

Synthese von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(1), Sm(2), Eu(3), Gd(4), Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y (5A-G), Tb(6), Dy(7), Er(8), Yb(9)

Aufbauend auf Ergebnissen aus der Doktorarbeit von C. J. Höller und der Masterarbeit von P. R. Matthes^{215, 247} wurden die zweidimensionalen Netzwerke ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35) und die Dotierreihe ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit x,y = 0.0, 0.5(31A)/ 0.1, 0.5(31B)/ 0.2, 0.5(31C)/ 0.5, 0.5(31D)/ 0.5, 0.2(31E)/ 0.5, 0.1(31F)/ 0.5, 0.0(31G) mithilfe der solvensfreien Schmelzsynthese-methode synthetisiert. Hierbei wurden die Edukte LnCl₃/bipy in einem molaren Verhältnis von 1 zu 3 in Abhängigkeit zum verwendeten Lanthanidchlorid bei 120-160 °C direkt in Glasampullen umgesetzt. Die Bildung der Produkte erfolgte analog der Gleichung 18:



mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(31A-G), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35)

Die Produkte fielen als violette (Nd(27), Er(34)) bzw. farblose Sm(28)-Yb(35) Schmelzen am Boden der Reaktionsglasampullen an. Überschüssiges nicht abreagiertes bipy wurde durch Sublimation bei 120 °C innerhalb einer Doppelkammerampulle entfernt und als Aufreinigungsprodukte wurden kristalline Pulver erhalten. Die Synthese von, für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristallen war mit der Schmelzsynthesemethode nur für die Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29) möglich. Für schwerere Lanthanide mit Ln = Gd-Yb wurden über die Schmelzsyntheseroute nur mikrokristalline Pulver erhalten, wobei deren MOF-Struktur ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mithilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden konnte. Für die Verbindungen mit Ln = Gd(30), Tb(32) konnten via solvensassistierte Synthese unter der Zuhilfenahme des Co-Solvens Pyridin messbare Einkristalle gezüchtet werden. Die ausführlichen Versuchsvorschriften sind in Anhang 4 aufgeführt. Exemplarische pulverdiffraktometrische Untersuchungen sind in Anhang 5 aufgeführt.

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y (31A-G), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35)

An den Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Gd(30), Tb(32) konnten noch ausstehende röntgenographische Kristallstrukturuntersuchungen durchgeführt werden, wodurch strukturchemische Lücken innerhalb der Lanthanidreihe der MOF-Struktur ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr-Yb geschlossen wurden. Hierfür wurden geeignete Einkristalle der Verbindungen auf Bruker APEX 1 und Apex II Einkristallröntgen-diffraktometern bei 173(5) K bzw. 100(3) K mit Helios-Optik vermessen.

Die Netzwerke ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(31A-G), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kristallographische Daten für die in dieser Arbeit bestimmten Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Gd(30), Tb(32) sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Gd(30), Tb(32)

	Nd(27)	Gd(30)	Tb(32)
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{Cl}_6\text{Nd}_2$	$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{Cl}_6\text{Gd}_2$	$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{Cl}_6\text{Tb}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{Mol}^{-1}$	1282.1	1308.12	1311.46
Kristallsystem		triklin	
Raumgruppe		$P-1$	
a/pm	1095.7(2)	1088.30(13)	1088.83(10)
b/pm	1095.5(2)	1091.34(13)	1089.76(10)
c/pm	1193.1(2)	1180.50(14)	1204.28(11)
$\alpha/^\circ$	103.027(3)	104.763(3)	103.185(2)
$\beta/^\circ$	101.904(3)	100.043(4)	100.730(2)
$\gamma/^\circ$	100.634(4)	100.0240(3)	99.975(2)
$V/10^6\text{ pm}^3$	1324.7(4)	1298.2(3)	1311.9(2)
Z		1	
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.607	1.673	1.660
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.285	2.886	3.023
Messtemperatur/ K	173(5) K		100(3) K
Messbereich	$3.62^\circ \leq 2\theta \leq 60.66^\circ$	$3.66^\circ \leq 2\theta \leq 60.96^\circ$	$3.62^\circ \leq 2\theta \leq 60.12^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	21836	19591	18669
Zahl der unabhängigen Reflexe	7670	7023	7040
Zahl der verfeinerten Parameter	314	307	380
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0773	0.0341	0.0516
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.1104	0.0468	0.0565
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.2247	0.0833	0.1414
S	1.054	0.934	0.929
Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6$)	2.39/-2.42	2.34/-1.55	4.15/-1.31

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w [F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Die dreiwertigen Lanthanidionen sitzen auf einer kristallographisch unabhängigen Lage und weisen eine Koordinationszahl von CN = 7 auf. Um das Zentralatom wird durch die koordinierenden Liganden eine verzerrte pentagonale-Bipyramide aufgespannt, wobei sich zwei Chloridionen Cl(2) und Cl(3) auf den axialen Positionen befinden und zwei Chloridionen Cl(1) und Cl(1)¹ und drei Stickstoffatome von verbrückenden bipy-Molekülen auf den Positionen der äquatorialen Ebene des Koordinationspolyeders aufhalten. Die Ln-Cl- und Ln-N-Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 14 aufgelistet und stimmen gut mit denen bekannter Verbindungen überein.²²⁰⁻²²² Außerdem fügen sie sich die Werte gut in die Entwicklung der Atomabstände und Winkel entlang der Lanthanidreihe der isotypen Strukturen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr-Yb^{86,188} ein.

Jeweils zwei Lanthanidionen sind über zwei μ^2 -verbrückende Chloridionen zu einem $\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{N}_6$ -Dimer miteinander verknüpft. Die Dimere sind über jeweils drei Äquivalente an μ^2 -verbrückenden bipy-Molekülen zu einer zweidimensionalen, flachen Schicht verknüpft, wobei sich trapezförmige Hohlräume zwischen den Dimeren und den bipy-Molekülen ausbilden in denen freie bipy-Moleküle eingelagert sind. Eine graphische Darstellung der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ inklusive der eingelagerten bipy-Moleküle ist in Abb. 33 dargestellt. Eine ausführlichere Beschreibung der Struktur findet sich in den Arbeiten von C. Höller.²⁴⁷

Tabelle 14 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Gd(30), Tb(32)

	Nd(27)	Gd(30)	Tb(32)
Ln(1)-Cl(1)	276.1(2)	273.61(10)	274.1(2)
Ln(1)-Cl(2)	264.3(2)	262.70(10)	260.1(2)
Ln(1)-Cl(3)	264.2(2)	261.68(10)	260.1(2)
Ln(1)-N(1)	257.0(7)	254.9(3)	252.9(5)
Ln(1)-N(2)	265.2(8)	261.0(3)	259.1(6)
Ln(1)-N(3)	262.8(6)	254.5(3)	253.6(5)
C-C (Bereich)	147.9(16)-153.1(15)	147.1(7)-148.8(8)	139.5(14)-149.0(11)
C-(C=C,C=N, Bereich)	123(3)-156(2)	132.7(8)-139.4(7)	126(2)-150(2)
Cl(2)-Ln(1)-Cl(3)	168.13(9)	168.66(3)	170.15(5)
Ln(1)-Cl(1)-Ln(1)'	105.9(2)	105.78(3)	106.24(5)
Cl(1)-Ln(1)-N(1)	73.2(2)	74.22(8)	73.80(12)
N(1)-Ln(1)-N(2)	69.0(2)	69.21(8)	69.7(2)
N(2)-Ln(1)-N(3)	70.9(2)	70.47(8)	70.1(2)
N(3)-Ln(1)-Cl(1)	73.5(2)	72.69(8)	72.93(12)
Ln(1)-N(1)-C(3)	177.9(2)	177.3(2)	178.1(2)
Ln(1)-N(2)-C(8)	179.7(2)	178.1(2)	179.7(2)
Ln(1)-N(3)-C(13)	176.9(2)	173.7(2)	177.0(2)

Symmetrieeoperationen: $1-x, -y, -z$

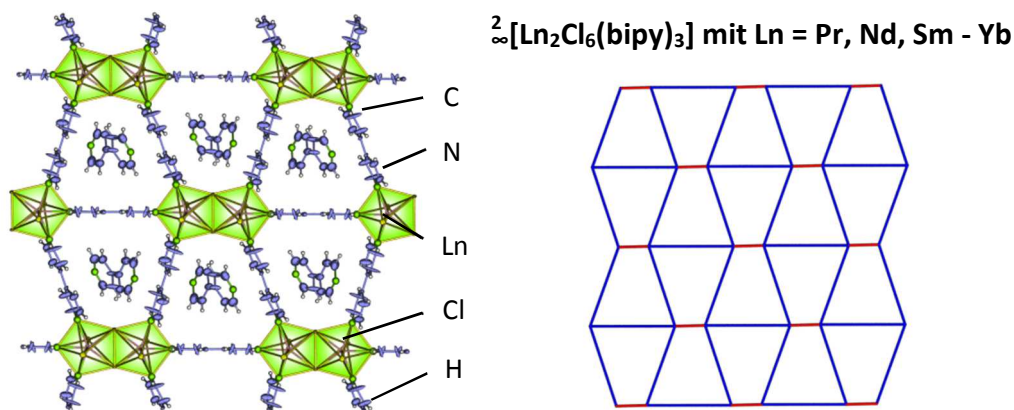


Abb. 33 Abbildung der zweidimensionalen Netzwerkschicht der Struktur ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr-Nd, Sm-Yb. Gut zu erkennen sind die trapezförmig mit bipy-Molekülen verknüpften Ln_2Cl_6 -Dimere, sowie die eingelagerten bipy-Moleküle (links). *SqI*-Netzwerktopologie von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$. Bipy-Brücken sind in blau, Doppelchloridbrücken sind in rot dargestellt (rechts).

Die Netzwerktopologie der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd, Sm-Yb^{86, 188, 215} wurde mittels TOPOS²⁴² überprüft, und ergab folgende Ergebnisse: Das Punktsymbol des Ln^{3+} -Ions beträgt $(4^4 \cdot 6^2)$ und das Verticesymbol lautet $[4.4.4.4.6.6]$, mit den Umlauftypen $[4a.4a.4b.4b.6a.6b]$. Es handelt sich um somit um ein uninodales 4-c Netz mit dem Punktsymbol $(4^4 \cdot 6^2)$ bzw. um ein tetragonales, planares Shubnikov-Netz $(4^4 \cdot 6^2)$. Der Topologietyp ist somit *sqI* und findet sich in dieser Arbeit bei den Netzwerken ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2](\text{dpe})(\mathbf{41})$, ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$, sowie bei ${}^2_{\infty}[\text{M}(\text{tris}(\text{nicotinoyl-N-oxid}) (\text{cyclo}(\text{triguaiacylen})_2(\text{dmf})_2) \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 8(\text{dmf})$ mit M = Cd, Cu.²⁴⁸ Die Topologie des Netzwerks ist in ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ in Abb. 33 dargestellt.

Thermische Aktivierung des Netzwerks ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{30})$

Zu den gemäß IUPAC definierten typischen Materialeigenschaften von MOFs gehört die Porosität,^{6, 19} welche für eine Vielzahl von Applikationen wie die Gasspeicherung,³⁴ -separation²⁴⁹ und Sensorik⁴⁰ verwendet werden kann. Ein Schlüsselfaktor ist das Wissen um das strukturelle Verhalten der Verbindungen bei Temperaturen jenseits der Synthesetemperatur, da meist erst ein Aktivierungsprozess die hohen Oberflächen und die Gasspeicherfähigkeiten des Materials freischaltet. Eine Standardmethode hierfür ist die thermische Aktivierung des MOFs. Hierbei wird das Gerüst oder Netzwerk durch eine thermische Belastung strukturell so beeinflusst, dass eingelagerte Solvensmoleküle aus den zugänglichen Hohlraumvolumen innerhalb der unveränderten Gerüststruktur abgegeben werden. Ein klassisches Beispiel ist hier zum Beispiel MOF-5.¹¹ Zusätzlich auftretende strukturell induzierte Effekte wie die Faltung von aktivierten Gerüsten, das sogenannte „Atmen“, können eine starke Auswirkung auf das Hohlraumvolumen des MOFs haben.¹⁴ Eine Alternative ist eine thermisch induzierte strukturelle Kondensation des Netzwerks, welche für eine Vielzahl an Komplexen und ein- bis dreidimensionalen Netzwerken oder MOFs beobachtet werden kann.²⁵⁰⁻²⁵² Eine Kondensation einer Struktur resultiert in der Knüpfung von neuen Bindungen zwischen Liganden und Metallzentren, was zur Bildung von amorphen Phasen, wie z.B. bei Zn-HKUST-1 oder zu strukturellen Änderungen, wie z.B. im kristallinen SNU-77 MOF führt.²⁵³ Im Falle von Übergangsmetallchloriden und dem Liganden bipy konnte für das eindimensionale Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipy})]$ eine reversible thermische Konversion zur zweidimensionalen Schichtverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bipy})]$ beobachtet werden.

Im lanthanidhaltigen Reaktionssystem mit LnCl_3 und bipy konnten aus der Schmelzsynthese bereits die beiden Tieftemperatur-(TT)-Strukturtypen ${}^3_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ und ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ ^{86, 188} mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}$ strukturell aufgeklärt werden. Bei der Bestimmung der thermischen Eigenschaften konnte die Existenz weiterer Hochtemperatur-(HT)-Phasen mithilfe von DTA/TG-Untersuchungen in Temperaturregionen $>200\text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigten temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrieuntersuchungen in Abhängigkeit vom verwendeten Lanthanidion bis zu vier zusätzliche kristalline HT-Phasen, welche aus einem strukturellen Kondensationsprozess der initialen Netzwerke hervorgingen. Die Synthese geeigneter Einkristalle für die Röntgenbeugung war der begrenzende Faktor um eine Strukturaufklärung der HT-Phasen zu ermöglichen. Speziell die thermische Konversion der initial vorliegenden TT-MOFs in deren HT-Analoga vollzieht sich außerordentlich schnell, was zur Bildung mikrokristalliner Pulver führte. Die Qualität der erhaltenen Pulver reicht jedoch nicht für theoretische Simulationen unter der Zuhilfenahme der Programme TOPAS²⁵⁴ und Materials Studio²⁵⁵ zur Aufklärung der Struktur aus. Die Bildungstemperatur für die HT-Phasen des Reaktionssystems LnCl_3 und bipy ist $>200\text{ }^\circ\text{C}$ und stellt somit eine sehr große thermische Belastung für den organischen Teil der Verbindung dar, welche in Folge die organischen Liganden thermisch zersetzt.

Exemplarisch für die lumineszierende Mischkristallreihe ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}(\mathbf{31A-G})$ wurden am Beispiel des Wirtgitters ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}(\mathbf{30})$ BET-Messungen zur Bestimmung der inneren Oberfläche

durchgeführt. Erste Versuche zur Oberflächenbestimmung an der MOF Struktur ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}$ wurden bereits von C. J. Höller durchgeführt.²⁴⁷ Eine thermische Aktivierung des MOFs erfolgte bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 100-315 °C an einer Vakuumanlage für jeweils 72 h bei 10^{-2} mbar. Die Stickstoff Adsorptions-Desorptions-Isothermen wurden bei -196 °C über einen Bereich des relativen Drucks von 10^{-6} bis 1 atm aufgenommen (Abb. 34). Es zeigt sich, dass bei Temperaturen <275 °C keine Aktivierung des MOFs erfolgt. Hierbei sind die eingelagerten bipy-Moleküle noch in ihren Kavitäten ausgeordnet. Die Bedingungen ab 275°C in Kombination mit dem Unterdruck führen zu einem Verdampfen der eingelagerten bipy-Moleküle unter der Bildung einer aktiven MOF Spezies ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ mit einer N_2 -Aufnahmefähigkeit von bis zu $172 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei 315 °C. Dieser Wert korreliert mit einer BET-Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Im Zuge der Aktivierung der MOF-Strukturen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}$ geht man von einem strukturellen Erhalt der schichtartigen Netzwerkstruktur der MOFs aus, bei denen die eingelagerten bipy-Moleküle entfernt sind. Eine strukturelle Charakterisierung des aktivierten Netzwerks konnte noch nicht durchgeführt werden. Grenzen waren hierfür die Mikrokristallinität der aktivierten Proben, die zu Diffraktogrammen mit schlechter Qualität führten. Messbare Einkristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnten trotz mehrere Versuchsreihen nicht aus den Proben extrahiert werden. Steigende Aktivierungstemperaturen führen zu einer strukturellen Kondensation des MOF-Netzwerks hin zu dichten Koordinationspolymeren (siehe Kap. 3.1.7). Parallel zur Aktivierung konnte eine zunehmende bräunliche Einfärbung der gemessenen Probe beobachtet werden, welche mit einer Zersetzung des organischen Liganden bipy korreliert werden kann.

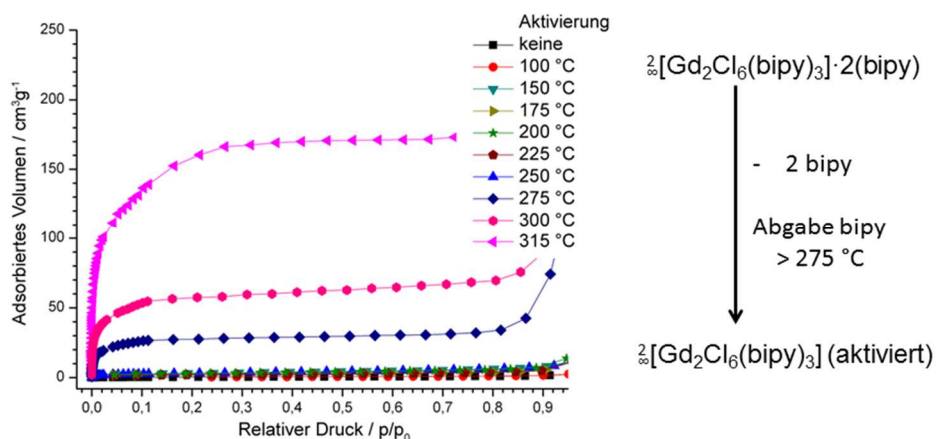


Abb. 34 N_2 -Adsorptions-Isotherme bei -196 °C von ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ (**30**) in $\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur.

3.1.7 Beschreibung der thermischen Kondensationsprozesse der MOFs ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]$ · 4(bipy) und ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$ (**28**)

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie und simultane DTA/TG Untersuchungen erlauben die in-situ Untersuchung von Schmelzreaktionen zwischen LnCl_3 und bipy bei der Bildung der TT-MOFs Strukturtypen ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ und ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ ^{86, 188} mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$ (**28**). Des Weiteren kann bei höheren Temperaturen eine Bildung von HT-Phasen beobachtet werden. Eine Übersicht über den exakten thermischen Konversionsprozess der drei Reaktionssysteme ist in Abb. 35 dargestellt.

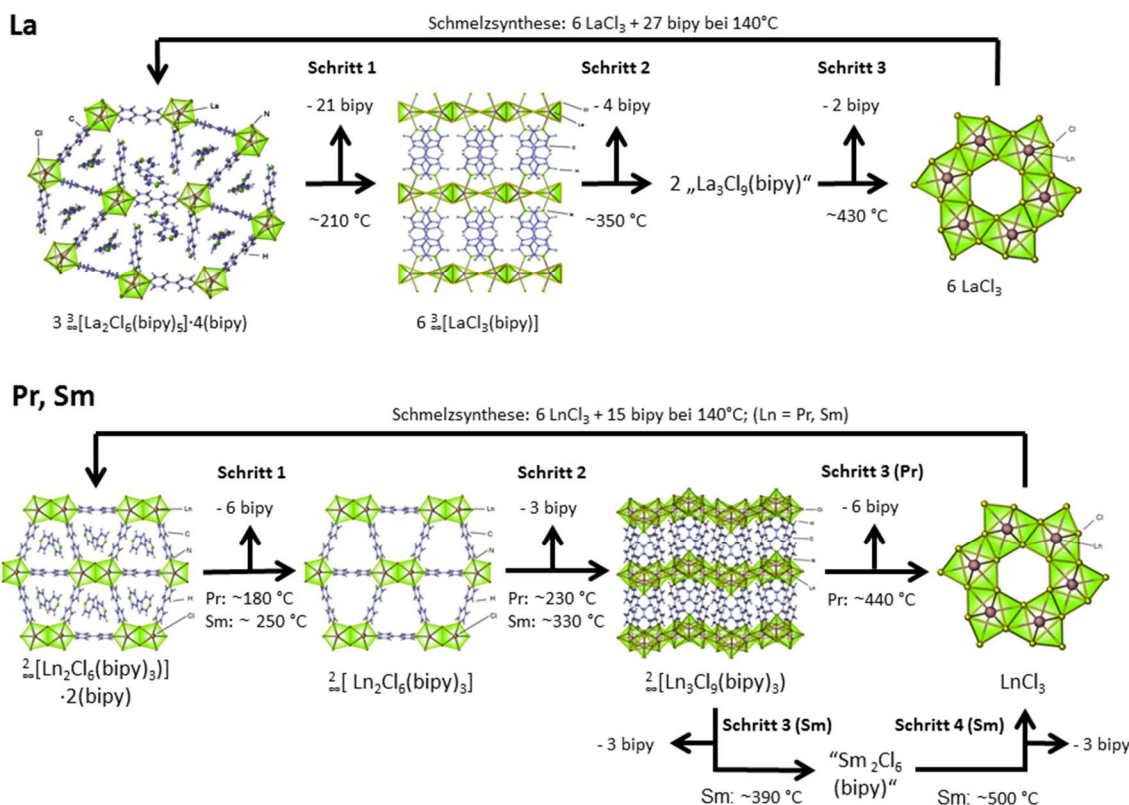


Abb. 35 Schematische Darstellung des schrittweisen thermischen Kondensationsprozesses der TT-MOFs: $3 \text{ } \infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ via $3 \text{ } \infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) über „ $\text{La}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})$ “ zu LaCl_3 (oben), sowie $2 \text{ } \infty[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ via $2 \text{ } \infty[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ über $2 \text{ } \infty[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**37**) zu PrCl_3 und von $2 \text{ } \infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ via $2 \text{ } \infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ über $2 \text{ } \infty[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**) zu „ $\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})$ “ und SmCl_3 (unten).

Für die Reaktion von LaCl_3 mit bipy wurde ein molares Verhältnis von 2 zu 9 verwendet und es konnten mehrere definierte Reaktionsschritte im temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramm identifiziert werden (Abb. 36). Ab 105°C schmolz der Ligand bipy,²⁵⁶ und die Reaktion der Edukte zu $3 \text{ } \infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ setzte ab 140°C ein. Die komplette Umsetzung der Edukte konnte ab 190°C beobachtet werden und korreliert mit dem Wegfallen der Reflexe von LaCl_3 . Ab 190°C konnte eine strukturelle Änderung der initialen TT-MOF-Phase hin zum neuartigen kristallinen Gerüst $3 \text{ } \infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) (beobachtet werden (Abb. 35 oben, Schritt 1). Die Beschreibung der Einkristallstruktur der Verbindung und deren Darstellung über eine solvensassistierte Route sind in Kapitel 3.1.8 aufgeführt. Hierbei wurden 78 % des enthaltenen bipy durch Abdampfen abgegeben, wobei sich der Anteil auf vier Äquivalente von interkaliertem, zwei Äquivalente von end-on koordiniertem und ein Äquivalent verbrückendes bipy verteilte. Eine durch thermische Aktivierung potentiell poröse Phase „ $3 \text{ } \infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]$ “ konnte nicht ermittelt werden. Die durch bipy Brücken verknüpften La_2Cl_6 Dimere aggregierten weiter zu zweidimensionalen LaCl_3 -Schichten innerhalb einer dreidimensionalen Gerüststruktur. Ein direkter Vergleich des Beugungsmusters aus der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus der Einkristallstrukturanalyse von $3 \text{ } \infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) ergab eine gute Übereinstimmung (siehe Anhang 5). Ab 350°C fand eine weitere Kondensationsreaktion statt bei der sich $3 \text{ } \infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) zu einer weiteren kristallinen und temperaturresistenteren Phase umsetzte. Simultane DTA/TG Untersuchungen (siehe Anhang 6) zeigten ein aufgespaltenes Signal, welches ab 330°C inklusive zweier Massenverlustsignale mit einem Verhältnis von 2 zu 1 auftrat. Hieraus kann für die entstandene Phase

die Konstitution „La₃Cl₉(bipy)“ aufgestellt werden (Abb. 35, oben, Schritt 2). Eine strukturelle Aufklärung dieser Phase war bis jetzt noch nicht möglich. Zuletzt erfolgte ab 430 °C eine langsame Umwandlung der Verbindung „La₃Cl₉(bipy)“ in das Edukt LaCl₃, welche von der Abgabe und parallelen Zersetzung von bipy begleitet wurde. Der Schmelzpunkt von LaCl₃ konnte bei 820 °C beobachtet werden.²⁵⁷ Das wiedergebildete LaCl₃ kann nun erneut mit bipy reagieren und erlaubt somit die Ausbildung einer zyklischen Reaktion zwischen den Edukten unter der Bildung von hochaggregierten Gerüststrukturen und Koordinationspolymeren.

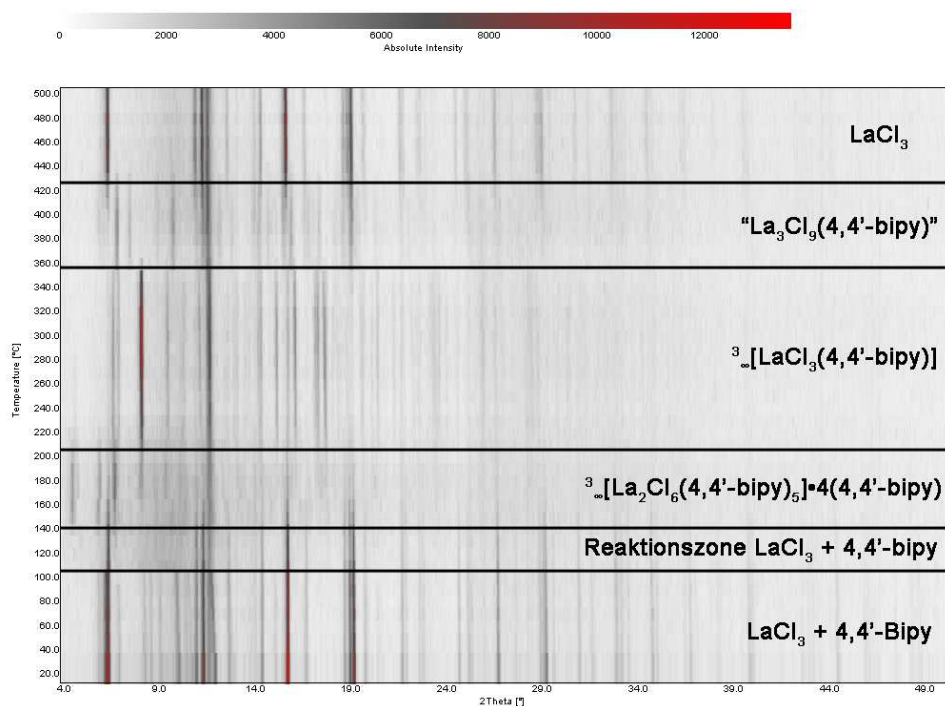


Abb. 36 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie einer Reaktion von zwei Äquivalenten LaCl₃ mit neun Äquivalenten bipy innerhalb einer Röntgenkapillare.

Die thermischen Umsetzungen von Praseodym- und Samariumtrichlorid mit bipy zeigten ebenfalls weitere HT-Phasen. Mithilfe temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie konnte der Schmelzvorgang des bipy Liganden bei 105 °C für die Umsetzung mit Pr bzw. Sm verfolgt werden (Abb. 37 und 38). Die Reaktion der Lanthanidchloride mit bipy in einem molaren Verhältnis von je zwei zu fünf ergab die TT-MOFs ∞ [Ln₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy) mit Ln = Pr, Sm bei 150 °C (Pr) und 210 °C (Sm). Im Falle des Sm³⁺-Ions konnte vor der Bildung des TT-MOFs eine Reaktionszone im Bereich von 105-210 °C mit unterschiedlichen Reflexprofilen beobachtet werden, welche strukturell noch nicht aufgeklärt wurden. Die zweidimensionalen Netzwerke ∞ [Ln₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy) mit Ln = Pr, Sm wurden beim weiteren Heizen thermisch ab 180 °C (Pr) bzw. ab 250 °C (Sm) aktiviert, wobei die beiden Äquivalente an eingelagertem bipy aus den Kavitäten der Schichtstruktur entfernt wurden. Hierdurch bildeten sich die aktivierten Phasen ∞ [Ln₂Cl₆(bipy)₃] mit Ln = Pr, Sm (Abb. 35, unten, Schritt 1). Eine strukturelle Konversion unter der Abgabe eines Äquivalents bipy trat ab 230 °C (Pr) bzw. 330 °C (Sm) auf und führte zur Ausbildung der dichten Schichtstruktur ∞ [Ln₃Cl₉(bipy)₃] mit Ln = Pr (**37**), Sm (**38**). Von den aufgeführten Verbindungen konnten mithilfe einer solvensassistierten Synthesemethode Einkristalle gezüchtet werden. Ein Vergleich der simulierten Pulverdiffraktogramme aus der

Einkristallstrukturanalyse mit denen aus der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie zeigte eine gute beidseitige Übereinstimmung. Die weitere Aggregation wurde durch die Verknüpfung der dimeren Ln_2Cl_6 -Dimere zu einem Ln-Cl -Strang erreicht, welcher wiederum mit bipy zu einem schichtartigen Koordinationspolymer verknüpft wurde. Diese Netzwerke waren bis zu $440\text{ }^\circ\text{C}$ (Pr) bzw. $390\text{ }^\circ\text{C}$ (Sm) stabil. Ergebnisse aus simultanen DTA/TG-Untersuchungen der Netzwerke ${}^2_\infty[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**37**), Sm (**38**) stimmen gut mit dem beobachteten Verhalten überein und zeigten einen Massenverlust von drei (Pr: 34.5 % Theor. 38.5 %) oder 1.5 Äquivalenten (Sm: 20.0 %, theor. 18.9 %) an bipy-Molekülen, beginnend bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Pr) und $360\text{ }^\circ\text{C}$ (Sm) (DTA/TG Messungen im Anhang 6, Signale 4 (Pr) und 1(Sm) und Abb. 35 unten, Schritt 3). Ab diesem Schritt, verhalten sich die Praseodym- und Samarium-haltigen Systeme unterschiedlich. Im Falle von Samarium konnte das Vorhandensein einer weiteren HT-Phase im Temperaturbereich von $390\text{-}530\text{ }^\circ\text{C}$ in der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie und im Bereich von $460\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ in der DTA/TG Messung beobachtet werden (siehe Anhang 6, Bereich zwischen Signal 1 und 2). Die Summenformel „ $\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})$ “ des kristallinen Koordinationspolymers konnte aus dem Massenverlust der TG Analyse abgeleitet werden, welcher mit 1.5 Äquivalenten koordinierendem bipy bei einem Startpunkt von ${}^2_\infty[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ korreliert werden kann (16%, theor. 18.9 %; siehe Anhang 6, Signal 2 und Abb. 35, unten, Schritt 4). Bei beiden Degradationsprozessen kann oberhalb von $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Pr) und $460\text{ }^\circ\text{C}$ (Sm) die Rückbildung des jeweiligen kristallinen LnCl_3 beobachtet werden. Des Weiteren zeigten thermische Untersuchungen zusätzlich die erniedrigten Schmelzpunkte der jeweiligen Lanthanidchloride: PrCl_3 bei $762\text{ }^\circ\text{C}$ (Smp.: $769\text{ }^\circ\text{C}$)²⁵⁸ und SmCl_3 bei $651\text{ }^\circ\text{C}$ (Smp.: $677\text{ }^\circ\text{C}$)²⁴⁶. Hierdurch ist eine zyklisch verlaufende Reaktion der Edukte über die Bildung von hochaggregierten Netzwerken und Koordinationspolymeren auch mit den Lanthanidchloriden von Praseodym und Samarium möglich.

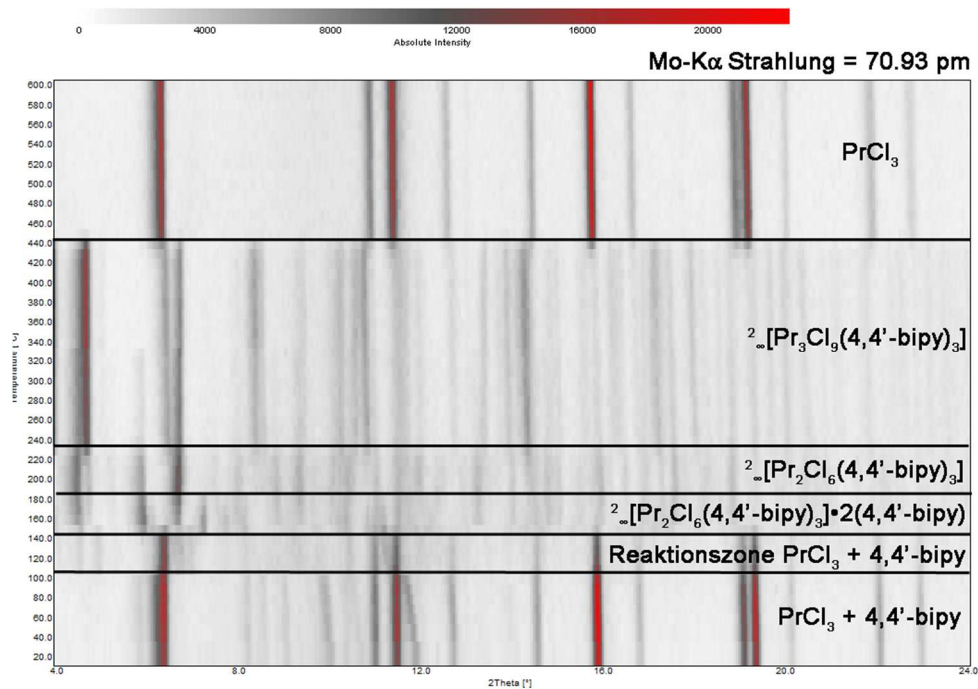


Abb. 37 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie einer Schmelzreaktion von zwei Äquivalenten PrCl_3 mit fünf Äquivalenten bipy in einer Röntgenkapillare.

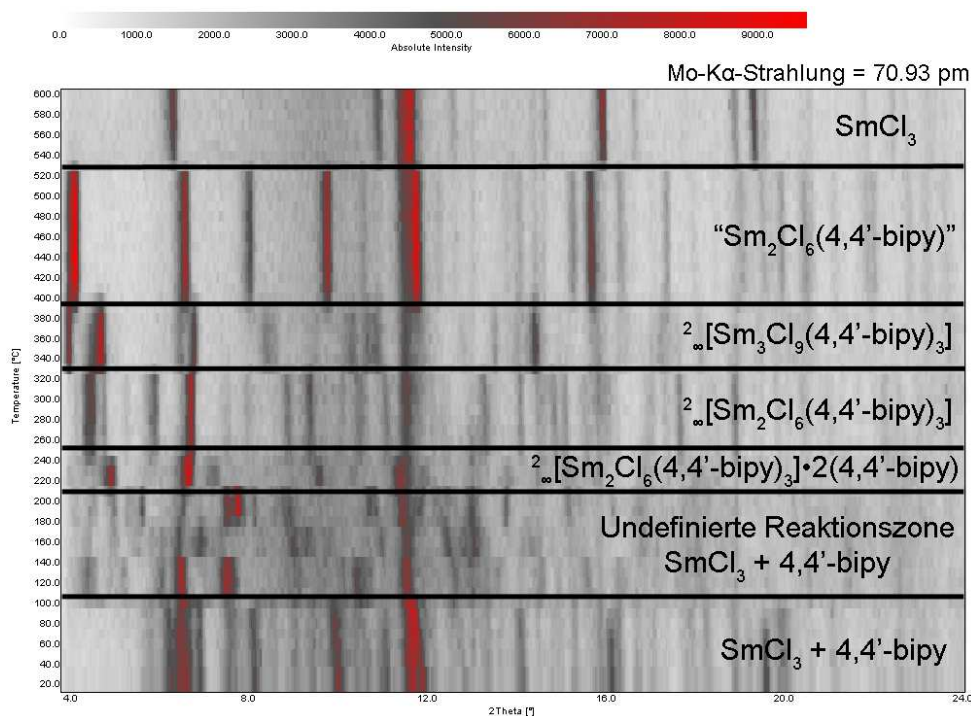
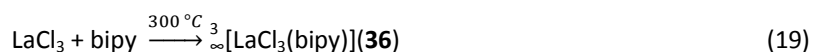


Abb. 38 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie einer Schmelzreaktion von zwei Äquivalenten SmCl_3 mit fünf Äquivalenten bipy in einer Röntgenkapillare.

3.1.8 ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$

Synthese von ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$

Für die Darstellung des dreidimensionalen Koordinationspolymers ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ wurde eine solvothermale Syntheseroute auf der Basis von $\text{LaCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ verwendet. Hierbei wurden die Edukte in einem molaren Verhältnis von $\text{LaCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ mit 0.3/1.2/1.2 bei 300°C in einer geschlossenen Glasampulle umgesetzt. Die Produktbildung erfolgt wie in Gleichung 19 aufgeführt.



Das Reaktionsprodukt fiel am Ampullenboden als farbloses, kristallines Produkt aus und wurde mit py gewaschen, um nicht abreagiertes bipy zu entfernen. Die Kristallstruktur der Verbindung ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{13})$ konnte mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt werden. Das Produkt ist hygroskopisch und luftempfindlich und wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten, dass eine phasenreine Synthese des Zielprodukts noch nicht erreicht werden konnte. Auch höhere Reaktionstemperaturen und Veränderungen der Einwaagen brachten keine Verbesserung des Stoffumsatzes. Als Nebenphase lag nicht abreagiertes LaCl_3 vor, welches auch mehrmals über Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte. Bilder des gewaschenen Umsetzungsprodukts sind in Abbildung 39 dargestellt. Die ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

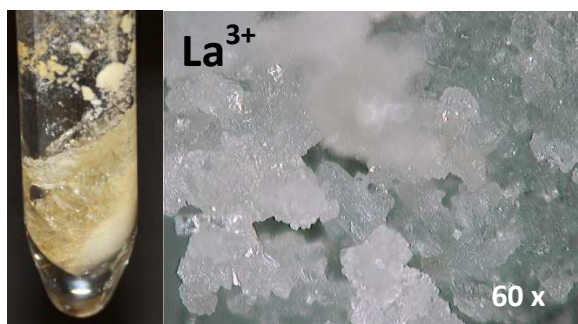


Abb. 39 Reaktionsampulle der Umsetzung von LaCl_3 , bipy und py (links). Mikroskopaufnahme des gewaschenen Lanthanhaltigen Umsetzungsprodukts (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ wurde ein quaderförmiger, farbloser Einkristall mit den Abmessungen $0.07 \times 0.07 \times 0.02 \text{ mm}^3$ vermessen. Die Aufnahme der Strukturdaten der Verbindung erfolgte an einem Bruker APEX II Einkristallröntgendiffraktometer bei $100(3) \text{ K}$ mit Helios-Optik. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung erfolgte in beiden Fällen mit Direkten Methoden²³⁰ und alle Nichtwasserstoffatome wurden mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit zur Position der Liganden berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcca* aus. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 15 dargestellt. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Das La^{3+} -Ion besetzt eine einzelne kristallographische Lage und weist eine Koordinationszahl von acht auf (Abb. 40). Es wird von sechs Chloridionen und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Bei der Form des Koordinationspolyeders handelt es sich um ein verzerrtes zweifach-überkapptes trigonales Prisma, wobei die Stickstoffatome über den überkappten Flächen des Prismas sitzen. Diese Koordinationssphäre findet sich auch in den Koordinationspolymeren ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}^{85}$ und ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}^{184}$ und ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$. Das Lanthanion $\text{La}(1)$ ist über eine einfache Chloridbrücke $\text{La}(1)\text{-Cl}(1)\text{-La}(1)$ 180.00° über das $\text{Cl}(1)$ -Ion mit seinem Symmetrieäquivalent verknüpft. Eine weitere Verknüpfung erfolgt über die Doppelchlorbrücken. Der Winkel $\text{La}(1)\text{-Cl}(2)\text{-La}(1)$ $108.85(13)^\circ$ ist gegenüber des Winkels in der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})^{187}$ mit 111.9° kleiner. Die $\text{La}\text{-Cl}$ -Abstände für das einfachverbrückende Chloridion betragen $284.88(4) \text{ pm}$, für die doppelverbrückenden Chloridionen $284.62(4)\text{-}292.41(7) \text{ pm}$ und sind somit in guter Übereinstimmung mit den $\text{La}\text{-Cl}$ -Abständen von $280.6\text{-}288.7 \text{ pm}$ in ${}^3_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$. Die trigonalen Prismen der $\text{La}\text{-Cl}$ -Koordinationssphäre sind über die Doppelchlorbrücken kanten- und über die linearen Einfachchlorbrücken eckenverknüpft und bilden eine $\text{Ln}\text{-Cl}$ -Schicht entlang der *ac*-Ebene. Der Winkel zwischen den $\text{N}(1)\text{-La}(1)\text{-N}(1)$ Atomen beträgt $139.70(13)^\circ$ und ist verglichen mit den analogen Winkeln aus der Reihe der isotopologischen Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm } 129.3(2)^\circ, \text{Gd } 129.7(2)^\circ, \text{Tb } 129.8(2)^\circ$ und ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Eu } 126.82(7)^\circ$ sowie ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{51})$ $123.14(1)^\circ$ am größten. Die

bipy-Moleküle verknüpfen die parallel verlaufenden Ln-Cl-Schichten in einer Front- und Rückseitenkoordination der Ln-Cl-Prismen, was in einem dreidimensionalen Netzwerk resultiert (Abb. 41). Der Torsionswinkel zwischen beiden Pyridyleinheiten innerhalb des koordinierenden bipy-Moleküls beträgt 9.0° und ist somit stark verkleinert gegenüber dem Torsionswinkel in kristallinem bipy mit $17.35(9)$ - $34.13(9)^\circ$.¹³³

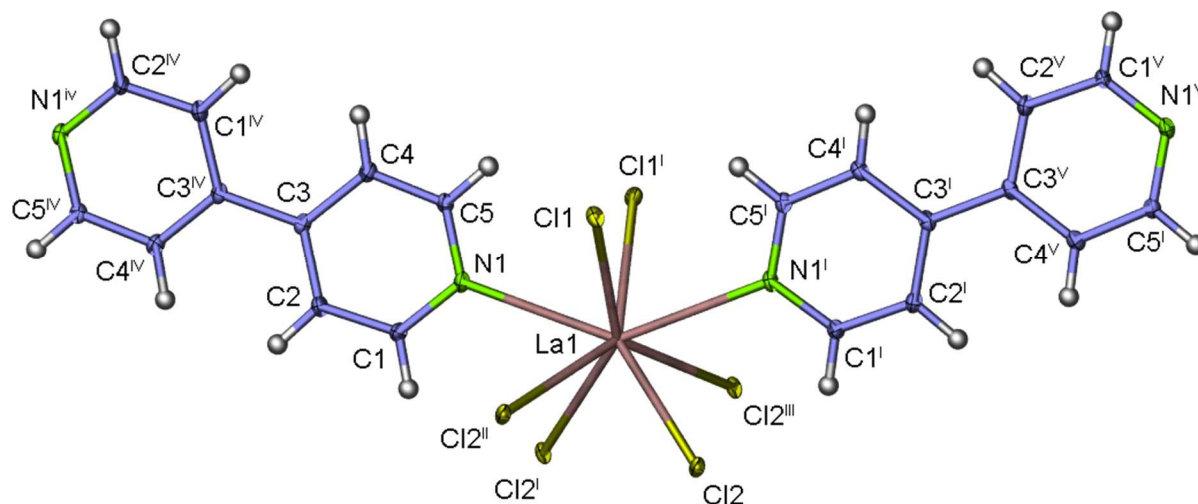


Abb. 40 Abbildung der erweiterten Koordinationssphäre des Zentralatom La^{3+} in ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**). Symmetrieoperationen: ⁱ $1-x, y, \frac{1}{2}-z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, -z$; ⁱⁱⁱ $x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; ^{iv} $\frac{3}{2}-x, 2-y, z$; ^v $x-1/2, 2-y, \frac{1}{2}-z$. Die Atome sind mit einer Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

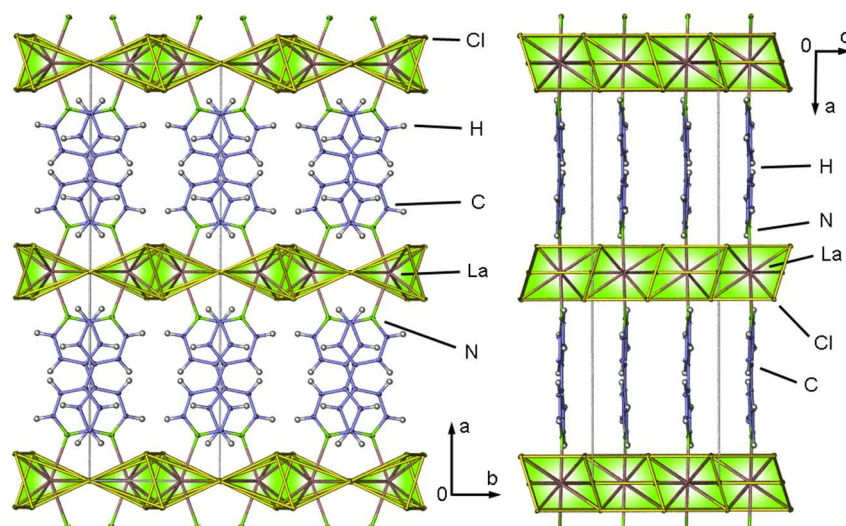


Abb. 41 Kristallstruktur von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (links) bzw. *b*-Achse (rechts).

Bei einer topologischen Betrachtung der Verbindung können im dreidimensionalen Netzwerk ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) zwei unterschiedliche Verknüpfungsumläufe zwischen den über Chlorid und bipy Liganden verbrückten La^{3+} -Konnektivitätszentren beobachtet werden. Ein Viererumlauf erfolgt innerhalb der Ln-Cl-Schicht über zwei Einfachchloridbrücken und zwei Doppelchloridbrücken, während ein Sechserumlauf aus einem durch zwei verbrückende μ -bipy-Moleküle, unterbrochenen Viererumlauf zusammengesetzt ist. Die Topologie ist in Abb. 42 dargestellt.

Tabelle 15 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$

$^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$	
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_3\text{La}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	401.44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pcca</i>
a/pm	2387.4(5)
b/pm	744.9(2)
c/pm	717.8(2)
V/ 10^6 pm^3	1276.6(4)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.089
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	3.946
Messtemperatur/ K	100(3) K
Messbereich	$3.42^\circ \leq 2\theta \leq 60.7^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	17347
Zahl der unabhängigen Reflexe	1834
Zahl der verfeinerten Parameter	74
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0255
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0372
w R_2 (alle Reflexe) ^b	0.0458
S	1.143
Max./ min. Restelextronendichte / ($\text{e}^-/10^6 \text{ pm}$)	1.02/-1.33

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum [|F_0|]$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^4)]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 16 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$

La(1)-Cl(1)	284.88(4)	Cl(2)-La(1)-Cl(2) ^{II}	71.15(5)
La(1)-Cl(2) ^{I,II}	284.62(4)	La(1)-Cl(2)-La(1) ^{II}	108.85(13)
La(1)-Cl(2) ^{III}	292.41(7)	Cl(1)-La(1)-Cl(1) ^I	78.10(14)
La(1)-N(1)	278.4(2)	Cl(2)-La(1)-Cl(2) ^{III}	80.30(5)
C(3)-C(3) ^V	149.2(5)	Cl(1)-La(1)-Cl(1) ^{II}	77.41(13)
C-C=C(N), Bereich	134.7(3)-140.2(3)	N(1)-La(1)-Cl(2) ^{II}	69.45(5)
La(1)-Cl(1)-La(1) ^{IV}	180.00	N(1)-La(1)-Cl(2) ^I	74.02(5)
N(1)-Cl(1)-N(1) ^I	139.70(13)		

Symmetrieoperationen: ^I1-x, y, 1/2-z; ^{II}1-x, 1-y, -z; ^{III}x, 1-y, 1/2+z; ^{IV}1-x, 2-y, -z; ^V3/2-x, 2-y, z

Eine Untersuchung der Topologie mittels TOPOS²⁴² unter der Gleichstellung der Verbrückung über Chloridionen und bipy-Ligand, ergab folgende Ergebnisse: Das Punktsymbol des La^{3+} -Ions beträgt $(4^8.6^7)$, das erweiterte Punktsymbol beträgt $[4.4.4.4.4.4.4.4.6^4.6^6.6^6.6^{10}.6^{10}.6^{10}.6^{10}]$ und das Vertexsymbol lautet $[4.4.4.4.4.4.4.4.6^2.6^4.6^4.6^9.6^9.6^9.6^9]$. Es gibt somit folgende Umlauftypen $[4a.4a.4b.4b.4a.4b.4b.4a.6c^2.(6a^2,6b^2).(6a^2,6b^2).(6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h).(6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h).(6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h).(6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h)]$. Es handelt sich um ein uninodales 6-c Netz mit dem Punktsymbol $(4^8.6^7)$. Die Topologie kann mit dem *sxa* Topologietyp beschrieben werden.

Ein analoger Topologietyp lässt sich zum Beispiel in der NLO-aktiven Verbindung $^3[\text{Zn}_4(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMA})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{259}$ mit HL = tetrakis[4-(carboxyphenyl)oxamethyl]-Methansäure finden. Die *sxa*-Topologie wurde für Netzwerke auf der Basis von LnCl_3 und Benzodinitril-Liganden bereits von C. Höller beschrieben. Hierbei handelte es sich um die Gerüste $^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ mit Ln = Sm, Gd, Tb und $^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{85}$ mit Ln = Eu, Tb⁸⁵. In Kombination mit der Verbindung $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{51})$ konnten somit bis jetzt vier isotopologische Gerüste auf der Basis von LnCl_3 und (Di)Azin- bzw. Benzodinitril-Liganden dargestellt werden.

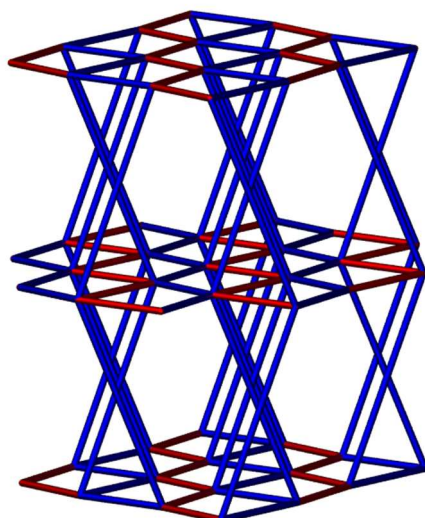


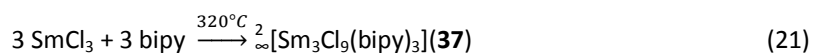
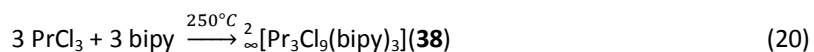
Abb. 42 *sxa*-Topologie von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**). Bipy-Brücken sind in blau, Doppelchloridbrücken in rot dargestellt.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen des Bulkprodukts ergaben eine gute Übereinstimmung der gemessenen Reflexe mit den Reflexen des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**). Zusätzlich konnten in der Probe noch Reflexe des nicht abreagierten Eduktes LaCl_3 identifiziert werden. Aus der Kombination der Ergebnisse der Rietveldanalyse²⁴⁵ des Pulverdiffraktogramms und der CHN-Analyse ergab sich ein Anteil an 38 % an LaCl_3 in der Probe.

3.1.9 ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**37**), Sm (**38**)

Synthese von ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**37**), Sm (**38**)

Für die Darstellung der zweidimensionalen Koordinationspolymere ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**37**), Sm (**38**) wurden die Edukte $\text{LnCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ mit PrCl_3 und SmCl_3 verwendet. Die Reaktion erfolgte solvensassistent unter solvothermalen Bedingungen. Hierbei wurden die Edukte im molaren Verhältnis von $\text{LnCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ mit (Pr (**37**)) 0.3/1.2/1.2 bei 250 °C und mit (Sm (**38**)) 0.4/0.8/0.8 bei 310 °C in geschlossenen Glasampullen umgesetzt. Die Reaktionsgleichungen (20 und 21) für die Bildung von ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**37**), Sm (**38**) lauten:



Im Falle der Verbindung ${}^2[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**36**) kristallisierte das Netzwerk am Ampullenrand oberhalb des Ampullenbodens aus und hatte die charakteristische grüne Farbe dreiwertiger Pr^{3+} -haltiger Verbindungen. Im Falle der Sm^{3+} -haltigen Umsetzung ergab sich ein Gemenge aus farblosen Kristallen mit zusätzlich bräunlich, flüssigem Material. Beide Umsetzungsprodukte wurden anschließend mit py gewaschen, um nicht abreagiertes bipy zu entfernen. Die gewaschenen Produkte wurden mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie, Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert. Die Umsetzungsprodukte sind in Abb. 43 abgebildet.

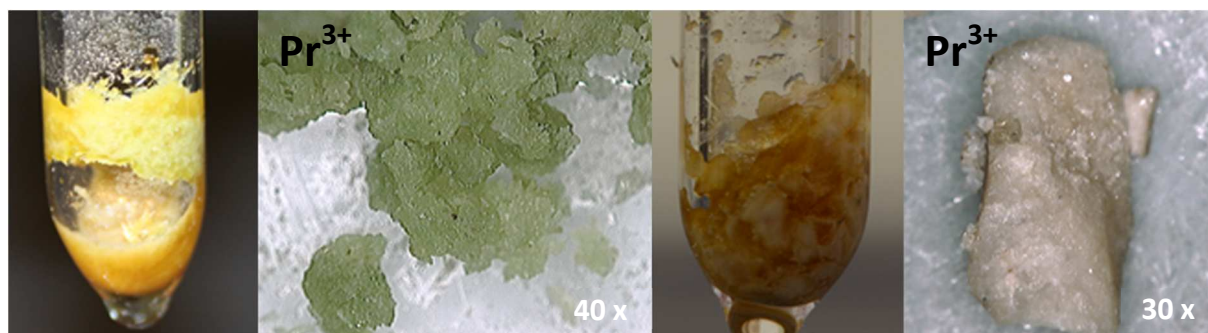


Abb. 43 Am Ampullenrand auskristallisiertes Reaktionsprodukt ${}^2_{\infty}[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{36})$ mit Reaktionsresten am Boden der Reaktionsampulle. Mikroskopaufnahme des gewaschenen Praseodym-haltigen Umsetzungsprodukts (40 x) (links). In der Ampulle auskristallisiertes Reaktionsprodukt aus der Sm^{3+} -haltigen Umsetzung. Mikroskopaufnahme des gewaschenen Reaktionsprodukts ${}^2_{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{15})$ (30x) (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}(\mathbf{36})$, $\text{Sm}(\mathbf{37})$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}(\mathbf{36})$ und $\text{Sm}(\mathbf{37})$ wurden quaderförmige, grüne (Pr^{3+}) und farblose (Sm^{3+}) Einkristalle vermessen. Die Aufnahme der Beugungsdaten der Pr^{3+} -Verbindung erfolgte an einem Bruker SMART APEX bei 168(5) K, die Daten für die Sm^{3+} -haltige Verbindung wurde an einem APEX II Einkristallröntgendiffraktometer mit Helios-Optik und Drehanodengenerator bei 100(3) K aufgenommen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Struktur wurde in beiden Fällen mithilfe Direkter Methoden²³⁰ gelöst und alle Nichtwasserstoffatome wurden bei der Strukturverfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit der Positionen der organischen Liganden berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 17 aufgelistet. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindungen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ und die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Ln^{3+} -Ionen. Beide kristallographisch unabhängigen Ln-Atomlagen weisen jeweils eine Koordinationszahl von 8 auf, wobei jeweils unterschiedliche Dodekaeder als Koordinationspolyeder aufgespannt werden (Abb. 44). So besitzt Ln(1) vier μ_2 -verbrückende Chloratome Cl(1), Cl(1)', Cl(2), Cl(4), zwei μ_3 -verbrückende Chloratome Cl(5), Cl(5)' und zwei Stickstoffatome von bipy. Ln(2) weist hingegen jeweils zwei terminale Cl(3), Cl(3)', μ_2 -verbrückende Cl(4), Cl(4)' und μ_3 -verbrückende Chloratome Cl(5), Cl(5)' neben den zwei Stickstoffatomen von bipy auf. Der Ln-Cl-Abstand für terminale Chloratome liegt mit 266.4 (2) pm ($\text{Pr}(\mathbf{37})$) und 266.5 (2) pm ($\text{Sm}(\mathbf{38})$) in dem Größenbereich, der auch für vergleichbare Verbindungen wie ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ ⁸⁶ gefunden wird, wobei der Pr-Cl-Abstand hier mit 265.8-267.8 pm und der Sm-Cl-Abstand mit 264.2-264.8 pm bestimmt wurde. Die Ln-Cl-Atomabstände der μ_2 -verbrückenden Chloratome erstreckten sich über einen Bereich von 276.9(3)-291.3(3) pm ($\text{Pr}(\mathbf{37})$) und 273.2(2)-289.6 (2) pm ($\text{Sm}(\mathbf{38})$) und

sind vergleichbar mit den Abständen Pr-Cl (280.6-282.2 pm) und Sm-Cl (277.5-277.8 pm) der bereits genannten MOF-Verbindungen.⁸⁶

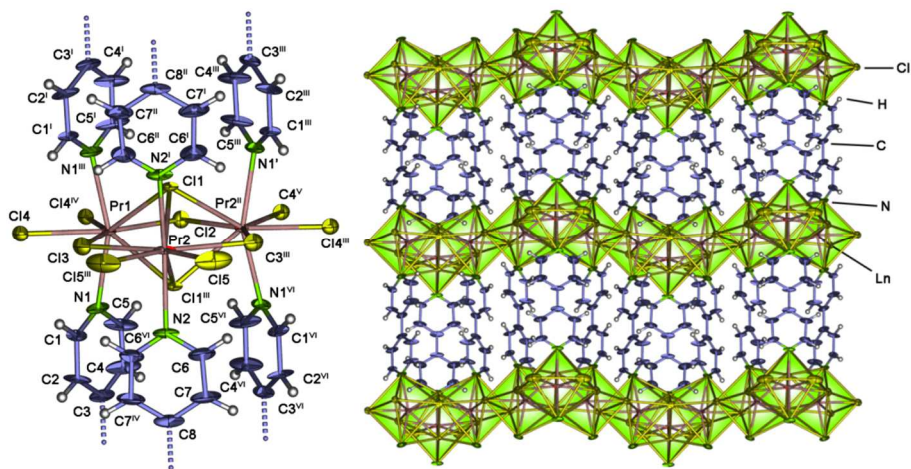


Abb. 44 Erweiterte Koordinationssphäre der Zentralatome von ${}^2_{\infty}[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**37**). Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Symmetrieeoperatoren: ^I-x,y,z; ^{II}-x,y,3/2-z; ^{III}-x,y,3/2-z; ^{IV}-x,y,2-z; ^V-x,-y,z-1/2; ^{VI}x,y,3/2-z (links). Abbildung einer Schicht der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**37**). Die Atome sind mit einer Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt (rechts).

Tabelle 17 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(**37**), Sm(**38**)

	Pr(37)	Sm(38)
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_9\text{Pr}_3$	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_9\text{N}_6\text{Sm}_3$
Molmasse / g·mol ⁻¹	1210.36	1238.65
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>	
a/pm	12.1349(14)	12.0699(5)
b/pm	20.155(2)	20.1593(9)
c/pm	16.062(2)	15.9081(7)
V/ 10 ⁶ pm ³	3928.5(8)	3870.8(3)
Z	4	
Dichte (berechnet) / g·cm ⁻³	2.0463	2.126
Absorptionskoeffizient (μ) / cm ⁻¹	4.305	5.144
Messtemperatur/ K	168(5)	100(3)
Messbereich	3.92 ≤ 2θ ≤ 60.08°	3.94 ≤ 2θ ≤ 60.22°
Verwendete Röntgenstrahlung	70.93 pm (Mo-Kα (Graphit Monochromator))	
Zahl der gemessenen Reflexe	22073	28523
Zahl der unabhängigen Reflexe	3091	3023
Zahl der verfeinerten Parameter	122	123
R ₁ für Reflexe mit F ₀ >2σ(F ₀) ^a	0.0580	0.0356
R ₁ (alle Reflexe) ^a	0.0993	0.0541
wR ₂ (alle Reflexe) ^b	0.1341	0.0700
S	1.001	1.077
Max./ min. Restelektronendichte / (e/10 ⁵ pm)	2.78/-3.25	2.53/-1.08

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o|$ mit F₀ = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2] / \sum w [F_o^4]^{1/2}$ mit F₀ = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Für Pr-Cl-Abstände in den Komplexen $[(\text{Pr}[\text{Al}(\text{OPr})_4]_2(\text{PrOH})(\mu\text{-Cl}))_2]$ werden größere Werte von etwa 285.1 pm²⁶⁰ bzw. 285.2-289.3 pm in $[\text{PrCl}(\mu\text{-Cl}_2)(\text{THF})_2]_n$ ²⁶¹ beobachtet. Im Falle einer Sm-Cl-Doppelchlorbrücke sind im Komplex $[\text{CpSmCl}(\text{THF})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{SmCl}_2(\text{THF})_3]$ ²⁶² die Sm-Cl-Abstände im Bereich von 276.5-282.2 pm. Die Ln-Cl-Abstände für μ₃-verbrückende Chloratome sind mit 296.6(2)-296.41(16) pm (Pr(**37**)) und mit 292.54(14)-

293.22(10) pm (Sm(**38**)) in einer Größenordnung, welche in der Literatur für $[\text{Pr}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Si}_2)_2]\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}_8$ ²⁶³ mit 280.1-300.8 pm und für $[\text{Cp}^*_3\text{Sm}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_2](\mu_2\text{-Cl})_2$ ²⁶⁴ mit 278.0-297.6 pm beobachtet werden kann.

Tabelle 18 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von ${}^{\infty}[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(**37**), Sm(**38**)

	Pr(37)	Sm(38)
Ln(1)-Cl(1)	296.4(2)	293.22(10)
Ln(1)-Cl(2)	278.1(2)	274.58(14)
Ln(1)-Cl(3)	276.9(3)	273.2(2)
Ln(1)-Cl(4)	279.8(3)	276.5(2)
Ln(1)-Cl(4) ^{II}	285.7(3)	281.9(2)
Ln(2)-Cl(1) ^I	296.6(2)	292.54(14)
Ln(2)-Cl(3)	291.9(3)	289.6(2)
Ln(2)-Cl(5)	269.4(3)	266.5(2)
Ln(1)-N(1)	257.4(7)	253.2(4)
Ln(2)-N(2)	261.7(9)	256.0(5)
C(3)-C(3) ^{IV}	149(2)	149.7(9)
C(8)-C(8) ^V	149(2)	149.3(12)
C-(C=N), Bereich	130.9(11)-140(2)	131.1(6)-138.5(7)
N(1)-Ln(1)-N(1) ^I	157.4(4)	157.3(3)
N(2)-Ln(2)-N(2) ^I	153.6(4)	153.6(3)
Ln(1)-N(1)-C(3)	167.74(13)	167.10(10)
Ln(2)-N(2)-C(8)	170.68(13)	171.08(10)
Ln(1)-Cl(3)-Ln(2)	99.39(9)	99.16(5)
Ln(1)-Cl(2)-Ln(2)	99.67(11)	99.97(7)
Ln(1)-Cl(1)-Ln(2)	94.06(5)	94.06(3)
Ln(1)-Cl(1)-Ln(1)	91.60(6)	91.64(4)
Ln(1)-Cl(4)-Ln(1)	107.91(8)	108.22(5)

Symmetrieeoperationen: ^I-x,y,z; ^{II}-x,y,3/2-z; ^{III}x,-y,2-z; ^{IV}-x,-y,z-1/2

Die N-Ln-N-Winkel der an die Lanthanidionen koordinierenden Stickstoffatome der koordinierenden bipy-Moleküle betragen 153.6(4)-157.4(3)° (Pr) und 153.6(2)-157.3 (2)° (Sm) und weichen somit stark von den idealen 180° ab, die für die Schichtbildung innerhalb der *ac*-Ebene gilt. Die Ln-N-C-Winkel des Lanthanidions und der Längsachse der koordinierenden bipy-Moleküle weisen deshalb einen sehr kleinen Wert im Bereich von 167.74-170.68° (Pr(**37**)) und 167.10-171.08° (Sm(**38**)) auf. Analoge Winkelwerte aus dem 2D-MOF ${}^{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ ⁸⁶ betragen 176.54-178.92° bzw. aus dem dinuklearen Komplex $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**4**) mit Sm-N(bipy)-C(bipy) betragen 174.53° und nähern sich eher dem idealen Winkel von 180° an.

Jeweils drei Ln-Zentren Ln(1), Ln(2) sind über zwei μ_3 -verbrückende Chloratome (Cl(5)) miteinander verknüpft, was in Abbildung 45 zu erkennen ist. Das so entstehende Strukturmotiv kann man als trimeren Ln_3Cl_9 -Cluster, mit Ln = Sm, Pr, auffassen, der jeweils doppelt über Kanten zu weiteren Clustern verknüpft, wodurch sich eindimensionale Stränge ausbilden. Der trimere Aufbau des Clusters Ln_3Cl_9 deckt sich gut mit der Struktur des anionischen Clusters $[\text{Mo}_3\text{Br}_{11}]^{2-}$, wobei im Mo-Cluster eine weitere Verbrückung über Bromatome ausbleibt.²⁶⁵ Zwei Ln-Cl Stränge verlaufen entlang der *c*-Achse mit einer parallelen Versetzung von einer halben Elementarzelle entlang der *a*- und *b*-Achse. Die Abfolge der trimeren Ln_3Cl_9 -Cluster erinnert hier an ein Strukturmotiv, wie es bei einem eindimensionalen, mehrkernigen Komplex der Form ${}^{\infty}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Sm}(\text{AlCl}_{4-x}\text{I}_x)_2]$ ²⁶⁶ beobachtet wurde. Die Ln-Cl-Stränge werden mit koordinierenden bipy-Molekülen zu zweidimensionalen Schichten vernetzt, die sich entlang der *ac*-Ebene ausbreiten. Der Abstand der koordinierenden bipy-Moleküle zueinander ist 370.2(4) pm (Pr(**37**)) und 371.3(3) pm (Sm(**38**)). Der Schwerpunktabstand der ausgebildeten Schichten beträgt eine halbe *b*-Achse mit 1007.75(2) pm (Pr(**37**)) und

1007.96(9) pm (Sm(**38**)). Anders als etwa bei ${}^2\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Pr, Sm⁸⁶ ${}^3\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot(\text{bipy})_4$ ¹⁸⁷ und ${}^2\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(\text{20})$ sind hier keine weiteren Gastmoleküle eingelagert. Ein ähnliches strukturelles Motiv lässt sich in der Clusterverbindung $\text{Pr}_8\text{Cl}_7\text{B}_7$ finden, wo zweidimensionale Stränge von trigonalprismatisch koordinierten Pr-Clustern auftreten, die außerdem von B₆- und B₈-Ringen koordiniert werden.²⁶⁷ Auch andere Clusterverbindungen weisen Doppelstränge auf, etwa das $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$,²⁶⁸ wobei die Pr-Atome hier oktaedrisch koordiniert sind.

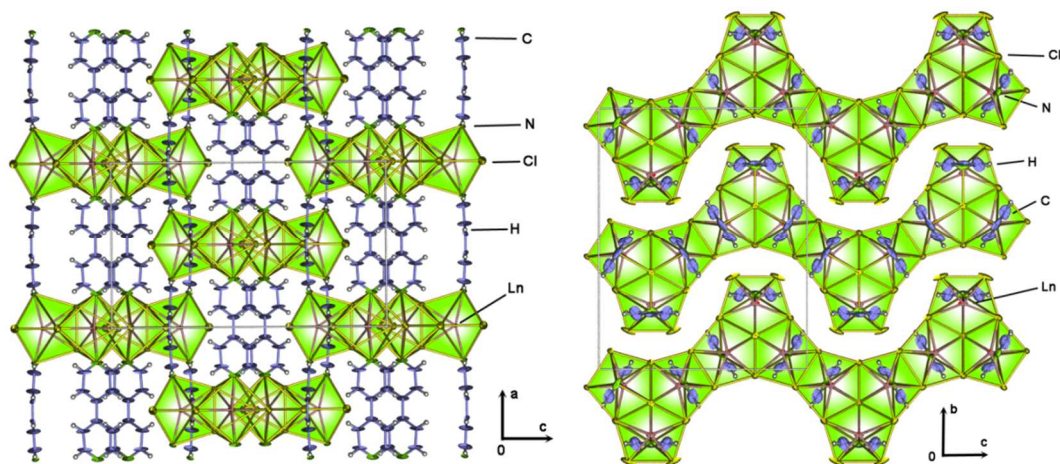


Abb. 45 Kristallstruktur von ${}^2\infty[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**37**) mit Blick entlang der *b*-Achse (links) bzw. der *a*-Achse (rechts).

Bei einer topologischen Betrachtung der Verbindungen ${}^2\infty[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(**37**), Sm(**38**) können innerhalb des zweidimensionalen Netzwerks drei verschiedene Umläufe zwischen Konnektivitätszentren beschrieben werden. Ein Dreierumlauf verläuft parallel zur *bc*-Ebene über die Chlorbrücken der Lanthanidionen im trimeren Cluster Pr_3Cl_9 . Ein Viererumlauf kann zwischen den trimeren Clustern via Verbrückung über bipy beobachtet werden. Ein weiterer Viererumlauf verläuft über verknüpfendes bipy und Doppelchloridbrücken, welche die Pr_3Cl_9 -Cluster verknüpfen. Eine Abbildung der Topologie erfolgt in Abb. 46.

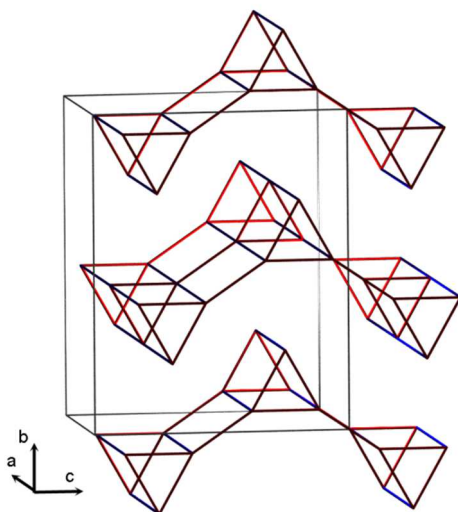


Abb. 46 Topologie von ${}^2\infty[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(**37**), Sm(**38**). Ln-Cl-Doppelbrücken sind rot markiert, Ln-bipy-Brücken sind blau markiert.

Untersuchungen mit TOPOS²⁴² ergaben folgende Resultate: Das Punktsymbol des Ln(1)-Atoms ist (3.4⁶.6³) und das erweiterte Punktsymbol ist [3.4.4.4.4.4.6(2).6(2).6(3)]. Hieraus ergibt sich ein Vertexsymbol [3.4.4.4.4.4] und Verknüpfungsumläufe mit den Typen [3a.4a.4a.4b.4b .4c.4c]. Für das Ln(2)-Atom ergibt sich das Punktsymbol (3.4⁴.6), das erweiterte Punktsymbol ist [3.6(2).4.4.4.4]. Das zugehörige Vertexsymbol ist [3.4.4.4.4] mit den Umlauftypen [3a.*.4b.4b.4b.4b]. Das Punktsymbol für das 2D-Netz ist (3.4⁴.6)(3.4⁶.6³). Bei der Gesamttopologie handelt es sich um ein 2-nodales 4,5-c Netz, welches laut Datenbank noch nicht bekannt war.

Ein Abgleich der Reflexe der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogrammen ergab ein phasenreines Produkt für die Sm-haltige Verbindung. Im Falle der Umsetzung mit Pr³⁺ konnten zusätzliche Reflexe einer oder mehrerer unbekannter Nebenphasen beobachtet werden. Durch einen Vergleich mit weiteren simulierten Pulverdiffraktogrammen konnte die Präsenz der Edukte PrCl₃ und bipy, sowie Verbindungen auf der Basis von LnCl₃-Py-Komplexen, LnCl₃-Py-bipy-Komplexen bzw. Koordinationspolymeren und LnCl₃-bipy MOFs ausgeschlossen werden. Die Diffraktogramme sind in Anhang 5 abgebildet.

3.1.10 ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$

Synthese von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$

Für die Darstellung des Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ wurde eine solvothermale Synthesestrategie unter der Verwendung der Edukte HoCl₃, bipy und py mit HoCl₃ genutzt. Hierbei wurden HoCl₃/bipy/py in einem molaren Verhältnis von 0.3/0.6/0.3 bei 320°C miteinander in geschlossenen Glasampullen umgesetzt. Die Reaktionsgleichung 22 für die Bildung von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ lautet:

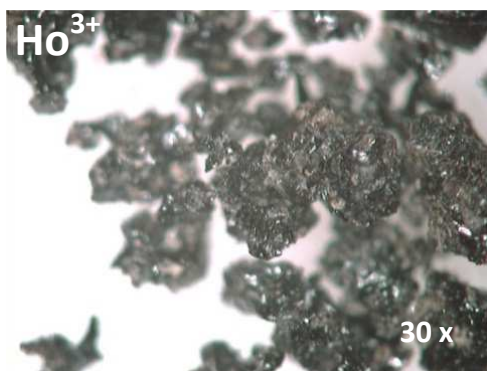
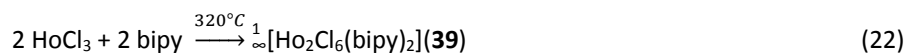


Abb. 47 Mikroskopaufnahme (30x) des absublimierten Umsetzungsprodukts aus dem der Einkristall der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ entnommen wurde.

Das Umsetzungsprodukt der Reaktion zeigte starke Anzeichen einer Zersetzung und war schwarz eingefärbt, wobei unter dem Lichtmikroskop aber kristallines Material erkennbar war. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend mit py gewaschen, um nicht abreagiertes bipy zu entfernen. Die Kristallstruktur der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ konnte mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie identifiziert werden.

Zusätzliche Untersuchungen des Umsetzungsprodukts wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt und zeigten, dass es sich bei der ermittelten Phase um ein nicht quantitatives anfallendes Produkt handelt. Bilder des gewaschenen Umsetzungsprodukts sind in Abbildung 47 dargestellt. Das Produkt ist hygroskopisch und luftempfindlich und die ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ wurde ein rosafarbener, quaderförmiger Einkristall mit den Abmessungen $0.13 \times 0.12 \times 0.05 \text{ mm}^3$ auf einem APEX II Einkristallröntgendiffraktometer mit Helios-Optik und Drehanodengenerator bei $100(3) \text{ K}$ vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung erfolgte mithilfe Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Nichtwasserstoffatome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit der Ligandenpositionen berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und enthält zwei kristallographisch unabhängige Ho^{3+} -Ionen. Die bipy- Moleküle sind korrekt verkippt ausgeordnet und zeigen keine Fehlordnung. Eine höhere Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² ausgeschlossen. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die Zuordnung der Atome wird mithilfe einer erweiterten Darstellung der asymmetrischen Einheit veranschaulicht (Abb. 48). Die hohe Restelektronendichte von $3.69/-4.07 \text{ e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$ lässt sich durch den relativ schlechten Einkristall erklären. Zusätzlich treten die sechs stärksten Restelektronendichtepeaks im Bereich von $95-105 \text{ pm}$ radial um das Zentralatom auf, die sich auch durch unterschiedliche Einstellungen bei der Absorptionskorrektur nicht beseitigen lassen. Hierbei kann es sich um eine erste Ordnung der Restelektronendichte der Ho^{3+} -Zentral-Ionen auf der FT-transformierten Elektronendichtekarte handeln.

Beide Ho^{3+} -Ionen sind jeweils oktaedrisch von vier äquatorialen Chloridionen und zwei axialen N-Atomen koordiniert (Abb. 48). Die Atomabstände $\text{Ho}(1)-\text{Cl}(3) 252.1(2) \text{ pm}$, $\text{Ho}(1)-\text{Cl}(4) 250.3(2) \text{ pm}$, $\text{Ho}(2)-\text{Cl}(5) 252.1(2) \text{ pm}$ und $\text{Ho}(2)-\text{Cl}(6) 254.0(2) \text{ pm}$ der endständigen Chloridionen sind vergleichbar mit den terminalen Ho-Cl-Abständen $257.91-261.69 \text{ pm}$ in der verzerrten pentagonalen-Bipyramide des Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}(\mathbf{39})$. Beide Oktaeder sind über zwei μ_2 -verbrückende Chlorid-Ionen mit den Atomabständen $\text{Ho}(1)-\text{Cl}(1) 270.5(2) \text{ pm}$, $\text{Ho}(1)-\text{Cl}(2) 270.1(2) \text{ pm}$, $\text{Ho}(2)-\text{Cl}(1) 270.5(2) \text{ pm}$, $\text{Ho}(2)-\text{Cl}(2) 269.5(2) \text{ pm}$ kantenverknüpft. Ähnliche Werte für die Ho-Cl-Brücken können auch in der Verbindung $[[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9]\text{HoCl}_2]_2$ im Bereich von $272.9-273.1 \text{ pm}$ beobachtet werden.²⁶⁹ Die Atomabstände der Stickstoffatome betragen $\text{Ho}(1)-\text{N}(1) 244.0(5) \text{ pm}$, $\text{Ho}(1)-\text{N}(2) 243.5(5) \text{ pm}$, $\text{Ho}(2)-\text{N}(3) 244.6(5) \text{ pm}$, $\text{Ho}(2)-\text{N}(4) 245.7(5) \text{ pm}$ und stimmen gut mit den Ho-N Atomabständen $242.9-245.6 \text{ pm}$ von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}(\text{glu})(\text{phen})\text{Cl}]$ ²²⁴ überein.

Tabelle 19 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$

	${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{Ho}_2\text{N}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	854.95
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a/pm	988.4(2)
b/pm	2463.1(6)
c/pm	1137.2(3)
$\beta/^\circ$	112.142(7)
V/ 10^6 pm^3	2564.4(11)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.214
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	6.768
Messtemperatur/ K	100(3) K
Messbereich	$4.2 \leq 2\theta \leq 61.82^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	39177
Zahl der unabhängigen Reflexe	7326
Zahl der verfeinerten Parameter	7326
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0.0432
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0915
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0789
S	1.018
Max./ min. Restelektronendichte / ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	3.69/-4.07

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^4)^{1/2}]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

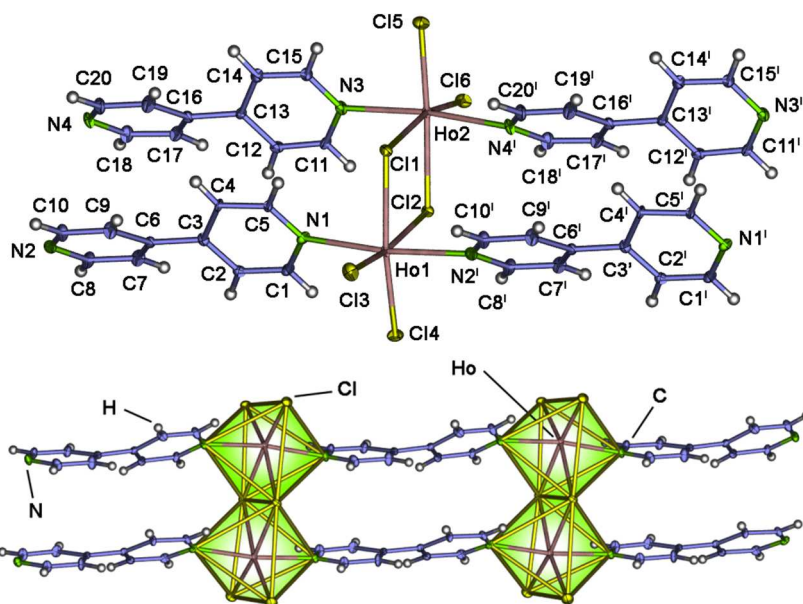


Abb. 48 Erweiterte Koordinationssphären der Zentralatome von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$. Die Atome zeigen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der zugehörigen Elektronen. Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Symmetrieeoperatoren: ${}^1_1+x, +y, -1+z$ (oben). Abbildung der dimeren, verknüpften Oktaeder der $\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{N}_4$ -SBU und der leiterartigen Struktur des eindimensionalen Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ (unten).

Tabelle 20 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von ${}^1\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$

Ho(1)-Cl(1)	273.6 (2)	Cl(2)-Ho(1)-Cl(1)	79.09(4)
Ho(1)-Cl(2)	270.1(2)	Cl(3)-Ho(1)-Cl(1)	90.19(5)
Ho(1)-Cl(3)	252.1(2)	Cl(3)-Ho(1)-Cl(2)	168.89(5)
Ho(1)-Cl(4)	250.3(2)	Cl(4)-Ho(1)-Cl(1)	167.42(5)
Ho(1)-N(1)	244.0(5)	Cl(4)-Ho(1)-Cl(2)	88.36(5)
Ho(1)-N(2)	243.5(5)	Cl(4)-Ho(1)-Cl(3)	102.30(5)
Ho(2)-Cl(1)	270.5(2)	N(2)-Ho(1)-N(1)	172.7(2)
Ho(2)-Cl(2)	269.5(2)	Cl(2)-Ho(2)-Cl(1)	79.74(4)
Ho(2)-Cl(5)	252.1(2)	Cl(5)-Ho(2)-Cl(1)	92.16(5)
Ho(2)-Cl(6)	254.0(2)	Cl(5)-Ho(2)-Cl(2)	171.89(5)
Ho(2)-N(3)	244.6(5)	Cl(6)-Ho(2)-Cl(1)	164.28(5)
Ho(2)-N(4)	245.7(5)	Cl(6)-Ho(2)-Cl(2)	84.62(5)
C(3)-C(6)	149.3(8)	Cl(6)-Ho(2)-Cl(5)	103.49(5)
C(13)-C(16)	147.4(8)	N(4)-Ho(2)-N(3)	172.3(2)
C-(C=C/N), Bereich	132.8(8)-140.7(8)	Ho(2)-Cl(1)-Ho(1)	100.01(4)
		Ho(2)-Cl2-Ho(1)	101.15(5)

Die Winkel N(1)-Ho(1)-N(2)' mit $172.69(16)^\circ$ und N(3)-Ho(2)-N(4)' mit $172.28(16)^\circ$ weichen aufgrund der längeren Ho-Cl Abstände der verbrückenden Doppelchloridbrücken zwischen beiden Ho^{3+} -Ionen stark von den 180° des idealen Oktaeders ab. Im Falle der quadratischen Flächen der Oktaeder sind die Cl-Ho-Cl-Winkel gegenüber dem Idealwinkel von 90° , aufgrund der kürzeren Atomabstände der μ^2 -verbrückenden Chloridionen, verzerrt. Somit fallen die Werte der Cl-Ho-Cl-Winkel über drei Bereiche startend bei Cl(3)-Ho(1)-Cl(4) $102.30(5)^\circ$, Cl(5)-Ho(2)-Cl(6) $103.49(5)^\circ$, über Cl(3)-Ho(1)-Cl(1) $90.19(5)^\circ$, Cl(4)-Ho-Cl(2) $88.36(5)^\circ$, Cl(6)-Ho(2)-Cl(2) $84.62(5)^\circ$, Cl(5)-Ho(2)-Cl(1) $92.16(5)^\circ$, zu Cl(1)-Ho(1)-Cl(2) $79.09(4)^\circ$ und Cl(1)-Ho(2)-Cl(2) $79.74(4)^\circ$ ab. Beide Oktaeder bilden eine dimere Baueinheit mit der Summenformel $\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{N}_4$. Diese Einheit findet sich auch in dem isostrukturellen Koordinationspolymer ${}^1\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ synthetisiert von J. Heine²⁷⁰ oder in der Thallium-haltigen Verbindung $[\text{TlCl}_3(\text{nica})_2] \cdot 2.2(\text{nica})$.²⁷¹

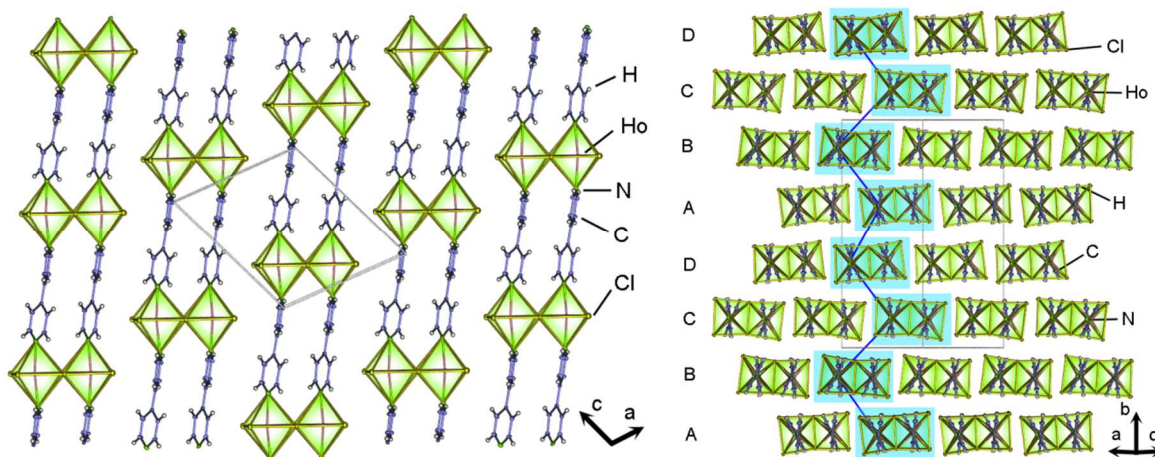


Abb. 49 Darstellung einer einzelnen Schicht aus der (ac)-Ebene der Einkristallstruktur von ${}^1\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ (links). Kristallstruktur von ${}^1\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ mit Blickrichtung entlang [101], parallel zu den leiterartigen Strängen des Koordinationspolymers. Die Versetzung der Stränge in der Abfolge ABCDABCD ist mithilfe von blau eingefärbten Strängen gekennzeichnet (rechts).

Die axialen Stickstoffatome N(1)-N(4) der dimeren Baueinheit $\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{N}_4$ gehören zu zwei μ_2 -verbrückenden bipy-Molekülen, welche senkrecht zu der quadratischen Ebene der Chlorid-Ionen des Oktaeders stehen. Beide bipy-Moleküle verlaufen parallel in einem Abstand von 375.1(7) pm, der mit den 378.9 pm des analogen Strukturmotivs im zweidimensionalen Koordinationspolymer ${}^2_\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(\mathbf{20})$ übereinstimmt. Die dimeren SBUs werden über die verbrückenden bipy-Moleküle zu einem leiterartigen, eindimensionalen Koordinationspolymer verknüpft, welche viergliedrige Ringe aufweist. Die Stränge weisen in [101]-Richtung und sind entlang ihrer eigenen Längsachse zueinander verschoben, wobei sich innerhalb der *ac*-Ebene bei jeder vierten Kette eine Deckungsgleichheit der Stränge ergibt (Abb. 49). Bei einem Blick auf die Kristallstruktur entlang der [101]-Achse ergibt sich eine Stapelreihenfolge von ABCD entlang der *b*-Achse bis zur Deckungsgleichheit.

Die Topologie des Doppelstrangs ${}^1_\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$ kann mit einem Viererumlauf zwischen den Ho^{3+} -Konnektivitätszentren über zwei Ho-Cl Doppelchloridbrücken und zwei Verknüpfungen über bipy und einem erweiterten Sechserumlauf über zwei Ho-Cl und vier Verknüpfungen über bipy beschrieben werden. Ein analoger Viererumlauf via Metallchloridbrücken und bipy kann beispielsweise in den Übergangsmetallkomplexen $[\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{Cl}_4(\text{bipy})_2][\text{F}_3\text{CSO}_3]_4\cdot 4(\text{MeOH})$ ²⁷² und $[\{(\text{MCl}(\text{Cp}^*))_2(\text{bipy})_2\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$ ²⁷³ beobachtet werden. Untersuchungen mit TOPOS²⁴² ergaben folgende Resultate: Beide Holmiumatome besitzen das Punktsymbol (4².6) und das Vertexsymbol [4.4]. Die Umläufe sind vom Typ [4a.4a], das erweiterte Punktsymbol ist [4.4.6]. Das Punktsymbol für den Doppelstrang beträgt (4².6) und dieser kann als uninodales 3-c Netz beschrieben werden. Der Topologietyp ist ein periodisches SP-1 Netz mit (4,4)(0,2), der auch in der Verbindung ${}^1_\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ ²⁷⁰ oder $[\text{Fe}_2\text{L}(\text{dpa})_2]\cdot x(\text{MeOH})$ (L = Tetra-ethyl-[2,2',2'',2''']-[1,2,4,5-phenyltetra(iminomethylidyn)]tetra(3-oxobutanato))²⁷⁴ vorliegt. Die Topologie von ${}^1_\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ wird in Abb. 50 dargestellt.

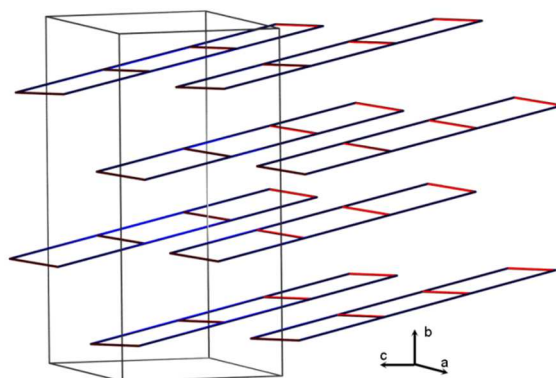


Abb. 50 Topologie der Verbindung ${}^1_\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$. Ho-Cl-Doppelbrücken sind rot markiert, Ho-bipy-Brücken sind blau markiert.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen (Anhang 4) ergaben, dass das gebildete Umsetzungsprodukt keine bzw. kaum kristalline Anteile enthält. Eine Wiederholung der Messung der Probe ergab erneut ein reflexloses Pulverdiffraktogramm. Die starke Zersetzung der Organik führte hauptsächlich zu amorphen Reaktionsprodukten, mit einzelnen Kristallen von der identifizierten Verbindung ${}^1_\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$, wobei jedoch auch kein kristallines HoCl_3 mehr nachgewiesen werden konnte.

3.1.11 ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$

Synthese von ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$

Für die Darstellung des zweidimensionalen Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$ wurde eine solvothermale Synthesestrategie auf der Basis von $\text{LnCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ unter der Verwendung von GdCl_3 verwendet. Hierbei wurden die Edukte $\text{GdCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ in einem molaren Verhältnis von 0.4/2.0/0.8 bei 300°C umgesetzt. Während der Reaktion wurde der Ligand qtpy bei einer Hochtemperaturreaktion über eine C-C Verknüpfung von zwei bipy-Molekülen in *ortho*-Stellung in-situ gebildet. Der Ligand qtpy (qtpy = 4,4':2',2'':4'',4'''-Quaterpyridin) wird normalerweise über eine Reaktion von bipy in kochendem Chloroform bei 125°C unter der Verwendung eines Raney-Nickel bzw. Pd-Kohle-Katalysators dargestellt.²⁷⁵ Weitere Syntheserouten, die allerdings nur eine geringe Ausbeute aufgrund von Zersetzungsreaktionen liefern, nutzen Iod und Reaktionstemperaturen $> 200^\circ\text{C}$ ²⁷⁶ oder eine Umsetzung von bipy wird mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) umgesetzt.²⁷⁷ Bei der Umsetzung im Reaktionssystem $\text{GdCl}_3/\text{bipy}/\text{py}$ dient GdCl_3 sowohl als Edukt zur Bildung von Koordinationspolymeren, als auch als möglicher Katalysator, welcher die Bildung von qtpy katalysiert (Gleichung 23).



Die zusätzlichen hohen Temperaturen von 300°C bei der Umsetzung können ein katalytisches Verhalten des GdCl_3 unterstützen. Die Reaktionsgleichung 24 beschreibt die Bildung der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$.

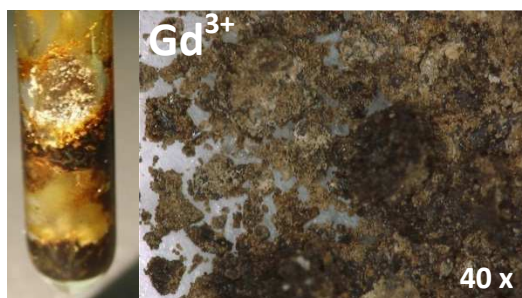
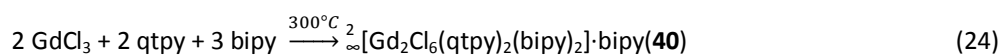


Abb. 51 Photo der durchreagierten Ampulle (links) und eine Mikroskopaufnahme des mit py gewaschenen Umsetzungsprodukts von ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$ (rechts).

Das Umsetzungsprodukt der Reaktion zeigte starke Zersetzungserscheinungen und war rot-bräunlich eingefärbt. Kristallines Material war unter dem Mikroskop erkennbar und das Knacken der Ampulle war mit der hörbaren Abgabe eines Überdrucks verbunden, der auf die Entstehung von H_2 zurückgeführt werden konnte. Das Umsetzungsprodukt wurde mit py gewaschen, um nicht abreagiertes bipy zu entfernen. Die Struktur der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$ konnte mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie identifiziert werden und zusätzliche Untersuchungen der Umsetzungsprodukte wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt und zeigen, dass es sich bei ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$ eine

Nebenphase handelte. Bilder des Umsetzungsprodukts sind in Abbildung 51 dargestellt. Das Produkt ist hygroskopisch und luftempfindlich; die ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{17})$ wurde ein gelblicher, stäbchenförmiger Einkristall auf einem APEX II Einkristallröntgendiffraktometer mit Helios-Optik und Drehanodengenerator bei 100(3) K vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung erfolgte mithilfe Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Nichtwasserstoffatome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffe wurden in Abhängigkeit zur Lage der organischen Liganden berechnet.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ und enthält Gd^{3+} auf einer kristallographisch unabhängigen Lage. Eine höhere Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² ausgeschlossen. Innerhalb der freien Kavitäten konnten nicht zuordbare Restelektronendichten mit bis zu $2.0 \text{ e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$ beobachtet werden. Die Anordnung der Elektronenmaxima ergab rudimentäre Benzolringe, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass Pyridin-Moleküle ohne eine exakte räumliche Ausordnung in den freien Kavitäten eingelagert waren. Auch eine wiederholte Einkristallstrukturbestimmung lieferte keine exaktere Positionsbestimmung und die fehlende Möglichkeit an Bulk-Analytik erlaubt keine Quantifizierung des eingelagerten Pyridins. Aufgrund dessen, wurden Einlagerungen von Pyridin-Molekülen bei der Kristallstrukturrechnung nicht berücksichtigt. Die thermischen Schwingungsellipsoide der koordinierenden bipy-Moleküle zeigten eine Rotationsfehlordnung entlang ihrer Längsachsen auf. Aufgrund des geringen räumlichen Abstands der Fehlordnungspositionen konnten diese jedoch nicht unabhängig voneinander verfeinert werden. Die Zuordnung der Atome ist in Abbildung 52 dargestellt. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 21 aufgelistet. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 22 aufgeführt.

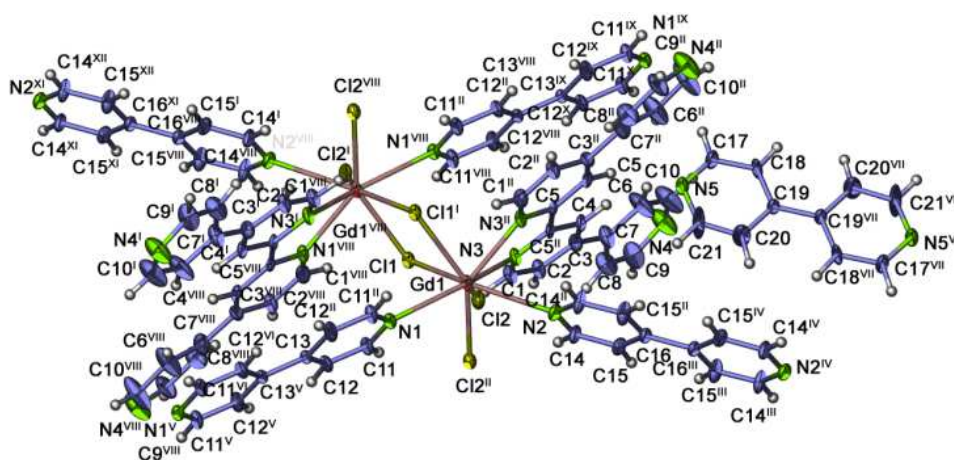


Abb. 52 Erweiterte Koordinationssphären der Zentralatome von ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(\mathbf{40})$. Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der zugehörigen Elektronen abgebildet. Symmetrieoperationen: ^I1-x, 1-y, -z; ^{II}x, 1-y, z; ^{III}1-x, y, 1-z; ^{IV}1-x, 1-y, 1-z; ^V2-x, y, -z; ^{VI}2-x, 1-y, -z; ^{VII}x, y, 1-z; ^{VIII}1-x, y, -z; ^{IX}x-1, 1-y, z; ^Xx-1, y, z; ^{XI}x, y, z-1; ^{XII}x, 1-y, z-1.

Tabelle 21 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(40)$

	${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(40)$
Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{Cl}_6\text{Gd}_2\text{N}_{14}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1608.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a/pm	1177.53(13)
b/pm	2351.7(2)
c/pm	1687.2(2)
$\beta/^\circ$	107.710(3)
$V/10^6\text{ pm}^3$	4450.8(8)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.206
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	1.698
Messtemperatur/ K	168(5) K
Messbereich	$2.54 \leq 2\theta \leq 60.18^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	33891
Zahl der unabhängigen Reflexe	6484
Zahl der verfeinerten Parameter	225
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0.1241
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.3063
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.3879
S	1.083
Max./ min. Restelextronendichte / ($\text{e}/10^6\text{ pm}$)	2.00/-2.05

^a $R_1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^4)]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 22 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}(40)$

Gd1-Cl1	279.4(4)	Cl2-Gd1-Cl1	147.31(11)
Gd1-Cl2	265.8(4)	Cl2-Gd1-Cl2 ^{II}	106.7(2)
Gd1-N1	267(2)	Cl2-Gd1-N1	76.9(2)
Gd1-N2	279(2)	Cl2-Gd1-N2	74.6(2)
Gd1-N3	254.8(12)	N3-Gd1-Cl1	73.9(3)
C-(C=C/N), Bereich	1.31(4)-1.48(2)	N2-Gd1-Cl2	136.8(3)
C16-C16 ^{III}	1.52(4)	N3-Gd1-Cl2 ^{II}	84.2(3)
C5-C5 ^{II}	1.52(3)	N3 ^{II} -Gd1-Cl2 ^{II}	136.8(3)
C13-C13 ^{IV}	1.50(4)	N3-Gd1-N1	145.5(3)
C19-C19 ^V	1.45(4)	N3-Gd1-Cl1	75.5(3)
Cl1-Gd1-Cl1 ^I	72.8(2)	N2-Gd1-Cl1	137.7(2)
Cl2-Gd1-Cl1 ^I	83.66(13)	Gd1-Cl1-Gd1 ^{III}	107.22(3)

^I-x,1-y,-z; ^{II}+x,1-y,+z; ^{III}1-x,1-y,1-z; ^{IV}2-x,1-y,-z; ^V-x,1-y,1-z.

Das Gd^{3+} -Ion ist von vier Chloridionen und vier Stickstoffatomen koordiniert und hat somit eine Koordinationszahl von CN = 8. Das aufgespannte Koordinationspolyeder besteht aus einem verzerrten zweifach-überkappten trigonalen Prisma.

Der Atomabstand für das terminale Chloridion beträgt Gd(1)-Cl(2) 265.8(4) pm, für das verbrückende Chloridion konnte Gd(1)-Cl(1) 279.4(4) pm gemessen werden. Diese sind in guter Übereinstimmung mit denen in $[\text{GdCl}(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{CH}_3\text{CN}]^{278}$ mit Gd-Cl(terminal) 267.1 pm und Gd-Cl(μ_2 -verbrückend) 281.7-283.8 pm. Die Gd(1)-N(1-2)-Atomabstände der verbrückenden bipy-Moleküle sind im Bereich von 267.7(2)-277.9(2) pm und stimmen gut mit Gd-N 264.0 pm in ${}^2[\text{Gd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_6(\text{bipy})]^{279}$ überein. Die verkürzten Gd(1)-N(3)-Abstände des chelatisierenden qtpy-Liganden betragen 254.8(12) pm und sind in der gleichen Größenordnung wie die Gd-N-Abstände 253.8-256.9 pm des koordinierenden 2,2'-Bipyridin Liganden in ${}^1[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(2,2'\text{-bipy})\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu-$

$\text{CN}_2\text{]} \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(2,2'\text{-bipy})^{280}$. Die verzerrten, trigonalen Prismen sind über eine verbrückende Doppelchlorbrücke $\text{Cl}(1), \text{Cl}(1)'$ kantenverknüpft und bilden einen dimeren Ln_2Cl_6 -Cluster mit einem Winkel $\text{Gd}(1)\text{-Cl}(1)\text{-Gd}(1)'$ von $107.22(3)^\circ$. Die zwei überkappten Positionen der trigonalen Prismen werden von den $\text{N}(1)$ - und $\text{N}(2)$ -Atomen eingenommen und gehören zu verbrückenden bipy-Molekülen, welche die Dimere zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpfen (Abb. 53).

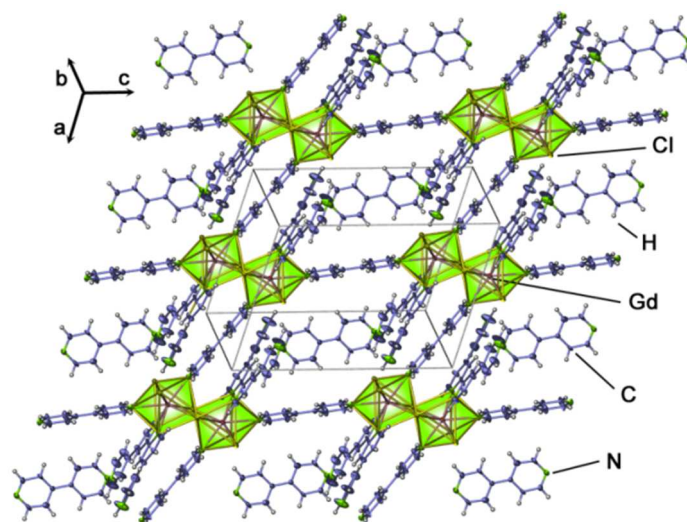


Abb. 53 Darstellung der dreidimensionalen Schichtstruktur von $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{bipy})$ (**40**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

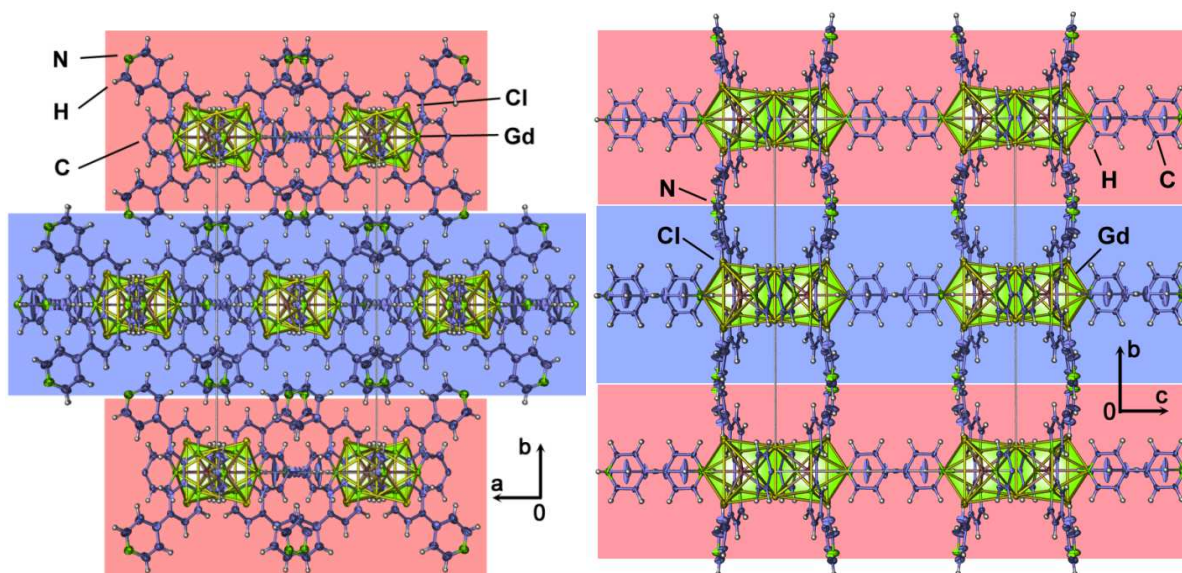


Abb. 54 Kristallstruktur von $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}$ (**40**) mit Blick entlang der c -Achse (links) und entlang der a -Achse (rechts). Die parallelen Schichten der Verbindung sind in blau und rot eingefärbt.

Des Weiteren ist jedes Gd^{3+} -Ion des dimeren Einheit von einem in-situ generierten qtpy-Liganden mit einer N, N' -Chelatfunktion koordiniert, welcher jedoch nicht weiterverknüpft. Eine gleichartige Koordination von qtpy kann in den photoaktiven Ru/Re-Verbindungen $[\text{Ru}(\text{qtpy})(\text{phen})][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{PhH}^{281}$ und

$[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_6\text{Ru}_2(\text{qtpy})_2(\text{phen})_4][\text{PF}_6]_4 \cdot 1.13(\text{CH}_3\text{NO}_2) \cdot 1.24(\text{H}_2\text{O})^{282}$ beobachtet werden. Im Falle der koordinierenden bipy-Moleküle beträgt der Winkel N(1)-Gd(1)-N(2) $131.3(6)^\circ$ und ist im Wertebereich analoger Winkel für Stickstoffatome auf den überkappenden Positionen, wie zum Beispiel bei ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ mit $139.70(13)^\circ$, ${}^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{186}$ mit Ln = Sm $129.3(2)^\circ$, Gd $129.7(2)^\circ$, Tb $129.8(2)^\circ$ und bei ${}^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{85}$ mit Ln = Eu $126.82(7)^\circ$, sowie ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ mit $123.14(1)^\circ$. Die raute-förmigen Kavitäten innerhalb der Schichten sind mit einem eingelagerten bipy-Molekül gefüllt und die Schichten sind entlang der *b*-Achse aufeinander gestapelt und alternieren hierbei abwechselnd um eine halbe Elementarzelle entlang der *a*-Achse (Abb. 54). Der Raum zwischen den Schichten ist von weiteren nicht näher definierbaren Molekülen besetzt, welche innerhalb der Strukturrechnungen nicht zugeordnet und verfeinert werden konnten. Dementsprechend wurde die Summenformel der Verbindung auf die belegbare Formel ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}(\mathbf{40})$ reduziert.

Eine topologische Betrachtung des zweidimensionalen Netzwerk ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}(\mathbf{40})$ ergab für die Gd^{3+} -Konnektivitätszentren einen Sechserumlauf über zwei Doppelchloridbrücken und vier bipy-Molekülen. Die Topologie ist in Abb. 55 abgebildet.

Eine Untersuchung der Topologie mittels TOPOS²⁴² unter der Gleichstellung der Verbrückung über Chloridionen und bipy Liganden ergab folgende Ergebnisse: Das Punktsymbol des Gd^{3+} -Ions beträgt (6^3) mit einem Vertex-Symbol [6.6.6]. Das Punktsymbol für das uninodale 3-c-Netz ist (6^3) , der Topologietyp ist *hcb*. Die gleiche Topologie kann in Schichtstrukturen wie ${}^2[\text{Ni}(\text{deen})(\text{N}_3)_2]^{283}$ (deen = N,N'-diethylethylendiamin) oder ${}^2[\text{Ln}(\text{H}_3\text{bidc})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ mit Ln = Tb, Ho²⁸⁴ (H_3bidc = Benzimidazol-5,6-dicarboxylsäure, ox = oxalat) gefunden werden.

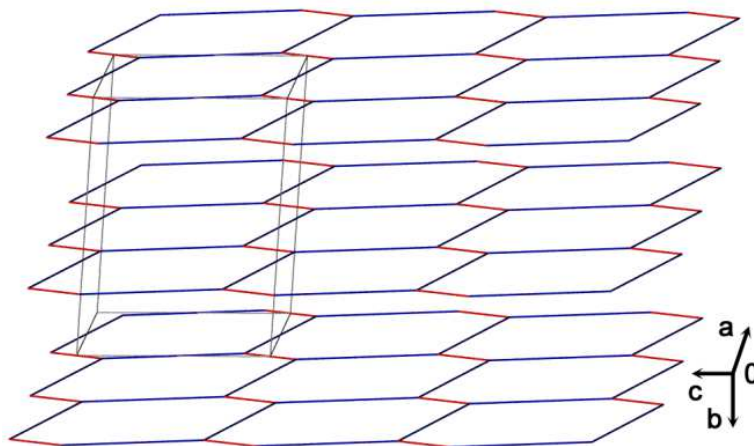


Abb. 55 Schichtartige (6^3) -*hcb*-Topologie von ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}(\mathbf{40})$. Gd-Cl Doppelbrücken sind in rot dargestellt, bipy-Brücken in blau.

3.2 Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von LnCl₃/dpe,dpa mit bzw. ohne py - Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel wird die Darstellung der neuartigen Koordinationspolymere ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(\mathbf{41})$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) und ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$ und ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**) mit dem Liganden 1,2-(4-Dipyridyl)-ethen (dpe) bzw. -ethan (dpa) beschrieben. Der Fokus liegt hierbei auf der chemischen und strukturellen Beschreibung der Verbindungen, sowie die Untersuchung ihrer thermischen Eigenschaften. Ziel der Experimente war hierbei die Untersuchung des Einflusses, der gegenüber bipy verlängerten Liganden dpe und dpa auf die Strukturchemie von LnCl₃- und Azin-haltigen Koordinationspolymeren.

Mit dem Liganden dpe ist der Aufbau von Koordinationspolymeren grundsätzlich möglich. In der Literatur können hierfür vielfältige Beispiele für die Verknüpfung von anorganischen Baueinheiten aus Hauptgruppen-/Übergangsmetallchloriden mit dpe zu Komplexen und Koordinationspolymere gefunden werden. Die Spannweite reicht hierbei von dinuklearen Komplexen, wie zum Beispiel $[\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{dpe})\text{Ph}_6]^{285}$, über eindimensionale Koordinationspolymere wie ${}^1_{\infty}[\text{ZnCl}_2(\text{dpe})]^{286}$ hin zu porösen, zweidimensionalen Netzwerken wie ${}^2_{\infty}[\text{CuCl}(\text{dpe})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{287}$ oder ${}^2_{\infty}[(\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{dpe}))]^{288}$ Verbindungen auf der Basis von Lanthaniden, die eine direkte Koordination von dpe-Molekülen an Ln-Ionen aufweisen sind hingegen selten. Beispielhaft hierfür sind die lumineszierenden Komplexe $[\text{Eu}(\text{dpe})(\text{tta})_3(\text{MeOH})]^{289}$ (tta = thenoyltrifluoroaceton) oder $[\text{Ln}(\text{dpe})(\text{btfa})_3(\text{MeOH})]^{289}$ mit Ln = Eu, Gd, wobei dpe als Lichtabsorberantenne verwendet wird, um eine Steigerung der Ln³⁺-Emission zu erreichen. Eine Vielzahl an Komplexen auf der Basis von $[\text{LnX}_3(\text{dpe})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ mit X = NO₃⁻, ClO₄⁻, NCS⁻ konnten von *Seminara et al.*²⁹⁰ identifiziert, jedoch strukturell nicht aufgeklärt werden. Mithilfe von UV-Licht lässt sich am dpe Liganden eine [2+2]-Cyclodaddition durchführen, die verwendet werden kann um mit dem Liganden neuartige 2D-Netzwerke wie ${}^2_{\infty}[\text{PrCl}_3(\text{tcpb})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})] \cdot 2(\text{MeOH}), \text{H}_2\text{O}^{218}$ (tcpb = tetrakis(4-Pyridyl)cyclobutan) zu synthetisieren.

Analog zu den dpe Netzwerken kann unter der Verwendung des dpa Liganden in Kombination mit Übergangs- und Hauptgruppenmetallchloriden ebenfalls eine Steigerung der Verknüpfungsdimensionalität von Komplexen hin zu Gerüstverbindungen beobachtet werden. Beispielhaft sind hierfür dinukleare Komplexe wie $[\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{dpa})\text{Ph}_6]^{285}$ und eindimensionale Koordinationspolymere mit tetraedrisch koordinierten Zentralatomen wie ${}^1_{\infty}[\text{ÜMCl}_2(\text{dpa})]$ mit ÜM = Co²⁹¹, Ni²⁹², Zn²⁹³. In Kombination mit Fe²⁺ und dem Liganden dmp (3,5-Dimethylpyridin) ergibt sich eine oktaedrisch Koordination des Zentralatoms, welches über koordinierende dpa-Liganden zu dem strangartigen Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{dpa})(\text{dmp})_2]^{294}$ verknüpft wird. Im Bereich der Hauptgruppenmetallchloride sticht das Netzwerk ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_3\text{Cl}_3(\text{dpa})_2]^{288}$ aufgrund seiner Lumineszenzeigenschaften heraus. In Kombination mit organischen Linkern auf der Basis von Carboxygruppen können dreidimensionale Gerüststrukturen wie ${}^3_{\infty}[\text{ZnCl}_2(\text{dcb})(\text{dpa})]^{295}$ (dcb = 1,4-Dicarboxybenzen) gebildet werden. Wechselt man das verknüpfende Zentralatom durch ein Lanthanidion aus, so ergeben sich nur noch wenige Verbindungen bei denen zwei Lanthanidion durch ein dpa-Molekül verknüpft sind. An Lanthanidionen koordinierende dpa-Moleküle können hierbei an Komplexen auf der Basis des tta-Liganden (tta =

Thenoyltrifluoroacetone) wie $[\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{dpa})]^{296}$ beobachtet werden. Ein eindimensionales Koordinationspolymer auf ist zum Beispiel $[\text{Hdpa}]_\infty[\text{La}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4]^{297}$, wobei hier durch dpa anionisch geladene, hydratisierte Lanthannitrat-Baueinheiten miteinander zu einem Strang verknüpft werden.

Mit den in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen ${}^2_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(\mathbf{41})$, ${}^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**), ${}^2_\infty[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$ und ${}^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**) ${}^2_\infty[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$ und ${}^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**) konnten erstmals exemplarisch über die Lanthanidreihe verteilt, neuartige Koordinationspolymere aufgebaut werden, bei denen wasserfreie Ln-Cl-Baueinheiten über die Liganden dpe und dpa miteinander verknüpft wurden (Abb. 56).

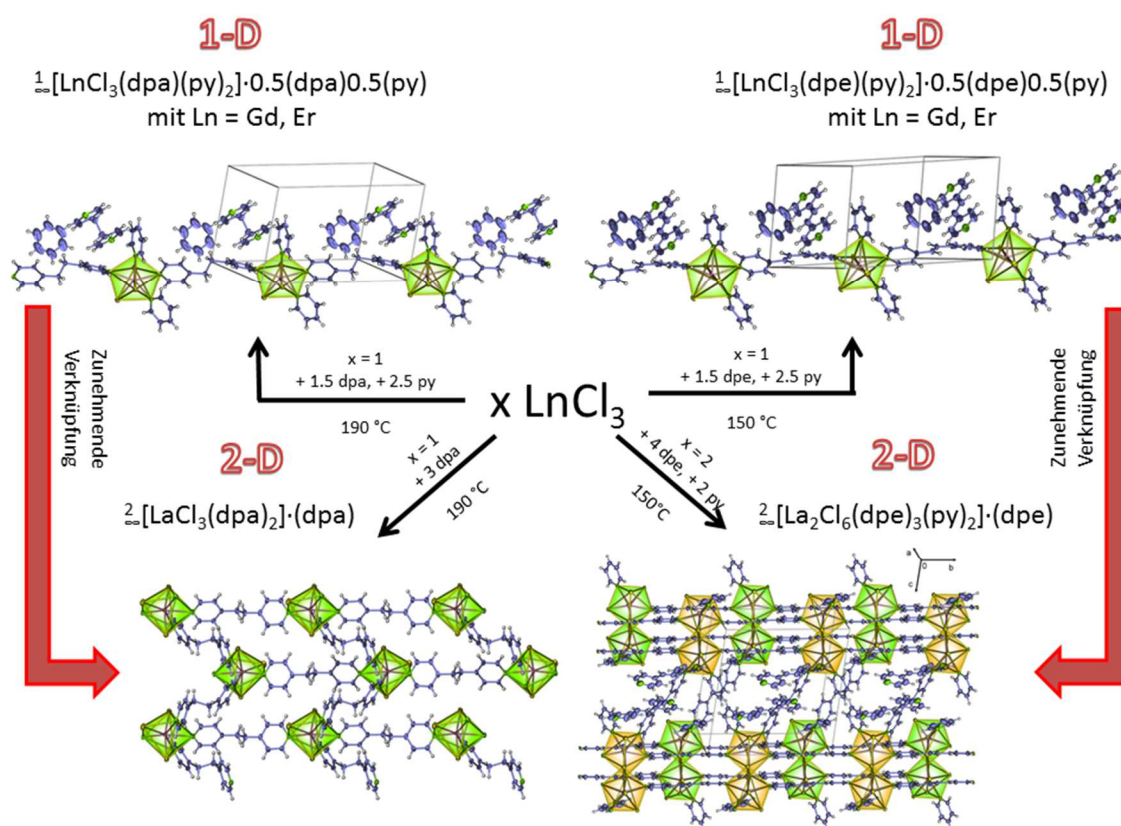


Abb. 56 Übersicht über die neuen Verbindungen auf Basis von LnCl_3/dpa , dpe/py .

Im Falle der Lanthanidionen mit grossen Ionenradien wie La^{3+} tendieren die Strukturen zu höher dimensionalen Netzwerken wie ${}^2_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(\mathbf{41})$ und ${}^2_\infty[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$, und treten im Falle von ${}^3_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ und ${}^2_\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot \text{py}(\mathbf{20})$ auch bei Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 , bipy und py auf. Die Verknüpfung der Lanthanidionen erfolgte bei dem Netzwerk ${}^2_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(\mathbf{41})$ linear entlang der Ligandenachse, da sich der dpe-Ligand aufgrund der Pyridylbaueinheiten und der Doppelbindung räumlich nicht flexibel ausrichten kann. Im Gegensatz dazu hat der dpa-Ligand eine starke Flexibilität in seiner räumlichen Anordnung, wie es in der zweidimensionalen Netzwerkstruktur ${}^2_\infty[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$ beobachtet werden kann. Beide Netzwerke besitzen jedoch unter Einbeziehung der Chloridverknüpfung, die gleiche scx -Netzwerktopologie, welche auch in Netzwerken auf bipy Basis wie ${}^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr-Yb^{86, 188},

²¹⁵ auftritt. Aus topologischer Betrachtung kann somit zwischen den Netzwerkstrukturen auf Basis der dpa-, dpe- und bipy-Liganden ein hoher Verwandtschaftsgrad festgestellt werden.

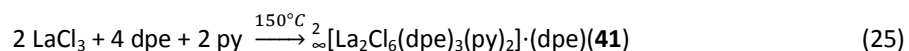
Mit Ionen aus dem mittleren und kleinen Ionenradiusbereich der Lanthaniden, wie zum Beispiel Eu^{3+} , Gd^{3+} und Er^{3+} bilden sich in Kombination mit Chlorid-Ionen, dpa bzw. dpe-Liganden und Pyridin-Molekülen eindimensionale, strangartige Koordinationspolymere wie $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**42**), Gd (**43**), Er (**44**) und $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**46**), Er (**47**). Ein solche Ausbildung von eindimensionalen Strängen lässt sich auch bei den Koordinationspolymeren $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**), Tb (**14**), Dy (**15**), Ho (**16**), Er (**17**), Yb (**18**) beobachten. Analog zu den Koordinationspolymeren auf der Basis von LnCl_3 , bipy und py sollten auch mit den Liganden dpa und dpe in Kombinationen mit schweren Lanthanidionen die Darstellung höher verknüpfter 2D bzw. 3D Netzwerke oder Gerüste möglich sein.

Bei allen dargestellten Koordinationspolymeren mit dpe und dpa konnten zwei Typen von unterschiedlichen anorganischen Baueinheiten ermittelt werden. Hierbei handelt es sich um die dimere Ln_2Cl_6 und die monomere LnCl_3 -Baueinheit mit pentagonal-bipyramidaler Koordinationssphäre, wie sie bereits in den Verbindungen $\frac{2}{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot \text{py}$ (**20**) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Pr (**2**), Nd (**3**), Sm - Yb (**4-12**) beobachtet werden konnte. Der strukturelle Einfluss des Co-Liganden Pyridin auf die Netzwerke ist stark ausgeprägt, da der Ligand freie Koordinationsstellen für Konnektor-Liganden am Zentralion besitzt und somit eine weitere Verknüpfung zu höher dimensionalen Gerüsten verhindert. Die Verdrängung von Pyridin durch die Verwendung von schwächer koordinierender Addukten wie zum Beispiel Thiazol bei der Synthese bzw. der Verzicht eines Co-Liganden und eine Umsetzung per Schmelzsynthese könnte zu gerüstartigen Strukturen führen.

3.2.1 $\frac{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**)

Synthese von $\frac{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**)

Zur Darstellung des zweidimensionalen Koordinationspolymers $\frac{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**) wurde eine solvothermale Umsetzung im molaren Verhältnis von $\text{LaCl}_3/\text{dpe}/\text{py}$ mit 0.5/1.5/6.2 bei 150°C in geschlossenen Reaktionsglasampullen durchgeführt. Die Reaktion der Edukte erfolgte nach Gleichung 25.



Das Reaktionsprodukt fiel als farbloses, kristallines Produkt aus (Abb. 57) und wurde mit Pyridin gewaschen, um nicht abreagiertes dpe zu entfernen und ist hygroskopisch und luftempfindlich. Die Kristallstruktur der Verbindung $\frac{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**) wurde mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie aufgeklärt. Des Weiteren wurde das Produkt mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse analysiert. Eine phasenreine Synthese des Zielprodukts konnte nachweislich noch nicht erreicht werden. Auch die Verwendung höherer Reaktionstemperaturen (170 °C und 190 °C) brachte keine Verbesserung der Umsetzung. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen (Anhang 5) zeigten die Präsenz von nicht abreagiertem LaCl_3 und weitere unbekannte Reflexe, welche die Existenz weiterer unbekannter Nebenphasen bestätigen. Die ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

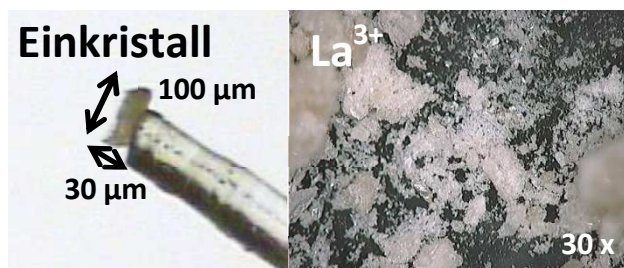


Abb. 57 Mikroskopaufnahme des Einkristalls zur Bestimmung der Kristallstruktur mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie (links). Mikroskopaufnahme (30x) der gewaschenen Umsetzung zur Darstellung von ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})(\mathbf{41})$ (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})(\mathbf{41})$

Die Einkristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2](\mathbf{41})$ wurde *via* Einkristallröntgenstrukturanalyse auf einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer bei 167(3) K bestimmt. Die Strukturlösung konnte mithilfe Direkter Methoden²³⁰ erfolgreich durchgeführt werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit zur Position der aromatischen Pyridylreste innerhalb der Kristallstruktur berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P1̄. Auf eine übergeordnete Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² überprüft und weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 23 dargestellt. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Die La^{3+} -Ionen nehmen zwei kristallographisch unabhängige Positionen ein und sind jeweils von vier Chloridionen und von vier Stickstoffatomen koordinierender Pyridylringe umgeben (Abb. 58). Die Koordinationszahl der La^{3+} -Ionen beträgt CN = 8 und die Geometrie der umgebenden Koordinationssphären kann mit verzerrten, zweifach-überkappten trigonalen Prismen beschrieben werden.

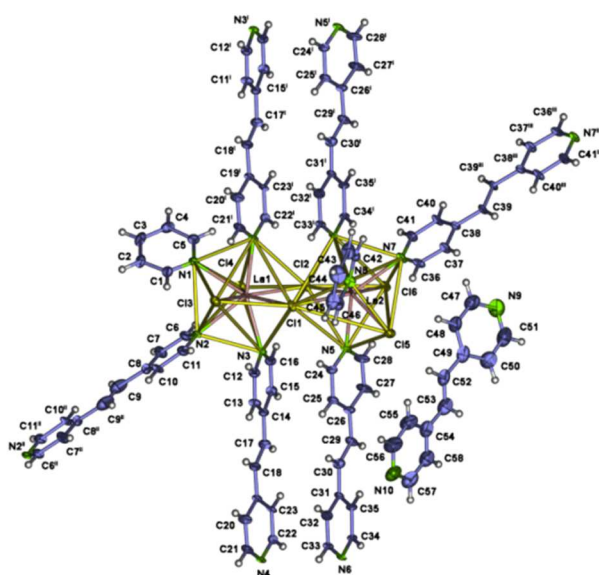


Abb. 58 Erweiterte dimere Einheit in ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})(\mathbf{41})$. Die Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Symmetrieeoperationen: ⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, z-1$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, 1-z$.

Tabelle 23 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(41)$.

	${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(41)$
Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Cl}_6\text{La}_2\text{N}_{10}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1377.63
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/pm	1373.4(2)
b/pm	1459.4(2)
c/pm	1488.8(2)
$\alpha/^\circ$	98.734(3)
$\beta/^\circ$	98.193(3)
$\gamma/^\circ$	95.796(3)
V/ 10^6 pm^3	2896.4(7)
Z	2
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.580
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	1.779
Messtemperatur/ K	167(3)
Messbereich	$2.9^\circ \leq 2\theta \leq 54.6^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	33895
Zahl der unabhängigen Reflexe	12800
Zahl der verfeinerten Parameter	685
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0662
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.1124
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.1246
S	1.045
Max./ min. Restelektronendichte / ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	2.45/-0.92

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^4)]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Die Atomabstände für die koordinierenden Liganden betragen La-Cl(terminal) 277.3(2)-282.3(2) pm, La-Cl(μ -verbrückend) 291.3(2)-300.0(2) pm und La-N 264.3(5)-286.6(5) pm und sind in guter Übereinstimmung mit denen von ${}^3_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})^{187}$ mit La-Cl(terminal) 276.0-280.6 pm, La-Cl(μ -verbrückend) 288.7-296.4 pm und La-N 275.0-281.8 pm, $[\text{La}_2(\mu\text{-C})\text{I}_2\text{Cl}_4(\text{py})_8]^{241}$ mit La-Cl(terminal) 277.8-278.6 pm, La-Cl(μ -verbrückend) 291.7-292.9 pm und La-N 272.2-278.9 pm, und $[\text{LaCl}_3(\text{py})] \cdot 0.5(\text{py})^{131}$ La-Cl(terminal) 265.2-267.9 pm und La-N 258.5-267.9 pm. Der Koordinationspolyeder von La(1) ist sowohl über das Cl(1)-Ion des planaren Dreiecks N(3), Cl(2), Cl(1) als auch mit über das überlappende Cl(2)-Ion des planaren Dreiecks N(5), Cl(2), Cl(6) mit dem Koordinationspolyeder von La(2) verknüpft. Hieraus bildet sich eine dimere La_2Cl_6 -Einheit, welches somit über eine kantenverknüpfende Doppelchloridbrücke verbunden ist (Abb. 58). Die dimere Einheit wird durch sechs verbrückende dpe-Moleküle und vier weiteren La_2Cl_6 -Dimeren zu einem schichtartigen Netzwerk verbrückt. Hierbei sind zwei Dimere doppelt über zwei parallel angeordnete dpe-Moleküle entlang der *a*-Achse verknüpft. Der interatomare Abstand der Pyridylzentroide der parallel verlaufenden dpe-Moleküle beträgt 363.5 pm und 384.2 pm und ist somit vergleichbar mit denen der parallel verlaufenden bipy-Moleküle in ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})(37)$ mit 378.8 pm. Die gesamte Verknüpfung führt zu der Bildung einer zweidimensionalen Schicht in der Ebene (201). Die Koordinationssphären der La-Atome werden jeweils durch ein Stickstoffatom eines endständig koordinierenden py-Moleküls vervollständigt. Das py-Molekül mit N(1) an La(1) steht hierbei in die Ebene der Schicht hinein, das py-Molekül mit N(8) an La(2) steht nahezu senkrecht aus der Ebene heraus. Die abstehenden py-Moleküle mit N(8) verhaken somit die parallel verlaufenden Schichten ineinander, da sie jeweils freien Raum in den Kavitäten der Nachbarschicht einnehmen (Abb. 59). Innerhalb der Schicht gibt es zwei verschiedene Arten von Kavitäten, die beide aus Parallelogramm förmigen Viererumläufen bestehen. Eine

Kavität wird von vier koordinierenden py-Molekülen aufgefüllt. Hierbei ragen innerhalb der Schicht zwei py-Moleküle und jeweils von über- und unterhalb der Schicht durch benachbarten Schichten ebenfalls zwei py-Moleküle in die Kavitäten der Schichten hinein. In der anderen Kavität sind zwei dpe-Moleküle, welche parallel zueinander ausgerichtet sind und parallel zur Ebene der netzwerkartigen Schichten laufen, eingelagert. Beide Kavitäten verlaufen innerhalb der Schicht parallel zueinander entlang der *b*-Achse. Innerhalb der Schicht mit Vorzugsrichtung entlang der *c*-Achse treten beide Kavitätentypen mit ihrem parallelen Verlauf entlang der *c*-Achse abwechselnd zueinander auf.

Tabelle 24 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})(\mathbf{41})$.

La(1)-Cl(1)	299.9(2)	La(2)-N(6) ¹	270.1(5)
La(1)-Cl(2)	291.3(2)	La(2)-N(7)	282.9(6)
La(1)-Cl(3)	279.4(2)	La(2)-N(8)	286.6(5)
La(1)-Cl(4)	279.0(2)	(C-C) Bereich	1.451(9)-1.554(13)
La(2)-Cl(1)	291.3(2)	C-(C=N), Bereich	1.22(2)-1.403(9)
La(2)-Cl(2)	296.7(2)	Cl(3)-La(1)-Cl(4)	144.65(6)
La(2)-Cl(5)	282.2(2)	N(1)-La(1)-Cl(2)	129.70(12)
La(2)-Cl(6)	277.3(2)	N(1)-La(1)-N(4)	67.5(2)
La(1)-N(1)	281.9(6)	N(1)-La(1)-N(2)	69.8(2)
La(1)-N(2)	283.1(6)	N(2)-La(1)-N(3)	66.0(2)
La(1)-N(3)	264.3(5)	N(3)-La(1)-N(4)	157.6(2)
La(1)-N(4) ¹	267.5(5)	La(1)-Cl(1)-La(2)	110.01(5)
La(2)-N(5)	270.1(5)	La(1)-Cl(2)-La(2)	110.94(5)

Symmetrieoperationen: $\bar{1}, x, y, -z$

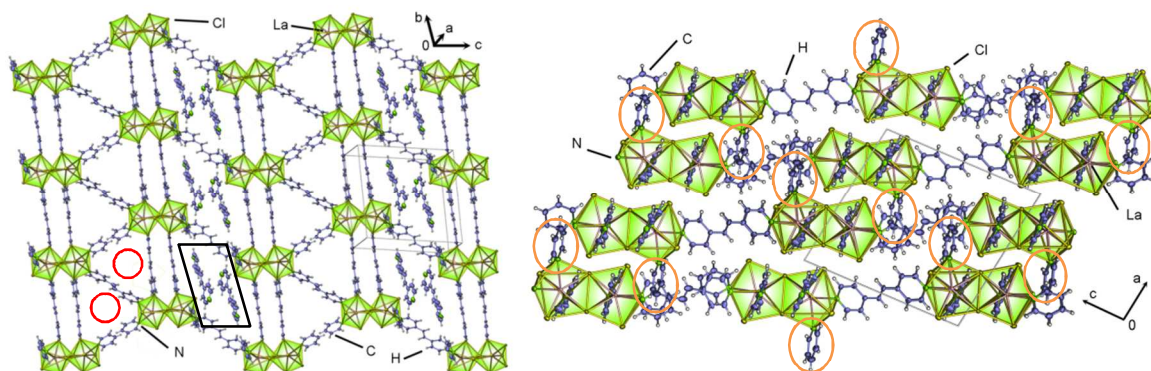


Abb. 59 Zweidimensionale Schichtstruktur von ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})(\mathbf{41})$. Die eingelagerten dpe-Moleküle in den vier Umläufen sind mit einem schwarzen Parallelogramm gekennzeichnet. Die roten Kreise markieren die Positionen innerhalb der Kavitäten, in denen ein koordinierendes py-Molekül einer benachbarten Schicht einhakt (links). Kristallstruktur von ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2](\text{dpe})(\mathbf{41})$ ohne die eingelagerten dpe-Moleküle mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse. Koordinierende py-Moleküle, die in die Kavitäten der Nachbarschichten eindringen, sind mit orangen Kreisen gekennzeichnet (rechts).

Eine topologische Betrachtung des planaren, zweidimensionalen Netzwerks ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]$ ergibt zwei verschiedene Verknüpfungsumläufe zwischen den La^{3+} -Konnektivitätszentren, welche innerhalb der Ebene (201) ausgerichtet sind. Ein rechteckiger Viererumlauf erfolgt über vier La^{3+} -Ionen, die über zwei Doppelchloridbrücken und zwei dpe-Moleküle verknüpft sind. Ein weiterer Viererumlauf kann über eine dpe-Molekül Verknüpfung von vier La^{3+} -Ionen beobachtet werden. Eine Abbildung der Netzwerktopologie ist in Abb. 60 dargestellt.

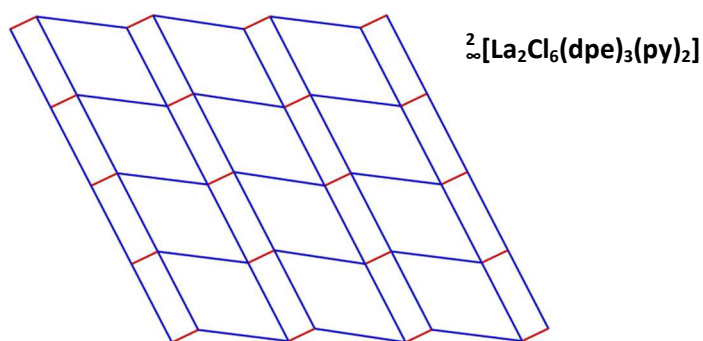


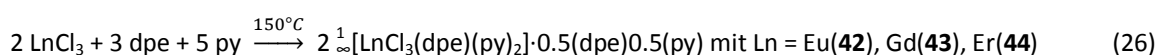
Abb. 60 Abbildung des *sqI* Topologietyps von ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]$ (links) und ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$. Ligandenbrücken sind in blau, Doppelchloridbrücken sind in rot dargestellt.

Eine Untersuchung der Topologie mittels TOPOS²⁴² unter der Gleichstellung der Verbrückung über Chloridionen und bipy-Liganden ergab folgende Ergebnisse: Die Punktsymbole der jeweiligen La^{3+} -Ionen sind $(4^4.6^2)$ (Erweitert $[4.4.4.4.6(2).6(2)]$), die Vertex-Symbole sind $[4.4.4.4]$, wobei die maximale Anzahl an berechneten, möglichen Umläufen mit 20 eingeschränkt wurde. Die Ringtypen sind $[4a.4b.4a.4b]$. Das Punktsymbol des uninodalen 4-c Netzes bzw. des tetragonalen, planaren Shubnikov-Netz ist $(4^4.6^2)$ und der Topologietyp ist *sqI*, welcher sich sind unter anderem in den Netzwerken ${}^2[\text{M}(\text{tris}(\text{nicotinoyl-N-oxid})(\text{cyclo}(\text{triguiacylen}))_2(\text{DMF})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 8(\text{DMF})$ mit $\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}^{248}$ findet. Außerdem stimmt der Topologietyp mit denen der in dieser Arbeit aufgeführten Netzwerken ${}^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$ und ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ überein.^{86, 188, 215}

3.2.2 ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(42), \text{Gd}(43), \text{Er}(44)$

Synthese von ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(42), \text{Gd}(43), \text{Er}(44)$

Für die Darstellung der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(42), \text{Gd}(43), \text{Er}(44)$ wurden die Edukte im molaren Verhältnis $\text{LnCl}_3/\text{dpe}/\text{py}$ mit 0.5/1.5/6.2 bei 150°C solvothermal in einer Glasreaktionsampulle umgesetzt. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 26 aufgeführt.



Die Reaktionsprodukte fielen als bräunliches ($\text{Eu}(42)$), farbloses ($\text{Gd}(43)$) und rosafarbenes ($\text{Er}(44)$) kristallines Produkt innerhalb der Ampulle aus (Abb. 61).

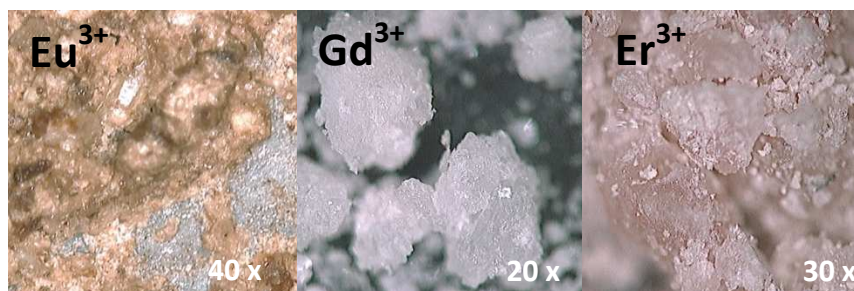


Abb. 61 Mikroskopische Photographien (20x-40x) der gewaschenen Produkte ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(42)$ (links), $\text{Gd}(43)$ (mitte), $\text{Er}(44)$ (rechts).

Parallel konnten gelbliche Kristalle von nicht abreagiertem dpe beobachtet werden. Die Umsetzungsprodukte wurden mit Pyridin gewaschen, um nicht abreagiertes dpe zu entfernen. Die Strukturen der Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu, Gd wurden mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie aufgeklärt. Zusätzliche analytische Untersuchungen wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt und die Produkte sind hygroskopisch und luftempfindlich. Die Isotypie der Struktur der Er-Verbindung (**44**) mit der von Eu(**42**) und Gd(**43**) konnte durch die Übereinstimmung der Beugungsreflexe mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt werden. Die Eu-Verbindung ließ sich nicht phasenrein darstellen, da hier immer eine bräunliche Verfärbung des Produktes beobachtet werden konnte, welche durch eine Zersetzung von organischen Liganden verursacht wurde. Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen zu ${}^1_{\infty}[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ konnten jedoch an einzelnen Kristallen der Verbindung durchgeführt werden. Die exakte Beschreibung der Versuchsdurchführung, sowie IR- und CHN Ergebnisse sind in Anhang 4 aufgeführt.

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(42**), Gd(**43**)**

Die Kristallstrukturen der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**) wurden *via* Einkristallröntgenstrukturanalyse auf einem Bruker APEX II (Eu(**42**) bei 100(3) K und SMART-APEX Diffraktometer (Gd(**43**)) bei 167(5) K bestimmt. Die Strukturlösung konnte mittels Direkter Methoden²³⁰ erfolgreich durchgeführt werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit zur Position der aromatischen Pyridylreste innerhalb der Kristallstruktur berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Die räumliche Ausrichtung des eingelagerten py-Moleküls konnte nicht ermittelt werden, dementsprechend wurde es als Benzolring dargestellt. Die Verbindungen kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Und das Vorhandensein einer übergeordneten Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² überprüft. Die hohe Restelektronendichte (bis zu $4.14 \text{ e}^-/\text{pm}^3$) in der Eu-haltigen Verbindung(**42**) ist radial in einem Abstandsbereich von 79.7(2)-97.4(2) pm um das Eu^{3+} -Ion verteilt und kann als eine erste Ordnung der Elektronendichte in der FT-Elektronendichtekarte interpretiert werden. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 25 aufgelistet. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindungen sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Das trivalente Ln^{3+} -Ion sitzt auf einer kristallographisch unabhängigen Lage und wird von drei terminalen Chloridionen und vier Stickstoffatomen koordiniert (Abb. 62). Die Koordinationssphäre spannt als Koordinationspolyeder eine verzerrte pentagonale-Bipyramide auf. Die Ln-Cl-Abstände der terminal koordinierenden Chloridionen Cl(1)-Cl(3) liegen bei Eu-Cl im Bereich von 262.2(2)-269.4(2) pm in (Eu(**42**)) und bei Gd-Cl im Bereich von 261.69(8)-269.34(8) pm in (Gd(**43**)), die Ln-N-Abstände für die zwei terminal koordinierenden py-Liganden betragen für Eu-N 255.8(6)-258.3(6) pm (Eu(**42**)) und für Gd-N 254.8(2)-259.0(2) pm (Gd(**43**)), die Ln-N Abstände für das verbrückend koordinierende dpe-Molekül belaufen sich für Eu-N auf 255.8(6)-258.3(6) pm (Eu(**42**)) und für Gd-N auf 254.8(2)-258.4(2) pm (Gd(**43**)).

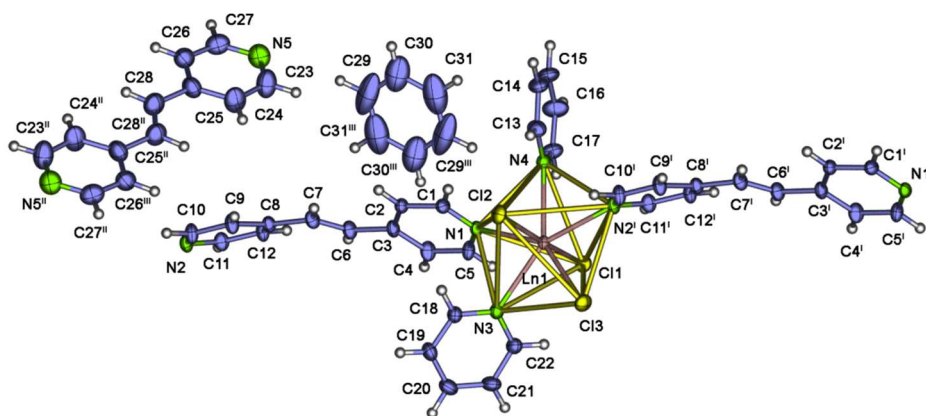


Abb. 62 Erweiterte Koordinationssphäre von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**43**). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der abgebildeten Atome beträgt 50 %. Die py-Moleküle sind aufgrund einer Rotationsfehlordnung als Benzol-Moleküle dargestellt. Symmetrieeoperationen: ${}^I_x, y, z-1$; ${}^{II}1-x, 1-y, 2-z$; ${}^{III}1-x, -y, 1-z$.

Die interatomaren Abstände der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$, $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**5**), Gd (**6**) mit $\text{Eu}-\text{Cl}$ 263.27-267.98 pm und $\text{Gd}-\text{Cl}$ 263.01(6)-267.85(6) pm, sowie $\text{Eu}-\text{N}(\text{terminal})$ 256.4-260.2 pm und $\text{Gd}-\text{N}(\text{terminal})$ 255.8(2)-260.0(2) pm, und $\text{Eu}-\text{N}(\text{verbrückend})$ 261.5(2) und $\text{Gd}-\text{N}(\text{verbrückend})$ 261.6(2) pm stimmen gut mit denen der Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**42**), Gd (**43**) überein. Die drei Chloridionen koordinieren das Ln^{3+} -Ion T-förmig, wobei Cl(1) und Cl(2) die axialen Positionen und Cl(3) eine äquatoriale Position einnimmt. Der Winkel Cl(1)-Ln(1)-Cl(2) weicht vom idealen Winkel mit 180° ab und beträgt für Eu $172.58(6)^\circ$ und für Gd $172.93(2)^\circ$.

Tabelle 25 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**42**), Gd (**43**).

	Eu(42)	Gd(43)
Summenformel	$\text{C}_{30.5}\text{H}_{27.5}\text{Cl}_3\text{EuN}_{5.5}$	$\text{C}_{30.5}\text{H}_{27.5}\text{Cl}_3\text{GdN}_{5.5}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	729.41	734.70
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/pm	934.91(11)	941.70(10)
b/pm	1255.07(13)	1261.80(13)
c/pm	1407.97(14)	1410.70(14)
$\alpha/^\circ$	101.514(3)	101.270(2)
$\beta/^\circ$	102.221(4)	102.360(2)
$\gamma/^\circ$	100.562(4)	100.700(2)
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	1537.6(3)	1559.9(3)
Z	2	2
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.574	1.567
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.329	2.412
Messtemperatur/ K	100(3)	167(5)
Messbereich	$3.06 \leq 2\theta \leq 60.20^\circ$	$3.96 \leq 2\theta \leq 54.10^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	33895	13046
Zahl der unabhängigen Reflexe	12800	8006
Zahl der verfeinerten Parameter	361	361
R_1 für Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ ^a	0.0620	0.0293
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0876	0.0348
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.1705	0.0634
S	1.075	1.076
Max./ min. Restelektronendichte / ($e^-/10^6$) pm	4.15/-4.65	1.01/-0.50

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

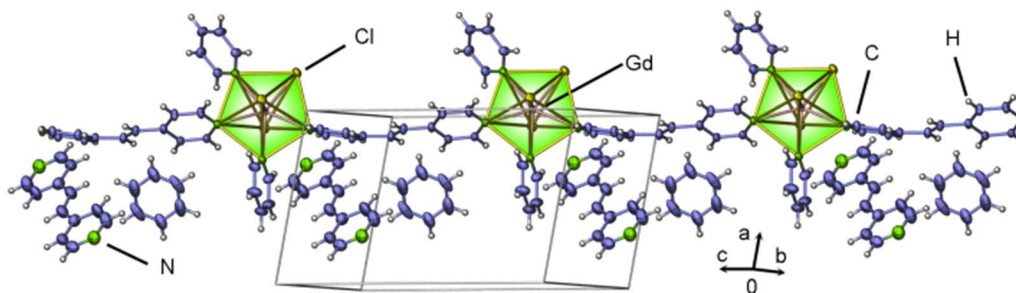


Abb. 63 Abbildung des eindimensionalen Strangs ${}^1\infty[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{py})(\mathbf{43})$. Die py-Moleküle sind aufgrund einer Rotationsfehlordnung als Benzol-Moleküle dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome beträgt 50 %.

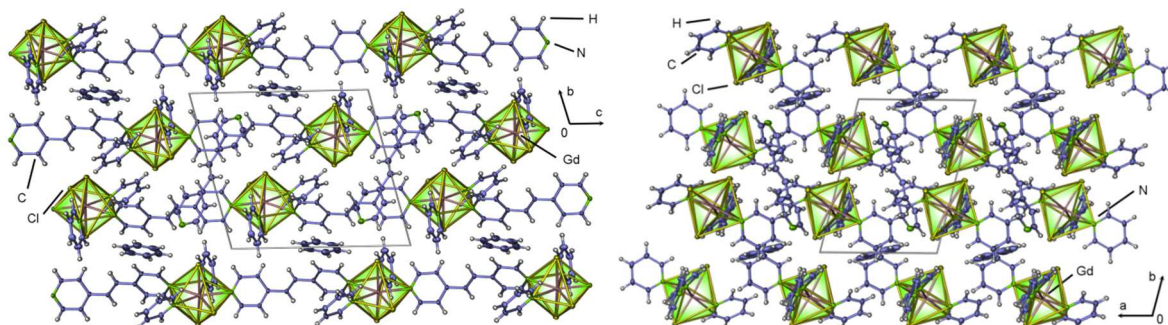


Abb. 64 Abbildung der Kristallstruktur des eindimensionalen Strangs ${}^1\infty[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{py})(\mathbf{43})$ mit Blick entlang der *a*-Achse (links) und der *c*-Achse (rechts). Die py-Moleküle sind aufgrund einer Rotationsfehlordnung als Benzol-Moleküle dargestellt. Die Elektronendichte der Atome ist mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Winkel Cl(1)-Ln(1)-Cl(3) mit Eu(**42**) $96.88(5)^\circ$ und mit Gd(**43**) $96.72(3)^\circ$ und Cl(2)-Ln(1)-Cl(3) mit Eu(**42**) $90.53(6)^\circ$ und Gd(**43**) $90.34(3)^\circ$ weichen von idealen 90° -Winkel einer unverzerrt-pentagonalen Bipyramide ab. Auf der verzerrten äquatorialen Ebene der verzerrt-pentagonalen Bipyramide liegen vier N-Atome N(1)-N(4) wobei die N(1) und N(2) zu dpe und N(3) und N(4) zu Pyridin gehören. Die Winkel N(4)-Ln(1)-Cl(3) von Eu(**42**) $75.18(13)^\circ$, Gd(**43**) $75.25(6)^\circ$ und Cl(3)-Ln(1)-N(2)¹ mit Eu(**42**) $75.83(14)^\circ$ und Gd(**43**) $75.49(6)^\circ$ sind aufgrund des Chloridions größer als der Idealwinkel von 72° für die Ligandenatom-Ln(1)-Ligandenatom Winkel innerhalb der äquatorialen Ebene. Die Winkel N(2)¹-Ln(1)-N(3) mit Eu(**42**) $69.9(2)^\circ$, Gd(**43**) $70.18(8)^\circ$ und N(3)-Ln(1)-N(1) mit Eu(**42**) $71.1(2)^\circ$, Gd(**43**) $70.96(8)^\circ$, sowie N(1)-Ln(1)-N(4) mit Eu(**42**) $68.3(2)^\circ$, Gd(**43**) $68.58(8)^\circ$ sind kleiner als der Idealwinkel. Die pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre der Koordinationspolymere tritt häufig bei Ln-Cl-Pyridyl-Verbindungen auf. Weitere Beispiele sind hierfür das Monomer $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0.5(\text{py})$ ¹³¹ oder die bereits erwähnten dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**) oder die eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot \text{py}$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**). Im Falle von ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**44**) sind die monomeren $[\text{LnCl}_3(\text{pyridyl})]$ -Einheiten *via* μ -verbrückendem dpe zu einem eindimensionalen, linearen Strang verknüpft (Abb. 63).

Hierbei ähneln sie ihren dpa-Äquivalenten ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpa})\cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**). Die verknüpfende dpe-Koordination findet innerhalb der Äquatorialebene an der ersten und dritten N-Position statt. Der Winkel N(2)¹-Ln(1)-N(1) beträgt $140.7(2)^\circ$ für Eu(**42**) und $140.72(8)^\circ$ für Gd(**43**). Im Gegensatz dazu stehen bei den zick-zack-förmigen Koordinationspolymeren ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot \text{py}$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) die N-Atome der verknüpfenden Liganden auf der zweiten und dritten N-Position mit den Winkeln

N(2.Position)-Ln-N(3.Position) im Bereich von 68.72-68.94°. Die Stränge verlaufen parallel zueinander und sind entlang der *c*-Achse ausgerichtet. Innerhalb der *ab*-Ebene sind die Stränge um 180° zueinander versetzt angeordnet und entlang der *c*-Achse um eine halbe Elementarzelle zueinander verschoben. Zusätzlich sind ein freies dpe-Molekül und ein freies py-Molekül in der Einkristallstruktur vorhanden (Abb. 64). Das eingelagerte py-Molekül ist fehlgeordnet, da die Position des Stickstoffatoms durch eine Rotationsfehlordnung nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**43**), Er(**44**) ergaben eine gute Übereinstimmung der Reflexe des beobachteten Pulverdiffraktogramms mit dem Diffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**43**) simuliert wurde (Anhang 5). Die Kristallstruktur der Verbindung $\frac{1}{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**44**) kann durch direkten Vergleich der Reflexe des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit den Diffraktogrammen der anderen isotypen Verbindungen identifiziert und bestätigt werden. Die Messungen sind in Anhang 5 aufgeführt.

Tabelle 26 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**).

	Eu(42)	Gd(43)
Ln(1)-Cl(1)	266.8(2)	265.96(8)
Ln(1)-Cl(2)	262.2(2)	261.69(8)
Ln(1)-Cl(2)	269.4(2)	269.34(8)
Ln(1)-N(1)	258.3(6)	258.4(2)
Ln(1)-N(2) ¹	255.8(6)	254.8(2)
Ln(1)-N(3)	259.6(6)	259.0(3)
Ln(1)-N(4)	256.5(6)	255.8(3)
(C-C) Bereich	146.0(10)-147.5(14)	146.5(4)-148.2(6)
C-(C=C/N), Bereich	130(2)-140.1(10)	132.4(10)-139.7(4)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	172.58(6)	172.93(2)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(3)	96.88(5)	96.72(3)
Cl(2)-Ln(1)-Cl(3)	90.53(6)	90.34(3)
N(2) ¹ -Ln(1)-N(3)	69.9(2)	70.18(8)
N(3)-Ln(1)-N(1)	71.1(2)	70.96(8)
N(1)-Ln(1)-N(4)	68.3(2)	68.58(8)
N(4)-Ln(1)-Cl(3)	75.18(13)	75.25(6)
Cl(3)-Ln(1)-N(2) ¹	75.83(14)	75.49(6)
N(2) ¹ -Ln(1)-N(1)	140.7(2)	140.72(8)

Symmetrieoperationen: ¹+x,+y,1+z.

Exemplarische Bestimmung der thermischen Eigenschaften von $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**)

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der eindimensionalen Koordinationspolymere erfolgte exemplarisch an der Verbindung $\frac{1}{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**43**). Die simultane DTA/TG Untersuchung wurde mit einer Einwaage von 32.88 mg durchgeführt und ist in Abb. 65 abgebildet.

Die Schmelz- und Siedepunkte von freiem py (Sdp.: 114 °C)¹³⁰ und freiem dpe (Smp.: 150-153 °C¹³⁹, Sdp.: 334 °C²⁹⁸) machen eine Zuordnung der Signale möglich. Ab 95 °C ist mit Signal (1) ein beginnender Massenabfall zu erkennen, was vermutlich auf die beginnende Sublimation des eingelagerten py-Moleküls innerhalb der Verbindung zurückgeführt werden kann. Das starke endotherme Signal(2) bei 145 °C mit einem Massenverlust von 29.5 % kann einen Abbauprozess des Koordinationspolymers zugeordnet werden, bei dem 2.5 Äquivalente

an py (0.5 eingelagerte und 2 koordinierende Äquivalente, theor. Massenverlust 27.0 %) in die Gasphase abgegeben werden. Das halbe, eingelagerte dpe-Äquivalent kann somit bei über 150 °C flüssig in der Probe vorliegen und kann eine Schmelzreaktion mit dem Abbauprodukt der Verbindung nach Signal (2) eingehen. Ab 300 °C tritt mit dem endothermen Signal (3) ein weiterer Massenverlust mit 12.5 % auf und kann durch den Übergang des bei Signal (2) geschmolzenen, halben Äquivalents dpe in die Gasphase erklärt werden (theor. Massenverlust 12.4 %). Signal (4) bei 475 °C mit einem Massenverlust von 17.5 % kann koordinierendem dpe zugeordnet werden, da dieses durch die Koordination an die Gd³⁺-Ionen bei höheren Temperaturen in der festen Phase gehalten wird. Der Massenanteil des verbleibenden dpe-Äquivalents beträgt 24.8 %. Nach der letzten Zersetzungsstufe kann ein konstanter Massenverlust bis zur Endmasse von 35.5 % bei 900 °C beobachtet werden, der theoretische Rest an GdCl₃ beträgt 35.9 %. Der Schmelzpunkt von 609 °C²⁴⁶ eines sich zurückbildenden GdCl₃ konnte nicht beobachtet werden. Die Reste im DTA/TG-Tiegel waren nach der Analyse schwarz gefärbt, was für eine Zersetzung und Carbonisierungsreaktion des Liganden dpe spricht und somit ein Hinweis auf die Bildung eines nichtidentifizierbaren Zersetzungsprodukts hinweist. Eine Übersicht über das thermische Verhalten der Verbindungen ist in Abb. 66 dargestellt.

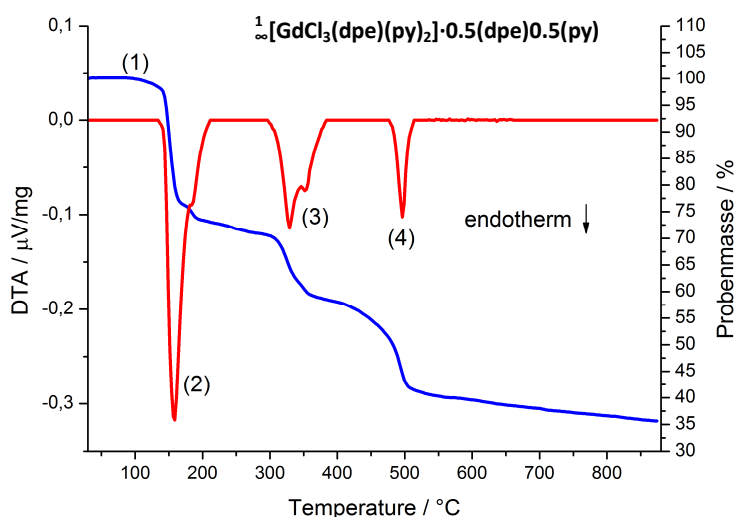


Abb. 65 DTA/TG Untersuchungen an $^1[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (43).

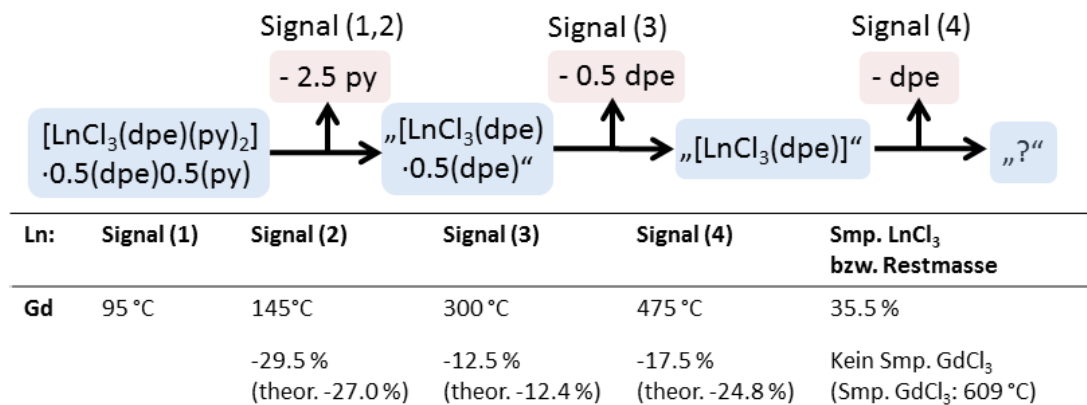
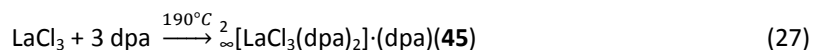


Abb. 66 Schema über den thermischen Abbau von $^1[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (43).

3.2.3 ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$

Synthese von ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$

Das zweidimensionale Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$ wurde über eine solvothermale Umsetzung der Edukte im molarem Verhältnis von $\text{LaCl}_3/\text{dpe}/\text{py}$ mit 0.5/1.5/6.2 bei 190°C in einer geschlossenen Glasampulle dargestellt. Die Reaktion erfolgte analog der Gleichung 27:



Das Umsetzungsprodukt fiel als farbloses, kristallines Produkt in der Ampulle aus und wurde anschließend mit py gewaschen, wobei nicht abreagiertes dpa entfernt wurde. Das Produkt ist hygroskopisch und luftempfindlich. Die Kristallstruktur der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$ konnte mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie charakterisiert werden. Zusätzliche Untersuchungen der Umsetzungsprodukte wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt und zeigen, dass eine phasenreine Synthese des Netzwerks noch nicht erreicht werden konnte. Auch höhere Reaktionstemperaturen bei 220 °C brachten keine Verbesserung des Stoffumsatzes. Als Nebenphase lässt sich eindeutig nicht abreagiertes LaCl_3 identifizieren, welches auch mehrmals über Röntgeneinkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Bilder des gewaschenen Umsetzungsprodukts sind in Abbildung 67 dargestellt. Die ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

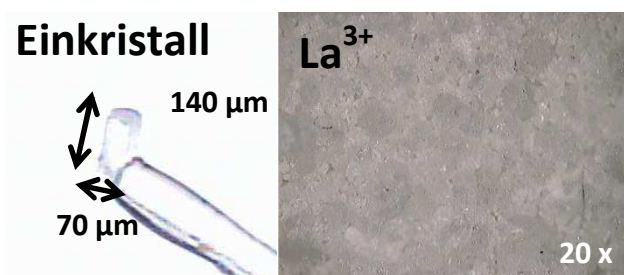


Abb. 67 Mikroskopaufnahme des Einkristalls zur Bestimmung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$ mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie (links). Mikroskopaufnahme (20x) der gewaschenen Umsetzung zur Darstellung von ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$ (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$

Die Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$ wurde *via* Einkristallröntgenstrukturanalyse auf einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer bei 167(3) K bestimmt. Die Strukturlösung konnte mithilfe Direkter-Methoden²³⁰ erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Strukturverfeinerung wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert²³¹ und die Positionen der Wasserstoffatome wurde in Abhängigkeit der Ligandengeometrie berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ aus. Übergeordnete Symmetrie wurde mithilfe von PLATON²³² überprüft. Das eingelagerte dpe-Molekül kann sich auf zwei

verschiedenen Fehlordnungspeditionen ausordnen, wodurch die Atome C(30)-C(33) und N(6) mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert wurden. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 27 aufgelistet. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 27 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$.

	${}^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{LaN}_6$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	760.41
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a/pm	1421.0(2)
b/pm	1201.30(12)
c/pm	2271.8(2)
$\beta/^\circ$	123.770(3)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	3223.7(6)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.537
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	1.606
Messtemperatur/ K	167(3)
Messbereich	$3.44^\circ \leq 2\theta \leq 54.26^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	44805
Zahl der unabhängigen Reflexe	7078
Zahl der verfeinerten Parameter	388
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0354
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0388
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0728
S	1.045
Max./ min. Restelektronendichte / ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	0.84/-0.81

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o|$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 28 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von ${}^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(45)$.

La(1)-Cl(1)	275.07(8)	Cl(1)-La(1)-Cl(2)	166.78(2)
La(1)-Cl(2)	277.54(8)	Cl(3)-La(1)-Cl(1)	91.20(3)
La(1)-Cl(3)	274.69(8)	Cl(3)-La(1)-Cl(2)	101.78(3)
La(1)-N(1)	266.0(3)	Cl(3)-La(1)-N(4) ^{II}	75.97(6)
La(1)-N(2) ^I	274.2(3)	N(4) ^{II} -La(1)-N(2) ^I	66.31(8)
La(1)-N(3)	270.5(3)	N(2) ^I -La(1)-N(3)	71.99(8)
La(1)-N(4) ^I	266.3(3)	N(3)-La(1)-N(1)	74.06(8)
(C-C) Bereich	147.4(12)-154.0(5)	N(1)-La(1)-Cl(3)	74.67(6)
C-(C=C/N), Bereich	125.2(2)-139.1(5)		

Symmetrieoperationen: ^I1+x,y,z; ^{II}2-x,1/2+y,1/2-z.

Das La^{3+} -Ion nimmt eine einzelne kristallographisch unabhängige Lage ein und ist von drei Chloridionen und von vier Stickstoffatomen koordinierender Pyridylringe koordiniert. Die Koordinationszahl des La^{3+} -Ions beträgt somit CN = 7 und die Geometrie der umgebenden Koordinationssphäre kann mit einer verzerrt-pentagonalen Bipyramide beschrieben werden (Abb. 68).

Die Atomabstände für die koordinierenden Liganden betragen für La-Cl(terminal) 274.69(8)-277.54(8) pm und für La-N(dpa) 266.0(3)-274.2(3) pm und sind in guter Übereinstimmung mit denen von ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})^{187}$ mit La-Cl(terminal) 276.0-280.6 pm und mit La-N 275.0-281.8 pm, sowie mit denen von $[\text{La}_2(\mu\text{-C})\text{I}_2\text{Cl}_4(\text{py})_8]^{241}$ mit La-Cl(terminal) 277.8-278.6 pm, La-Cl(μ -verbrückend) 291.7-292.9 pm und La-N 272.2-278.9 pm, und denen von $[\text{LaCl}_3(\text{py})] \cdot \text{py}^{131}$ mit La-Cl(terminal) 265.2-267.9 pm und La-N 258.5-267.9 pm. Die drei Chloridionen koordinieren das Ln^{3+} -Ion T-förmig, wobei Cl(1) und Cl(2) die axialen Positionen

und Cl(3) eine äquatoriale Position einnimmt. Der Winkel Cl(1)-La(1)-Cl(2) weicht stark vom idealen Winkel 180° ab und beträgt 166.78(2)°. Auf der äquatorialen Ebene der verzerrt-pentagonalen Bipyramide liegen vier N(1)-(4) Atome, die alle zu verbrückenden, koordinierten dpa-Liganden (1)-N(4) gehören. Die Winkel Cl(3)-La(1)-N(4)^{II} mit 75.97(6)°, N(3)-La(1)-N(1) mit 74.06(8)° sowie N(1)-La(1)-Cl(3) mit 74.67(6)° sind aufgrund der zusätzlichen Koordination eines Chloridions Cl(3) innerhalb der äquatorialen Ebene größer als der Idealwinkel mit 72°. Die Winkel N(2)^I-La(1)-N(3) mit 71.99(8)° und N(4)^{II}-La(1)-N(2)^I mit 66.31(8)° sind annähernd gleich bzw. kleiner als der Idealwinkel. Ein analoges Verhalten kann bei dem Monomeren [LnCl₃(py)₄]-0.5(py)¹³¹, bei den dinuklearen Komplexen [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(18)¹⁹² oder den eindimensionalen Koordinationspolymeren ¹[LnCl₃(bipy)(py)₂]·py mit Ln = Gd-Er, Yb beobachtet werden.

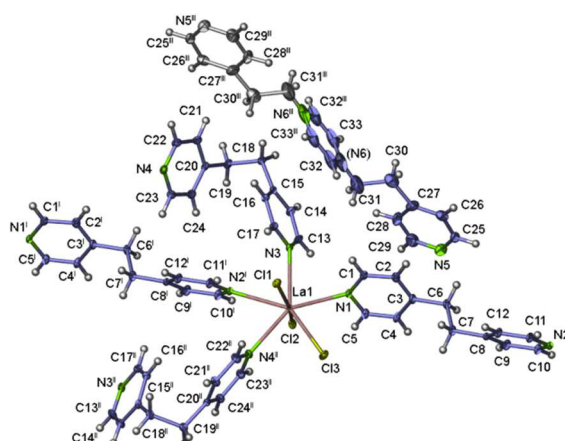


Abb. 68 Erweiterte Koordinationssphäre des La³⁺-Zentralatoms von ²[LaCl₃(dpa)₂]·(dpa)(45). Die Auslenkung der Atome ist mit 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen abgebildet. Symmetrieeoperationen: ^I 1+x,y,z; ^{II} 2-x,½+y,½-z; ^{III} 1-x,-y,-z. Die grau markierten Atome C(30)^{III}-C(33)^{III}, N(6)^{III} stellen die alternative Ausordnungsmöglichkeit des eingelagerten dpa-Moleküls dar.

Die LnCl₃-Monomere sind über die N(1)-und N(2)-Positionen innerhalb der äquatorialen Ebene des Koordinationspolyeders über dpa-Liganden in *trans*-Stellung zu einem linearen Strang mit Ausbreitung in Richtung *a*-Achse verbunden, analog zur Verknüpfung in dem eindimensionalen Koordinationspolymer ¹[LnCl₃(dpa)(py)₂]·0.5(dpa)0.5(py) mit Ln = Gd(46), Er(47). Zusätzlich werden die eindimensionalen Stränge über dpa-Liganden in *cis*-Stellung an den Positionen N(3) und N(4) zu einem zweidimensionalen Netzwerk mit einer Ausbreitungsrichtung innerhalb der *ab*-Ebene verknüpft (Abb. 69).

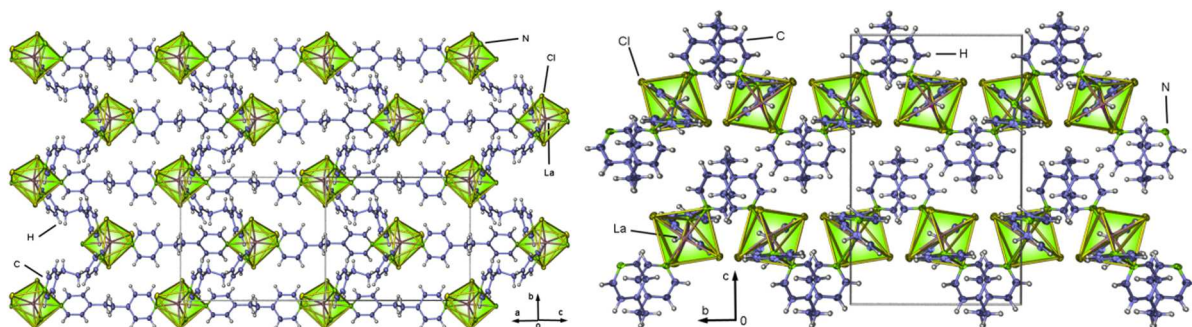


Abb. 69 Abbildung einer zweidimensionalen Schicht von ²[LaCl₃(dpa)₂]·(dpa)(45) (oben). Kristallstruktur von ²[LaCl₃(dpa)₂]·(dpa)(45) mit Blickrichtung entlang der *a*-achse (unten).

Die so gebildeten Schichten sind nicht planar, sondern haben ein wellenförmiges zick-zack-Muster, welches entlang der [100]-Achse beobachtet werden kann (Abb. 69). Die Auslenkung der Zick-Zack Struktur der Ebene, welche durch die La³⁺-Atomen aufgespannt wird, beträgt eine viertel c-Achse. Zwischen den Schichten liegen eingelagerte dpa-Moleküle auf zwei möglichen Positionen und sind von den *cis*-verbrückenden dpa-Liganden umrandet. PLATON Rechnungen zur Bestimmung des zugänglichen Kavitätenvolumen, welches durch die eingelagerten dpa-Moleküle eingenommen wird, ergaben 2896·10⁶ pm³ (23.4 %) pro Elementarzelle.

Eine topologische Betrachtung des planaren, zweidimensionalen Netzwerks $\overset{2}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2]$ ergibt zwischen den La³⁺-Konnektivitätszentren zwei verschiedene Verknüpfungsumläufe, welche innerhalb der Ebene (001) ausgerichtet sind. Hierbei gibt es einen Parallelogramm förmigen Viererumlauf über vier mit dpa-Molekülen verknüpfte La³⁺-Ionen und einen komplexen Sechserumlauf.

Eine graphische Darstellung der Topologie des Netzwerks ist in Abb. 70 abgebildet. Eine Untersuchung der Topologie mittels TOPOS²⁴² ergab folgende Ergebnisse: Die Punktsymbole der jeweiligen La³⁺-Ionen sind (4⁴.6²) (erweitert [4.4.4.4.6(2).6(2)]), die Vertex-Symbole sind [4.4.4.4]. Die Ringtypen sind [4a.4b.4a.4b]. Das Punktsymbol des uninodalen 4-c-Netzes bzw. des tetragonalen, planaren Shubnikov-Netzes ist (4⁴.6²). Der Topologietyp ist *sqI* und findet sich unter anderem bei den Netzwerken $\overset{2}{\infty}[\text{M}(\text{tris}(\text{nicotinoyl-N-oxid}(\text{cyclotriguiacylen})_2(\text{DMF})_2) \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 8(\text{DMF})$ mit M = Cd, Cu²⁴⁸ und ist analog zu den in dieser Arbeit aufgeklärten Netzwerkstrukturen von $\overset{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2](\mathbf{41})$ und $\overset{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$.^{86, 188, 215}

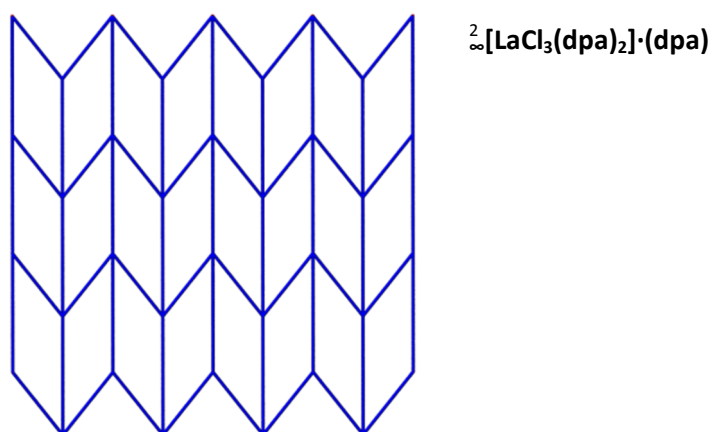
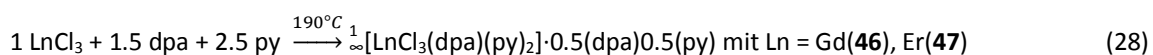


Abb. 70 Abbildung der Netzwerktopologie von $\overset{2}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\mathbf{45})$. Ligandenbrücken sind in blau abgezeichnet, Doppelchloridbrücken sind nicht vorhanden.

3.2.4 $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47)

Synthese von $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47)

Die Darstellung der eindimensionalen Koordinationspolymere $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(43), Er(44) erfolgte unter der Verwendung einer solvothermalen Umsetzung der Edukte LnCl₃/dpe/py im molaren Verhältnis mit 0.5/1.5/6.2 bei 190°C in Glasreaktionsampullen. Die Reaktionsgleichung (Gl. 28) ist hierbei:



Die Reaktionsprodukte fielen als farbloses (Gd(46)) bzw. rosafarbenes (Er(47)), kristallines Material in den Ampullen aus (Abb. 71). Die Umsetzungsprodukte wurden anschließend mit py gewaschen, um nicht abreagiertes dpa zu entfernen und sind hygroskopisch und luftempfindlich. Die Strukturen der Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47) konnten mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden. Zusätzliche analytische Untersuchungen der Umsetzungsprodukte wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt. Die Versuchsdurchführung, sowie die CHN- und IR-Ergebnisse sind in Anhang 4 aufgeführt.

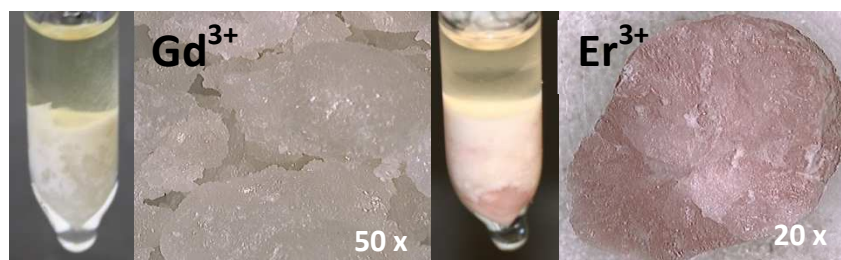


Abb. 71 Photographien der Reaktionsampullen nach der Umsetzung und der gewaschenen Produkte von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46) (links) und Er(47) (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47)

Die Kristallstruktur der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47) wurde *via* Einkristallröntgenstrukturanalyse auf einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer 167(5) K bestimmt. Die Strukturlösung konnte mithilfe Direkter Methoden²³⁰ erfolgreich durchgeführt werden, und im Anschluss wurden bei der Strukturverfeinerung alle Nichtwasserstoffatome anisotrop mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit der Positionen der Pyridylliganden berechnet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome entsprechen dem 1.2-fachen Wert des jeweiligen korrespondierenden Kohlenstoffatoms. Die räumliche Ausrichtung des eingelagerten py-Moleküls konnte nicht ermittelt werden, dementsprechend ist es als Benzolring dargestellt.

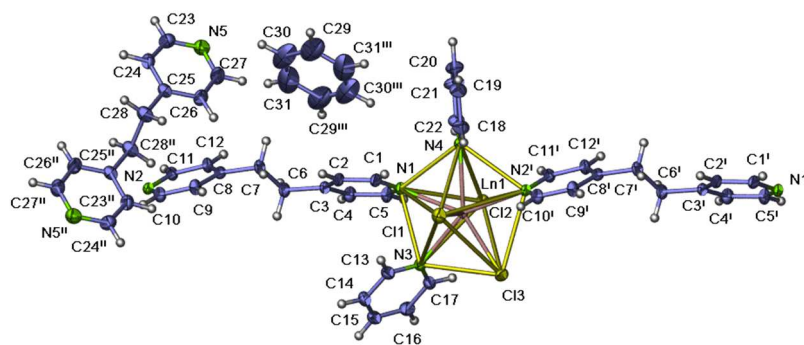


Abb. 72 Erweiterte Koordinationssphäre des Ln³⁺-Ions von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46). Die Auslenkungsellipsen zeigen die Elektronendichte der Atome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die py-Moleküle sind aufgrund einer Rotationsfehlordnung als Benzol-Moleküle dargestellt. Symmetrieeoperationen: ⁱ_{x,y,z}-1; ⁱⁱ_{1-x,1-y,2-z}; ⁱⁱⁱ_{1-x,-y,1-z}.

Die Verbindungen kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Eine vorhandene übergeordnete Symmetrie konnte mithilfe von PLATON²³² ausgeschlossen werden. Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 29 aufgelistet. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 29 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von ${}^{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47).

	Gd(46)	Er(47)
Summenformel	$\text{C}_{30.5}\text{H}_{30.5}\text{Cl}_3\text{GdN}_{5.5}$	$\text{C}_{30.5}\text{H}_{30.5}\text{Cl}_3\text{ErN}_{5.5}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	737.72	747.73
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/pm	933.9(2)	931.75(10)
b/pm	1292.5(3)	1287.80(14)
c/pm	1406.4(3)	1397.1(2)
$\alpha/^\circ$	103.44(3)	103.280(2)
$\beta/^\circ$	102.03(3)	102.030(3)
$\gamma/^\circ$	101.85(3)	101.880(2)
V/ 10^6 pm^3	1556.4(6)	1538.0(3)
Z	2	2
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.573	1.614
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.417	3.018
Messtemperatur/ K	168(5)	
Messbereich	$3.86 \leq 2\theta \leq 54.18^\circ$	$3.38 \leq 2\theta \leq 54.14^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	19153	18949
Zahl der unabhängigen Reflexe	6810	6716
Zahl der verfeinerten Parameter	361	
R_1 für Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ ^a	0.0369	0.0251
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0417	0.0296
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0744	0.0554
S	1.208	0.980
Max./ min. Restelektronendichte / ($e^-/10^6$) pm	1.31/-1.11	0.86/-0.38

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4)^{1/2}]^{1/2}$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 30 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von ${}^{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47).

	Gd(46)	Er(47)
Ln(1)-Cl(1)	263.30(12)	258.22(7)
Ln(1)-Cl(2)	264.77(12)	259.81(7)
Ln(1)-Cl(2)	268.64(13)	264.60(7)
Ln(1)-N(1)	259.4(3)	254.6(2)
Ln(1)-N(2) ¹	254.2(3)	249.2(2)
Ln(1)-N(3)	257.0(3)	252.0(2)
Ln(1)-N(4)	258.2(3)	253.3(2)
(C-C) Bereich	150.2(6)-152.3(9)	150.2(4)-152.0(7)
C-(C=C/N), Bereich	132.9(6)-139.5(6)	132.5(9)-139.9(4)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	171.74(3)	172.98(2)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(3)	91.13(4)	90.60(3)
Cl(2)-Ln(1)-Cl(3)	97.10(4)	96.42(2)
N(2) ¹ -Ln(1)-N(4)	71.13(10)	71.09(7)
N(4) -Ln(1)-N(1)	70.05(10)	70.03(8)
N(1) -Ln(1)-N(3)	67.59(10)	68.10(8)
N(3)-Ln(1)-Cl(3)	75.25(8)	75.05(6)
Cl(3)-Ln(1)-N(2) ¹	76.36(8)	76.12(6)
N(2) ¹ -Ln(1)-N(1)	140.73(10)	140.66(8)

Symmetrieoperationen: ¹+x,+y,-1+z.

Das trivalente Ln^{3+} -Ion sitzt auf einer kristallographisch unabhängigen Lage und wird von drei terminalen Chloridionen und vier Stickstoffatomen koordiniert (Abb. 72). Die Koordinationssphäre mit $\text{CN} = 7$ spannt als Koordinationspolyeder eine verzerrt-pentagonale Bipyramide auf. Die Ln-Cl-Abstände der terminal koordinierenden Chloridionen Cl(1)-Cl(3) betragen für ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**) mit Gd-Cl 263.30(12)-268.64(13) pm und für Er(**47**) mit Er-Cl 258.22(7)-264.60(7) pm, die Ln-N Abstände für die zwei terminal koordinierenden py-Liganden betragen für Gd(**46**) mit Gd-N 257.0(3)-258.2(3) pm und für Er(**47**) mit Er-N 252.0(2)-253.3(2) pm und die Ln-N Abstände für das verbrückend koordinierende dpa-Molekül betragen für Gd(**46**) mit Gd-N 254.2(3)-259.4(3) pm und für Er(**47**) mit Er-N 254.8(2)-258.4(2) pm. Die Atomabstände sind in guter Übereinstimmung mit denen der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ für Ln = Gd(**6**) mit Gd-Cl 263.01-267.85 pm und für Er(**10**) mit Er-Cl 258.34-264.71 pm und für Gd-N(terminal) mit 255.8-260.0 pm, für Er-N(terminal) mit 248.07(3)- 257.6(3) pm, sowie für Gd-N(verbrückend) mit 261.6(2) pm und für Er-N(verbrückend) mit 251.5(2) pm.

Die drei Chloridionen koordinieren das Ln^{3+} -Ion T-förmig, wobei Cl(1) und Cl(2) die axialen Positionen und Cl(3) eine äquatoriale Position einnimmt. Der Winkel Cl(1)-Ln(1)-Cl(2) weicht vom idealen Winkel 180° ab und beträgt für Gd(**46**) mit $171.74(3)^\circ$ und für Er(**47**) mit $172.98(2)^\circ$. Auf der verzerrten äquatorialen Ebene der verzerrt-pentagonalen Bipyramide liegen vier N-Atome N(1)-N(4) wobei die N(1) und N(2) Position zu verbrückenden dpa Molekülen und die N(3) und N(4) Position zu endständigem Pyridin gehören. Die Winkel N(3)-Ln(1)-Cl(3) von Gd(**46**) mit $75.25(8)^\circ$, Er(**47**) mit $75.05(6)^\circ$ und Cl(3)-Ln(1)-N(2)¹ mit Gd(**46**) $76.36(8)^\circ$ und Gd(**46**) $76.12(6)^\circ$ sind aufgrund des Chloridions größer als der Idealwinkel von 72° innerhalb der äquatorialen Ebene des Koordinationspolyeders. Die Winkel N(2)¹-Ln(1)-N(4) mit Gd(**46**) $71.13(10)^\circ$, Er(**47**) $71.09(10)^\circ$ und N(4) -Ln(1)-N(1) mit Gd(**46**) $70.05(10)^\circ$, Er(**47**) $70.03(8)^\circ$, sowie N(1) -Ln(1)-N(3) mit Gd(**46**) $67.59(10)^\circ$, Er(**47**) $68.10(8)^\circ$ sind kleiner als der Idealwinkel. Diese Befunde stimmen gut mit ähnlichen Beobachtungen bei den Monomeren $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ ¹³¹ oder mit den erwähnten dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**) oder den eindimensionalen Koordinationspolymeren ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) überein. Die monomeren $[\text{LnCl}_3(\text{pyridyl})]$ -Einheiten sind über μ -verbrückende dpa-Moleküle zu einem eindimensionalen, linearen Strang verknüpft (Abb. 73).

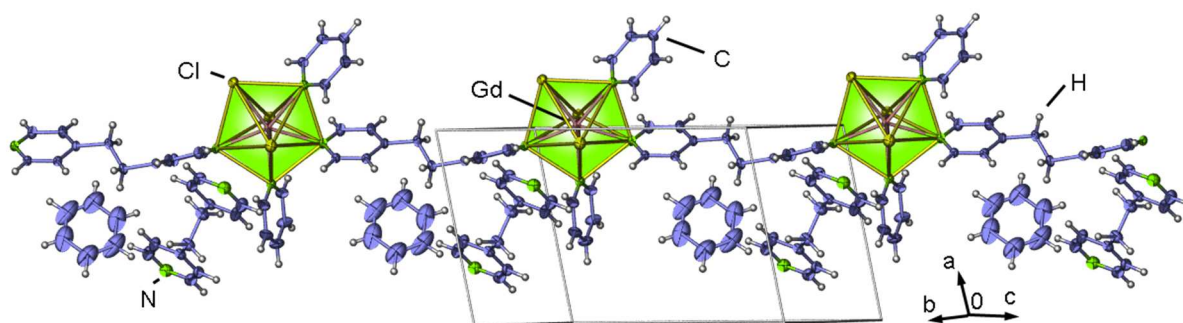


Abb. 73 Abbildung des eindimensionalen Strangs ${}^1\infty[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{46})$. Die py-Moleküle sind aufgrund einer Rotationsfehlordnung als Benzol-Moleküle dargestellt. Die thermische Auslenkung der Atome gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen mit 50 % an.

Hierbei ähneln sie stark ihren dpe-Äquivalenten ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**). Die verknüpfende dpa-Koordination findet innerhalb der Äquatorialebene an der ersten und dritten N-

Position statt. Der Winkel $N(2)^1-Ln(1)-N(1)$ beträgt $140.73(10)^\circ$ für Gd(**46**) und $140.66(8)^\circ$ für Er(**47**). Im Gegensatz dazu nehmen bei den zick-zack-förmigen Koordinationspolymeren ${}^1_\infty[LnCl_3(bipy)(py)_2]\cdot py$ mit $Ln = Gd(\mathbf{13})-Er(\mathbf{17}), Yb(\mathbf{18})$ die N-Atome der verknüpfenden Liganden die zweite und dritte N-Position mit den Winkel $N(2. Position)-Ln-N(3. Position)$ im Bereich von $68.72-68.94^\circ$ ein.

Die Stränge verlaufen parallel zueinander und sind entlang der *c*-Achse ausgerichtet (Abb. 74). Innerhalb der *ab*-Ebene sind die Stränge um 180° zueinander versetzt angeordnet und entlang der *c*-Achse sind sie um eine halbe Elementarzelle zueinander verschoben. Zusätzlich kristallisiert ein Äquivalent an nicht koordinierendem dpe und py in der Kristallstruktur aus. Das py-Molekül besitzt eine Rotationsfehlordnung innerhalb einer zur Ebene des Moleküls senkrechten Achse, so dass die Position des N-Atoms nicht bestimmt werden konnte.

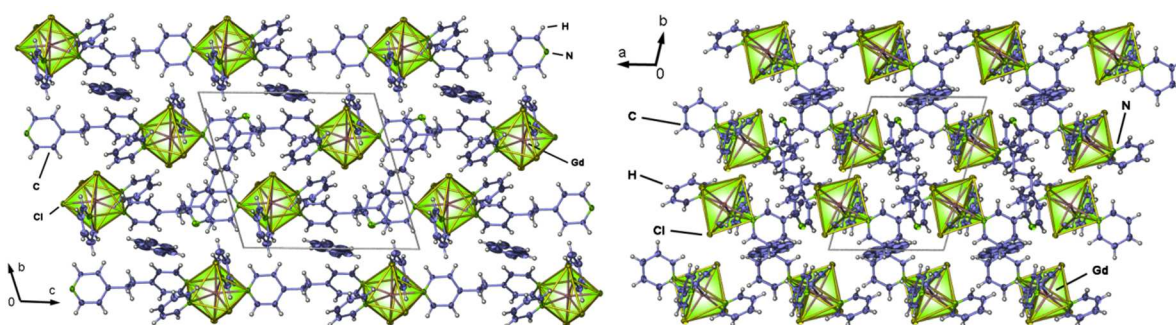


Abb. 74 Kristallstruktur von ${}^1_\infty[GdCl_3(dpa)(py)_2]\cdot 0.5(dpa)0.5(py)$ (**46**) mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse (links) und entlang der *c*-Achse (rechts). Die py-Moleküle sind aufgrund einer Rotationsfehlordnung als Benzol-Moleküle dargestellt. Die thermische Auslenkung der Atome gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen mit 50 % an.

Ein Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen ${}^1_\infty[LnCl_3(dpa)(py)_2]\cdot 0.5(dpa)0.5(py)$ mit $Ln = Gd(\mathbf{46}), Er(\mathbf{47})$ mit einem, aus Einkristallstrukturdaten simulierten, Diffraktogramm von ${}^1_\infty[GdCl_3(dpa)(py)_2]\cdot 0.5(dpa)0.5(py)$ (**46**) ergaben eine gute Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Reflexe und bestätigen somit die phasenreine Darstellung der Verbindungen. Die Messungen sind in Anhang 5 aufgeführt.

Bestimmung des thermischen Verhaltens von ${}^1_\infty[LnCl_3(dpa)(py)_2]\cdot 0.5(dpa)0.5(py)$ mit $Ln = Gd(\mathbf{46}), Er(\mathbf{47})$

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der eindimensionalen Koordinationspolymere erfolgte an den Verbindungen ${}^1_\infty[LnCl_3(dpa)(py)_2]\cdot 0.5(dpa)0.5(py)$ mit $Ln = Gd(\mathbf{46})$ und $Er(\mathbf{47})$. Die simultanen DTA/TG-Untersuchungen wurden mit Einwaagen von 26.40 (Gd(**46**)) und 28.53 mg (Er(**47**)) durchgeführt. Die Messungen sind in Abb. 75 abgebildet.

Bei beiden Verbindungen konnte ein stark endothermes Signal (1) (Gd(**46**): $105^\circ C$, Er(**47**) $120^\circ C$) beobachtet werden, welches sich aus den kombinierten schwachen Signalen (1a) (Gd(**46**): $130^\circ C$, Er(**47**): $140^\circ C$), (1b) (Gd(**46**): $170^\circ C$, Er(**47**): $155^\circ C$), und (1c) (Gd(**46**): $200^\circ C$, Er(**47**): $180^\circ C$) zusammensetzt. Hierbei kann es sich um einen komplexen endothermen Abbauprozess der eindimensionalen Koordinationspolymere handeln, bei dem 2.5 Äquivalente py in die Gasphase abgegeben werden. Die Signale stimmen gut mit dem Siedepunkt von freiem Pyridin bei $114^\circ C^{299}$ überein. Zunächst tritt das halbe Äquivalent des eingelagerten py in die Gasphase Signal (1a) über, anschließend folgen die beiden verbleibenden Äquivalente an koordinierendem py

(beobachtet für Gd(46): 25.5 %, Er(47): 28.0 %; 12 %; theor. Massenverlust Gd(46): 26.8 %, Er(47): 26.5 %). Das endotherme Signal (2) (Gd(46): 290 °C; Er(47) 290 °C) deutet auf einen möglichen Gasphasenübergang bzw. mögliche Zersetzung des freien halben Äquivalents dpa (Smp.: 110-111 °C¹³⁷; Zersetzung: 272-273 °C¹³⁸) unter einem Massenverlust mit 12.0 % für Gd(46) und 11.5 % für Er(47) (theor. Gd(46): 12.5 %; Er(47): 12.3 %) hin. Signal (3) kann für den Abbau eines möglichen Kondensationsprodukts „LnCl₃(dpa)“ mit einem Massenverlust von Gd(46) 20.0 % und Er(47) 20.5 % (theor. Massenverlust Gd(46): 24.9 %, Er(47): 24.6 %) stehen. Nach der letzten Massenverluststufe erfolgte ein konstanter Massenverlust bis zu einer Restmasse von Gd(46): 39.0 % und Er(47): 37.2 %, welcher im Vergleich zu der theoretischen anorganischen Restmasse von Gd(46) 35.7 % und Er(47) 36.6 % erhöht ist. Dies lässt sich durch eine direkte Zersetzung der dpa-Liganden zu carbonisierten Produkten erklären, was zusätzlich durch die schwarz eingefärbte Probe nach der DTA/TG-Analyse bestätigt wird. Im Fall der Er(47)-Verbindung kann ein schwaches Schmelzpunktsignal bei 730 °C (Signal(4)) für ErCl₃ (theor. Smp. ErCl₃: 774 °C²⁴⁶) beobachtet werden. Das thermische Verhalten und der Abbau ähnelt stark dem der eindimensionalen Koordinationspolymere $[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(43) und Er(44). Eine Übersicht über das thermische Verhalten der Verbindungen ist in Abb. 76 dargestellt.

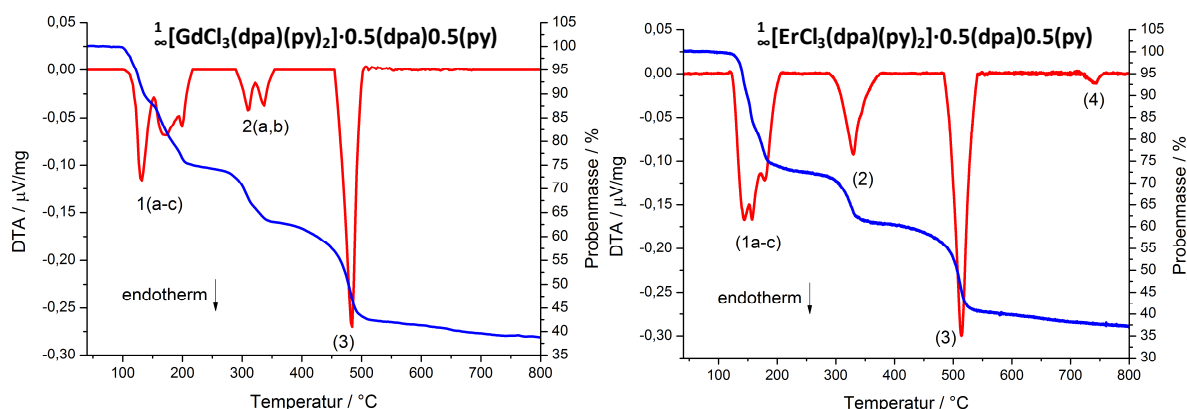


Abb. 75 Simultane DTA/TG Untersuchungen von $[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46) (links) und Er(47) (rechts).

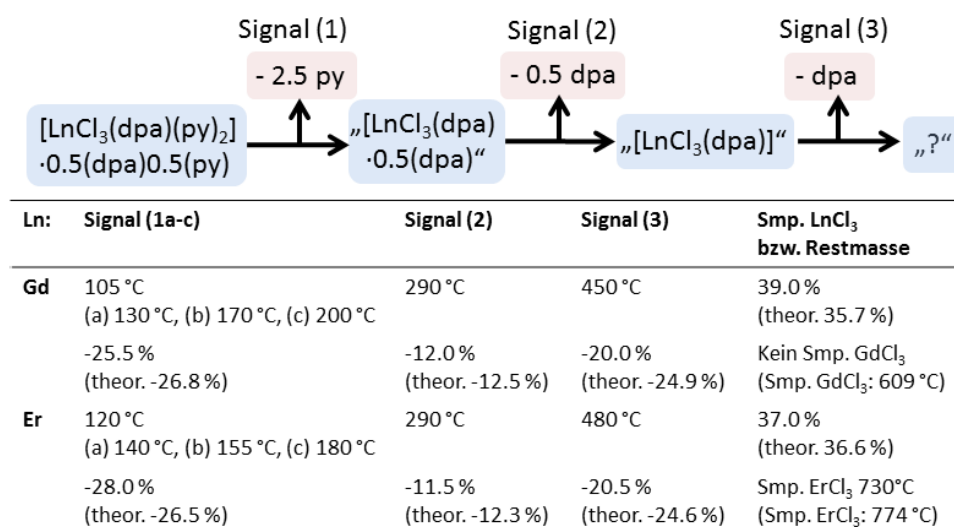


Abb. 76 Schema über den thermischen Abbau von $[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47).

3.3 Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von LnCl_3 und Diazinen mit bzw. ohne Pyridin – Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel wird die Darstellung der neuartigen Komplexe und Koordinationspolymere auf der Basis von LnCl_3 und den Diazin Liganden, wie Pyrazin (pyz), Pyrimidin (pym) und Pyridazin (pyd) beschrieben. Hierbei handelt es sich um die pyrazinhaltigen Verbindungen $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (48), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50), die pyrimidinhaltigen Substanzen $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (51) und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (52), sowie der pyridazinhaltige Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53) (Abb. 77).

Ziel der Synthesearbeiten war die Übertragung des mit bipy erfolgreichen solvothermalen Synthesepinzips von Koordinationspolymeren auf Liganden der Diazingruppe und der damit verbundene Aufbau neuartiger Komplexe und Koordinationsverbindungen. Der Schwerpunkt liegt im Folgenden auf der strukturellen und chemischen Beschreibung der Verbindungen, sowie die Untersuchung ihrer thermischen Eigenschaften. Die verwendeten Diazin-Liganden sind gegenüber dem bipy-Liganden verkürzt, können aber, wie im Falle des Pyrazins, aufgrund der chemischen und strukturelle Ähnlichkeit zu bipy gleiche bzw. ähnliche ligandenbasierte Verknüpfungen zwischen LnCl_3 -Baueinheiten aufbauen. Im Falle der Liganden Pyrimidin und Pyridazin sind zu bipy unterschiedliche Verknüpfungsmuster zu erwarten.

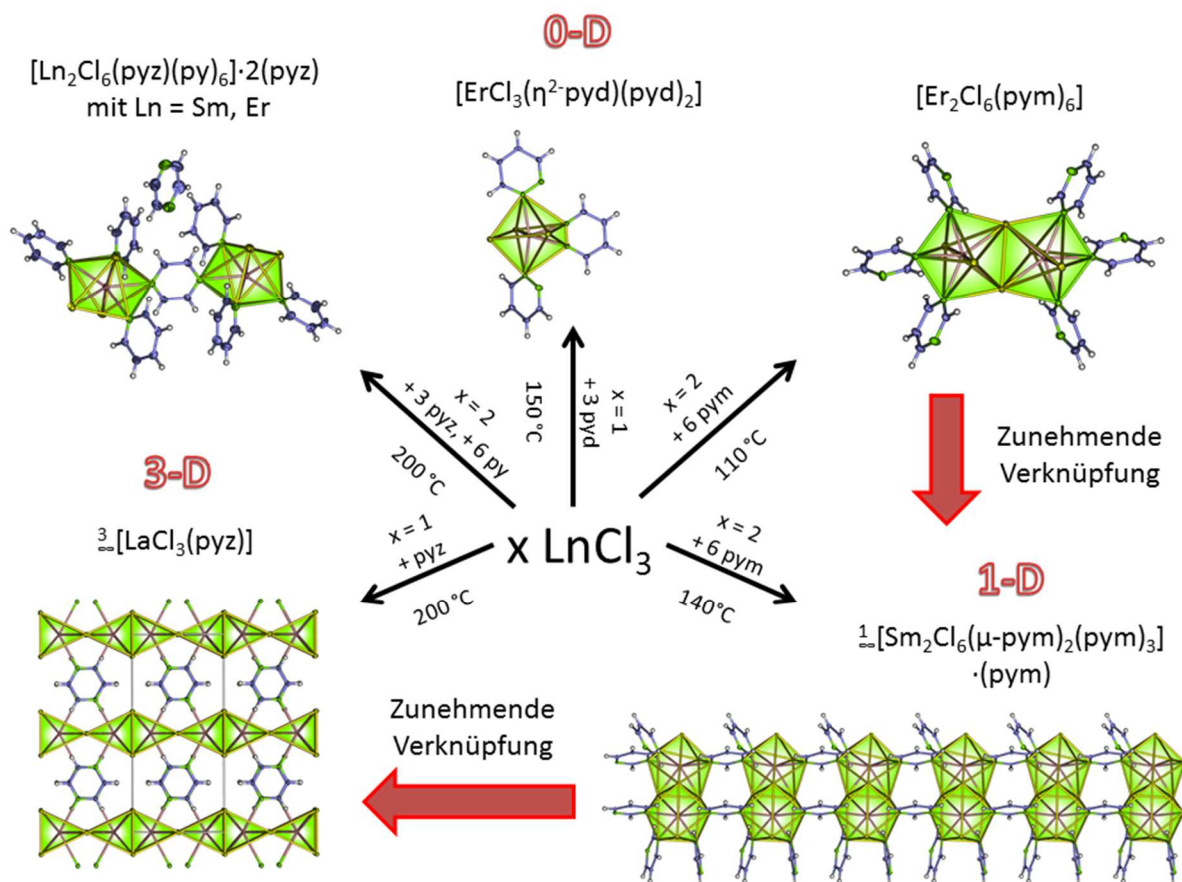


Abb. 77 Übersicht über die im LnCl_3 / pyz, pym, pyd / py-Reaktionssystem synthetisierten Verbindungen.

Koordinationsverbindungen mit Diazinen sind vielfältig und erstrecken sich auf einen großen Bereich der Koordinationschemie. Verbindungen auf der Basis von Metallchloriden und pyz decken ein breites Spektrum an möglichen Komplexstrukturen ab. Beispiele sind monomere Komplexe wie $[\text{GaCl}_3(\text{pyz})]^{300}$, Dimere wie $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})]^{300}$ oder Trimere wie $[\text{Ru}_3\text{Cl}_6(\text{pyz})_3(\text{DMSO})_6] \cdot (\text{HCCl}_3)^{301}$, hin zu vierkernigen Komplexen wie $[\text{Re}_4\text{Cl}_4(\text{CO})_{12}(\text{pyz})_4] \cdot (\text{Me}_2\text{CO})^{302}$. Auch über pyz-Moleküle verbrückende, eindimensionale Koordinationspolymere können zum Beispiel mit ${}^1_\infty[\text{SnCl}_2(\text{Ph})_2(\text{pyz})] \cdot (\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{Ph})_4(\text{pyz}))^{303}$ beobachtet werden. Höhere Dimensionalitäten wie zweidimensionale Netzwerke liegen in Schichtverbindungen ${}^2_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pyz})]^{304}$ vor. Auch unter der Verwendung von anionischen Polyoxymetallaten (POMs) können kationische Netzwerke auf Übergangsmetallchloridbasis wie in der Verbindung ${}^2_\infty[\text{Cu}_5\text{Cl}(\text{pyz})_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]^{305}$ gebildet werden. Pyrazin kann aufgrund seiner Größe als Verbrückungsligand zwischen zwei Lanthanidionen eine paramagnetische Kopplung der Lanthanidzentren miteinander ermöglichen, was zu interessanten magnetischen Eigenschaften im Bereich des molekularen Magnetismus führt.^{306, 307} Dementsprechend wurden vor allem dinukleare Komplexe wie $[\text{Yb}_2(\text{pyz})(\text{Cp})_6]^{308}$, $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})] \cdot 2(\text{pyz})^{309}$ und $[\text{Cu}_2(\text{salen})_2\text{Pr}_2(\text{hfac})_6(\text{pyz})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})^{204}$ als Modellsysteme für Untersuchungen zu magnetischen Wechselwirkungen verwendet. Die Anzahl an strukturell aufgeklärten Ln-pyz-Verbindungen ist auf wenige Beispiele beschränkt. Ein Beispiel ist das Monomer $[\text{Ce}(\text{pyz})(\text{Cp-Bu}^\dagger)_3]^{310}$ und in Kombination mit anionischen Wolframcyaniden konnten dreidimensionale Gerüstverbindungen wie ${}^3_\infty[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pyz})\text{W}_2(\text{CN})_{16}]^{311, 312}$ synthetisiert werden. Mit der Gerüstverbindung ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ und den dimeren Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) konnten erstmals neuartige Ln-Cl-pyz-Verbindungen dargestellt werden, welche die bestehende Strukturchemie erheblich erweitern.

Mit der Darstellung der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) konnten erfolgreich zwei Ln^{3+} -Baueinheiten über ein Pyrazin-Molekül verknüpft werden und die Synthese des dreidimensionalen Koordinationspolymers ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ zeigte, dass auch unter solvothermalen Bedingungen mit dem endständig koordinierendem Co-Solvens Pyridin gerüstartige Koordinationspolymere auf Basis der Diazine möglich sind. Koordinationsverbindungen auf der Basis von LnCl_3 und des Liganden pyz weisen große strukturchemische Gemeinsamkeiten mit Verbindungen auf der Basis von bipy auf. So findet sich die dinukleare Komplexstruktur von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) mit der verzerrt pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphäre bei den dinuklearen Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**)-Yb(**12**) wieder und auch die Netzwerktopologie $sx\alpha$ des dreidimensionalen Gerüsts ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ tritt bei der Gerüststruktur ${}^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ auf. Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und pyz in Kombination mit Pyridin weisen somit eine analoge Strukturchemie zu den Komplexen und Koordinationspolymeren von LnCl_3 , bipy und py auf.

Im Bereich von Übergangsmetallchloriden gibt es eine Vielzahl an Koordinationsverbindungen die Pyrimidin enthalten. Beispiele hierfür sind monomere Komplexe wie $[\text{PtCl}_2(\text{pym})_2]^{313}$ und $[\text{ReCl}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)(\text{pym}) \cdot (\text{AcCN})]^{314}$, sowie Dimere wie $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6(\text{pym})]^{315}$. Höherverknüpfte Koordinationspolymere sind beispielweise die schichtartigen Netzwerkstrukturen ${}^2_\infty[\text{CuCl}(\text{pym})]$, ${}^2_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pym})]$, sowie ${}^2_\infty[\text{ZnCl}_2(\text{pym})]$ oder das heterometallische Netzwerk ${}^2_\infty[\text{NaRuCl}_4(\text{pyz})(\text{DMSO})_2]^{316}$. Dreidimensionale

Gerüstverbindungen des Typs $\infty[\text{ÜMCl}_2(\text{pym})]$ ³¹⁷ sind mit oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallionen ÜM = Co, Fe möglich. Im Bereich der Lanthanidverbindungen gibt es nur eine geringe Anzahl an Komplexverbindungen. Beispiel hierfür sind die Komplexe $[\text{Ce}(\text{pym})(\text{Cp-Bu}^t)] \cdot (\text{pym})$ und $[\text{Ce}(\text{pym})(\text{Cp-SiMe}_3)]$.³¹⁰

Im Falle des Liganden pym waren direkte Umsetzungen des LnCl_3 mit den Liganden ohne Co-Solvens erfolgreich. Hierbei konnten erste Komplexe, wie der dinukleare Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) dargestellt und charakterisiert werden. Das Strukturmotiv des Ln_2Cl_6 -Dimers mit verzerrt pentagonale-bipyramidalen Koordinationssphären der Lanthanidionen aus dem Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) findet sich auch in den MOFs mit bipy Liganden $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr-Yb^{188, 215} wieder und zeigt somit eine strukturchemische Verwandtschaft zu den Koordinationspolymeren mit bipy auf. Mit dem Koordinationspolymer $\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (**51**) konnte eine leiterartige Struktur identifiziert werden, wie sie bis jetzt noch nicht in Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und Azin-artigen Verbindungen beobachtet werden konnte. Mit der Verbindung $\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ (**39**) liegt zwar ein leiterartiges Koordinationspolymer auf LnCl_3 - und bipy-Basis vor, dessen dimere, anorganischen Baueinheit aus oktaedrisch koordinierten Zentralatomen weicht aber stark von der dimeren Einheit aus zweifach-überkappten, trigonalen Prismen von $\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (**51**) ab, welche in dieser Form in der Literatur noch nicht beobachtet werden konnte.

Für Verbindungen basierend auf Übergangmetallchloriden und Pyridazin gibt es in der Literatur eine große Anzahl an Beispielen. Erwähnenswert sind einfache monomere Komplexe wie $[\text{PdCl}_2(\text{pyd})]$ ³¹⁸ und $[\text{ZnCl}_2(\text{pyd})]$ ³¹⁹, sowie eindimensionale, strangartige Koordinationspolymere wie $\infty[\text{ÜMCl}_2(\text{pyd})]$ mit ÜM = Ni³²⁰; Cu³²¹; Cu, Fe, Mn³²²; Zn, Cd, Hg³²³ und zweidimensionale Schichtverbindungen mit Kupfer wie $\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pyd})]$.³²⁴ Verbindungen auf der Basis von Lanthaniden und fünfgliedrigen Heterozyklen wie Pyrazol konnten bereits im Arbeitskreis synthetisiert werden. Hierbei konnten homoleptische Ln-Pyrazol-Komplexe wie $[\text{Nd}(\eta^2\text{-pz})(\text{pz})(\text{Hpz})_4]$ ³²⁵ pz = Pyrazolat oder $[\text{Nd}(\mu\text{-pz})_3(\eta^2\text{-pz})_4(\text{Hpz})_2(\eta^2;\eta^5\text{-pz})_2]$ ³²⁶ mit η^2 -Koordination über zwei Stickstoffatome dargestellt werden. Auch in Kombination mit Co-Liganden wie z.B. NH_3 mit $[\text{Yb}_2(\text{NH}_2)_2(\text{pz})_4][\text{Yb}(\text{NH}_3)_2(\text{pz})_3\text{Hpz}]$ ³²⁷ oder Quinolaten mit $[\text{Gd}_2(\mu\text{-pz})_3(\eta^2\text{-pz})_3(\text{Hpz})_4] \cdot (\text{Hpz})(\text{Hquin})$ ³²⁶, quin = Quinolone, konnten Komplexe identifiziert werden und bestätigen die Möglichkeit der η^2 -Koordination im Falle des Pyrazols. Eindimensionale Koordinationspolymere bei dem Pyrazol als Ligandenbrücken dient, sind zum Beispiel $\infty[\text{Ho}_2(\mu\text{-pz})_6(\text{pz})_6]$ ³²⁵ und $\infty[\text{Eu}(\text{pz})_2(\mu;\eta^5\text{-Hpz})_2]$.³²⁸ Eine erfolgreiche Koordination von Pyridazin-Moleküle an Lanthanidionen konnte beispielweise über den chelatisierenden tp = Liganden Tris-(hydrotris(1-pyrazoly))borat erreicht werden. Als Folge einer chelatisierenden Koordination konnten die Verbindungen $[\text{Ln}(\text{tp})_3]$ ³²⁹ mit Ln = La, Eu und in Kombination mit einen Co-Liganden $[\text{Ln}(\text{tp})_2(\text{acac})]$ ³³⁰ mit Ln = La-Nd, Sm-Dy, Yb dargestellt werden. Eine η^2 -Koordination eines funktionalisierten Pyridazinliganden lässt sich in dem dimeren Komplex $[\text{Sm}_2(\text{THF})_2(\text{Cp}^*)_4(\eta^2\text{-bis}(2\text{-pyd}))]$ ³³¹ beobachten.

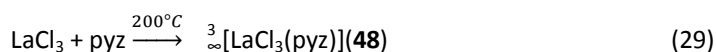
Bei der direkten Umsetzung von ErCl_3 und pdz wurde der Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**) synthetisiert, dessen markantestes Merkmal die η^2 -Koordination eines Pyridazin Moleküls ist, welches in der äquatorial Ebene des aufgespannten formalen Koordinationsoktaeders des Komplexes koordiniert wurde. Eine solche Koordination konnte bei Diazinen mit LnCl_3 bis jetzt noch nicht beobachtet werden. Durch die Möglichkeit der

η^2 -Koordination ergibt sich eine Strukturchemie für potentielle Koordinationspolymere auf LnCl_3 - und pdz-Basis, die vermutlich stark von der Strukturchemie mit den Liganden, bipy und pyz abweichen wird.

3.3.1 ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$

Synthese von ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$

Das dreidimensionale Koordinationspolymer ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{51})$ wurde über eine solvothermale Syntheseroute auf der Basis von $\text{LaCl}_3/\text{pyz}/\text{py}$ dargestellt. Hierbei wurden die Edukte $\text{LaCl}_3/\text{pyz}/\text{py}$ im molaren Verhältnis 0.5/1.5/6.2 bei 200°C in Glasreaktionsampullen umgesetzt und die Bildung von ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ ist in Gl. 29 beschrieben.



Das Reaktionsprodukt fiel am Ampullenboden als farbloses, kristallines Produkt aus (Abb. 78) und wurde mit py gewaschen um nicht abreagiertes pyz zu entfernen. Die Kristallstruktur der Verbindung ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{51})$ konnte mithilfe von Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt werden. Das Produkt ist hygroskopisch und luftempfindlich. Zusätzliche Untersuchungen des Umsetzungsprodukts wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt und zeigen, dass eine phasenreine Synthese des Produkts noch nicht erreicht werden konnte. Auch höhere Reaktionstemperaturen bei 220°C brachten keine Verbesserung des Stoffumsatzes. Als Nebenphase lässt sich eindeutig das nicht abreagierte Edukt LaCl_3 identifizieren, welches auch mehrmals über Röntgeneinkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Die ausführliche Synthesevorschrift, CHN- und IR-Werte sind in Anhang 4 aufgeführt.

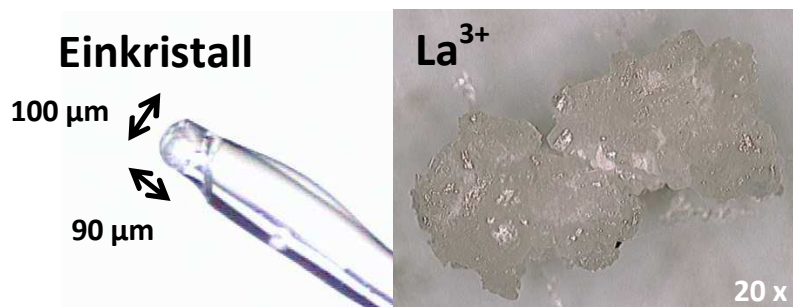


Abb. 78 Mikroskopaufnahme des Einkristalls zur Bestimmung der Kristallstruktur von ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie (links). Mikroskopaufnahme (20x) der gewaschenen Umsetzung zur Darstellung von ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von ${}^3\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{51})$ wurde ein farbloser, würfelförmiger Einkristall mit den Abmaßen $0.14 \times 0.13 \times 0.12 \text{ mm}^3$ auf einem Bruker SMART APEX Einkristallröntgendiffraktometer bei $168(5) \text{ K}$ vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung erfolgte unter der Verwendung Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Nichtwasserstoffatome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit der aromatischen

Liganden berechnet und die Zuordnung der Atome wird mithilfe einer erweiterten Darstellung der Koordinationssphäre des La^{3+} -Zentralions veranschaulicht (Abb. 79). Weitere kristallographische Daten sowie interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabellen 31 und 32 aufgeführt.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmma*. Das dreiwertige Lanthanion sitzt auf einer kristallographisch unabhängigen Lage und ist von sechs Chlor- und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Hieraus bildet sich ein zweifach überkapptes, trigonal-prismatisches Koordinationspolyeder (CN = 8), wobei sich N(1) und N(2) auf den überkappten Positionen und die Chloridionen Cl(1) und Cl(2) auf den Ecken des trigonalen Prismas befinden. Diese so aufgebaute Koordinationssphäre findet sich oft bei Koordinationspolymeren auf der Basis von LnCl_3 und Stickstoffliganden, wie zum Beispiel bei den Verbindungen $^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ⁸⁵ und $^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ¹⁸⁴ sowie $^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$.

Tabelle 31 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$.

	$^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{LaN}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	325.35
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmma</i>
a/pm	1507.1(3)
b/pm	753.84(15)
c/pm	697.68(14)
V/ 10^6 pm^3	792.6(3)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.726
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.726
Messtemperatur/ K	168 (3) K
Messbereich	$5.4 \leq 2\theta \leq 53.92^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	4488
Zahl der unabhängigen Reflexe	485
Zahl der verfeinerten Parameter	32
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0.0166
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0166
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0412
S	1.154
Max./ min. Restelektronendichte / ($\text{e}^-/10^6 \text{ pm}^3$)	1.04/-1.24

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^4)]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

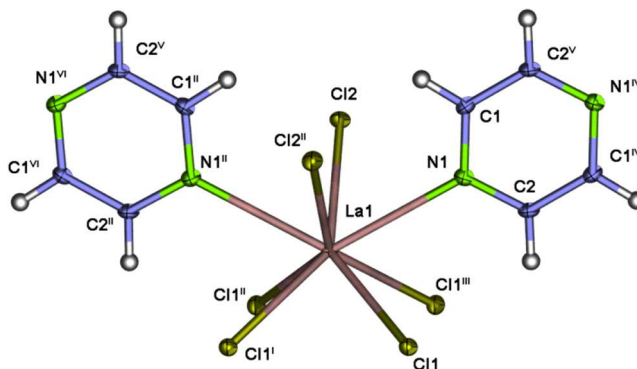


Abb. 79 Erweiterte Koordinationssphäre von $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$. Die Atome zeigen die Elektronenhülle mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Symmetrieoperationen: ⁱ $+x, \frac{1}{2}+y, -z$; ⁱⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱⁱ $-x, \frac{1}{2}-y, +z$; ^{iv} $-x, 1-y, 1-z$; ^v $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$.

Der La-Cl Abstand der linearen (La(1)-Cl(2)-La(1))^{IV} 180.00(4)° μ_2 -verbrückenden Einfachchlorbrücke La(1)-Cl(2) in ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) beträgt 279.96(4) pm und ist in guter Relation zu den analogen La-Cl-Abständen mit 284.27 pm in ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**). Die Atomabstände der Doppelchloridbrücke La(1)-Cl(2) beträgt 289.04(6) pm und stimmt gut mit den La-Cl-Abständen in der Verbindung ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ mit La-Cl 288.7-296.4 pm überein. Der Winkel La(1)-Cl(2)-La(1)^{III} ist mit 109.37(5)° annähernd gleich zu dem Winkel in ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) mit 108.81°, jedoch kleiner als die 111.9° in ${}^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷. Die trigonalen Prismen der La-Cl-Koordinationssphäre sind über die Doppelchloridbrückenkanten und über die linearen Einfachchloridbrücken eckenverknüpft und bilden eine Ln-Cl-Schicht entlang der *bc*-Ebene (Abb. 80 und 81).

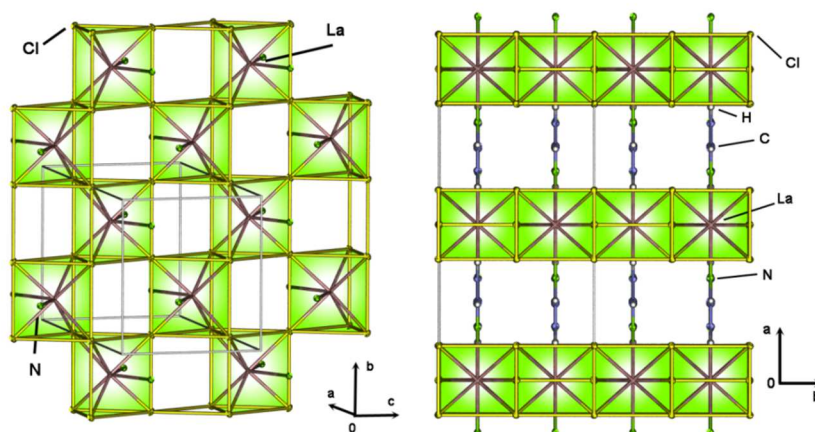


Abb. 80 Abbildung der La-Cl-Schichten in ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) aus kantenverknüpften, zweifach-überkappten, trigonalen Prismen (links). Kristallstruktur von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (rechts).

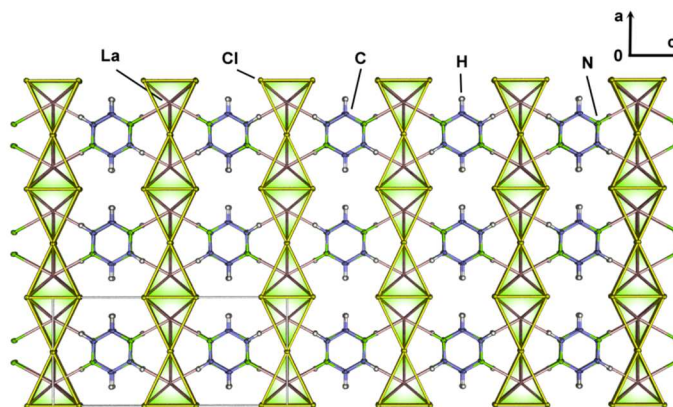


Abb. 81 Kristallstruktur von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse.

Der Winkel zwischen den Atomen N(1)-La(1)-N(1)^{III} beträgt 123.14(1)° und ist somit der kleinste aus der Reihe der isotopologen Verbindungen ${}^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit Ln = Sm, Eu, Tb mit 129.3° (Sm), 129.7° (Gd), 129.8° (Tb)¹⁸⁴, ${}^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit Ln = Eu, Tb mit 126.82(7)° (Eu)⁸⁵ und ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ mit 139.66°. Die pyz-Moleküle verknüpfen die parallel verlaufenden Ln-Cl-Schichten in einer Front- und Rückseitenkoordination der Ln-Cl-Prismen und verknüpfen diese zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 81). Der Schichtabstand der Ln-Cl-Schichten beträgt 753.5(13) pm und ist ebenfalls aus der Reihe der isotopologen

Verbindungen ${}^3[\text{EuCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{85}$ mit 1138.7 pm, ${}^3[\text{SmCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ mit 1110.4 pm und ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ mit 1191.4 pm am kleinsten.

Tabelle 32 Ausgewählte Atomabstände(pm) und Winkel (°) von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$.

La(1)-Cl(1)	289.04(6)	La(1)-Cl(2)-La(1) ^{IV}	180.00(4)
La(1)-Cl(1) ^I	289.04(6)	La(1)-Cl(1)-La(1) ^{III}	109.37(5)
La(1)-Cl(1) ^{II}	289.04(6)	Cl(1) ^{II} -Cl(1)-Cl(2) ^{IV}	90.00(4)
La(1)-Cl(1) ^{III}	289.04(6)	Cl(1)-Cl(2) ^{III} -Cl(1) ^{II}	51.19(5)
La(1)-Cl(2)	279.96(4)	Cl(2) ^{III} -Cl(1) ^{IV} -Cl(1)	64.41(5)
La(1)-Cl(2) ^{III}	279.96(4)	Cl(1) ^{II} -Cl(1)-Cl(2) ^{III}	64.41(5)
La(1)-N(1)	288.5(3)	Cl(1)-La(1)-Cl(2) ^{III}	85.64(6)
La(1)-N(1) ^{III}	288.5(3)	Cl(1)-La(1)-Cl(1) ^{II}	70.63(6)
C=C/N, Bereich	134.1(4)-138.3(6)	Cl(1) ^{II} -La(1)-Cl(2) ^{III}	85.64(6)
N(1)-La(1)-N(1) ^{III}	123.14(1)	La(1) ^V -La(1)-La(1) ^{IV}	122.43(8)

Symmetrieeoperationen: ^I+x,½+y,-z; ^{II}-x,-y,-z; ^{III}-x,½-y,+z; ^{IV}-x,1-y,1-z; ^V½-x,½-y,1-z.

Eine topologische Betrachtung des dreidimensionalen Netzwerks ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ ergibt zwei unterschiedliche Verknüpfungsumläufe zwischen den La^{3+} -Konnektivitätszentren. Ein Viererumlauf erfolgt innerhalb der Ln-Cl-Schicht über zwei Einfachchloridbrücken und zwei Doppelchloridbrücken, sowie ein Sechserumlauf, welcher aus einem durch zwei verbrückenden μ -pyz-Molekülen unterbrochenen Viererumlauf zusammengesetzt ist. Die Netzwerktopologie ist in Abb. 82 graphisch dargestellt.

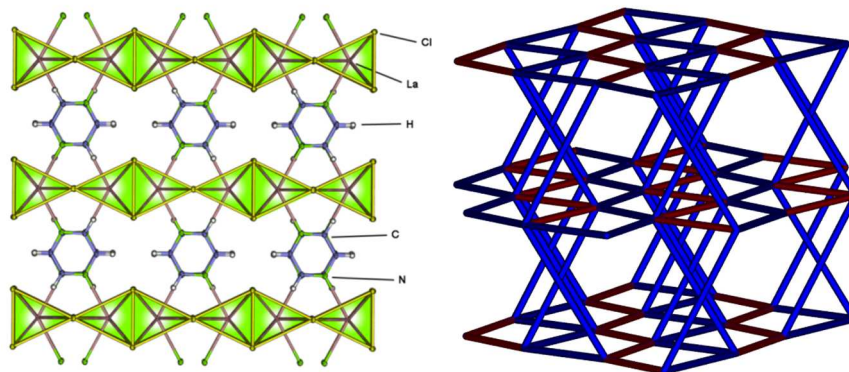


Abb. 82 Vergleich der Einkristallstruktur von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ mit vereinfachter Verknüpfungstopologie. Chlorid-doppelbrücken sind als rote Linien, mit pyz-Molekülen verknüpfte Verbindungen mit blauen Linien dargestellt.

Eine Untersuchung der Topologie mittels TOPOS²⁴² unter der Gleichstellung der Verbrückung über Chloridionen und pyz-Liganden, ergab folgende Ergebnisse: Das Punktsymbol des La^{3+} -Ions beträgt $(4^8 \cdot 6^7)$, das erweiterte Punktsymbol beträgt $[4.4.4.4.4.4.4.4.6^4 \cdot 6^6 \cdot 6^6 \cdot 6^{10} \cdot 6^{10} \cdot 6^{10}]$ und das Vertexsymbol lautet $[4.4.4.4.4.4.4.4.6^2 \cdot 6^4 \cdot 6^4 \cdot 6^9 \cdot 6^9 \cdot 6^9]$. Es gibt somit folgende Umlauftypen $[4a.4a.4b.4b.4a.4b.4b.4a.6c^2 \cdot (6a^2,6b^2) \cdot (6a^2,6b^2) \cdot (6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h) \cdot (6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h) \cdot (6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h) \cdot (6a,6b^2,6c,6d,6e,6f,6g,6h)]$. Es handelt sich um ein uninodales 6-c Netz mit dem Punktsymbol $(4^8 \cdot 6^7)$. Die Topologie kann mit dem $s\alpha$ -Topologietyp beschrieben werden. Ein analoger Topologietyp lässt sich zum Beispiel in der NLO-aktiven Verbindung ${}^3[\text{Zn}_4(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{259}$ mit HL = tetrakis[4-(carboxyphenyl)oxamethyl] methansäure finden. Die gleiche $s\alpha$ -Topologie wurde bereits von C. Höller für die Verbindungen ${}^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ mit Ln = Sm, Gd, Tb und ${}^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{85}$ mit Ln = Eu, Tb⁸⁵ beschrieben. In Kombination mit der

Verbindung ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) können somit vier isotopologe Gerüste auf der Basis von LnCl_3 und (Di)Azin- bzw. Dinitrilbenzol-Liganden dargestellt werden.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden am farblosen Umsetzungsprodukt durchgeführt. Die Reflexe des simulierten Pulverdiffraktogramms auf Basis der Daten der durchgeführten Einkristallstrukturanalyse stimmen gut mit den Reflexen des Pulverdiffraktogramms der gemessenen Bulkprobe überein. Es konnte zusätzlich ein großer Anteil an nicht abgereagtem LaCl_3 detektiert werden (Anhang 5). Eine Untersuchung des Pulverdiffraktogramms mittels Rietveld-Methode und eine Umrechnung der CHN-Werte ergab die Präsenz von 39 % an nicht abgereagtem LaCl_3 innerhalb der Probe.

Bestimmung des thermischen Verhaltens von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**)

Für die Bestimmung des thermischen Verhaltens von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) (Abb. 83) wurden simultane DTA/TG-Untersuchungen an 19.8 mg der synthetisierten Substanz durchgeführt. Aufgrund des großen LaCl_3 -Anteils waren jedoch nur die Eckpunkte des thermischen Abbaus des Koordinationspolymers bestimmbar.

Die Untersuchung zeigte bis zu Signal (1) bei 265 °C einen Gesamtmassenverlust von 3.0 %. Dieser Masseverlust weist auf nicht identifizierte Nebenphasen auf der Basis von $\text{LaCl}_3/\text{pyz}/\text{py}$ hin, da der Schmelz- und Siedepunkt von Pyrazin (Smp.: 54 °C, Sdp.: 116 °C)¹⁴² bei niedrigeren Temperaturen auftritt. Das starke endotherme Signal (2) bei 325 °C lässt sich zu dem Abbau des Koordinationspolymers ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) zuordnen, da dieses als Hauptphase in der Probe präsent ist. Hierbei wurde das verbleibende, koordinierende Äquivalent an Pyrazin aus ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) abgegeben und korreliert in der Messung mit 12.5 % Massenprozent. Der theoretische Massenverlust eines Äquivalents Pyrazin beträgt 24.6 %. Umgerechnet gibt es laut DTA/TG Messung einen Anteil von 52 % der Zielverbindung in der Probe. Signal (3) bei 825 °C korreliert gut mit einem erniedrigten Schmelzpunkt von LaCl_3 (theor. Smp.: 860 °C²⁵⁷). Ein Rückschluss, ob bei der Zersetzung kristallines LaCl_3 zurückgebildet wird, lässt sich nicht ziehen. Der Probenrückstand der DTA/TG-Messung war jedoch farblos, was für eine zersetzungsfreie Abgabe der Organik spricht. Eine Rückbildung von LaCl_3 aus dem Zersetzungsprozess von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**51**) ist somit möglich.

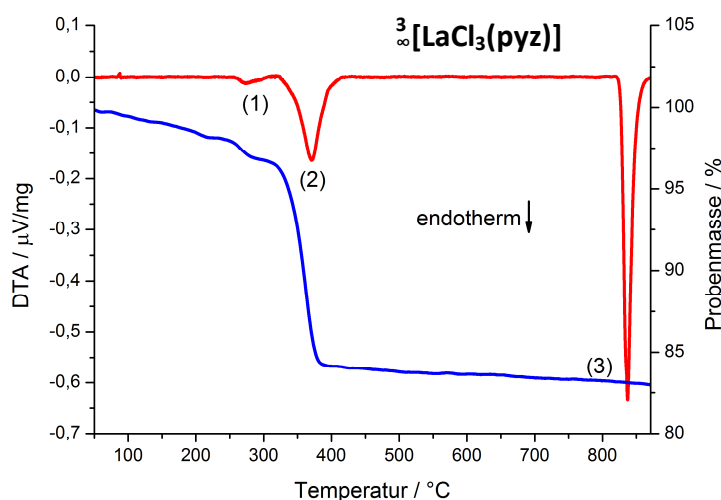
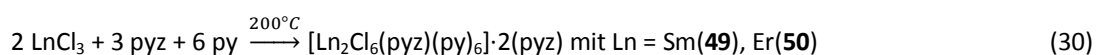


Abb. 83 Simultane DTA/TG-Untersuchung von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**)

3.3.2 $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50)

Synthese von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50)

Zur Darstellung der dinuklearen Komplexe wurde eine solvothermale Syntheseroute auf der Basis von $\text{LnCl}_3/\text{pyz}/\text{py}$ mit SmCl_3 und ErCl_3 verwendet. Hierbei wurden die Edukte $\text{LnCl}_3/\text{pyz}/\text{py}$ im molaren Verhältnis von 0.5/1.5/6.2 bei 200°C in geschlossenen Glasreaktionsampullen umgesetzt. Die Reaktion wird in Gleichung 30 beschrieben:



Die Reaktionsprodukte schieden sich an der Ampullenwand als farblose, unter UV-Licht lachsrot leuchtende Kristalle ($[\text{SmCl}_3(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ (52)) und rosafarbene Kristalle ($[\text{ErCl}_3(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ (53)) ab und wurden anschließend mit py gewaschen, um nicht abreagiertes Pyrazin zu entfernen. Die Kristallstruktur der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50) konnte mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt werden. Zusätzliche Untersuchungen der Umsetzungsprodukte wurden mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse durchgeführt. Bilder der gewaschenen Umsetzungsprodukte sind in Abbildung 84 abgebildet. Die Produkte sind hygroskopisch und luftempfindlich und die ausführliche Synthesevorschrift, sowie CHN- und IR-Werte sind im Anhang 4 aufgeführt.

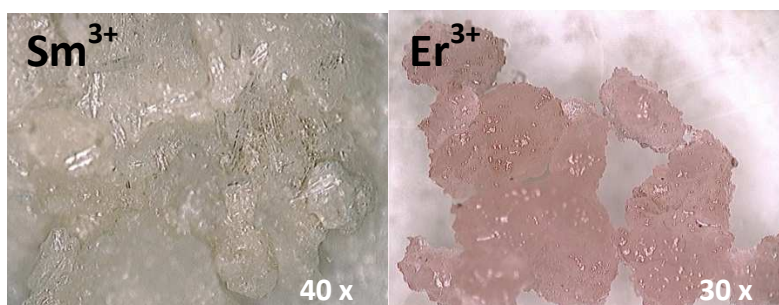


Abb. 84 Mikroskopaufnahmen der aufgereinigten Reaktionsprodukte von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49) (links), Er(50) (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50)

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50) wurden jeweils ein farbloser (Sm(49)) und rosafarbener (Er(50)), würfelförmiger Einkristall auf einem Bruker SMART APEX Einkristallröntgendiffraktometer bei 168(5) K vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung für beide Verbindungen erfolgte unter der Verwendung Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Nichtwasserstoffatome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit der Ligandenposition berechnet. Die jeweilige Zuordnung der Atome innerhalb der dinuklearen Komplexe ist in Abb. 85 veranschaulicht. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 33 aufgeführt und interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 34 aufgelistet. Mithilfe der

IR-Spektroskopie konnten die eingelagerten Moleküle als Pyrazin Liganden identifiziert werden, da die typischen Schwingungsbanden freier Pyrazinmoleküle beobachtet wurden und Schwingungsbanden des freien Pyridin-Moleküls fehlten.

Tabelle 33 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(49), Er(50).

	Sm(49)	Er(50)
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{Sm}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{Er}_2\text{N}_{12}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1228.33	1262.10
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/pm	838.20(8)	834.27(12)
b/pm	1142.90(11)	1133.9(2)
c/pm	1356.50(13)	1343.0(2)
$\alpha/^\circ$	94.76(2)	94.52(2)
$\beta/^\circ$	104.69(2)	105.06(2)
$\gamma/^\circ$	101.29(2)	101.78(2)
V/ 10^6 pm^3	1220.6(2)	1189.3(3)
Z	1	1
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.671	1.762
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	2.754	3.886
Messtemperatur/ K	168(5)	
Messbereich	$3.14 \leq 2\theta \leq 54.48^\circ$	$3.18 \leq 2\theta \leq 54.62^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	19446	22074
Zahl der unabhängigen Reflexe	5350	5301
Zahl der verfeinerten Parameter	280	
R_1 für Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ ^a	0.0316	0.0226
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0418	0.0250
w R_2 (alle Reflexe) ^b	0.0708	0.0551
S	1.208	1.181
Max./ min. Restelektronendichte / ($e^-/10^6$) pm	1.62/-0.82	0.87/-0.52

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o|$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4)^{1/2}]^{1/2}$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

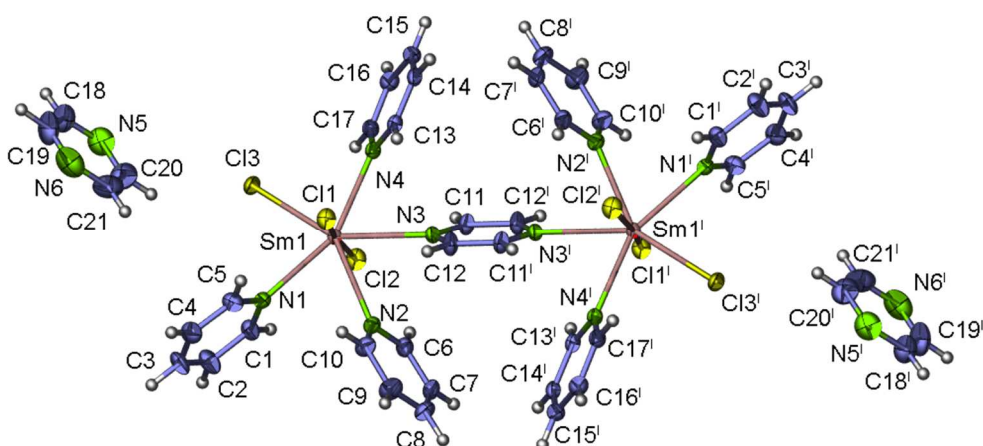


Abb. 85 Abbildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ (49). Die Atome sind mit einer Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Symmetrieeoperatoren: $1-x, 2-y, 1-z$.

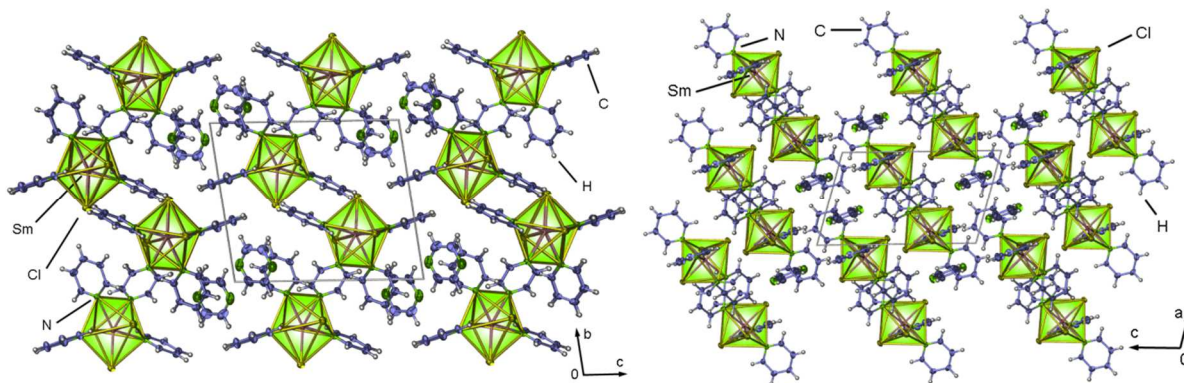


Abb. 86 Darstellung der Einkristallstruktur von $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{py}_2)(\text{py})_6]\cdot 2(\text{py}_2)$ (**49**) entlang der a -Achse (links) und der b -Achse (rechts). Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Lanthanidionen sind dreiwertig und besitzen eine Koordinationszahl von sieben und nehmen eine einzelne, kristallographisch unabhängige Lage ein. Die Koordinationspolyeder der Zentralatome lassen sich mit einer verzerrten pentagonalen-Bipyramide beschreiben und weisen eine gute Übereinstimmung mit den Koordinationspolyedern der bekannten Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Yb}$ auf.^{131, 207, 208} Jedes Lanthanidion ist von drei terminalen Chloridionen in einer T-förmigen Anordnung koordiniert (Abb. 85). Hierbei sind die Chloratome (1) und (2) axial, Chloratom (3) äquatorial positioniert. Die äquatoriale Ebene wird durch vier Stickstoffatome von drei koordinierten $\text{py-N}(1-2, 4)$ und einem verbrückenden, koordiniertem $\mu\text{-pyz-N}(3)$ komplettiert. Der Winkel $\text{Cl}(1)\text{-Ln}(1)\text{-Cl}(2)$ vergrößert sich in Abhängigkeit zum Ionenradius des Lanthanidions, wobei das größere Sm^{3+} -Ion den kleineren Winkel mit $171.63(3)^\circ$ aufweist und das kleinere Er^{3+} -Ion einen größeren Winkel mit $172.65(2)^\circ$ zeigt. Innerhalb der äquatorialen Ebene $\text{Cl}(3), \text{N}(1-4)$ verkleinern sich die Winkel von $\text{N}(4)\text{-Ln}(1)\text{-Cl}(3)$ mit $80.09(7)^\circ$ für $\text{Sm}(\mathbf{49})$ und $79.42(6)^\circ$ für $\text{Er}(\mathbf{50})$ über $\text{Cl}(3)\text{-Ln}(1)\text{-N}(1)$ mit $75.42(6)^\circ$ für $\text{Sm}(\mathbf{49})$ und $75.13(6)^\circ$ für $\text{Er}(\mathbf{50})$ hin zu $\text{N}(1)\text{-Ln}(1)\text{-N}(2)$ mit $70.67(9)^\circ$ für $\text{Sm}(\mathbf{49})$ und $70.91(8)^\circ$ für $\text{Er}(\mathbf{50})$ zu $\text{N}(3)\text{-Ln}(1)\text{-N}(4)$ mit $67.99(9)^\circ$ für $\text{Sm}(\mathbf{49})$ und $68.67(8)^\circ$ für $\text{Er}(\mathbf{50})$ und $\text{N}(2)\text{-Ln}(1)\text{-N}(3)$ mit $66.76(9)^\circ$ für $\text{Sm}(\mathbf{49})$ und $66.73(8)^\circ$ für $\text{Er}(\mathbf{50})$ und weichen vom Idealwinkel mit 72° der pentagonalen-Bipyramide ab. Innerhalb der Lanthanidreihe steigen die Winkel $\text{N}(1)\text{-Ln}(1)\text{-N}(2), \text{N}(3)\text{-Ln}(1)\text{-N}(4)$ von links nach rechts an, die Winkel $\text{N}(4)\text{-Ln}(1)\text{-Cl}(3), \text{Cl}(3)\text{-Ln}(1)\text{-N}(1)$ fallen ab und der Winkel $\text{N}(2)\text{-Ln}(1)\text{-N}(3)$ bleibt gleich. Diese Entwicklung der Winkel innerhalb der verzerrten pentagonalen-Bipyramide kann durch die verbrückende Koordination des pyz -Moleküls an $\text{N}(3)$ -Position erklärt werden, welches zwei Lanthanidionen miteinander verbindet. Ein Vergleich der interatomaren Abstände der Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{py}_2)$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}(\mathbf{49}), \text{Er}(\mathbf{50})$ zeigt für die Ln-N - und Ln-Cl -Abstände gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten der Ionenradien für bekannte dreiwertige Lanthanidhalide.^{191, 217} Die $\text{Ln-Cl}(\text{terminal})$ -Atomabstände mit $265.10(9)\text{-}267.82(9)$ pm ($\text{Sm}(\mathbf{49})$) und $257.31(8)\text{-}261.64(8)$ pm ($\text{Er}(\mathbf{50})$), sowie die $\text{Ln-N}(\text{pyridyl})$ -Atomabstände mit $257.5(3)\text{-}268.5(3)$ pm ($\text{Sm}(\mathbf{49})$) und $\text{Er}(\mathbf{50})$ $249.1(3)\text{-}260.6(3)$ pm sind in guter Übereinstimmung mit denen der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Sm}(\mathbf{4})$ Sm-Cl $2.6535\text{-}2.7302$ pm und Sm-N $258.7\text{-}263.2$ pm und (**10**) Er-Cl $258.34\text{-}264.71$ pm und Er-N $251.5\text{-}257.6$ pm. Die aromatischen $\text{C-C}/\text{C-N}$ -Abstände liegen im Bereich von $130.7(6)\text{-}139.0(5)$ pm ($\text{Sm}(\mathbf{49})$) und $132.0(5)\text{-}138.7(5)$ pm ($\text{Er}(\mathbf{50})$). Jeweils zwei der pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphären sind über ein μ -verbrückendes pyz -Molekül zu einem dinuklearen Komplex verbunden.

Der Abstand zwischen den Dimeren beträgt 1142.90(11) pm (Sm(**49**)) bzw. 1133.9(2) pm (Er(**50**)) und der Schwerpunkt der Moleküle liegt im Flächenmittelpunkt der *ac*-Ebene. Alle Komplexe sind entlang ihrer Längsachse parallel zueinander ausgerichtet (Abb. 86). Die eingelagerten aromatischen Moleküle treten paarweise auf und sind parallel zueinander verschoben mit einem Zentroidabstand von 408.8 pm und sind von sechs Dimeren umgeben.

Tabelle 34 Ausgewählte Atomabstände(pm) und Winkel (°) von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**).

	Sm(52)	Er(53)
Ln(1)-Cl(1)	267.28(9)	258.86(8)
Ln(1)-Cl(2)	265.10(9)	257.31(8)
Ln(1)-Cl(3)	267.82(9)	261.64(8)
Ln(1)-N(1)	259.3(3)	251.2(3)
Ln(1)-N(2)	262.0(3)	254.5(3)
Ln(1)-N(3)	268.5(3)	260.6(3)
Ln(1)-N(4)	257.5(3)	249.1(3)
C-(C=C/N), Bereich	130.7(6)-139.0(5)	132.0(5)-138.7(5)
Cl(1)-Ln(1)-Cl(2)	171.63(3)	172.65(2)
Cl(3)-Ln(1)-N(1)	75.42(6)	75.13(6)
N(1)-Ln(1)-N(2)	70.67(9)	70.91(8)
N(2)-Ln(1)-N(3)	66.76(9)	66.73(8)
N(3)-Ln(1)-N(4)	67.99(9)	68.67(8)
N(4)-Ln(1)-Cl(3)	80.09(7)	79.42(6)

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Umsetzungen zur Darstellung der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) ergaben eine gute Übereinstimmung der gemessenen Reflexe mit den Reflexen des Pulverdiffraktogramms, welches aus den Einkristallstrukturdaten von $[\text{ErCl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ (**50**) simuliert wurde. Mithilfe eines simulierten Pulverdiffraktogramms auf der Basis der Einkristallstrukturdaten von $[\text{ErCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0.5(\text{py})$ ¹³¹ konnte im Falle der Samariumverbindung der monomere Komplex $[\text{SmCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0.5(\text{py})$ als Nebenphase identifiziert werden. Hierbei zeigte sich eine konkurrierende Reaktion der Pyridin- und Pyrazin-Liganden bei der die Koordination von LnCl_3 -Baueinheiten. Mithilfe von hohen Umsetzungstemperaturen, solvothermalen Bedingungen und einem zum verbrückenden Pyrazin-Ligand verschobenen Einwaageverhältnis konnte die verbrückende Koordination von Lanthanidionen mit Pyrazin erreicht werden. Die zugehörigen Pulverdiffraktogramme sind in Anhang 5 abgebildet.

3.3.3 $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**)

Synthese von $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**)

Die Reaktionsparameter zur Darstellung von $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**) richteten sich nach dem Schmelz- (-22 °C) und Siedepunkt (124 °C)¹⁴⁴ von Pyrimidin. Die angesetzte Synthesetemperatur bei 110 °C liegt knapp unterhalb des Siedepunkts von Pyrimidin und ermöglichte somit den chemischen Aufbruch des kristallinen Lanthanid(III)chlorids. Die direkte Zugabe von Pyrimidin bei Raumtemperatur führte nicht zu einem Lösen der Lanthanidchloride, was durch die hohe Gitterenergie der Lanthanidchloride erklärt werden kann. Bei der direkten thermischen Umsetzung von SmCl_3 mit Pyrimidin bildete sich das eindimensionale Koordinationspolymer $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**). Die Umsetzung ergab eine Abscheidung eines feinen mikrokristallinen, farblosen Pulvers am Ampullenrand, welches unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) eine für

Sm³⁺ typische schwache lachsrote Lumineszenz aufweist (Abb. 87). Das Umsetzungsprodukt wurde anschließend mithilfe der Quickfit-Technik und einem Büchi-Ofen für 2 h bei 80 °C und 3·10⁻³ mbar absublimiert. Ab 90 °C steigt der Druck abrupt an und die Sublimation wurde zum Schutz des Reaktionsprodukts abgebrochen. Das so erhaltene Reaktionsprodukt konnte durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie identifiziert und mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse chemisch charakterisiert werden. Die Bildung von ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ kann mit folgender Gleichung (31) beschrieben werden:

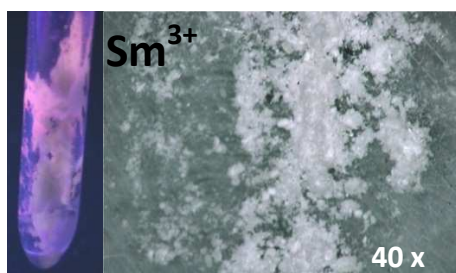
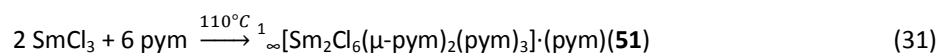


Abb. 87 Lachsrot leuchtendes Reaktionsprodukt an der Wand der Reaktionsampulle bei Beleuchtung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) (links), Mikroskopaufnahme (40x) des absublimierten Produkts (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (51)

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (51) wurde ein farbloser, stäbchenartiger Einkristall mit den Abmaßen 0.20×0.05×0.04 mm³ auf einem APEX II Einkristallröntgendiffraktometer mit Helios-Optik und Drehanodengenerator bei 100(3) K vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung erfolgte mithilfe Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Samarium- und Chloratome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden isotrop gerechnet, da es bei einer anisotropen Verfeinerung zu mehreren willkürlichen Fehlern der Berechnung der Elektronendichte bei verschiedenen Atomen gekommen ist („non-positive definite“-Fehler). Dies konnte nach mehrmaliger Überprüfung des Datensatzes, inklusive wiederholter Integration des Datensatzes, Applikation von verschiedenen Absorptionsparametern, sowie Tests auf ein Mehrlingsproblem (nicht-merohedral, da triklinen Kristallsystem) nicht behoben werden. Der Abgleich mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm der Probe bestätigte jedoch die Korrektheit der Einkristallstrukturbestimmung. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit zur Position der organischen Liganden berechnet. Die Zuordnung der Atome wird mithilfe einer erweiterten Darstellung der asymmetrischen Einheit veranschaulicht (Abb. 88). Weitere kristallographische Informationen sind in Tabelle 35 dargestellt. Interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ und enthält zwei kristallographisch unabhängige Lagen für die Sm³⁺-Ionen, welche jeweils unterschiedliche Koordinationssphären besitzen. Beide Schwermetallionen weisen eine Koordinationszahl von acht auf und die Polyederformen sind jeweils zweifach-

überkappte, trigonale Prismen. Sm(1) wird hierbei von zwei terminalen Chloridionen Cl(4) und Cl(5), welche auf zwei Ecken der nach außen zeigenden trigonalen Grundfläche des Koordinationspolyeders liegen, koordiniert. Die dritte Position der Grundfläche wird von dem Stickstoffatom N(5) eines endständigen Pyrimidin-Moleküls koordiniert. Im Unterschied dazu ist die trigonale Grundfläche des Sm(2)-Atoms mit nur einem Chloridion Cl(6) und den Stickstoffatomen N(7) und N(9) von zwei endständigen Pyrimidin-Molekülen koordiniert. Die apikalen Positionen der beiden trigonal-überkappten Prismen werden von jeweils zwei Stickstoffatomen N(1), N(1)' und N(3), N(3)' von zwei μ_2 -verbrückenden Pyrimidin-Liganden koordiniert.

Tabelle 35 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(51)$.

	$^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(51)$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{Sm}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	993.95
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/pm	723.70(3)
b/pm	1272.33(5)
c/pm	1761.30(7)
$\alpha/^\circ$	99.8530(10)
$\beta/^\circ$	90.1340(10)
$\gamma/^\circ$	95.4880(10)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	1590.24(11)
Z	2
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.076
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	4.200
Messtemperatur/ K	100(3) K
Messbereich	$2.34 \leq 2\theta \leq 60.04^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	8143
Zahl der unabhängigen Reflexe	8143
Zahl der verfeinerten Parameter	218
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0698
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0854
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.1706
S	1.232
Max./ min. Restelextronendichte / ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	3.40/-3.67

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^4)]^{1/2}$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Die Abstände für die terminalen Chloridionen liegen im Bereich von Sm(1)-Cl(5) 265.7(3) pm bis Sm(2)-Cl(6) 266.1(3) pm und stimmen gut mit den terminalen Sm-Cl-Atomabständen im Bereich von 264.0-264.3 pm der zweidimensionalen Schichtverbindung $^2[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(28)^{86}$ überein. Die Sm-Cl-Abstände der drei μ_2 -verbrückenden Chloridionen Cl(1)-(3) sind mit 273.6(3)-290.4(3) pm aufgrund der Verbrückung gegenüber den terminal koordinierten Chloridionen verlängert und befinden sich im Bereich der Sm-Cl-Atomabstände der μ_2 -verbrückenden Chloridionen in $^2[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(28)^{86}$ mit 276.8-280.3 pm. Die Sm-N-Abstände sind mit 263.5(12)-273.5(12) pm ebenfalls in guter Übereinstimmung mit denen, der bereits erwähnten Schichtverbindung mit Sm-N 257.1-265.8 pm. Beide Samariumzentren werden *via* einer dreifach μ -Chloridbrücke koordiniert, was bisher in Verbindungen auf Ln-Cl-Azin-Basis noch nicht beobachtet werden konnte. Die analoge MOF Verbindung $^2[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(28)$ weist hier nur eine Doppelchloridbrücke auf, obwohl der räumliche Platzbedarf der Liganden um das Zentralatom gleich ist. Die Bildung des Dimers aus zwei verzerrten zweifach-überkappten, trigonalen Prismen liegt somit entweder an dem Platzbedarf der freien

Elektronenpaare der Stickstoffatome der nicht-koordinierenden Stickstoffatome der Pyrimidin-Liganden oder an der energetisch günstigeren kristallographischen Packung, die die Bildung eines verzerrten pentagonalen-bipyramidalen Koordinationspolyeders um die Samariumionen unterdrückt.

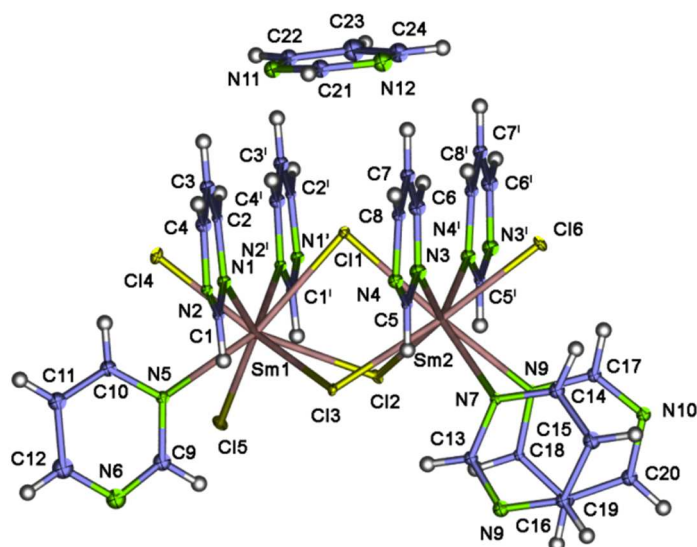


Abb. 88 Erweiterte Koordinationssphären der Sm^{3+} -Zentralatome von $[\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})]$ (**51**) (links). Die Atome sind mit einer Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Sie sind nach dem anknüpfenden C-Atom nummeriert. Symmetrieeoperatoren: $1-x, 1, y, z$.

Tabelle 36 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})]$ (**51**)

Sm(1)-Sm(2)	400.98(8)	Sm(1)-Cl(1)-Sm(2)	91.38(9)
Sm(1)-Cl(1)	286.6(3)	Sm(1)-Cl(2)-Sm(2)	90.30(10)
Sm(1)-Cl(2)	290.4(3)	Sm(1)-Cl(3)-Sm(2)	89.42(10)
Sm(1)-Cl(3)	282.3(3)	Cl(1)-Sm(1)-Cl(2)	75.46(9)
Sm(1)-Cl(4)	266.0(3)	Cl(3)-Sm(1)-Cl(2)	68.79(9)
Sm(1)-Cl(5)	265.7(3)	Cl(3)-Sm(1)-Cl(1)	77.16(9)
Sm(1)-N(1)	273.5(12)	Cl(1)-Sm(2)-Cl(2)	80.11(10)
Sm(1)-N(2) ¹	271.1(12)	Cl(1)-Sm(2)-Cl(3)	78.36(9)
Sm(1)-N(5)	265.2(12)	Cl(2)-Sm(2)-Cl(3)	70.15(9)
Sm(2)-Cl(1)	273.6(3)	N(4) ¹ -Sm(2)-N(3)	129.1(3)
Sm(2)-Cl(2)	275.1(3)	N(2) ¹ -Sm(2)-N(1)	125.6(3)
Sm(2)-Cl(3)	287.7(3)	N(7)-Sm(2)-N(9)	67.2(3)
Sm(2)-Cl(6)	266.1(3)	N(9)-Sm(2)-Cl(6)	83.2(3)
Sm(2)-N(3)	269.6(14)	N(7)-Sm(2)-Cl(6)	83.8(3)
Sm(2)-N(4) ¹	266.5(13)	N(5)-Sm(1)-Cl(5)	74.9(3)
Sm(2)-N(7)	263.5(12)	N(5)-Sm(1)-Cl(4)	80.1(3)
Sm(2)-N(9)	264.9(11)	Cl(5)-Sm(1)-Cl(4)	95.22(11)
C-C=C/N, Bereich	132(2)-142(2)		

Symmetrieeoperationen: $1-x, 1, y, z$

Aufgrund der Bildung der Dreifachbrücke sind die Winkel Sm(1)-Cl(1)-Sm(2) $91.38(9)^\circ$, Sm(1)-Cl(2)-Sm(2) $90.30(10)^\circ$ und Sm(1)-Cl(3)-Sm(2) $89.42(10)^\circ$ gegenüber der Doppelchloridbrücke des Sm-bipy-MOFs (**28**) mit Sm-Cl-Sm $104.44\text{-}106.86^\circ$ erheblich verkleinert. Die Verknüpfung der $\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_3$ -Dimere erfolgt über μ_2 -verbrückende Pyrimidin-Moleküle. Die Verbrückung der Dimere erfolgt nicht linear, wie über bipy bei $[\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})]$ (**28**), sondern gewinkelt über die Stickstoffatome des 1,2-Diazin-Rings, welche in

meta-Stellung zueinander stehen. Hieraus ergeben sich die Winkel N(1)-Sm(1)-N(2)¹ 125.6(3)° und N(3)-Sm(2)-N(4)¹ 129.1(3)° und Sm(1)-cent C(1/3)-Sm(2) 124.17° (cent = Zentroid), Sm(1)-cent C(5/7)-Sm(2) 126.17° und führen zu einer wellenartigen Verknüpfung der Dimere. Aufgrund dessen bildet sich eine leiterartige Doppelstrangstruktur aus, bei denen sich rechteckige Viererumläufe zwischen dem Samariumionen ergeben.

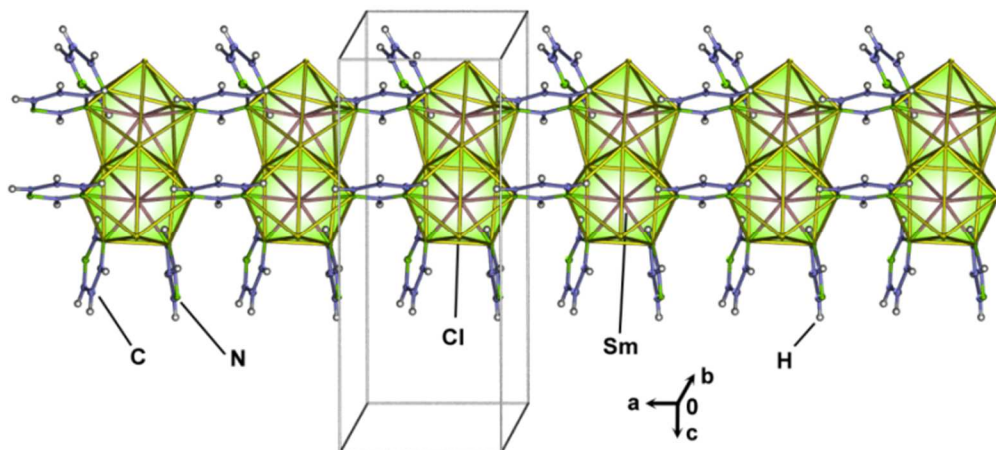


Abb. 89 Abbildung des sich entlang der *a*-Achse entfaltenden, leiterartigen Doppelstrangs von ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$.

Die eindimensionalen Stränge breiten sich entlang der *a*-Achse aus (Abb. 89) und sind um jeweils eine halbe Elementarzelle entlang der *a*-Achse zueinander versetzt, so dass jeder zweite parallele Doppelstrang auf sich selbst abgebildet werden kann. Bei einer Blickrichtung entlang der Doppelstränge wird ersichtlich, dass die Stränge um 180° alternierend zueinander angeordnet sind und die Lücken zwischen den Strängen von einem Äquivalent Pyrimidin, als eingelagertes Molekül, aufgefüllt wird, um eine dichte Packung zu erreichen (Abb. 90 und 91). Die Ausrichtung des eingelagerten Pyrimidin-Moleküls konnte über die Restelextronendichte der Wasserstoffe ermittelt werden.

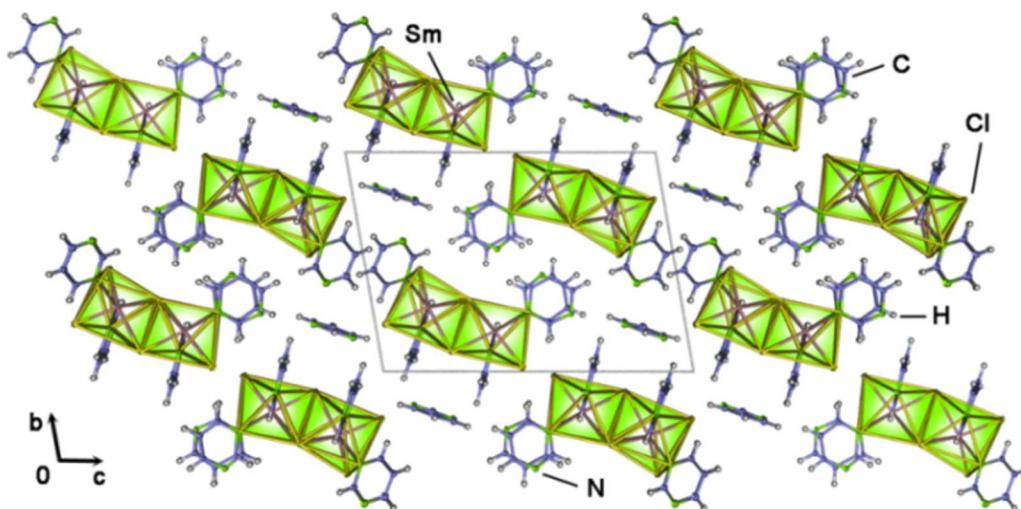


Abb. 90 Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse.

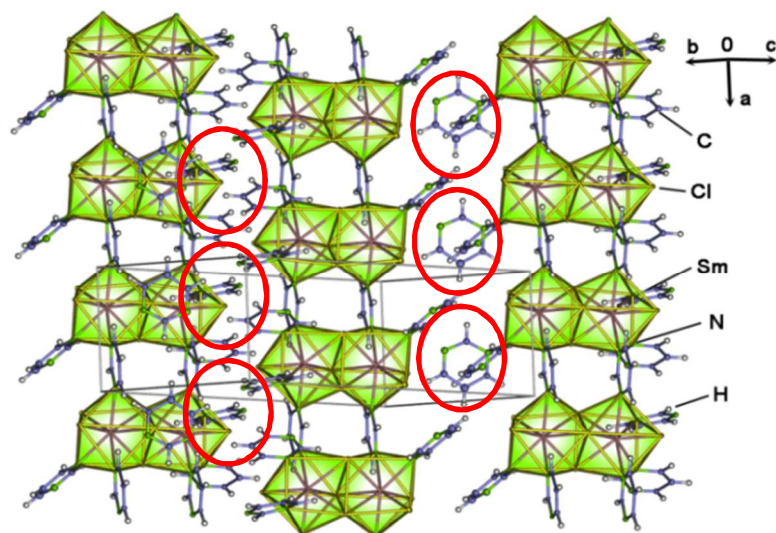


Abb. 91 Abbildung des parallelen Verlaufs der leiterartigen Stränge von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$. Die eingelagerten Pyrimidin-Moleküle sind mit roten Kreisen gekennzeichnet.

Die Verknüpfung der Sm^{3+} -Konnektivitätszentren erfolgt über einen Viererumlauf mit drei potentiellen Laufwegen und ergibt somit für den Doppelstrang $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ eine (4,3)-Topologie. Einen Viererumlauf in einem Komplex *via* Metallhalidbrücken und einem Pyrimidinderivat lässt sich bei den Verbindungen $[[[(2'\text{-pyridylethyl})\text{aminomethyl}]\text{-}2\text{-phenylpyrimidin}]_2\text{Ni}_4(\mu_2\text{-F}_4)(\text{BF}_4)]\cdot 4\text{MeOH}$ ³³² oder auf Titan- und Sauerstoffbasis bei $4,6\text{-}[(\text{Dihydroxypyrimidine})\text{Ti}_4(\mu\text{-OiPr})_4(\text{OiPr})_8]$ ³³³ ebenfalls beobachten. Die Topologie von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ ist dieselbe, wie die von $^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](\mathbf{39})$. Die Doppelstrang-Topologie ist in Abb. 92 abgebildet.

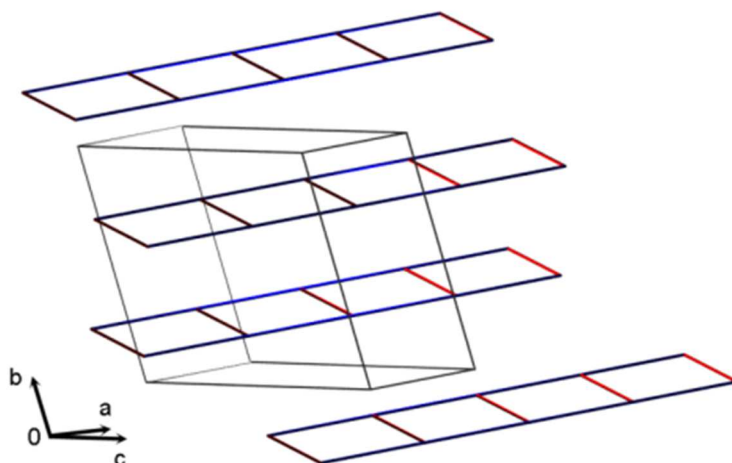


Abb. 92 Abbildung der Doppelstrang-Topologie von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$. Sm-Cl-Doppelbrücken sind rot markiert, Sm-pym-Brücken sind blau markiert.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden am Bulkprodukt durchgeführt und die gemessenen Reflexe stimmen gut mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm überein, was die korrekte Strukturbestimmung des Koordinationspolymers bestätigt. Die Untersuchung ist in Anhang 5 aufgelistet.

Bestimmung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften von $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Verbindung $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ erfolgte mittels simultaner DTA/TG-Untersuchungen (Abb. 93). Bei der Untersuchung konnte kein Schmelzpunkt von freiem Pyrimidin (Smp.: 22 °C)¹⁴⁴ in der Probe beobachtet werden. Das doppelt aufgespaltene, endotherme Signal(1) (125 °C, 29.0 % Massenverlust) korreliert sehr gut mit der Abgabe von vier Äquivalenten Pyrimidin (theoretischer Massenverlust 32.2 %). Hierbei werden das in die Struktur eingelagerte, freie Pyrimidin-Molekül beim Siedepunkt von Pyrimidin (Sdp.: 124 °C),¹⁴⁴ als auch vermutlich die drei terminal koordinierenden Pyrimidin-Moleküle bei 135 °C in die Gasphase abgegeben. Bei dem endothermen Signal(2) erfolgt ein weiterer Abbau der Verbindung (290 °C, 11.0 % Massenverlust), die mit der Abgabe eines weiteren Äquivalents Pyrimidin (theoretischer Massenverlust 8.05 %) einhergeht. Das endotherme Signal (3) (355 °C, Massenverlust 7.0 %) korreliert ebenfalls gut mit der Abgabe eines Äquivalents Pyrimidin (theoretischer Massenverlust 8.05 %). Die Verbindung hat sich bei 400 °C komplett zum Salzedukt abgebaut und Signal (4) zeigt den scharfen, erniedrigten, endothermen Schmelzpunkt von SmCl_3 bei 655 °C (theoretischer Schmelzpunkt: 677 °C).²²⁸ Das Abbauprodukt ist bräunlich und die Restmasse beträgt 52.2 %, was gut mit der verbleibenden Restmenge an SmCl_3 erklären lässt (theoretische Restmasse 51.7 %). Ein Vergleich der Temperatur des ersten endothermen Signals und die maximale Temperaturstabilität bis zum kompletten Abbau des Koordinationspolymers mit der Verbindung $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ weist einen gleichen Temperaturwertebereich auf. Im Gegensatz zur MOF-Verbindung $^2[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{28})$ ⁸⁶ ist die erste Zersetzungstufe um 110 °C niedriger und die maximale Temperaturstabilität bis zur kompletten Zersetzung um 80 °C niedriger. Sollten sich höher vernetzte Netzwerke im System LnCl_3 und Pyrimidin finden, so sind diese vermutlich weniger thermisch stabil als die LnCl_3 -bipy-Verbindungen. Interessant ist auch, dass das LnCl_3 , wie im Falle der Verbindungen auf LnCl_3 -bipy-Basis, durch kompletten Abbau des Koordinationspolymers bei 410 °C wieder zurückgewonnen werden und zur erneuten Synthese verwendet werden kann.¹⁸⁷ Die Reaktion von SmCl_3 und Pyrimidin kann somit in einem thermisch angetriebenen Kreiszyklus gefahren werden (Abb. 94).

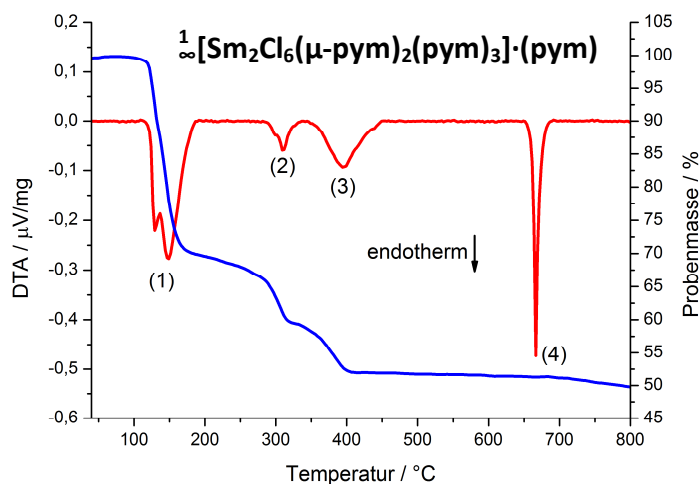


Abb. 93 Simultane DTA/TG Messung von $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$.

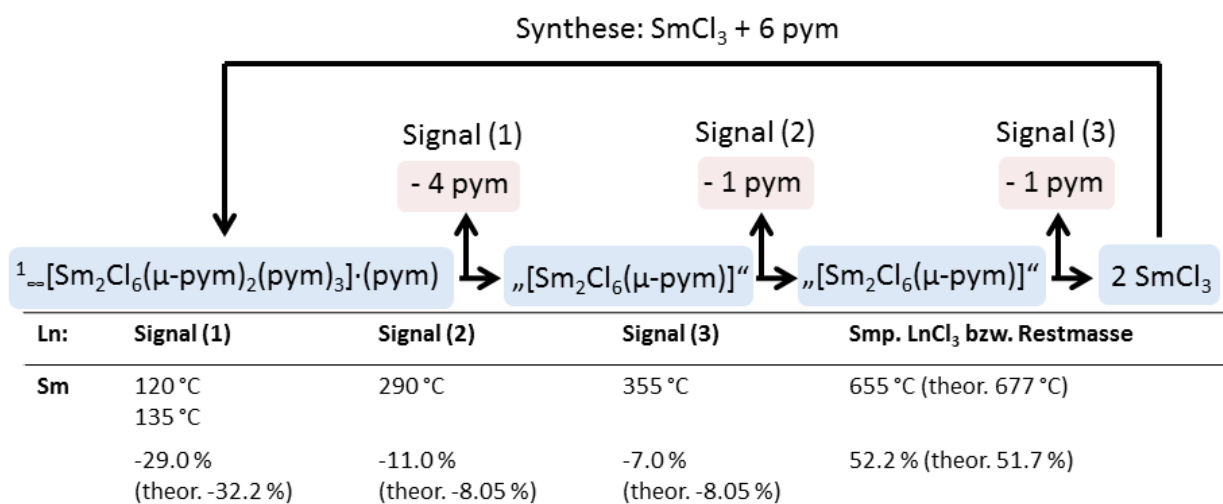
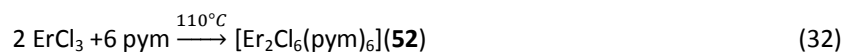


Abb. 94 Schema des thermischen Abbaus von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$.

3.3.4 $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$

Synthese von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$

Für die Darstellung von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ wurden ErCl_3 und Pyrimidin in einem molaren Verhältnis von 1 zu 5 bei 110 °C in einer geschlossenen Glasreaktionsampulle umgesetzt. Die Reaktionsparameter richteten sich hierbei an der Synthese von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ aus. Pyrimidin war in der Lage das ErCl_3 aufzubrechen und das Säure-Base-Addukt $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ zu bilden (Gleichung 32).



Bei der Umsetzung wurde ein kristallines Reaktionsprodukt am Ampullenrand abgeschieden, welches komplett mit Pyrimidin benetzt war. Am Boden der Ampulle sammelte sich das überschüssige flüssige Pyrimidin (Abb. 95). Das Umsetzungsprodukt wurde anschließend mithilfe der Quickfit-Technik und einem Büchi-Ofen für 2 h bei 80 °C bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert. Ab 100 °C steigt der Druck abrupt und die Sublimation wurde zum Schutz des Reaktionsprodukts abgebrochen. Das Produkt fällt als rosa-farbenes, kristallines Pulver aus, welches hygroskopisch und luftempfindlich ist. Das so erhaltene Reaktionsprodukt konnte durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse identifiziert werden (Anhang 4).



Abb. 95 Photographie der Reaktionsampulle nach der Synthese von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ (links). Mikroskopaufnahme (30x) des absublimierten Produkts (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von [Er₂Cl₆(pym)₆](52)

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von [Er₂Cl₆(pym)₆](52) wurde ein rosafarbener, quaderförmiger Einkristall mit den Abmaßen 0.15×0.13×0.10 mm³ auf einem SMART APEX Einkristallröntgendiffraktometer bei 173(5) K vermessen. Die Ermittlung des Strukturmodells erfolgte analog des Vorgehens, welches in Anhang 2 beschrieben ist. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Schweratome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit zur Position der Liganden berechnet. Der Komplex inklusive Zuordnung der Atome ist in Abb. 96 dargestellt. Weitere kristallographische Daten sowie interatomare Abstände und Winkel der Verbindung sind in den Tabellen 37 und 38 dargestellt.

Tabelle 37 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Er₂Cl₆(pym)₆](52).

	[Er ₂ Cl ₆ (pym) ₆](52)
Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₆ N ₁₂ Er
Molmasse / g·mol ⁻¹	1027.77
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a/pm	9.3094(10)
b/pm	17.4307(19)
c/pm	10.7861(12)
β/°	90.1340(10)
V/ 10 ⁶ pm ³	1659.7(3)
Z	4
Dichte (berechnet) / g·cm ⁻³	2.057
Absorptionskoeffizient (μ) / cm ⁻¹	5.542
Messtemperatur/ K	173(5) K
Messbereich	4.62 ≤ 2θ ≤ 61.28°
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo Kα, λ = 71.073 pm
Zahl der gemessenen Reflexe	19445
Zahl der unabhängigen Reflexe	5117
Zahl der verfeinerten Parameter	199
R ₁ für Reflexe mit F ₀ >2σ(F ₀) ^a	0.0297
R ₁ (alle Reflexe) ^a	0.0400
wR ₂ (alle Reflexe) ^b	0.0653
S	0.844
Max./ min. Restelektronendichte / (e/10 ⁶ pm)	2.28/-1.74

^a R₁ = Σ[|F₀| - |F_c|] / Σ[|F₀|] mit F₀ = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b wR₂ = [Σ w F₀² - F_c²]² / Σ w [F₀⁴]^{1/2} mit F₀ = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 38 Ausgewählte Atomabstände(pm) und Winkel (°) von [Er₂Cl₆(pym)₆](52).

Er(1)-Cl(1)	286.6(3)	N(1)-Er(1)-Cl(3)	72.00(7)
Er(1)-Cl(2)	290.4(3)	Cl(3)-Er(1)-Cl(3) ^l	75.04(3)
Er(1)-Cl(3)	282.3(3)	Cl(3) ^l -Er(1)-N(5)	74.09(7)
Er(1)-Cl(3) ^l	266.0(3)	N(5)-Er(1)-N(3)	71.41(9)
Er(1)-N(1)	265.7(3)	N(3)-Er(1)-N(1)	67.52(9)
Er(1)-N(3)	273.5(12)	Cl(2)-Er(1)-Cl(1)	172.74(3)
Er(1)-N(5)	271.1(12)	Er(1)-Cl(3)-Er(1) ^l	104.96(3)
C-(C=C/N), Bereich	132.8(5)-138.0(5)	Er(1)-Cl(3) ^l -Er(1) ^l	104.96(3)

Symmetrioperationen: -x,1-y,-z

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* aus und enthält ein Erbiumion auf einer unabhängigen, kristallographischen Lage. Bei dem Koordinationspolyeder handelt es sich um eine verzerrt-

pentagonale Bipyramide. Die axialen Positionen der Koordinationssphäre werden von zwei terminalen Chloridionen Cl(1)- und Cl(2) mit Atomabständen im Bereich von Er-Cl 255.20(8)-258.30(8) pm eingenommen.

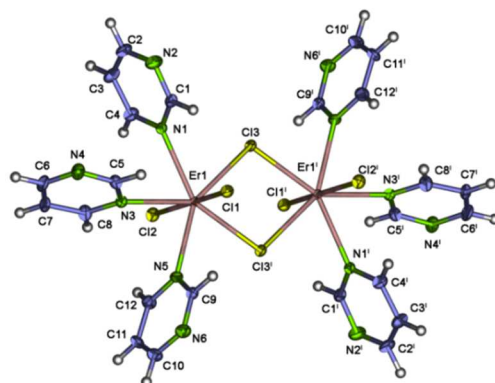


Abb. 96 Erweiterte Koordinationssphäre der Zentralatome von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Sie sind nach dem anknüpfenden C-Atom nummeriert. Symmetrieeoperatoren: $^1-x, 1-y, -z$.

Die Atomabstände stimmen gut mit den Abständen der dinuklearen Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit 258.34-264.71 pm und denen des eindimensionalen Koordinationspolymers $^1_\infty[\text{ErCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit 257.10-261.01 pm überein. Anhand des Winkels Cl(1)-Er(1)-Cl(2) mit $172.74(3)^\circ$ kann die Abweichung vom idealen geometrischen Körper mit einem idealen Winkel von 180° veranschaulicht werden. Der Winkel ist vergleichbar mit den Winkeln zwischen beiden axialen Chloridionen in $^1_\infty[\text{ErCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**34**) mit 173.128° und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**10**) 172.70° . Die pentagonale äquatoriale Ebene enthält drei N-Atome N(1), N(3) und N(5), sowie zwei μ_2 -verbrückende Chloridatome Cl(3) und Cl(3)¹. Die Er-N Atomabstände sind im Bereich von Er-N 249.8(3)-254.7(3) pm und befinden sich im Bereich der Er-N Abstände der oben genannten Verbindungen mit 251.5-257.6 pm ($[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**10**)), sowie 247.3-254.1 pm ($^1_\infty[\text{ErCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**17**)). Die zwei verbrückenden Chloridionen bilden eine Chloriddoppelbrücke zwischen zwei Er^{3+} -Ionen mit den Abständen im Bereich Er(1)-Cl(3)/(3)¹ von 270.49(9)-271.48(9) pm. Die Verknüpfung der beiden Er^{3+} -Ionen führt zur Bildung eines Er_2Cl_6 -Dimers analog des Strukturmotivs in den MOFs mit dem Strukturtyp $^2_\infty[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (**34**) (Abb. 97).^{86, 188, 215} Die Winkel Er(1)-Cl(3)-Er(1)¹ und Er(1)-Cl(3)¹-Er(1)¹ betragen beide $104.96(3)^\circ$ und sind aufgrund des kleineren Ionenradius von Er^{3+} kleiner als die analogen Winkel Ln-Cl-Ln in den genannten zwei-dimensionalen Schichtverbindungen mit Ln = Sm 106.86° .

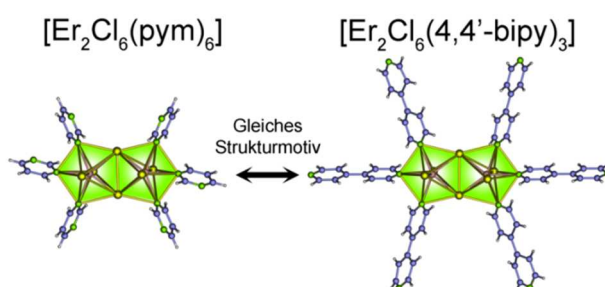


Abb. 97 Vergleichs der SBUs des dimeren Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) und des Netzwerks $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (**34**).²¹⁵

Eine Elementarzelle enthält zwei Komplexe, die in unterschiedlicher räumlicher Position zueinander stehen. Der Schwerpunkt der Komplexe liegt hierbei auf der Mitte der Kanten der Elementarzelle. Die Komplexe werden in alle drei Raumrichtungen abwechselnd aufeinander abgebildet. Eine Übersicht über die Einkristallstruktur verschafft die Abbildungen 98.

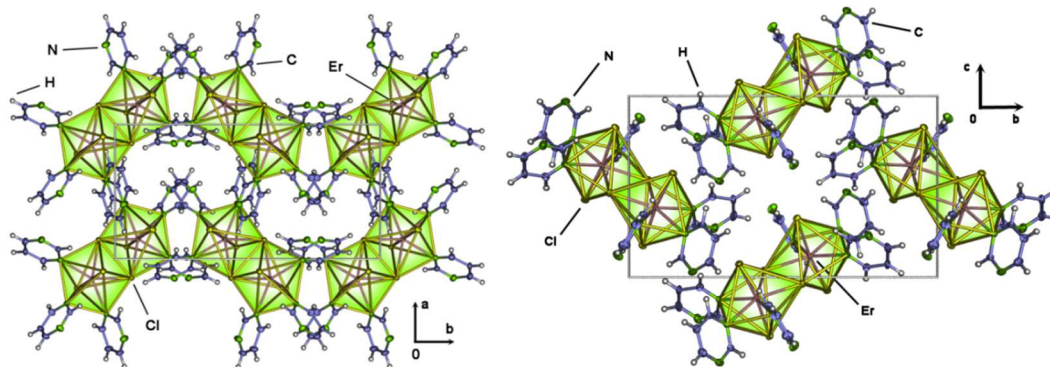


Abb. 98 Kristallstruktur von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (links) und entlang der *a*-Achse (rechts).

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden am rosafarbenen Bulkprodukt durchgeführt. Hierbei stimmen die gemessenen Reflexe mit den Reflexen des aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramms gut überein. Somit wird die korrekte Berechnung der Einkristallstruktur bestätigt und die Präsenz von weiteren Nebenphasen kann ausgeschlossen werden. Die Messung ist in Anhang 5 abgebildet.

Bestimmung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**)

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften des dinuklearen Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) erfolgte mittels simultaner DTA/TG-Untersuchungen (Abb. 99).

Bei der Untersuchung konnte kein Schmelzpunkt von freiem Pyrimidin (Smp.: 22°C)¹⁴⁴ identifiziert werden. Das scharfe, endotherme Signal (1) (155°C , 23.5 % Massenverlust) korreliert sehr gut mit der Abgabe von drei Äquivalenten Pyrimidin (theor. Massenverlust 23.7 %), da die Temperatur des Signals gegenüber der Siedetemperatur von freiem Pyrimidin mit 124°C ¹⁴⁴ erhöht ist. Bei dem endothermen Signal (2) erfolgte ein weiterer Schritt des thermischen Abbaus der Verbindung (245°C , 8.0 % Massenverlust) die mit der Abgabe eines weiteren Äquivalent Pyrimidins (theor. Massenverlust 7.8 %) einhergeht. Die endothermen Signale (3) (310°C , Massenverlust 8.0 %) und (4) (370°C , Massenverlust 7.5 %) korrelieren ebenfalls mit der Abgabe weiterer Äquivalente von Pyrimidin (theor. Massenverlust 7.8 %). Die Verbindung wurde ab 405°C komplett abgebaut und das salzartige Edukt ErCl_3 konnte mit Signal (5) mit einem scharfen, endothermen Schmelzpunkt von ErCl_3 bei 750°C (theor. Schmelzpunkt: 774°C)²²⁸ identifiziert werden.

Das Abbauprodukt war bräunlich eingefärbt und die Restmasse betrug 52.5 %, was gut mit der verbleibenden Restmenge an ErCl_3 zu erklären ist (theor. Restmasse 53.2 %). Vergleicht man den ersten Abbaupunkt und die maximale Temperaturstabilität bis zum kompletten thermischen Abbau mit der Verbindung $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**), so liegen diese im gleichen Temperaturbereich. Im Gegensatz zur MOF-Verbindung $^2_\infty[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (**34**)²¹⁵ ist die erste Abbaustufe um 120°C niedriger und die maximale Temperaturstabilität um 80°C niedriger. Sollten sich höher vernetzte Koordinationspolymere im System LnCl_3

und Pyrimidin finden, so sind diese vermutlich nicht so temperaturstabil, wie die der LnCl_3 -bipy-Verbindungen. Interessant ist auch, dass das LnCl_3 wie im Falle der Verbindungen auf LnCl_3 -bipy-Basis durch thermischen Abbau zurückgewonnen werden kann.¹⁸⁷ Chemische Reaktionen zwischen LnCl_3 und Pyrimidin können somit thermisch im Kreiszyklus gefahren werden (Abb. 100).

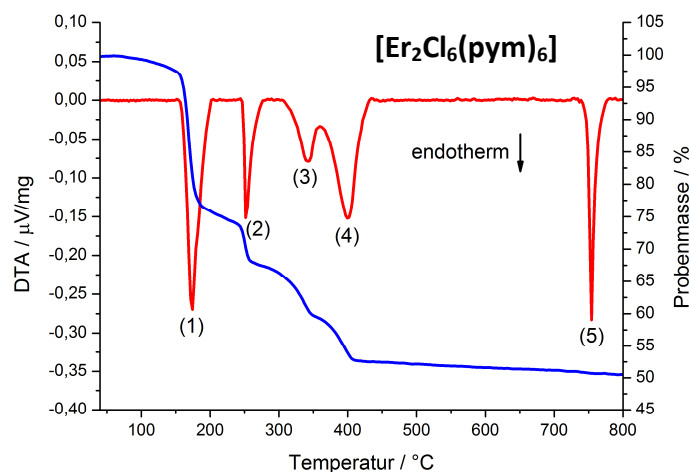


Abb. 99 Simultane DTA/TG-Messung von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (52).

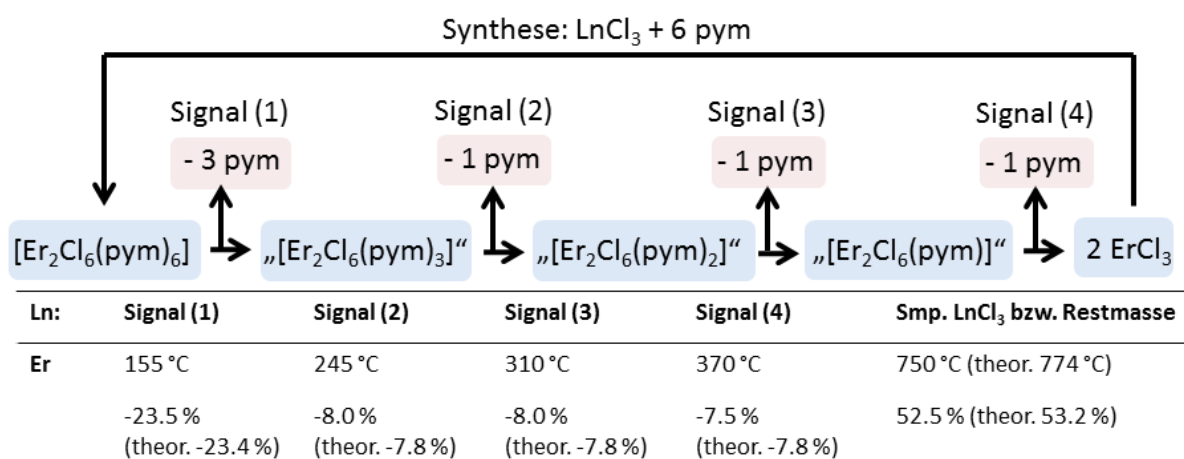


Abb. 100 Schema des thermischen Abbaus von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (52).

3.3.5 $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53)

Synthese von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53)

Die Reaktionsparameter zur Darstellung von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53) wurden nach dem Schmelz-(-6.5°C) und Siedepunkt (83 °C) von Pyridazin ausgerichtet. Das ErCl_3 löst sich, wie im Falle von Pyrimidin, nicht bei Raumtemperatur und niedrige Reaktionstemperaturen (bei 80 °C) führten zu keiner sichtbaren chemischen Reaktion. Die angesetzte Synthesetemperatur bei 150 °C lag im solvothermalen Bereich, um ein chemisches Aufbrechen der ErCl_3 -Struktur zu ermöglichen. Die Umsetzung in der geschlossenen Glasampulle ergab den rosafarbenen Lösungsmittelkomplex $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53) (Abb. 101). Der Feststoff wurde anschließend mithilfe der Quickfit-Technik und einem Büchi-Ofen für 2 h bei 100 °C mit $3 \cdot 10^{-3}$ mbar absublimiert. Das Produkt ist hygroskopisch und luftempfindlich und konnte mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse identifiziert und charakterisiert werden. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 33 dargestellt.

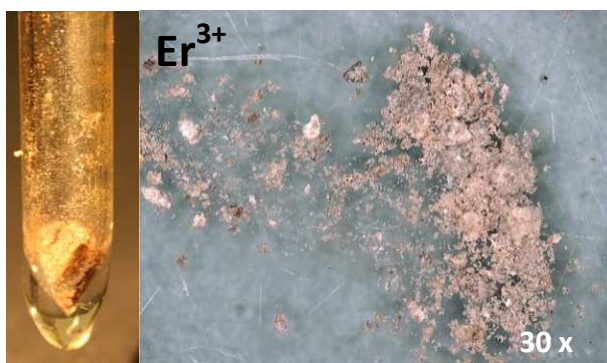
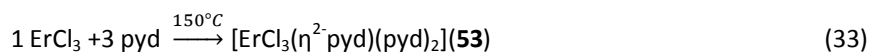


Abb. 101 Abbildung der Reaktionsampulle nach der Synthese von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ (links). Mikroskopaufnahme des absublimierten Produkts (rechts).

Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ wurde ein rosafarbener, quaderförmiger Einkristall mit den Abmaßen $0.08 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}^3$ auf einem Bruker APEX II Einkristallröntgendiffraktometer mit Helios-Spiegel und Drehnodenröntgenstrahlung bei $100(5) \text{ K}$ vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter der Verwendung Direkter Methoden²³⁰ und bei der Strukturverfeinerung wurden alle Schweratome mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert.²³¹ Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit der Position der Liganden berechnet. Abb. 102 zeigt den Komplex inklusive der Zuordnung der Atome. Weitere kristallographische Daten sowie interatomare Abstände und Winkel sind in Tabellen 39 und 40 aufgeführt.

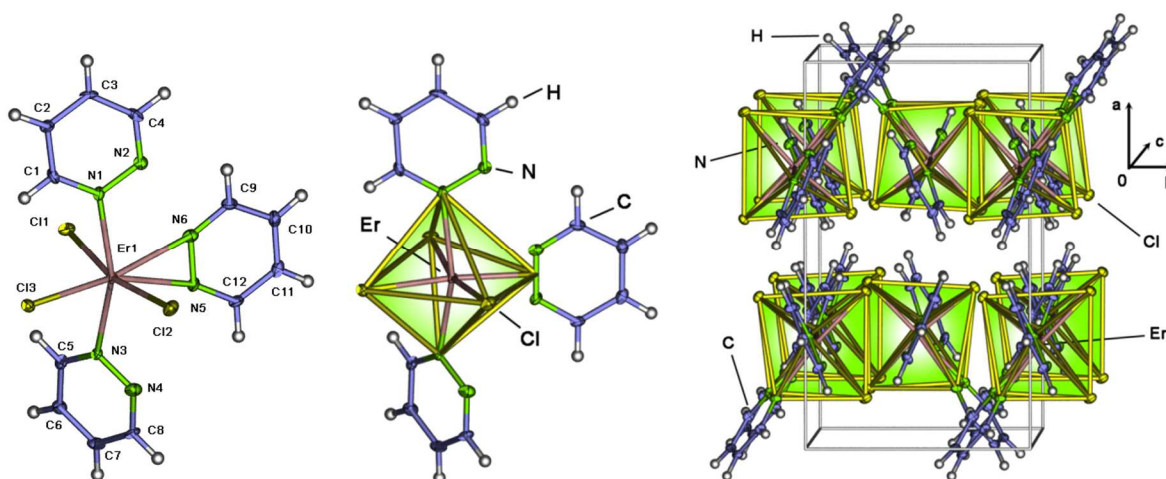


Abb. 102 Erweiterte Koordinationssphäre von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ (links). Der Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ mit eingezeichneter oktaedrischer Koordinationpolyeder (mitte). Abbildung der Einkristallstruktur anhand der befüllten Elementarzelle von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ (rechts).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus und enthält ein Erbiumion auf einer unabhängigen, kristallographischen Lage. Bei dem Koordinationpolyeder des Zentralatoms handelt es sich um ein verzerrtes Oktaeder. Die axialen Positionen der Koordinationssphäre sind von zwei Stickstoffatomen N(1)

und N(3) zweier terminal koordinierender Pyridazin-Moleküle besetzt. Die Er-N Atomabstände betragen 243.4(4)-247.1(4) pm und stimmen gut mit denen des dinuklearen Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](\mathbf{10})$ mit 251.5-257.6 pm überein. Die Atompositionen der äquatorialen Ebene des verzerrten Oktaeder sind von drei terminalen Chloridionen Cl(1), Cl(2) und Cl(3) sowie einem η^2 :N1,N2-koordiniertem Pyridazin-Moleküls besetzt. Der Winkel N(1)-Er(1)-N(3) beträgt $161.16(14)^\circ$ und weicht stark vom Idealwinkel 180° , aufgrund der η^2 -Koordination eines Pyridazin-Moleküls in der äquatorialen Ebene, ab. Die Er-Cl-Abstände betragen 254.28(14)-259.86(14) pm und stimmen gut mit denen aus $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](\mathbf{10})$ mit 258.34(8)-264.71(9) pm überein. Die Er-N-Atomabstände des η^2 -koordinierten Pyridazin-Moleküls betragen 242.0(5)-242.6(5) pm und sind gegenüber Er-haltigen Verbindungen mit koordinierten η^2 -Pyrazolliganden wie $[\text{Er}(\text{3,5-Di-t-butylpyrazol})_3(4\text{-t-butylpy})_2]^{334}$ mit Atomabständen Er-N im Bereich von 232.0-239.8 pm verlängert. Die Winkel innerhalb der äquatorialen Ebene sind gegenüber dem idealen geometrischen Körper stark verzerrt und betragen für Cl(1)-Er(1)-Cl(3) $95.05(4)^\circ$, Cl(3)-Er(1)-Cl(2) $93.83(4)^\circ$, Cl(2)-Er(1)-cent N(5/6) $82.31(11)^\circ$ und cent N(5/6)-Er(1)-Cl(1) $89.47(11)^\circ$ (cent = Zentroid). Die Längsachse des Oktaeders des monomeren Komplexes richtet sich entlang der *c*-Achse aus. Innerhalb der Elementarzelle gibt es zwei verschieden zueinander angeordnete Komplexe, die bei Ausbreitung in allen drei Raumrichtung alternierend über Deckung gebracht werden können. Hierbei sind die Komplexe jeweils abwechselnd um 90° zueinander verdreht. Die Ausrichtung der Komplexe wird stark durch die Anordnung der axiale koordinierten Pyridazin-Moleküle beeinflusst, welche eine verschobene π - π -Stapelung entlang der *b*-Achse (Zentroidabstände der aromatischen Ringe 375.4-408.7 pm)^{335, 336} aufweisen. Eine Darstellung der Einkristallstruktur erfolgt in Abbildung 103.

Tabelle 39 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$.

	$[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{ErN}_6$
Molmasse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	513.89
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a/pm	13.4342(8)
b/pm	7.8102(5)
c/pm	15.5220(8)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	91.535(2)
$\gamma/^\circ$	90.00
$V/10^6\text{ pm}^3$	1628.0(2)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.057
Absorptionskoeffizient (μ) / cm^{-1}	5.650
Messtemperatur/ K	100(5) K
Messbereich	$5.26 \leq 2\theta \leq 60.48^\circ$
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073\text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	20929
Zahl der unabhängigen Reflexe	4476
Zahl der verfeinerten Parameter	199
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0415
R_1 (alle Reflexe) ^a	0.0873
wR_2 (alle Reflexe) ^b	0.0748
S	1.012
Max./ min. Restelektronendichte / ($\text{e}^-/10^6\text{ pm}$)	1.94/-1.74

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4)^{1/2}]^{1/2}$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

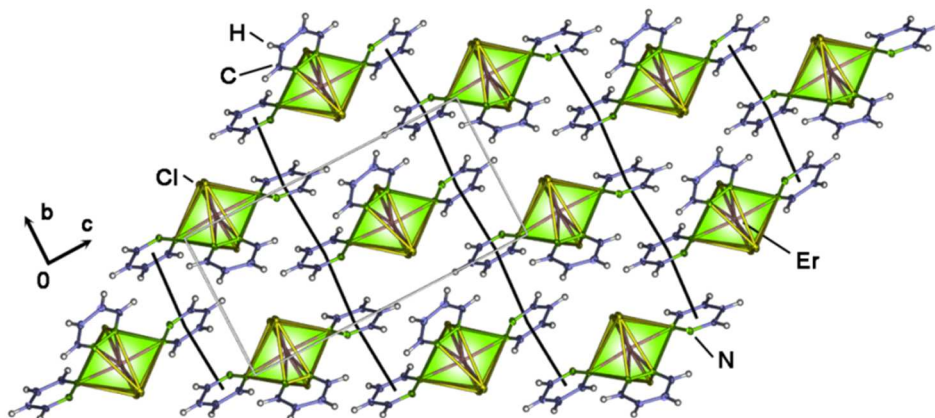


Abb. 103 Darstellung der Einkristallstruktur von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**) mit Blickrichtung entlang der a -Achse. Die schwarze Linie verläuft durch das Zentroid.

Tabelle 40 Ausgewählte Atomabstände(pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**).

Er(1)-Cl(1)	254.95(14)	Cl(2)-Er(1)-Zentroid N(5)/(6)	82.31(11)
Er(1)-Cl(2)	259.86(14)	Cl(2)-Er(1)-N(5)	81.43(11)
Er(1)-Cl(3)	254.28(14)	Cl(2)-Er(1)-N(6)	83.79(11)
Er(1)-N(1)	247.1(4)	Cl(1)-Er(1)-N(1)	80.95(11)
Er(1)-N(3)	243.4(4)	Cl(3)-Er(1)-N(1)	85.82(11)
Er(1)-N(5)	242.6(5)	Cl(2)-Er(1)-N(1)	89.83(11)
Er(1)-N(6)	242.0(5)	Zentroid N(5)/(6)-Er(1)-N(1)	98.14(11)
Er(1)- Zentroid N(5)/(6)	232.9(85)	Cl(1)-Er(1)-N(3)	83.97(11)
C-C=C/N, Bereich	1.309(7)-1.387(7)	Cl(2)-Er(1)-N(3)	106.79(11)
Cl(1)-Er(1)-Cl(2)	166.70(4)	Cl(3)-Er(1)-N(3)	85.82(11)
Cl(1)-Er(1)-Cl(3)	95.05(4)	Zentroid N(5)/(N(6))-Er(1)-N(3)	92.95(11)
Cl(3)-Er(1)-Cl(2)	93.83(4)	N(1)-Er(1)-N(3)	161.16(14)
Cl(1)-Er(1)-N(6)	85.45(12)	N(6)-Er(1)-N(5)	32.03(13)
Cl(1)-Er(1)-N(5)	93.51(11)	Cl(2)-Er(1)-N(6)	83.79(11)
Cl(1)-Er(1)-Zentroid N(5)/(6)	89.47(11)	Cl(2)-Er(1)-N(5)	32.03(13)
Cl(2)-Er(1)-N(6)	83.79(11)	Cl(2)-Er(1)-N(6)	83.79(11)
Cl(2)-Er(1)-N(5)	81.43(11)		

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden am rosafarbenen Bulkprodukt durchgeführt und zeigen eine gute Übereinstimmung der gemessenen Reflexe, mit Reflexen des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms (Anhang 5).

Bestimmung und Beschreibung der thermischen Eigenschaften von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**56**)

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften des monomeren Komplexes $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**) erfolgte mittels simultaner DTA/TG-Untersuchungen (Abb. 104).

Bei der Untersuchung konnte kein Schmelz- und Siedepunkt von freiem Pyridazin (Smp.: $-7\text{ }^\circ\text{C}$; Sdp.: $83\text{ }^\circ\text{C}$)¹⁴⁴ beobachtet werden. Die ineinander laufenden, endothermen Signale (1) und (2) ($140\text{ }^\circ\text{C}$ und $185\text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust 22.5 %) können gut durch einen Abbauprozess mit der Abgabe von drei Äquivalenten Pyridazin auf zwei Äquivalente $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**) erklärt werden. Hierbei wurden vermutlich die einfach gebundenen koordinierten Pyridazin-Moleküle als erstes in die Gasphase überführt. Als Ergebnis bildete sich

eine Abbaustufe mit der hypothetischen Formel „ $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyd})_3]$ “, welche sich bei den Signalen (3) bei 300 °C und (4) bei 395 °C und unter der Abgabe weiterer Äquivalente Pyridazin zunehmend weiter abbaute. Bei Signal (3) wurde ein Äquivalent Pyridazin freigesetzt (Massenverlust 8.5 %, theoretischer Massenverlust 7.8 %), mit Signal (4) wurden die verbleibenden zwei Restäquivalente abgegeben (Massenverlust 12.5 %, theor. Massenverlust 15.6 %). Der Rückstand der Zersetzung war von karbonisierten organischen Resten schwarz eingefärbt und die Restmasse betrug 55.9 %. Bei der kompletten zersetzungs-freien Abgabe der Organik würde eine theoretische Restmasse von 53.2 % verbleiben. Ein Schmelzpunkt von ErCl_3 konnte nicht beobachtet werden. Ein Vergleich des ersten Abbauschritts und die maximale Temperaturstabilität des Komplexes bis hin zum kompletten Abbau mit der Verbindung $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (52) zeigt eine gut Übereinstimmung der Temperaturbereiche. Im Gegensatz zur MOF-Verbindung ${}^2_\infty[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (34)²¹⁵ ist die erste Abbaustufe um 100 °C niedriger und die maximale Temperaturstabilität bis zur kompletten Zersetzung um 140 °C niedriger. Sollten sich höher vernetzte Netzwerke im System LnCl_3 und Pyrimidin finden, so sind diese vermutlich nicht so temperaturstabil, wie die der LnCl_3 -bipy-Verbindungen. Der schematische Ablauf des thermischen Abbaus ist in Abb. 105 aufgeführt.

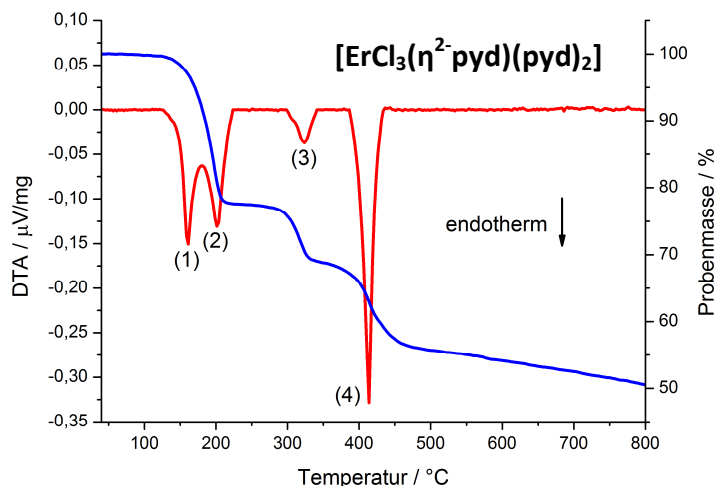


Abb. 104 Simultane DTA/TG-Messung von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53).

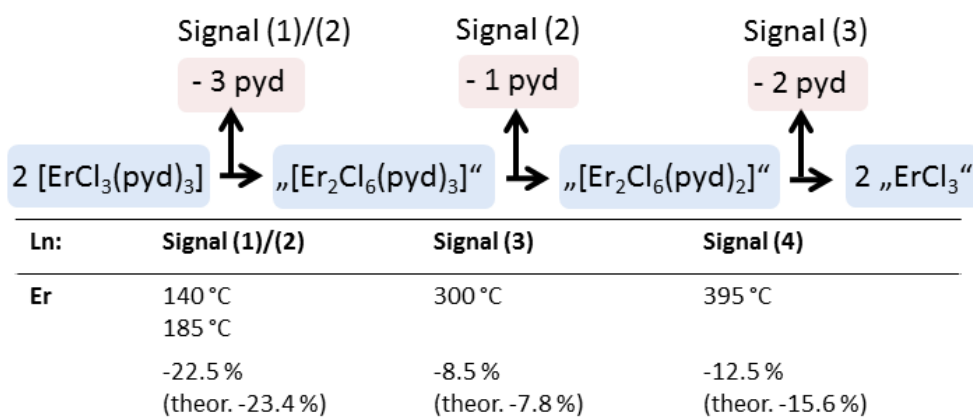


Abb.105 Schematische Darstellung des thermischen Abbaus von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53).

3.4 Übersicht über die Strukturchemie der Ln-Cl-Pyridyl-Koordinationsverbindungen

Die Koordination der Pyridyleinheiten an die Lanthanidzentren erfolgt über die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts, wobei eine Bindung über das freie Elektronenpaar des N-Atoms, welches als Lewis-Base fungiert, an das mit negativ geladenen Chloridionen abgesättigte Kation Ln^{3+} (Lewis-Säure) stattfindet. Der Raumanspruch, der an die LnCl_3 -Einheit koordinierenden Pyridylgruppen, bleibt bei allen verwendeten Liganden gleich und erlaubt somit einen Quervergleich der Koordinationssphären auf Ln-Cl- und Pyridyl-Basis. Im Zuge vorheriger literaturbekannter Arbeiten^{85, 86, 184-188, 247} und der vorliegenden Arbeit konnte eine Vielzahl an möglichen Varianten der Koordinationssphären der Lanthanidionen beobachtet werden. Aufgrund der hohen Koordinationszahlen ≥ 6 der Ln^{3+} -Ionen tritt eine Vielzahl an möglichen Koordinationssphären und -polyedern auf, was eine systematische Katalogisierung von anorganischen Baueinheiten erschwert. In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen eine erste Systematik bei der Bestimmung von anorganischen Baueinheiten einzuführen. Hierbei wird die Koordinationszahl des Lanthanidzentralatoms, die Geometrie des aufgespannten Polyeders, die Art der koordinierenden Liganden, sowie deren Verteilung um das Zentralatom und deren raumverknüpfende Verlängerungen festgehalten. Ziel ist es hierbei erste Zugänge zu typischen „secondary building units“ (SBUs) für Komplexe, Koordinationspolymere und MOFs auf der Basis der Kombination von Ln-Cl-Pyridylen zu ermitteln, welche in einem potentiellen Baukastensystem für die Entwicklung neuartiger, vernetzter Koordinationspolymere im Reaktionssystem Ln-Cl-Pyridyl genutzt werden können.³ Die Koordinationssphären können auch als modellierbare Baueinheiten für zukünftige theoretische Modellrechnungen zur Strukturaufklärung auf XRPD-Basis verwendet werden. Ausgenommen bei der Berücksichtigung der Aufzählung sind chelatisierende Pyridylliganden, wie z.B. 2,2'-Bipy, sowie zweiwertige Lanthanid-Zentralatome und weitere Halogenide (F, Br, I).

Die anorganischen Baueinheiten werden mit einer Summenformel des Typs $[\text{Ln}_a\text{Cl}_b\text{Cl}_{c/d}\text{N}_e\text{N}_{f/g}]$ dargestellt. Ln_a steht für die Anzahl der Lanthanidatome, Cl_b und N_e für die Anzahl an terminal koordinierenden Chloridionen und terminal koordinierenden Pyridyl-Liganden. $\text{Cl}_{c/d}$ und $\text{N}_{f/g}$ stehen für verbrückende Chloridionen und Linker-Liganden auf Pyridyl-Basis, wobei die Zähler c und f für die Anzahl an koordinierenden, verbrückenden Liganden und die Nenner d und g für die Anzahl der verknüpften Ln^{3+} -Ionen stehen. Abbildung 106 zeigt eine Übersicht der jeweiligen Koordinationssphären in Abhängigkeit zum Ln^{3+} -Ion. Graphische Darstellungen der einzelnen Polyeder sind im Anhang 8 abgebildet und werden dort auch im Detail beschrieben.

Bei der Untersuchung der Koordinationssphären der Ln-Cl-Pyridyl-haltigen Koordinationsverbindungen konnten einige strukturchemische Trends beobachtet werden. Hierbei können mithilfe der Ionen der Lanthanidreihe, mit ihren von La^{3+} nach Lu^{3+} abnehmenden Radien, die Ionenradien nahezu kontinuierlich verkleinert werden, so dass der Ln^{3+} -Ionen abhängige Sprung in dem Aufbau der Koordinationssphären gut bestimmt werden kann.

Die Ln^{3+} -Koordinationssphären auf Monomer-Basis weisen die Koordinationszahlen Sechs und Sieben auf, wobei eine oktaedrische bzw. verzerrte pentagonale-bipyramidale Koordinationsgeometrie bevorzugt wird. Eine Koordinationszahl von Acht konnte bei den monomeren Einheiten nicht beobachtet werden. Die monomere, oktaedrische Koordination scheint nur bei Lanthanidionen ab Sm^{3+} oder schwerer aufzutreten. Bei

der Koordinationszahl Sieben lag der Schwerpunkt auf Verbindungen mit Lanthanidionen ab Pr³⁺ oder schwerer.

Im Bereich der dimeren Baueinheiten können für die Ln³⁺-Ionen die Koordinationszahlen Sechs, Sieben und Acht beobachtet werden. Für alle drei Koordinationszahlen gibt es jeweils eine bevorzugte Koordinationspolyederform, wie das Oktaeder, die verzerrte pentagonale-Bipyramide und das verzerrte zweifach-überkappte trigonale Prisma. Die oktaedrische Koordination der Ln³⁺-Ionen in Dimeren konnte nur für das Ho³⁺-Ion beobachtet werden und für die Koordinationszahl Sieben wurden bisher keine Verbindungen mit La³⁺ oder Ce³⁺ gefunden. Die hohe Koordinationszahl Acht geht einher mit Ln³⁺-Ionen, welche in der Lanthanidreihe die größten Ionenradien aufweisen und der Fokus liegt somit auf den Ionen La³⁺ und Ce³⁺.

Im Bereich der polymeren Ln-Cl-Koordinationscluster tritt in Kombination mit Pyridyl-haltigen Liganden die Koordinationszahl Acht auf. Hierbei ist auffällig, dass sie mit den leichten Lanthanidionen im Bereich von La³⁺ und Sm³⁺ auftreten.

Monomere	CN	6	SBU	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Koordinationspolyeder	Eintrag
Ln-Cl _{3/4/5} ⁻ Cluster	0D	0D	[LnCl ₄ N ₂] ⁻														x		Oktaeder	A
	0D	1D	[LnCl ₄ N _{2/2}] ⁻					x		x							x	x	Oktaeder	B
	0D	0D	[LnCl ₅ N] ²⁻					x							x		x		Oktaeder	C
	CN	7	SBU																Koordinationspolyeder	
	0D	0D	[LnCl ₃ N ₄]	x				x	x					x	x		x		Pentagonale-Bipyramide	D
	0D	0D	[LnCl ₃ N ₃ N _{1/2}]			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Pentagonale-Bipyramide	E
	0D	1D	[LnCl ₃ N ₂ N _{2/2}]							x	x	x	x		x		x		Pentagonale-Bipyramide	F
	0D	2D	[LnCl ₃ N _{4/2}]												x				Pentagonale-Bipyramide	G
	0D	2D	[LnCl ₄ N _{3/2}]		x			x											Einfach-überkapptes trigonales Prisma	H
Dimere Ln ₂ -Cl _{5/6} ⁻ Cluster	CN	6	SBU																Koordinationspolyeder	
	0D	1D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{2/2} N _{4/2}] ⁻										x						Oktaeder	I
	CN	7	SBU																Koordinationspolyeder	
	0D	1D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{1/2} N _{4/2} N ₄] ⁺															x	Pentagonale-Bipyramiden	J
	0D	0D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{2/2} N ₆]													x			Pentagonale-Bipyramiden	K
	0D	2D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{3/2} N _{6/2}]			x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x		Pentagonale-Bipyramiden	L
	CN	8	SBU																Koordinationspolyeder	
	0D	0D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{2/2} N ₈]	x															Zweifach-überkappte trigonale Prismen	M
	0D	2D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{2/2} N _{8/2}]		x														Dodekaeder	N
	0D	2D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{2/2} N _{6/2} N ₂]	x															Zweifach-überkappte trigonale Prismen	O
0D	3D	[Ln ₂ Cl ₄ Cl _{2/2} N _{6/2} N ₂]	x															Zweifach-überkappte trigonale Prismen	P	
0D	1D	[Ln ₂ Cl ₃ Cl _{3/2} N ₃ N _{4/2}]					x											Zweifach-überkappte trigonale Prismen	Q	
Polymere Ln _n -Cl _n ⁻ Cluster	CN	8	SBU																Koordinationspolyeder	
	1D	2D	[Ln ₃ Cl ₂ Cl _{7/2} Cl _{2/3} N ₃ N _{6/2}]			x		x											Dodekaeder	R
	2D	3D	[LnCl _{6/2} N _{2/2}]	x															Zweifach-überkappte trigonale Prismen	S

Abb. 106 Auflistung verschiedener Typen von Koordinationssphären auf Ln-Cl-Pyridyl-Basis. Die Dimensionalität der Ln-Cl Verknüpfung ist in rot dargestellt, die Dimensionalität der dazu korrelierenden Verbindungen unter Berücksichtigung der Ln-Cl⁻- und Ln-Linker-Molekül-Verknüpfungen ist blau eingefärbt.

Eine weitere strukturchemische Besonderheit konnte für die Verbindungen ³[LaCl₃(bipy)](**36**) und ³[LaCl₃(pyz)](**48**) beobachtet werden. Die beiden Gerüstverbindungen kristallisierten in der *sxa*-Topologie, welche auch in den isotopologen Verbindungen ³[LnCl₃(1,3-Ph(CN)₂)]⁸⁵ mit Ln = Eu, Tb und ³[LnCl₃(1,4-P(CN)₂)]¹⁸⁴ mit Ln = Sm, Gd, Tb auf der Basis von LnCl₃ und Dinitril-Liganden gefunden wurde. Hierdurch lässt sich eine strukturchemische Brücke zwischen Verbindungen mit LnCl₃ und Azin- bzw. Dinitril-Liganden aufbauen.

Hierbei handelt es sich um eine Gerüststruktur, bestehend aus einer zweidimensionalen Schichtstruktur aus zweifach ecken- und kantenverknüpften trigonalen prismatisch koordinierten LnCl_3 -Einheiten. Die anorganischen Schichten werden über die organischen Liganden 4,4'-Bipyridin, Pyrazin oder 1,3- und 1,4-Benzodinitril zu einer Gerüstverbindung verknüpft, wobei die bindenden Stickstoffatome der Linkerliganden auf den gegenüberliegenden überkappenden Positionen des trigonalen LnCl_3 -Prismas koordinieren. Eine Übersicht über den Vergleich der Gerüststrukturen ist in Abb. 107 abgebildet.

LnCl_3 -N-Gerüstverbindungen mit sxa -Topologie

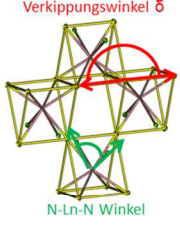
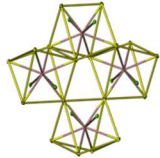
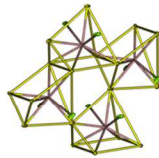
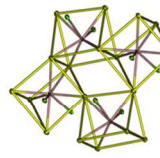
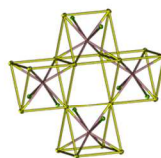
		$\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})]$	$\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$	$\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$	$\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{pyz})]$
Lanthanid-Ion		La^{3+}	Eu^{3+}	Sm^{3+}	La^{3+}
Schichtabstand		$d = 1193.7(12) \text{ pm}$	$> 1138.7 \text{ pm}$	$> 1110.4 \text{ pm}$	$> 753.5(10) \text{ pm}$
Strukturausschnitt LnCl_3 -Schicht					
N-Ln-N Winkel		$139.70(13)^\circ$	$> 126.82^\circ$	$\sim 129.3^\circ$	$> 123.14(1)^\circ$
Verkipfungswinkel δ innerhalb der LnCl_3 -Schicht		180.00°	$> 141.78^\circ$	$\sim 143.78^\circ$	$< 180.00^\circ$
Verzerrung des trigonalen Prismas		mittel	$<$ stark	$>$ gering	\sim gering

Abb. 107 Übersicht über den Vergleich der Gerüststrukturen $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**), $\overset{3}{\infty}[\text{EuCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$, $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$, $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) mit sxa -Topologie.

In Abhängigkeit des Liganden kann der LnCl_3 -Schichtabstand innerhalb der Gerüstverbindung eingestellt werden. Hierbei sinkt die Entfernung der Schichten zueinander, startend bei $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) mit 1193.7(12) pm via $\overset{3}{\infty}[\text{EuCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ ⁸⁵ mit 1138.7 pm über $\overset{3}{\infty}[\text{SmCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ ¹⁸⁴ mit 1110.4 pm zu dem kleinsten Wert bei $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) mit 753.5(10) pm. Der Einfluss der unterschiedlichen Ln^{3+} -Ionen ist aufgrund der absoluten Größe des Schichtabstands nur minimal. Die Winkel N-Ln-N zwischen den Stickstoffatomen auf den überkappenden Positionen der trigonalen LnCl_3 -Prismen korreliert gut mit der Entwicklung des LnCl_3 -Schichtabstands. Startend bei $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) mit $139.70(13)^\circ$ sinkt der Winkel über die in etwa gleich großen Winkel von via $\overset{3}{\infty}[\text{EuCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ ⁸⁵ mit 126.3 und $\overset{3}{\infty}[\text{SmCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ ¹⁸⁴ mit 129.3° zu dem kleinsten Wert bei $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) mit $123.14(1)^\circ$.

In Abhängigkeit des organischen Liganden zeigt die LnCl_3 -Schicht eine starke Möglichkeit der Verzerrung innerhalb der Schicht, welche hauptsächlich auf zwei Phänomene zurückgeführt werden kann. Zum einen

können sich die trigonalen LnCl_3 -Prismen innerhalb der Schicht zueinander verkippen. Hierbei wird der Winkel zwischen den Kanten des trigonalen Prismas der einfach-verbrückenden Chloridionen gemessen. Der Verkipfungswinkel $(\mu\text{-Cl})\text{-}(\mu^3\text{Cl})\text{-}(\mu\text{-Cl})$ beträgt für die Gerüste auf bipy und pyz Basis 180.0° . Eine relativ starke Verkipfung tritt innerhalb der LnCl_3 -Schicht für die trigonalen- LnCl_3 -Prismen der Verbindungen $^1_\infty[\text{EuCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{85}$ mit 141.78° und $^1_\infty[\text{SmCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ mit 143.78° auf. Der andere Parameter ist der Grad der Verzerrung der trigonalen Prismen. Die geometrischen Körper der Koordinationssphären der Ln^{3+} -Ionen der Strukturen $^3_\infty[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ und $^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](\mathbf{48})$ sind nahe an einem idealen, trigonalen Prisma angelehnt. Beide trigonale Prismen besitzen planare, rechteckige Flächen und die trigonalen Flächen stehen senkrecht zu den Seitenflächen. Für $^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$ erfolgt aufgrund der alternierenden Ausrichtung der Chloridionen der Doppelbrücke eine starke Verzerrung, der dadurch aufgespannten Rechteckfläche. Im Falle von $^3_\infty[\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]^{184}$ führen unterschiedlich große trigonale Flächen zu einer erheblichen Verzerrung des Polyeders.

3.5 IR-spektroskopische Untersuchungen

Im Zuge dieser Arbeit wurden von allen Bulkprodukten MIR-Spektren aufgenommen, um verschiedene Koordinationsmöglichkeiten der Liganden in den dargestellten Verbindungen zu ermitteln. Hierzu wurden die charakteristischen Banden der jeweiligen koordinierten bzw. eingelagerten organischen Liganden untersucht und ausgewertet (siehe Anhang 7). Die Untersuchung von Ln-Cl-Schwingungen im FIR-Bereich bei ca. 200-300 cm^{-1} ist mittels FIR-Spektroskopie möglich, wurde in dieser Arbeit jedoch aufgrund fehlender analytischer Möglichkeiten nicht durchgeführt. In der Literatur findet man für die jeweiligen Liganden bipy³³⁷, py³³⁸, dpe³³⁹, dpa³⁴⁰ und pyz, pym, pyd³⁴¹ ausführliche IR-spektroskopische Beschreibungen und ab-initio Berechnungen der Frequenzen der Schwingungsbanden, welche eine exakte Zuordnung der jeweiligen Schwingungsarten erlaubt.

Im Falle der Liganden bipy und py wurden ausführliche IR-spektroskopische Untersuchungen bereits an den Lanthanidkomplexen $[\text{LnCl}_3(\text{bipy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ mit Ln = Dy-Er, Yb,³⁴²⁻³⁴⁴ sowie an den Koordinationspolymeren $^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ ¹⁸⁷ und $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd(**27**), Sm(**28**)-Yb(**35**)^{86, 188, 215} durchgeführt und dienen als Referenz zur korrekten Zuweisung der Signalbanden von bipy. Sehr gut zu beobachten waren die Schwingungsbanden von freiem bipy mit hohen Absorptionskoeffizienten wie die aromatische $\nu(\text{C-N})$ Streckschwingung bei 1589 cm^{-1} , die aromatische $\nu(\text{C-C})$ -Streckschwingung bei 1405 cm^{-1} , sowie die Banden der Atmungsschwingungsmodi bei 989 cm^{-1} . Durch die Koordination des Liganden an ein Ln^{3+} -Ion erfolgte eine Verschiebung der genannten Schwingungsbanden zu höherer Energie im Bereich von mind. 10 cm^{-1} . Die Werte betragen für die bipy-haltigen Verbindungen: $^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) 1602 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} und 997 cm^{-1} , $^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(**37**) (1603 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1003 cm^{-1}) und Sm(**38**) (1606 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1004 cm^{-1}), $^1[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ (**39**) (1602 cm^{-1} , 1007 cm^{-1}), $^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{bipy})$ (**17**) (1591 cm^{-1} (eingelagertes bipy), 1405 cm^{-1} (eingelagertes bipy), 1004 cm^{-1} (koordiniert), 989 cm^{-1} (eingelagertes bipy)). Auch bei den Verbindungen, die zusätzlich py enthalten, konnten diese Banden gut identifiziert werden. So lagen die Werte des koordinierten bipy-Moleküls in den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**) im Bereich von 1599-1601 cm^{-1} , 1413-1416 cm^{-1} , 1003-1005 cm^{-1} . Für die Reihe der eindimensionalen Koordinationspolymere $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) betragen die Werte 1601-1603 cm^{-1} , 1416-1417 cm^{-1} und 1005-1006 cm^{-1} . Die Energiebeträge der Banden für das ionische Koordinationspolymer $^1[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]$ $^1[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (**19**) betragen 1603 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} und 1006 cm^{-1} , für das zweidimensionale Polymer $^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (**20**) lagen sie bei 1602 cm^{-1} , 1413 cm^{-1} und 1002 cm^{-1} .

Der freie, nicht koordinierte Ligand py konnte in den IR-Spektren sehr gut an der intensiven Bande einer interplanaren $\omega(\text{C-H})$ -Wippschwingung bei 1439 cm^{-1} identifiziert werden. Bei einer Koordination des py-Liganden an das Ln^{3+} -Zentrum und den Aufbau einer Ln-N-Bindung wird auch hier die Bande um ca. 5 cm^{-1} zu einer höheren Energie verschoben. Die war bei bereits bekannten Verbindungen wie $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{py})_6]$ ²⁴¹, $[\text{LnCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = La, Eu, Er, Yb und $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]$ ¹³¹ gut zu beobachten. In dem Umsetzungsprodukt zur Darstellung des kondensierten Koordinationspolymers $^2[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**37**) konnten noch py-Banden eines py-haltigen Restes in der Probe identifiziert werden (1438 cm^{-1}). Eine Koordination der py-Liganden an das Ln^{3+} -Zentrum und eine Bandenverschiebung zu höheren Energien konnte in allen py-haltigen Verbindungen beobachtet werden. Bei $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**) lagen die Banden im Bereich

von 1442-1443 cm^{-1} , bei $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**) im Bereich von 1442-1443 cm^{-1} , wobei die eingelagerten py-Moleküle über eine aufgesetzte schwache Schulter mit einem Maximum bei 1437 cm^{-1} identifiziert werden konnten. Im Falle des anionischen Koordinationspolymers $^1[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] \cdot ^1[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (**19**) lag der Wert der koordinierenden py-Moleküle bei 1443 cm^{-1} . Bei dem zweidimensionalen Netzwerk $^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (**20**) konnte das eingelagerte py über die Bande bei 1438 cm^{-1} identifiziert werden. Schwingungsbanden von koordinierendem py wurden auch bei dpe- und dpa-haltigen Koordinationspolymeren wie $^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$ (**41**) bei 1440 cm^{-1} , $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) bei 1443-1444 cm^{-1} , $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**) bei 1444 cm^{-1} beobachtet. Für die eingelagerten py-Liganden der eindimensionalen Koordinationspolymere mit dpa und dpe wurden Bandenschultern bei 1432 cm^{-1} beobachtet, die jedoch mit Schwingungsbanden der koordinierenden dpa- und dpe-Liganden überlagern. Im Falle der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) konnten die koordinierenden py-Moleküle über die Bande bei 1443 cm^{-1} beschrieben werden. Ein Hinweis auf eingelagertes py wurde nicht gefunden (keine Bande bei 1438 cm^{-1}), so dass es sich bei den eingelagerten Molekülen augenscheinlich um pyz-Moleküle handelte.

Im Falle der Auswertung von IR-spektroskopischen Messungen bezüglich des Liganden dpe ist die Literatur zu Untersuchungen an den Komplexen von $[\text{LnX}_3(\text{dpe})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ mit X = NO_3^- , ClO_4^- , NCS^- , n = 2-3, m = 0, 6²⁹⁰ hilfreich. Hier wird beschrieben, dass durch eine Koordination der Liganden die Bande der interplanaren C-H Biegeschwingung bei 819 cm^{-1} und die Bande der aromatischen $\nu(\text{C-C}, \text{C-N})$ -Streckschwingung bei 1594 cm^{-1} um ca. 10-15 cm^{-1} zu einer höheren Energie verschoben wird. Außerdem kann eine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der Bande bei dem Auftreten unterschiedlicher Koordinationsmodi erfolgen. Im Falle der Verbindungen $^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**) und $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) verbreiterten sich die angesprochenen Schwingungsbanden stark und die Schwerpunkte wurden zu einer höheren Energie bei 833 cm^{-1} und 1604 cm^{-1} bzw. 831-833 cm^{-1} und 1602-1608 cm^{-1} verschoben.

Dpa verhielt sich analog zu dpe. Im Unterschied dazu trat die Bande der interplanaren C-H-Biegeschwingung bei 827 cm^{-1} auf, wobei die Bande der aromatischen $\nu(\text{C-C}, \text{C-N})$ -Ringschwingung bei 1594 cm^{-1} bestehen blieb. Für die Verbindung $^2[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})$ (**45**) gab es eine starke asymmetrische Bandenverbreiterung mit Maxima bei 819 und 831 cm^{-1} , sowie 1598 und 1610 cm^{-1} , die auf die gebundenen und eingelagerten dpa-Moleküle zurückgeführt werden konnten. Im Falle der Koordinationspolymere $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**) trat eine Bandenaufspaltung bei 831 cm^{-1} und für die $\nu(\text{C-C}, \text{C-N})$ -Ringschwingung mit 1600-1601 cm^{-1} und 1611-1612 cm^{-1} auf, welche das Vorhandensein von koordinierten und eingelagerten dpa-Molekülen bestätigt.

Der freie Ligand pyz konnte sehr gut an der intensiven Bande bei 1022 cm^{-1} (kombinierte δ -Ring- und $\nu(\text{CN})'$ -Streckschwingung) identifiziert werden. Für die Verbindungen $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) wurde für die koordinierten pyz-Moleküle eine Erhöhung der Energie der Schwingungsbanden auf 1041 cm^{-1} bzw. auf 1037-1039 cm^{-1} beobachtet.

Im Falle des freien Liganden Pyrimidin konnten die intensiven Banden der Torsionsringschwingung bei 717 cm^{-1} , der kombinierten $\delta(\text{C-H})$ -Deformations- und $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingung bei 1396 cm^{-1} , sowie der kombinierten Streckschwingungen $\nu(\text{C-C})$ und $\nu(\text{C-N})$ bei 1564 cm^{-1} für eine Interpretation hinzugezogen werden. Bei dem Koordinationspolymer $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ kam es aufgrund der drei unterschiedlich koordinierten pym-Moleküle (endständig und verbrückend koordiniert, sowie nicht koordinierend) bei der Torsionsringschwingung zu einer Aufspaltung der Banden mit Maxima bei 706 cm^{-1} und 717 cm^{-1} . Der Schwerpunkt der stark verbreiterten Bande der kombinierten $\delta(\text{C-H})$ -Deformations- und $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingung wurde auf 1402 cm^{-1} verschoben. Bei der kombinierten Streckschwingungen $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$ konnten alle drei unterschiedlichen pym-Moleküle identifiziert werden. Hierbei war die unverschobene Bande bei 1562 cm^{-1} den eingelagerten Molekülen, die Bande bei 1572 cm^{-1} den endständig koordinierten Molekülen und die Bande bei 1588 cm^{-1} den verbrückend koordinierten Molekülen zuzuordnen. Die Fixierung der pym-Liganden durch die Ausbildung von Ln-N-Bindungen führte zu einer Erhöhung der Energie der Schwingungsbanden. Für den dinuklearen Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ konnten analoge Beobachtungen gemacht werden. Hierbei traten starke Bandenverbreiterungen der Schwingungsbanden bei 713 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} auf. Zusätzlich konnte eine Aufspaltung der Schwingungsbanden in 1560 cm^{-1} und 1589 cm^{-1} beobachtet werden, welche womöglich durch unterschiedliche Ligandenumgebungen der koordinierenden pym-Moleküle erklärt werden kann.

Zur Interpretation von IR-Spektren Pyridazin-haltiger Verbindungen können die intensiven Banden des freien Moleküls bei 754 cm^{-1} (symmetrische $\gamma(\text{C-H})$ -Deformationsschwingungen), bei 960 cm^{-1} (kombinierte symmetrische $\nu(\text{N-N})$ -, $\nu(\text{C-C})$ -, $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingungen) und bei 1411 cm^{-1} (asymmetrische $\delta(\text{C-H})$ -Deformations- und $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingungen) verwendet werden. Bei dem Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ verschoben sich die Banden zu höheren Energien (768 cm^{-1} und 972 cm^{-1}). Die Aufspaltung der asymmetrischen $\delta(\text{C-H})$ -Deformations- und $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingungen in drei Banden (1404 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1445 cm^{-1}) ließ sich durch die endständige und η^2 -Koordination der pyd-Moleküle erklären. So waren zwei der Banden gegenüber dem freien Molekül aufgrund der Bildung einer Ln-N-Bindung zu höheren Energien verschoben.

Abschließend lässt sich sagen, dass mithilfe der MIR-Spektroskopie die Präsenz der verwendeten Liganden und deren molekularen Schwingungen in den neu dargestellten Verbindungen effektiv untersucht werden konnten. Die Azin- und Diazin-Liganden bieten hier aufgrund ihres heteroaromatischen Aufbaus und den damit verbundenen Schwingungstypen die Möglichkeit zwischen an Ln^{3+} -Ionen koordinierenden und nicht koordinierenden Liganden zu unterscheiden. Bei allen Verbindungen wies eine Energieerhöhung einzelner ausgewählter Schwingungsbanden auf eine Koordination hin. Zusätzlich konnten hiermit eingelagerte Liganden von koordinierenden Liganden spektroskopisch getrennt voneinander beobachtet werden.

3.6 Photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die Photolumineszenzeigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe und Koordinationspolymere beschrieben und eingeordnet. Ziel ist hierbei eine Ermittlung lumineszenzspektroskopischer Kenngrößen der Koordinationsverbindungen, sowie die Bestimmung unterschiedlicher Lumineszenzarten und die Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, mit einem Fokus auf der Generierung effektiver Lumineszenz in Koordinationspolymeren auf der Basis von LnCl_3 und verknüpfenden Azin- bzw. Diazin-Liganden. Hierzu wurden zur photolumineszenzspektroskopischer Charakterisierung der Verbindungen Anregungs- und Emissionsspektren im VIS- und NIR-Bereich aufgenommen und analysiert, Farbpunkte der jeweiligen Lichtemission bestimmt, deren Quantenausbeuten (QY) gemessen und Abklingzeiten (τ_{obs}) untersucht. Zunächst erfolgt ein Überblick über die Photolumineszenzeigenschaften der Verbindungen. Exakte photophysikalische Vorgänge innerhalb der Verbindungen werden in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben.

Im Zuge der Arbeit konnten dargestellte Ln-N-Komplexe und -Koordinationspolymere mithilfe der spektroskopischen Eigenschaften der Ln^{3+} -Ionen (siehe Kapitel 2.2) im Bereich der Photolumineszenz funktionalisiert werden. Ziel war hierbei die Darstellung effektiver Leuchtstoffe auf Ln^{3+} -Basis. Für die Komplexe und Koordinationspolymere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (**4**), Eu (**5**), Tb (**7**), Dy (**8**), $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**14**), Dy (**15**), $^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Eu (**29**), Tb (**32**), Dy (**33**), $^2_\infty[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**), $^1_\infty[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**42**), $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ (**49**) und $^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ konnten jeweils unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300\text{-}350 \text{ nm}$) typische Ln^{3+} -zentrierte 4f-4f-Übergänge in den Emissionsfarben der dreiwertigen Ionen Sm^{3+} (lachsrot), Eu^{3+} (rot), Tb^{3+} (grün) und Dy^{3+} (gelb) beobachtet werden. Die Mischkristallreihe $^2_\infty[\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (**31A-G**) zeigte eine, in Abhängigkeit zum Mischverhältnis der Ln^{3+} -Ionen, stufenlos einstellbare Farbe der Lichtemission im Bereich von grün über gelb zu orange bis hin zu rot. Mit der blauen, ligandenzentrierten Phosphoreszenz von mit Y^{3+} und Gd^{3+} koordinierten bipy-Molekülen kann in Kombination mit den Emissionsfarben der Lanthanidionen Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} somit die komplette Farbchromatizität Bandbreite im sichtbaren Bereich dargestellt werden. Außerdem zeigten die Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**3**), Er (**10**), Yb (**12**), $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Er}$ (**17**), Yb (**18**), $^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Er (**34**), Yb (**35**), $^1_\infty[\text{ErCl}_3(\text{dpe}/\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}/\text{dpa})0.5(\text{py})$ (**44/47**), $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ (**50**), $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) und $[\text{ErCl}_3(\text{pyd})_3]$ (**53**) im nicht sichtbaren NIR-Bereich unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300\text{-}350 \text{ nm}$) die typischen Ln^{3+} -zentrierten 4f-4f-Übergänge der dreiwertigen Lanthanidionen Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . Im Gegensatz dazu zeigte das Netzwerk $^2_\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) eine Lichtemission im UV-blauen Bereich auf, welche auf die lanthanidzentrierten 5d-4f-Übergänge des Ce^{3+} -Ions zurückgeführt werden konnte.

Auch die Verwendung der in Kapitel 2.3 beschriebenen Liganden brachte eine Funktionalisierung der Verbindungen auf der Basis von Liganden-zentrierten Lumineszenzeffekten. Hierbei konnten sich die energetischen Anregungswege der aromatischen Systeme und die in Abhängigkeit zum Liganden mögliche Abgabe der Anregungsenergie über Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zu Nutzen gemacht werden. Die koordinative Bindung der Liganden in Y^{3+} - bzw. Gd^{3+} -haltigen Komplexen bzw. Koordinationspolymeren erlaubt

hierbei die Untersuchung des Einflusses der Ln³⁺-Koordination auf die Photolumineszenzeigenschaften des Liganden gegenüber seinem nicht koordiniertem Pendant. Grund hierfür sind die nicht vorhandenen 4f-Energieniveaus im relevanten Energiebereich von Gd³⁺ und im Falle von Y³⁺ die Abwesenheit von 4f-Elektronen im Allgemeinen (siehe Kapitel 2.2). In dieser Arbeit konnte dies an den Verbindungen [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Y(**1**) und Gd(**6**), ¹[GdCl₃(bipy)(py)₂](py)(**13**), ²[Gd₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy)(**30**), sowie ¹[LnCl₃(bipy)(dpe/dpa)(py)₂]-0.5(dpe/dpa)0.5(py)(**43/46**) untersucht werden. Im Falle der 4,4'-Bipyridin-haltigen Liganden konnten bei den Verbindungen (**6**), (**13**) und (**30**) eine Freischaltung der Phosphoreszenz aus dem Triplett-Zustand des bipy-Liganden bei Raumtemperatur im blauen spektralen Bereich beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigte der freie Ligand in seiner kristallinen Festkörperform bei Raumtemperatur nur eine Fluoreszenz aus dem angeregten Singulett-Zustand im UV-Bereich, welche aber durch Lösen des Liganden in Isopropanol und bei Kühlung auf 77 K durch die, wie in den Komplexen und Koordinationspolymeren analoge Phosphoreszenz, aus den Triplett-Zuständen verdrängt wurde. Für die Koordinationspolymere ¹[GdCl₃(bipy)(dpe/dpa)(py)₂]-0.5(dpe/dpa)0.5(py)(**43/46**) konnte bei Anregung mit UV-Licht im Gegensatz zu den Verbindungen mit bipy eine Liganden-zentrierte Fluoreszenz im blauen spektralen Bereich der koordinierten Liganden dpe bzw. dpa beobachtet werden. Eine Freischaltung einer Phosphoreszenz durch eine Koordination der dpe bzw. dpe-Liganden an ein Lanthanidion erfolgte hier nicht. Die Liganden dpa und dpe zeigten im kristallinen Festkörper bei Raumtemperatur die gleiche Fluoreszenzbande und zusätzlich trat eine weitere Fluoreszenzbande höherer Wellenlänge auf, welche nur im Festkörper der Liganden dpa und dpe beobachtet werden konnte.

Auch Einflüsse der Komplex- und Koordinationspolymerstrukturen auf die Photolumineszenz der Liganden-zentrierten Lumineszenz ließen sich gut an Verbindungen aus dem LnCl₃-bipy-py-Reaktionssystem untersuchen. Hierbei konnte die sichtbare Lumineszenz der bipy-Moleküle in Abhängigkeit der strukturellen Kondensation vom freien Molekül über einen Komplex zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer hin zu einem Netzwerk beobachtet werden. Die strukturelle Entwicklung startete zunächst bei freiem bipy in kristalliner Form bzw. als freies Molekül in einer eingefrorenen Isopropanol-Matrix bei 77 K. Mit der Bildung des dinuklearen Komplexes [Gd₂Cl₆(bipy)(py)₆](**6**) erfolgte die verbrückende Koordination des bipy-Moleküls zwischen zwei Gd³⁺-Zentren. Im Falle des eindimensionalen Koordinationspolymers ¹[GdCl₃(bipy)(py)₂]-0.5(py)(**13**) erfolgte eine Steigerung der Dimensionalität, indem ein polymerer Strang aus LnCl₃-Baueinheitenverbrückend mit bipy-Liganden verknüpft wurde. Mit dem MOF ²[Gd₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy)(**4**) ging die Verknüpfung von Ln₂Cl₆-Dimeren mit verbrückenden bipy-Molekülen erneut mit einer Steigerung der Dimensionalität einher, indem ein schichtartiges zweidimensionales Netzwerk aufgespannt wurde. Die Liganden-zentrierte Emission der Verbindungen änderte sich im Verlauf der Komplexbildung des Liganden und deren strukturellen Kondensation erheblich (Abb. 108).

Kristallines bipy zeigte als Festkörper bei Raumtemperatur ausschließlich eine Fluoreszenz im UV-Bereich aus dem Singulett-Zustand S₁→S₀ (λ_{max.} = 356 nm). Das Emissionsspektrum von bipy in einer eingefrorenen Isopropanol-Glasmatrix (77 K) zeigt hingegen die tiefblaue Phosphoreszenz des Liganden (λ_{onset} = 401 nm), bei dem die typische Vibrationsaufspaltung des bipy Liganden beobachtet werden konnte. Die Quantenausbeute der Phosphoreszenz beträgt QY = 35 % und die beobachtete Abklingzeit beträgt τ_{obs} = 0.8 ms.³⁴⁵ Mit der

verbrückenden Koordination des bipy-Liganden zwischen zwei Gd^{3+} -Ionen im dinuklearen Komplex $[Gd_2Cl_6(bipy)(py)_6]$ (**6**) wurde die tiefblaue Phosphoreszenz ($\lambda_{Onset} = 409$ nm, $\tau_{obs} = 1.828(2)$ ms) bereits bei Raumtemperatur freigeschaltet und es erfolgte eine geringfügige bathochrome Verschiebung der Vibrationsmaxima. Der verwandte Komplex $[Y_2Cl_6(bipy)(py)_6]$ (**11**) zeigte die gleiche Lumineszenzeigenschaften wie der Gd^{3+} -Komplex(**6**) und besitzt eine Quantenausbeute von QY = 33 %, welche sehr gut mit der QY des bipy-Liganden übereinstimmt.

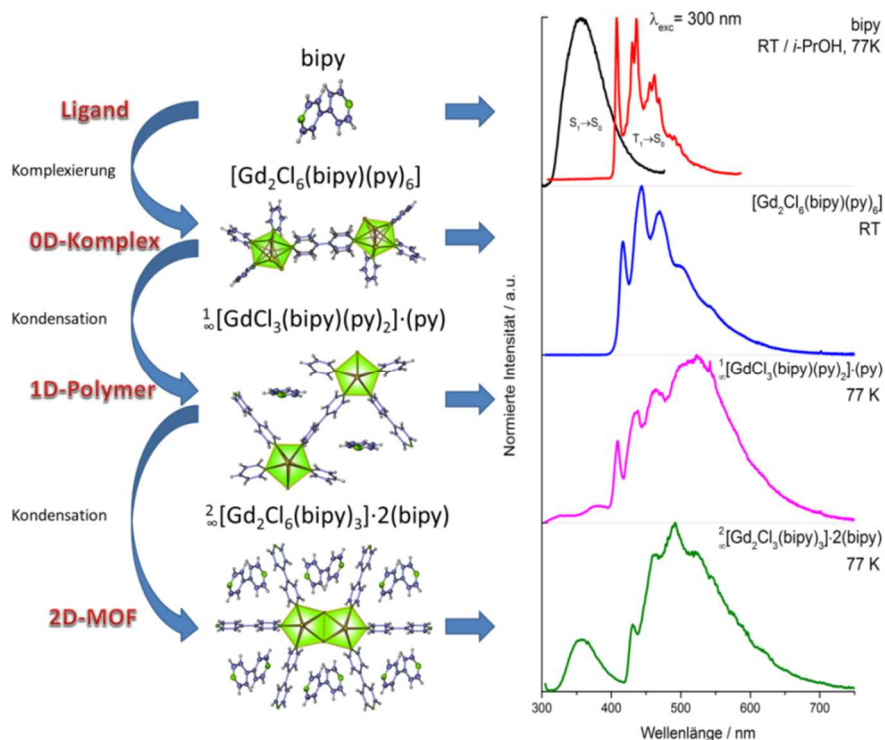


Abb. 108 Darstellung der strukturellen Entwicklung (Komplexierung und Kondensation) der Modellsysteme, startend bei dem Liganden bipy über den dinuklearen Komplex $[Gd_2Cl_6(bipy)(py)_6]$ (**6**), zum eindimensionalen Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[GdCl_3(bipy)(py)_2] \cdot (py)$ (**13**) hin zu den zweidimensionalen MOFs ${}^2_{\infty}[Gd_2Cl_6(bipy)_3] \cdot 2(bipy)$ (**30**) (links) in Korrelation mit den Emissionsspektren (rechts).

Durch die Ausbildung eines Polymerstrangs ${}^1_{\infty}[LnCl_3(bipy)]_n$ innerhalb der Verbindung ${}^1_{\infty}[GdCl_3(bipy)(py)_2] \cdot (py)$ (**13**) verändert sich die Leuchtfarbe der Verbindung bei UV-Anregung von tiefblau nach gelblich-grün. Das Emissionsspektrum zeigte eine stark verformte Phosphoreszenzbande ($\lambda_{Onset} = 399$ nm, $\lambda_{max.} = 523$ nm) und der ermittelte Wert der Quantenausbeute belief sich auf QY = 31 %, und stimmt gut mit dem Wert von freiem bipy überein. Bei einer weiterer Vernetzung der $LnCl_3$ -Baueinheiten und bipy Liganden zum MOF ${}^2_{\infty}[Gd_2Cl_6(bipy)_3] \cdot 2(bipy)$ (**30**) teilte sich das beobachtete Emissionsspektrum in eine Fluoreszenz- ($\lambda_{max.} = 360$ nm) und Phosphoreszenzbande ($\lambda_{Onset} = 420$ nm, $\lambda_{max.} = 492$ nm) auf. Die Bande bei niedrigen Wellenlängen lässt sich auf die Fluoreszenz eingelagerter bipy-Moleküle zurückführen. Aufgrund der fehlenden Koordination eines Gd^{3+} -Ions wurde für die eingelagerten bipy-Moleküle die Phosphoreszenz aus dem Triplett-Niveau-(T₁) nicht freigeschaltet. Die Phosphoreszenzbande basiert auf der Emission aus dem Triplett-(T₁)-Niveau der verbrückenden bipy-Moleküle und korreliert mit einer Abklingzeit von $\tau_{obs} = 0.905(79)$ ms. Die Bandenform stimmt aufgrund der ähnlichen vibronischen Aufspaltung gut mit der Bande des freien Liganden überein. Die absolute Helligkeit der Lumineszenz war gering und konnte nicht mit

dem Auge beobachtet werden. Abschließend lässt sich sagen, dass die Liganden-zentrierte Photolumineszenz bei gleich bleibenden chemischen Komponenten, wie die anorganischen Baueinheiten LnCl_3 und die Liganden Pyridin und Bipyridin, allein durch die Struktur der Verbindungen in denen sie auftritt, beeinflusst und abgeändert werden kann. Hierunter fallen die strukturabhängige Freischaltung radiativer Energieabgabewege, wie zum Beispiel über Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Durch die räumliche Nähe der Ln^{3+} -Ionen und der Liganden können Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten innerhalb von Koordinationsverbindungen auftreten, welche sich auf die Photolumineszenzeigenschaften in Ln^{3+} -haltigen Verbindungen auswirken. Hierzu zählt der sogenannte „Antenneneffekt“ (siehe Kapitel 2.2). Bei Verbindungen in denen der Antenneneffekt vorliegt, wird die Anregungsenergie über erlaubte Übergänge (in der Regel $S_0 \rightarrow S_1$) der Liganden aufgenommen und unter der Passage des Triplett-Zustands T_1 über energetisch passende 4f-Energielevel auf dreiwertige Lanthanidionen übertragen. Hierdurch kann die quantenmechanisch verbotene direkte Anregung der Ln^{3+} -Ionen überbrückt werden. Als Resultat werden quantenmechanisch verbotene Übergänge durch erlaubte Übergänge bei der Anregung ersetzt, was in Gegensatz zu der direkten Anregung der Ln^{3+} -Ionen zu erheblich erhöhten Quantenausbeuten und im Allgemeinen zur intensiveren 4f-4f- Ln^{3+} -Lumineszenz führt.

Das Auftreten eines Antenneneffekts kann bei folgenden Verbindungen beobachtet werden: $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**3**), Sm (**4**), Eu (**5**), Tb (**7**), Dy (**8**), Er (**10**) und Yb (**12**), ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**), Tb (**14**), Dy (**15**), Er (**17**), ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Sm (**28**), Eu (**29**), $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (**31A-G**), Tb (**32**), Dy (**33**), Er (**34**), Yb (**35**), ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**), ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**42**), Er (**44**), ${}^1[\text{ErCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ (**47**), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (**49**), Er (**50**), ${}^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (**51**), $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**), $[\text{ErCl}_3(\text{pyd})_3]$ (**53**). Alle Verbindungen zeigten eine Emission über die 4f-4f-Übergänge der jeweiligen verwendeten Ln^{3+} -Ionen, die mit breiten Anregungsbanden im UV-Bereich korrelieren. Die höchste Intensität der Anregungsbanden konnte für alle betreffenden Verbindungen bei $\lambda = 250$ nm beobachtet werden. Zusätzlich waren zu niedriger Intensität auslaufende Anregungsbanden im langwelligeren UV-Bereich ($\lambda = 280\text{-}315$ nm) sichtbar. In Abhängigkeit zum verwendeten Liganden endeten die auslaufenden Anregungsbanden bei $\lambda = 325$ nm für bipy und pyz, bei $\lambda = 330$ nm für dpe und dpa, sowie bei $\lambda = 400$ nm für pym und pyd. Im Gegensatz zu der Anregung über 4f-4f-Übergänge oder über energetische Zustände organischer Liganden erfolgte die Anregung bei dem Netzwerk ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ über die direkte, erlaubte Anregung den 4f-5d-Übergang des Ce^{3+} -Ions.

Die in den Verbindungen auftretenden Antenneneffekte unterscheiden sich stark in ihrer Ausprägung. Komplexe und Koordinationspolymere auf der Basis von Ln-Cl-bipy zeigen von allen Verbindungen in dieser Arbeit in Abhängigkeit zum Liganden den am stärksten ausgeprägten Antenneneffekt. Speziell die Tb^{3+} -haltigen Verbindungen $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**7**)(QY = 86 %) und $[\text{TbCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ (**14**)(QY = 85 %) weisen aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten eine effektive Einkopplung des Triplett-Zustands des Liganden bipy in die 4f-Energieniveaus des Tb^{3+} -Ions auf. Im Gegensatz dazu sind die Quantenausbeuten in $\text{EuCl}_3\text{-bipy}$ Komplexen und Koordinationspolymere für das Eu^{3+} -Ion, wie $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**5**)(QY = 12 %), relativ niedrig, was auf eine schlechtere Sensitivierung des Ln^{3+} -Ions durch den bipy Liganden hindeutet. Für die Mischkristallreihe ${}^2[\text{Gd}_{2-x}$

$\sqrt{\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3}\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$ liegen die Quantenausbeuten über die komplette Reihe im Bereich von QY = 31-32 % und befinden sich somit zwischen den sehr hohen Quantenausbeuten der Tb³⁺-haltigen Verbindungen (**7**) und (**14**) und den niedrigen Quantenausbeuten der Eu³⁺-haltigen Verbindung (**5**), was durch die Mischverhältnisse der drei unterschiedlichen Lanthanidionen Gd³⁺, Eu³⁺ und Tb³⁺ in den Verbindungen erklärt werden kann. Für das Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})(\mathbf{15})$ konnte eine für Dy³⁺-Ionen zentrierte Emission außerordentlich hohe Quantenausbeute von QY = 8 % gemessen werden, was wiederum die effektive Sensitivierung der Ln³⁺-Ionen über die Anregung des bipy-Liganden zeigt. Im Falle der Koordinationsverbindungen mit den Liganden dpe, dpa, pyz, pym und pyd sind die dort auftretenden Antenneneffekte gegenüber der bipy-haltigen Verbindungen nicht so stark ausgeprägt. So konnte bei der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{42})$ bei Raumtemperatur nur ein kaum sichtbarer Energietransfer vom Liganden auf das Eu³⁺-Ion beobachtet werden. Im direkten Vergleich der Koordinationsverbindungen $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})(\mathbf{49})$ und ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ zeigt der Komplex im Emissionsspektrum einen kleineren Fluoreszenzanteil als das Koordinationspolymer, was auf eine effektivere Sensitivierung des Sm³⁺-Ion über den Antenneneffekt bei dem Komplex $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})(\mathbf{49})$ hindeutet.

Zusätzlich konnte bei Er³⁺-haltigen Verbindungen das Auftreten eines Inner-Filter-Effekts registriert werden.³⁴⁶ Im Falle der Ln-Koordinationsverbindungen handelt es sich hierbei um einen photophysikalischen Mechanismus, bei dem durch eine ligandenzentrierte Emission abgegebene Photonen von 4f-4f-Übergängen des Er³⁺-Ion reabsorbiert werden. In der Folge führt dies zu einer direkten Anregung des Lanthanidions mit anschließender Wiederabgabe der Anregungsenergie über emittierende Ln³⁺-intra-4f-Übergänge. Der Effekt ließ sich bereits bei Ln-N-Koordinationspolymere auf der Basis von 1,2,3-Triazolen beobachten.¹⁸⁰ Bei den Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})(\mathbf{17})$, ${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe}/\text{dpa})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe}/\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{44/47})$, $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})(\mathbf{50})$ und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{53})$ konnten Reabsorptionsbanden von Er³⁺-4f-4f-Übergänge in den Banden der Liganden-zentrierten Emission beobachtet werden. Zusätzlich ist parallel eine Emission über den Übergang ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des Er³⁺-Ions sichtbar.

Bei den vorliegenden Koordinationsverbindungen konnten erstmals umfangreiche photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen an Komplexen und Koordinationspolymeren auf der Basis von LnCl₃ und verknüpften Azin- bzw. Diazin-Liganden durchgeführt werden. Hierbei konnten Erkenntnisse über das Anregungs- und Emissionsverhalten, sowie Informationen über die Energietransferwege gesammelt und ausgewertet werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse über die Verbindungen in Abhängigkeit zum verwendeten Liganden im Detail beschrieben.

3.6.1 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**)

Bei der Komplexreihe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**) handelt es sich um ein einfaches Modellsystem, welches sich zur Untersuchung von Photolumineszenzeigenschaften auf der Basis der Wechselwirkung der verwendeten LnCl₃-Baueinheiten und der bipy- und py-Liganden eignet. Mit dem Komplex konnte ein einzelnes bipy-Molekül zwischen zwei LnCl₃-Baueinheiten durch Koordination fixiert werden. In Folge ergab sich hiermit die Möglichkeit die Lumineszenzeigenschaften in einem isolierten Komplex-

modellsystem zu untersuchen und so Unterschiede zu polymeren Systemen, wie Koordinationspolymere oder MOFs, herauszuarbeiten.

Bei einer Anregung mit UV-Licht konnten die ausgeprägten Photolumineszenzeigenschaften der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Sm}(\mathbf{4}), \text{Eu}(\mathbf{5}), \text{Gd}(\mathbf{6}), \text{Tb}(\mathbf{7}), \text{Dy}(\mathbf{8})$ beobachtet werden. Hierbei zeigten die Verbindungen Lichtemissionen im VIS-Bereich mit unterschiedlichen Farben, die repräsentativ den RGB-Bereich abdecken. In Abhängigkeit vom Lanthanidion ergaben sich blaue ($\text{Y}^{3+}(\mathbf{1}), \text{Gd}^{3+}(\mathbf{6})$), grüne ($\text{Tb}^{3+}(\mathbf{7})$), weißgelbe ($\text{Dy}^{3+}(\mathbf{8})$), orange ($\text{Sm}^{3+}(\mathbf{4})$) und rote ($\text{Eu}^{3+}(\mathbf{5})$) Emissionsfarben (Abb. 109). Die Komplexe mit den Ionen $\text{Nd}^{3+}(\mathbf{3}), \text{Er}^{3+}(\mathbf{10}), \text{Yb}^{3+}(\mathbf{12})$ zeigten hingegen Lichtemissionen im NIR-Bereich. Für die Verbindungen mit $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Ho}(\mathbf{9})$ und $\text{Tm}(\mathbf{11})$ konnten keine Photolumineszenzeigenschaften beobachtet werden. Die Anregungs- und Emissionsspektren für alle untersuchten, lumineszierenden, dinuklearen Komplexe wurden am Festkörper und bei Raumtemperatur aufgenommen.

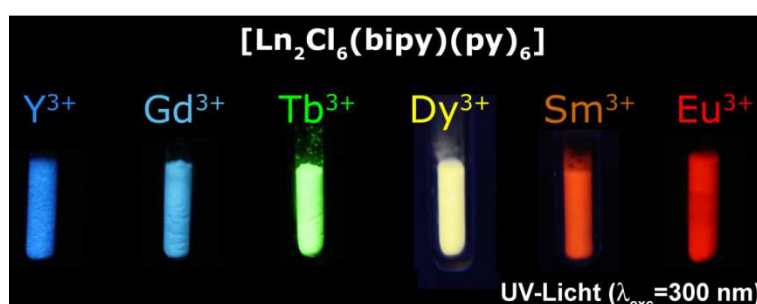


Abb. 109 Photographien der photolumineszierenden Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Gd}(\mathbf{6}), \text{Sm}(\mathbf{4}), \text{Eu}(\mathbf{5}), \text{Tb}(\mathbf{7}), \text{Dy}(\mathbf{8})$, angeregt durch UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$).

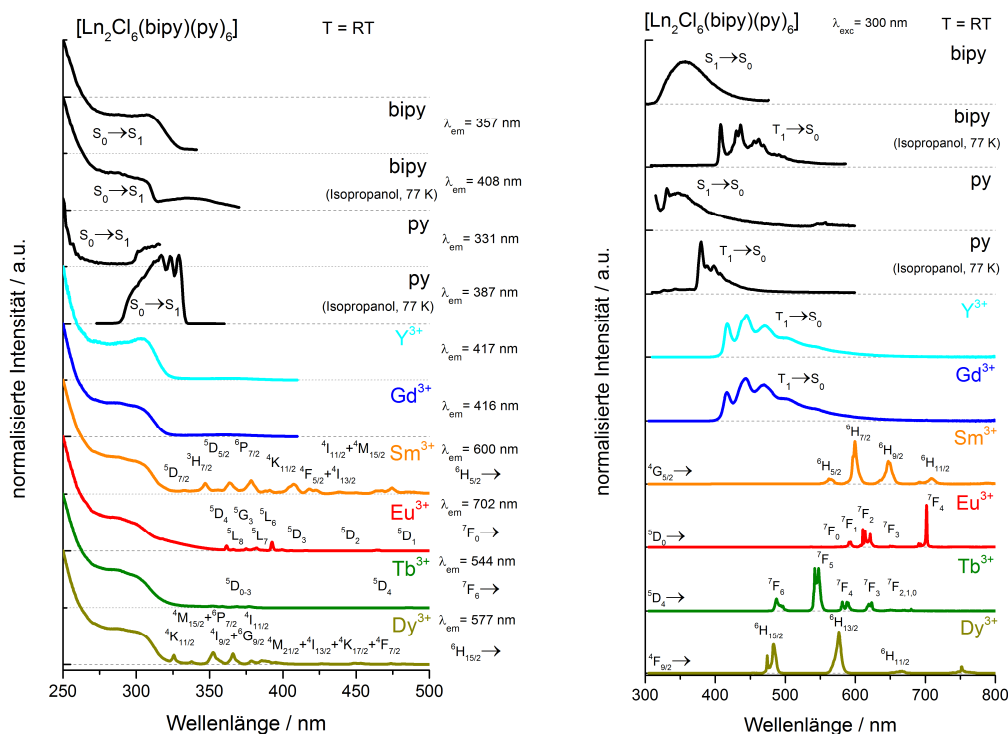


Abb. 110 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-Bereich von bipy in kristalliner Festkörperform bei Raumtemperatur oder gelöst in einer *i*-PrOH Glasmatrix bei 77 K, sowie von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Gd}(\mathbf{6}), \text{Sm}(\mathbf{4}), \text{Eu}(\mathbf{5}), \text{Tb}(\mathbf{7}), \text{Dy}(\mathbf{8})$ im Festkörper bei Raumtemperatur.

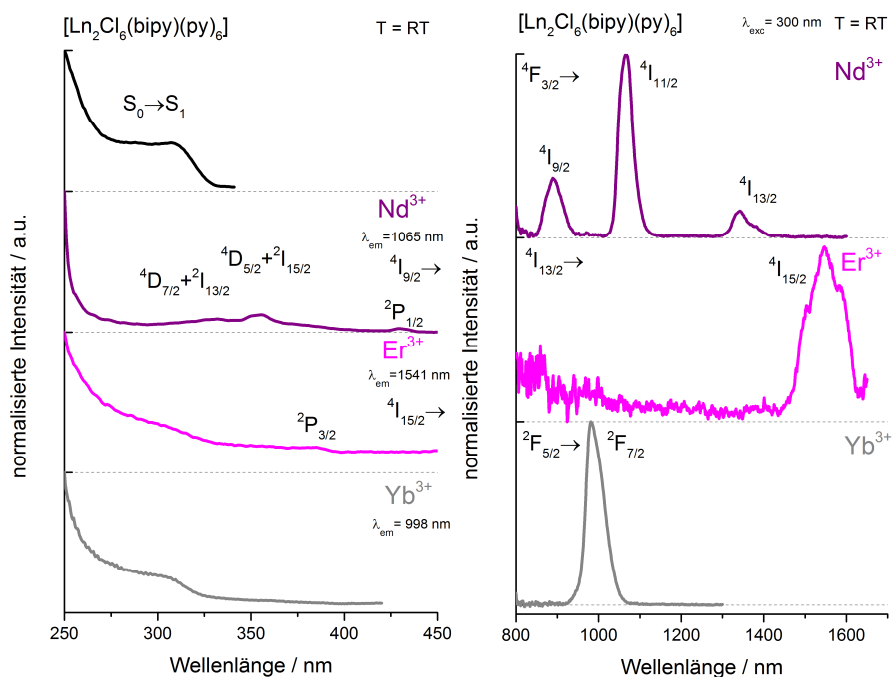


Abb. 111 Anregungs- und Emissionsspektren im UV- bzw. NIR-Bereich von Festkörperproben von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Er}(\mathbf{10}), \text{Yb}(\mathbf{12})$ bei Raumtemperatur.

Für die dinuklearen Komplexe mit den Ionen $\text{Nd}^{3+}(\mathbf{3}), \text{Sm}^{3+}(\mathbf{4}), \text{Eu}^{3+}(\mathbf{5}), \text{Tb}^{3+}(\mathbf{7}), \text{Dy}^{3+}(\mathbf{8}), \text{Er}^{3+}(\mathbf{10})$ und $\text{Yb}^{3+}(\mathbf{12})$ konnten, unter der Anregung von UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$), Lichtemissionen über die Ln^{3+} -typischen $4f$ - $4f$ -Übergänge im VIS-Bereich und NIR-Bereich detektiert werden. Ligandenbasierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz konnte in diesen Fällen nicht beobachtet werden (Abb. 110 und 111). Eine Auflistung der beobachteten Ln^{3+} -zentrierten Übergänge erfolgt in Tabelle 41.

Tabelle 41 Intra- $4f$ -Übergänge und deren Wellenlängen von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Sm}(\mathbf{4}), \text{Eu}(\mathbf{5}), \text{Tb}(\mathbf{7}), \text{Dy}(\mathbf{8}), \text{Er}(\mathbf{10}), \text{Yb}(\mathbf{12})$

Intra- $4f$ -Anregungsübergänge				
UV	$\text{Sm}^{3+}(\mathbf{4})$	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	${}^5\text{D}_{7/2}, {}^3\text{H}_{7/2}, {}^5\text{D}_{5/2}, {}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{K}_{11/2}, {}^4\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$	333, 347, 364, 378, 418, 466, 474 nm
UV	$\text{Eu}^{3+}(\mathbf{5})$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow$	${}^5\text{D}_4, {}^5\text{L}_8, {}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7, {}^5\text{L}_6, {}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_1$	362, 366, 375, 382, 392, 399, 465,
UV	$\text{Tb}^{3+}(\mathbf{7})$	${}^7\text{F}_6 \rightarrow$	${}^5\text{D}_{0-3}, {}^5\text{D}_4$	351, 360, 369, 377, 486 nm
UV	$\text{Dy}^{3+}(\mathbf{8})$	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$	${}^4\text{K}_{11/2}, {}^4\text{M}_{15/2}, {}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{I}_{9/2}, {}^6\text{G}_{9/2}, {}^4\text{I}_{11/2}$	326, 338, 352, 366, 384 nm
UV	$\text{Nd}^{3+}(\mathbf{3})$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	${}^4\text{M}_{21/2}, {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{K}_{17/2}, {}^4\text{F}_{7/2}$	332, 355, 431 nm
UV	$\text{Er}^{3+}(\mathbf{10})$	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	${}^2\text{P}_{3/2}$	386 nm
UV	$\text{Yb}^{3+}(\mathbf{12})$	-	-	-
Intra- $4f$ -Emissionsübergänge				
VIS	$\text{Sm}^{3+}(\mathbf{4})$	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{H}_{11/2}$	564, 600, 648, 708 nm
VIS	$\text{Eu}^{3+}(\mathbf{5})$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow$	${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_6$	579, 592, 616, 652, 699 nm
VIS	$\text{Tb}^{3+}(\mathbf{7})$	${}^5\text{D}_4 \rightarrow$	${}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_0$	490, 545, 585, 621, 651, 668, 680 nm
VIS	$\text{Dy}^{3+}(\mathbf{8})$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}, {}^6\text{H}_{9/2}$	480, 577, 664, 752 nm
NIR	$\text{Nd}^{3+}(\mathbf{3})$	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$	889, 1067, 1340 nm
NIR	$\text{Er}^{3+}(\mathbf{10})$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{15/2}$	nm
NIR	$\text{Yb}^{3+}(\mathbf{12})$	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow$	${}^2\text{F}_{7/2}$	981 nm

Die Koordination von bipy an die schweren Ionen Y^{3+} und Gd^{3+} in den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Gd}(\mathbf{6})$ schaltete die sichtbare Phosphoreszenz des bipy-Liganden frei. Für die dinuklearen Komplexe konnte somit eine breite, aber strukturierte Emission aus dem Triplett-Zustand (T_1) bei Raumtemperatur

($T_1 \rightarrow S_0$: 25,300-15,400 cm^{-1} , 395-650 nm) beobachtet werden. Tieftemperatur-Untersuchungen bei 77 K von bipy in einer *i*-PrOH-Glasmatrix zeigten eine gleichartige, aber hypsochrom verschobene Emissionsbande ($\lambda_{\text{Onset}} = 401 \text{ nm}$; 24.900 cm^{-1} , $\lambda_{1,\text{vib,max.}} = 407 \text{ nm}$; 24.600 cm^{-1}) verglichen mit denen der Gd^{3+} (**6**)- und Y^{3+} (**1**)-Komplexe ($\lambda_{\text{Onset}} = 409 \text{ nm}$; 24.400 cm^{-1} , $\lambda_{1,\text{vib,max.}} = 414 \text{ nm}$; 24.200 cm^{-1}). In Folge dessen wurde die ligandenzentrierte Emission über den Übergang ${}^3\text{IL}(\pi\text{-}\pi^*)$ aus den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1})$, $\text{Gd}(\mathbf{6})$ dem Übergang aus dem Triplett-Zustand $T_1 \rightarrow S_0$ des koordinierten bipy-Moleküls innerhalb der Komplexstruktur zugewiesen. Im Falle der Y^{3+} -haltigen Verbindung(**1**) konnte eine Quantenausbeute für die Phosphoreszenz von $\text{QY} = 33 \%$ beobachtet werden, welche sehr gut mit der Quantenausbeute der Phosphoreszenz von freiem bipy in *i*-PrOH bei 77 K mit $\text{QY} = 35 \%$ ³⁴⁵ übereinstimmt. Durch die Schweratome Y^{3+} und Gd^{3+} konnte somit erfolgreich die Phosphoreszenz des bipy-Moleküls innerhalb der Komplexstruktur $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ freigeschaltet werden.

Die Lichtemissionen der Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1})$, $\text{Nd}(\mathbf{3})$, $\text{Sm}(\mathbf{4})$, $\text{Eu}(\mathbf{5})$, $\text{Gd}(\mathbf{6})$, $\text{Tb}(\mathbf{7})$, $\text{Dy}(\mathbf{8})$, $\text{Er}(\mathbf{10})$ und $\text{Yb}(\mathbf{12})$ genannten Verbindungen korrelieren mit breiten und unstrukturierten Anregungsbanden im UV-Bereich mit Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ (33.000 cm^{-1}) und $\lambda_{\text{max}} < 250 \text{ nm}$ (>40.000 cm^{-1}). Im Falle der Nd^{3+} -Verbindung(**3**) konnte das Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ jedoch nicht beobachtet werden. Der niedrigste energetische Anregungszustand konnte dem Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ des koordinierten bipy-Liganden innerhalb der dinuklearen Komplexe zugeordnet werden, welcher einen hohen molaren Absorptionskoeffizient ($\epsilon(\text{EtOH}) \sim 12.500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)¹⁵⁵ aufweisen. Die Anregungsmaxima erhöhten sich startend von molekularem bipy mit 32.500 cm^{-1} ($\lambda = 308 \text{ nm}$)^{347, 348} über bipy im Y^{3+} -Komplex(**1**) mit 32.900 cm^{-1} ($\lambda = 304 \text{ nm}$) zu bipy im Gd^{3+} -Komplex(**6**) mit 33.000 cm^{-1} ($\lambda = 303 \text{ nm}$). Zusätzlich zu bipy enthalten die Komplexe koordinierende py-Moleküle, welche ebenfalls über einen $S_0 \rightarrow S_1$ Absorptionsübergang mit einer Energie von $\sim 34.800 \text{ cm}^{-1}$ ³⁴⁹ (freies Molekül) verfügen. Im Gegensatz zu den bipy-Molekülen stellen die Pyridin-Moleküle aufgrund ihres niedrigen Absorptionskoeffizienten ($\epsilon(\text{EtOH}) \sim 450 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nur schlechte Lichtfängerantennen dar und üben deswegen nur einen geringen Einfluss auf die Photophysik des Systems aus. Für die Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{3})$, $\text{Sm}(\mathbf{4})$, $\text{Eu}(\mathbf{5})$, $\text{Dy}(\mathbf{8})$ konnte ebenfalls eine direkte Anregung der Ln^{3+} -Ionen über intra-4f-Übergänge registriert werden. Die Übergänge sind quantenmechanisch Verboten (Laporte-Auswahlregel) und korrelieren somit mit niedrigen Absorptionskoeffizienten ($\epsilon(\text{Ln}^{3+}) < 50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).^{96, 350}

Die breiten Anregungsbanden weisen auf die Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen dem koordinierten bipy-Liganden und den Ln^{3+} -Ionen hin. Hierbei wird die Anregungsenergie vom Liganden bipy über den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ aufgenommen und aufgrund der Koordination des bipy an ein schweres Ln^{3+} -Ion erfolgt im Anschluss ein effektiver Intersystem-Crossing-Prozess (ISC) in der Form $S_1 \rightarrow T_1$, so dass der langlebige Triplett-Zustand für eine Sensibilisierung der Ln^{3+} Ionen verwendet werden kann. Abschließend wird über einen Energietransferprozess die Anregungsenergie von Triplett-Zustand des Liganden auf die Ln^{3+} -Ionen übertragen ($T_1 \rightarrow {}^* \text{Ln}$), wobei die Energie im Anschluss über Ln^{3+} -4f-4f-Übergänge als Lichtemission abgegeben wird (Abb. 112).

Die 4f-Übergänge werden durch eine breite Anregungsbande angesteuert, welche mit der Absorptionsbande $S_0 \rightarrow S_1$ von bipy korreliert. Hierdurch kann ein Antenneneffekt zwischen den bipy-Molekülen und den Ln^{3+} -Ionen aufgebaut werden. Aufgrund der Koordination des bipy an ein schweres Ln^{3+} -Ion erfolgt ein sehr schnelles Intersystem-Crossing $S_1 \rightarrow T_1$, so dass der langlebige Triplett-Zustand für eine Sensibilisierung der Ln^{3+} -

Energieübertragung $T_1 \rightarrow {}^*Ln$ eine Emission aus dem Triplett-Zustand des Liganden nicht für Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} beobachtet werden, obwohl die beobachteten Abklingzeiten für Eu^{3+} (**5**) ($\tau_{obs} = 1.373(43)$ ms) und Tb^{3+} (**7**) ($\tau_{obs} = 3.598(56)$ ms) im Bereich des Triplett-Emitters auf Gd^{3+} -Basis liegen ($\tau_{obs} = 1.828(2)$ ms). Die Abklingzeiten von Sm^{3+} (**4**) ($\tau_{obs} = 0.017(1)$ ms) und Dy^{3+} (**8**) ($\tau_{obs} = 0.030(1)$ ms) sind kürzer als die von Eu^{3+} (**5**) und Tb^{3+} (**7**) und können dem starken Einfluss der internen Konversionsprozesse (IC) innerhalb der jeweiligen Ln^{3+} -Ionen zugeordnet werden. Die höchste Quantenausbeute in der Verbindungsreihe über die Anregung via Antenneneffekt fand man für Tb^{3+} (**7**) (QY = 86 %), was wiederum ein Ergebnis der energetischen Position des sensitivierenden Triplett-Niveaus ist. Die Quantenausbeute der Tb^{3+} -haltigen Verbindung liegt im Bereich von Verbindungen mit den höchsten beobachteten Quantenausbeuten auf der Basis von Ln^{3+} -4f-4f, wie zum Beispiel $[Tb(\rho\text{-amino-benzoat})_3(H_2O)]$ (QY = 88%).³⁵³ Für den Eu^{3+} -haltigen Komplex konnten zusätzliche Ligand-to-metal-charge-transfer-(LMCT)-Zustände im Anregungsspektrum bei $\lambda_{max} = 324$ nm ($30.860 \text{ cm}^{-1} = E_{CTS}$) beobachtet werden. Zur Identifikation der Zustände kann die optische Elektronegativität des Liganden X mithilfe Gleichung 34 berechnet werden.³⁵⁴

$$E_{CTS} \approx 30.000 [\chi_{opt}(\text{Ligand X}) - \chi_{uncorr}(\text{Eu})] \text{cm}^{-1} \quad (34)$$

Die Verwendung von $\chi_{uncorr}(\text{Eu}) = 1.99$ ³⁵⁵ ergibt eine Elektronegativität von $\chi_{opt}(X) = 3.02$, welche mit dem Wert auf der Pauling'schen Skala für den Liganden X = Chlor mit 3.0 übereinstimmt und einen Übertrag einer Partialladung (Charge-Transfer (CT)) von $Cl \rightarrow Eu^{3+}$ (LMCT) andeutet. Die kürzere Wellenlänge des LMCT-Übergangs des dinuklearen Komplexes gegenüber denen des Komplexes $[EuCl_2(2,2'\text{-bipy})_2(H_2O)_2]Cl$ ³⁵⁶ ($\lambda_{max} = 340$ nm mit Eu-Cl 270.97 pm) kann durch die kürzeren Eu-Cl Atomabstände (Eu-Cl 263.27(7)-267.98(6) pm) erklärt werden, welche die elektronische Interaktion zwischen Eu^{3+} und Cl^- innerhalb des Komplexes erhöht. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass kürzere Eu^{3+} -Ligand-Abstände mit kürzeren Wellenlängen der CT-Bande einhergehen.³⁵⁷ Die niedrige Quantenausbeute von QY = 12 % des Eu^{3+} -Komplexes(**5**) kann durch die Position der LMCT-Energieniveaus zwischen den S_1 - und T_1 -Zuständen erklärt werden. Die LMCT-Bande kann hierbei die Energie der angeregten S_1 -Zustände aufnehmen und eröffnet somit einen weiteren nicht-emittierenden Weg für eine interne Konversion der Anregungsenergie. In Folge dessen kann weniger Energie per ISC-Prozess von S_1 auf T_1 übertragen werden, was wiederum zu einem weniger stark ausgeprägten Energietransfer $T_1 \rightarrow {}^*Ln$ führt und letztendlich in einer weniger intensiven Emission über intra-4f-Übergänge des Eu^{3+} -Ion resultiert. Nichtsdestotrotz konnte zusätzlich ein Energietransfer vom Eu-Cl-CT-Zustand zum Eu^{3+} -Ion beobachtet werden. Somit wird ein weiterer Anregungsweg, zusätzlich zu dem Energietransfer vom Triplett-Zustand des bipy-Liganden bereitgestellt. Speziell für das Lanthanidion Eu^{3+} konnte eine Abschätzung der internen Quantenausbeute der Eu^{3+} -zentrierten Emission mithilfe der Wert-Formel (Gl. 35) vorgenommen werden.^{358, 359}

$$\text{Interne QY (Eu}^{III}) = (\tau_{obs}/\tau_R) \tau_{obs} A_{MD,0} n^3 (I_{tot}/I_{MD,0})^* \quad (35)$$

$A_{MD,0}$ steht für die spontane Emissionswahrscheinlichkeit (14.65 s^{-1} für Eu^{3+}), n ist der Brechungsindex, I_{tot} die Gesamtfläche des Emissionsspektrum (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=0-6$), und $I_{MD,0}$ die Fläche des Übergangs ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Der Brechungsindex ist in Übereinstimmung mit der Literatur mit 1.5 angegeben,¹⁰⁴ $\tau_R = 2.224$ ms. Die Berechnung ergab einen relativ hohen Wert der internen Quantenausbeute (Eu^{3+}) von 62 % und schließt damit starke Quenching-Effekte, z.B. durch -OH, -NH und -CH Schwingungen, aus.^{166, 167} Dies wird durch die

Koordinationsphäre des Eu^{3+} -Ions bestätigt, die nur Cl^- - und pyridylartige-Liganden enthält. In Kombination mit der ermittelten Quantenausbeute ist die Sensitivierungseffizienz mit $\eta_{\text{sens}} = 0.19$ über den Antenneneffekt $\text{bipy} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ relativ niedrig und stützt somit die Idee einer strahlungsfreien Abgabe der Anregungsenergie über die $\text{Cl} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -CT-Zustände, wobei der Antenneneffekt zwischen bipy und Eu^{3+} effektiv umgangen wird.^{360, 361} Zusätzlich ist das Triplett-Energieniveau an einer energetisch ungünstigen Position und weist somit eine weniger effektive Einkopplung der 4f-Zustände des Eu^{3+} -Ions auf, was zu einem ineffektiveren Energietransferprozess als beim Tb^{3+} -Ion führt.⁹⁶

Für den Liganden bipy und die Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Sm}(\mathbf{4}), \text{Eu}(\mathbf{5}), \text{Gd}(\mathbf{6}), \text{Tb}(\mathbf{7}), \text{Dy}(\mathbf{8})$ wurden die Farbkoordinaten der Emissionsspektren nach CIE-1931³⁶² unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) bestimmt. Die Werte der ermittelten Farbkoordinaten sind in Kombination mit den zugehörigen Quantenausbeuten und beobachteten Abklingzeiten in Tabelle 42 aufgeführt und in Abb. 114 abgebildet. Die freigeschaltete bipy-zentrierte Chromatizität der Phosphoreszenz in den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Gd}(\mathbf{6})$ stimmt annähernd mit der des freien bipy-Moleküls überein. Aus dem gestrichelten Bereich im Farbdigramm wird deutlich, welcher großer Bereich im Farbraum durch die Komplexstruktur und die variablen Ln^{3+} -Ionen abgedeckt werden kann. Die Präsenz der drei RGB-Grundfarben blau (in $\text{Y}(\mathbf{1})$ und $\text{Gd}(\mathbf{6})$), grün (in $\text{Tb}(\mathbf{7})$) und rot (in $\text{Eu}(\mathbf{5})$) ermöglicht mithilfe der gleichen Komplexstruktur weißes Licht zu generieren. Hierbei sind die Möglichkeiten, wie die additive Farbmischung, die durch die Kombination von verschiedenen Anteilen der reinen Lanthanidverbindungen $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Eu}(\mathbf{5}), \text{Gd}(\mathbf{6}), \text{Tb}(\mathbf{7})$ zustande kommt, möglich. Auch die Bildung von Mischkristallreihen mit den Summenformeln $[\text{Y}/\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $x, y = 0-1$ ist plausibel.

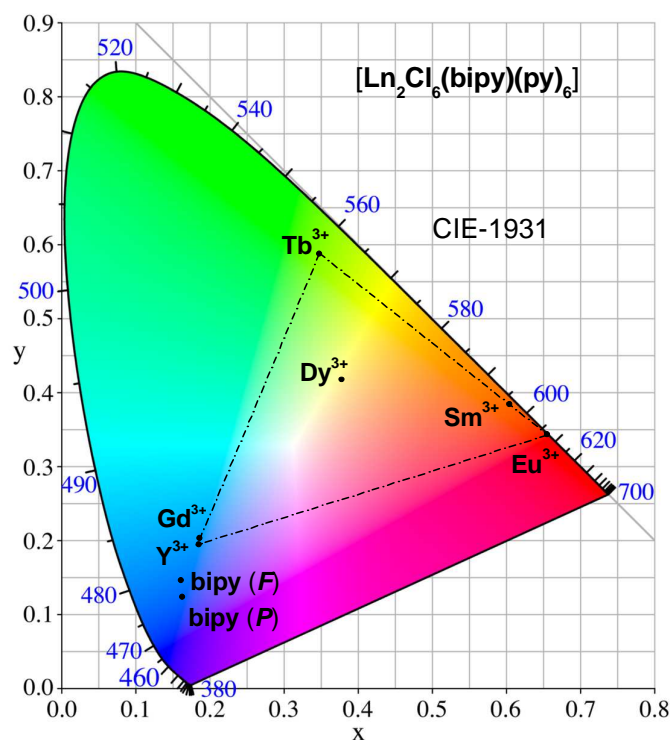


Abb. 114 Farbpunktdiagramm mit eingetragenen Farbkoordinaten von freiem bipy und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Sm}(\mathbf{4})$ - $\text{Dy}(\mathbf{8})$.

Tabelle 42 Farbkoordinaten nach CIE-1931, Quantenausbeuten und Abklingzeiten von bipy und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Sm(4)-Dy(8).

Probe	Messbedingungen	Farbkoordinaten		Quantenausbeuten ^[a]	Abklingzeiten ^[b]
		x	y	QY / %	τ_{obs}
bipy (F)	RT	0.161	0.147	-	-
bipy (P)	<i>i</i> -PrOH, 77 K	0.163	0.124	35 ³⁴⁵	-
Y ³⁺ (1)	RT	0.185	0.195	33 ^[c]	38.1(2) ms
Gd ³⁺ (6)	RT	0.186	0.203	-	1.828(2) ms
Sm ³⁺ (4)	RT	0.604	0.384	-	0.030(1) ms
Eu ³⁺ (5)	RT	0.655	0.343	12 ^[d]	1.40(4) ms
Tb ³⁺ (7)	RT	0.347	0.588	86 ^[d]	3.60(6) ms
Dy ³⁺ (8)	RT	0.378	0.418	-	0.017(1) ms

^[a]Quantenausbeuten für die lichtstärksten Verbindungen ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$). ^[b] λ_{obs} ist ein gemittelter Wert aus gewichteten multi-exponentiellen Abklingzeiten. ^[c]Quantenausbeute für ligandenzentrierte Emission. ^[d]Quantenausbeute für Ln³⁺ zentrierte Emission, angeregt über Antenneneffekt.

3.6.2 Lumineszenzeigenschaften von $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18)

Mit den Koordinationspolymeren $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Ho(16), Er(17), Yb(18) erfolgt eine strukturelle Weiterentwicklung des Modellsystems $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$. Hierbei zeichnet sich das neuartige Modellsystem gegenüber der Komplexstruktur durch die eindimensionale, polymerartige Verknüpfung der LnCl₃-Baueinheiten über bipy-Moleküle aus. Es erfolgt ein Sprung von einem isolierten Komplex hin zu einer Festkörperstruktur mit eindimensionaler Ausdehnung. Hierdurch kann der Einfluss des Koordinationspolymercharakters auf die Photolumineszenzeigenschaften für Verbindungen auf LnCl₃⁻, bipy- und py-Basis untersucht werden.

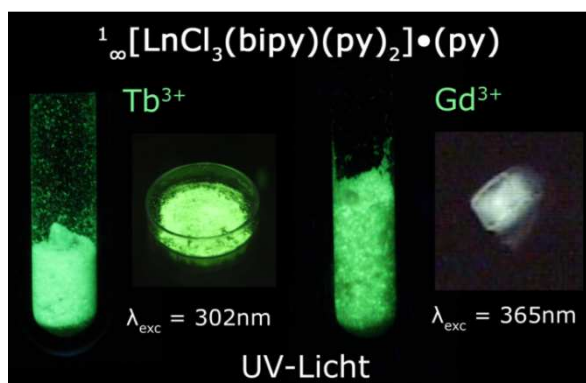


Abb. 115 Abbildung der Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Tb(14) (links) und Gd(13) (rechts) bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlängen $\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$ und 365 nm . Für $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(13)$ ist außerdem ein mit UV-Licht angeregter Einkristall abgebildet.

Hierfür wurden im Zuge dieser Arbeit die Photolumineszenzeigenschaften der eindimensionalen Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Ho(16), Dy(15), Er(17), Yb(18) bestimmt. Bei der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) zeigte die Tb³⁺-haltige Verbindung Tb(14) eine intensive, grüne Lumineszenz, die Gd³⁺-haltige Verbindung(13) wies bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ eine intensive gelblich-grüne Lumineszenz und die Dy³⁺-haltige Verbindung(15) eine schwache weiß-gelbliche Lumineszenz auf. Photographien der emittierenden Koordinationspolymere mit Gd³⁺(13) und Tb³⁺(14) sind in Abb. 115

abgebildet. Für die Er³⁺- und Yb³⁺-haltigen(**17/18**) Polymere konnte eine Emission im NIR-Bereich detektiert werden und die Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**16**) wies keine messbaren Photolumineszenzeigenschaften auf. Für die Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**), Tb(**14**), Dy(**15**) wurden Anregungs- und Emissionsspektren der Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K aufgenommen. Für die Verbindungen mit Er(**17**), Yb(**18**) wurden nur Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Wellenlängen der einzelnen 4f-4f-Übergänge sind in Tabelle 43 abgebildet.

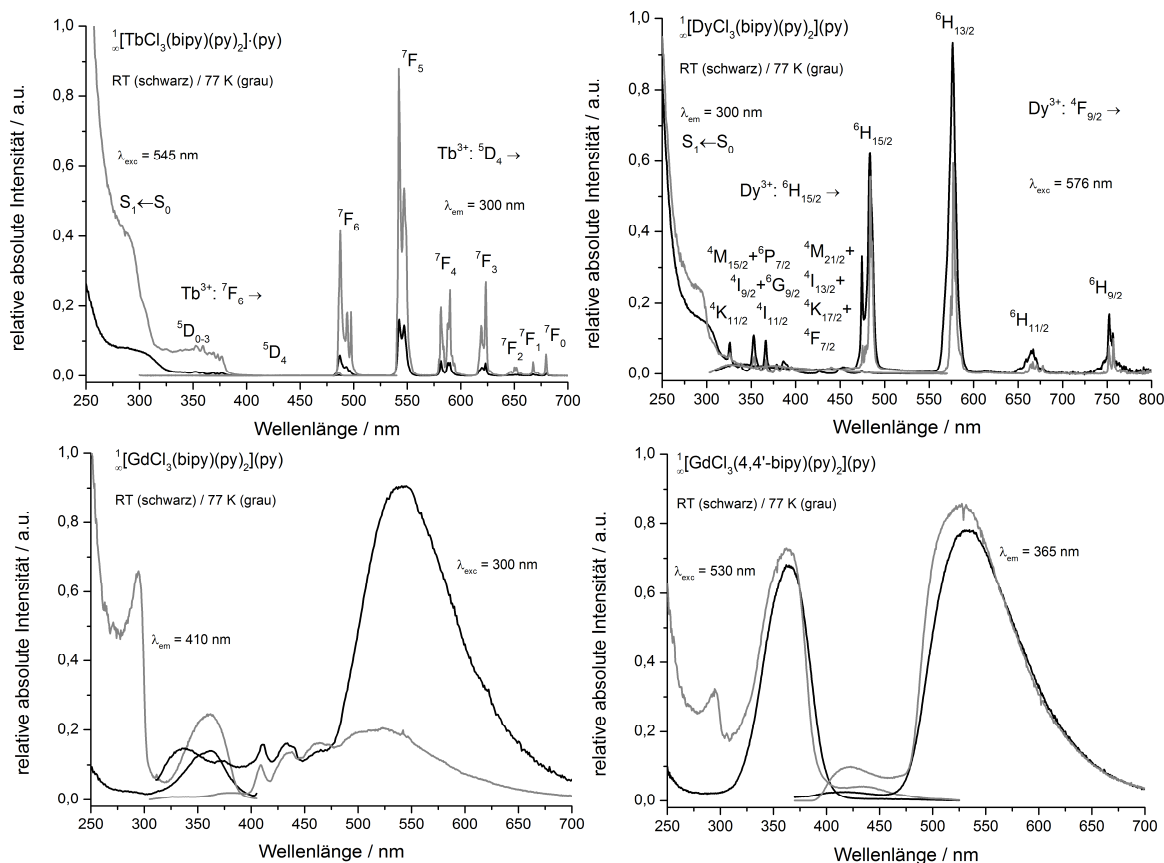


Abb. 116 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-Bereich von Festkörperproben bei Raumtemperatur und 77 K der Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**), Tb(**14**), Dy(**15**).

Tabelle 43 Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Tb(**14**), Dy(**15**), Er(**17**), Yb(**18**).

Intra-4f-Anregungsübergänge			
UV	Tb ³⁺ (14)	${}^7F_6 \rightarrow$	${}^5D_{0-3}, {}^5D_4$
UV	Dy ³⁺ (15)	${}^6H_{15/2} \rightarrow$	${}^4K_{11/2}, {}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}, {}^4I_{9/2} + {}^6G_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4M_{21/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4K_{17/2} + {}^4F_{7/2}$
UV	Er ³⁺ (17)	${}^4I_{15/2} \rightarrow$	${}^2P_{3/2}$
UV	Yb ³⁺ (18)	-	-
Intra-4f-Emissionsübergänge			
VIS	Tb ³⁺ (14)	${}^5D_4 \rightarrow$	${}^7F_6 - {}^7F_0$
VIS	Dy ³⁺ (15)	${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2} - {}^6H_{9/2}$
NIR	Er ³⁺ (17)	${}^4I_{13/2} \rightarrow$	${}^4I_{15/2}$
NIR	Yb ³⁺ (18)	${}^2F_{5/2} \rightarrow$	${}^2F_{7/2}$

Das Emissionsspektrum von ${}^1_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**14**) zeigte die typischen Tb³⁺-zentrierten intra-4f-Übergänge, welche in Tabelle 43 ausführlich aufgelistet sind. Eine Abkühlung der Verbindung auf 77 K führte zu

einer Intensitätssteigerung der Lichtemission, aufgrund der Minimierung thermisch induzierter Quenchingprozesse. Des Weiteren erhöhte sich die Aufspaltung der Stark-Niveaus innerhalb der 4f-4f-Übergänge, was durch die temperaturabhängige, verringerte Schwingung des Tb³⁺-Ions innerhalb der rigiden Kristallstruktur des Koordinationspolymers verursacht wird. Außerdem weist das Fehlen einer Liganden-basierten Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bei Raumtemperatur und Tieftemperatur (77 K) auf die Präsenz eines effektiven Energietransfers der Anregungsenergie vom Liganden zum Metallion hin. Die Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen dem Liganden bipy und dem Ln³⁺-Ion kann durch das Anregungsspektrum nachgewiesen werden. Hierbei konnten zeigt unterschiedliche Signale beobachtet werden, die mit der Tb³⁺-zentrierten Emission korrelierten. Die intensive und breite Anregungsbande im Bereich von $\lambda = 250\text{-}320\text{ nm}$ mit einem Nebenmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ konnte dem Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ der koordinierten bipy-Moleküle zugeordnet werden. Zusätzlich lassen sich die quantenmechanisch verbotene, direkten Anregungsübergänge des Tb³⁺-Ions im Bereich von $\lambda = 325\text{-}385\text{ nm}$ beobachten, die aufgrund des niedrigen Absorptionskoeffizienten allerdings nur schwach ausgeprägt sind.³⁵⁰ Die absolute Quantenausbeute der über den Antenneneffekt angeregten Tb³⁺-Emission beträgt QY = 85 % und ist somit außerordentlich hoch und fällt in den Benchmarkbereich von Komplexen, wie [Tb₂Cl₆(bipy)(py)₆](**7**). Die strukturelle Kondensation vom Komplex zum strangartigen Koordinationspolymer erfolgte somit unter der Beibehaltung der effektiven Lumineszenz über das Tb³⁺-Ion.

Die Lumineszenzeigenschaften $^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(\mathbf{15})$ ähneln denen des dinuklearen Komplexes [Dy₂Cl₆(bipy)(py)₆](**8**) und die zugehörigen Spektren sind in Abb. 116 abgebildet. Hierbei zeigten die Emissionsspektren bei RT und 77 K die typischen intra-4f-Übergänge des Dy³⁺-Ions, welche in Tabelle 43 aufgelistet sind. Messungen bei 77 K wiesen eine stärkere Stark-Niveau-Aufspaltung als bei Raumtemperatur auf. Dies ist ein Hinweis auf die reduzierte thermisch verursachte Bewegung des Dy³⁺-Ions innerhalb der Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen. Zusätzlich konnte eine schwache Fluoreszenz des Koordinationspolymer bei $\lambda_{\text{max}} = 335\text{ nm}$ beobachtet werden. Die absolute Helligkeit der Probe ist deutlich geringer als die der analogen Tb(**16**)-Verbindung. Das Anregungsspektrum zeigte analog zu Tb(**17**) ebenfalls eine breite Bande, welche der $S_0 \rightarrow S_1$ Absorptionsbande des bipy-Liganden entspricht, sowie zusätzlich intra-4f-Übergänge der direkten Anregung des Dy³⁺-Ions. Da die breite Anregungsbande direkt mit der Emission über das Dy³⁺ korreliert, konnte somit ein zwischen den bipy-Molekülen und dem Dy³⁺-Ion ausgeprägter Antenneneffekt nachgewiesen werden. Die geringe Helligkeit der Dy³⁺-Lumineszenz korreliert mit den weniger effizienten 4f-4f-Übergängen der Emission und stellt hiermit den limitierenden Faktor für die geringe Quantenausbeute von QY = 8 % dar.

Eine Untersuchung der Photolumineszenz an $^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(\mathbf{13})$ bei Raumtemperatur zeigte unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$) eine Liganden-zentrierte Emission mit einer breiten Bande im Bereich von $\lambda = 475\text{-}700\text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 533\text{ nm}$, welche mit einer gelblich-grünen Emissionsfarbe einhergeht. Im Bereich von $\lambda = 380\text{-}470\text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 422\text{ nm}$ konnte eine zweite Emissionsbande beobachtet werden, die aufgrund der Überlappung mit der Anregungsbande als Fluoreszenz identifiziert werden konnte. Bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 300\text{ nm}$ trat ein anderes Emissionsverhalten auf. Hierbei konnten im Bereich von $\lambda = 315\text{-}360\text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 337\text{ nm}$ eine Fluoreszenzbande $S_1 \rightarrow S_0$ und eine Phosphoreszenzbande $T_1 \rightarrow S_0$ mit vibronischen Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 411\text{ nm}$, 433 nm , 461 nm beobachtet werden. Die vibronischen Maxima ähneln hierbei stark dem um

einige Wellenlängen verschobenen Spektrum der bipy-Phosphoreszenz. Ein Abkühlen der Verbindung auf 77 K führte zu einer Veränderung des Intensitätsverhältnisses der Emissionsbanden, wobei die Intensität der kurzwelligen Bande ansteigt und die Intensität der langwelligen Bande abnimmt. Das zugehörige Anregungsspektrum bei Raumtemperatur zeigte eine breite Anregungsbande im Bereich 300-400 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm. Bei 77 K zeigte das Anregungsspektrum eine zusätzliche Anregungsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 295$ nm, welche bei Raumtemperatur nicht effektiv populiert werden kann. Die Quantenausbeute der Emission bei $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm betrug $\text{QY} = 35\%$ und befindet sich im gleichen Wertebereich, wie die Quantenausbeute $\text{QY} = 31\%$ der Emission bei $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm ($\text{QY} = 31\%$) und beide Werte stimmen somit gut mit dem Literaturwert der Phosphoreszenz von bipy überein ($\text{QY} = 35\%$).³⁴⁵ In den Spektren konnten keine $4f$ - $4f$ -Übergänge des Gd^{3+} -Ions beobachtet werden und die existierenden $4f$ -Energieniveaus können aufgrund ihrer energetischen Position $>30.000 \text{ cm}^{-1}$ nicht effektiv mit den Liganden wechselwirken. Zusätzlich sind weder die Oxidationsstufen Gd^{2+} und Gd^{4+} zugänglich, was das Auftreten von Charge-Transfer-Zuständen aufgrund von LMCT- oder MLCT-Prozesse unmöglich macht. Der starke Paramagnetismus, bedingt durch sieben ungepaarte Elektronen ($4f^7$ -Konfiguration), sowie der Schweratomeffekt (heavy-atom-effect) mit seinem starken Spin-Orbit-Kopplungseffekt, führen zu einer Erleichterung des Intersystem-Crossing-(ISC)-Prozesses zwischen S_1 - und T_1 -Zustand.¹¹⁴ Dies führt in der Regel zu einer Freischaltung der Phosphoreszenz bei gleichzeitiger Minimierung der Fluoreszenz. Gd^{3+} ist somit ein Modellion für die Ermittlung von Liganden-zentrierten Lumineszenzeffekten in Komplexen, Koordinationspolymeren und MOFs.¹¹⁴

Bei den Koordinationspolymeren $[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Er}$ (**17**), Yb (**18**) beteiligen sich die Lanthanid-Ionen ebenfalls an der Lumineszenz. Hierbei konnten die typischen intra- $4f$ -Übergänge der Er^{3+} - und Yb^{3+} -Ionen im NIR-Bereich (aufgeführt in Tabelle 43) in den Emissionsspektren bei einer Anregung von $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm beobachtet werden (Abb.117).

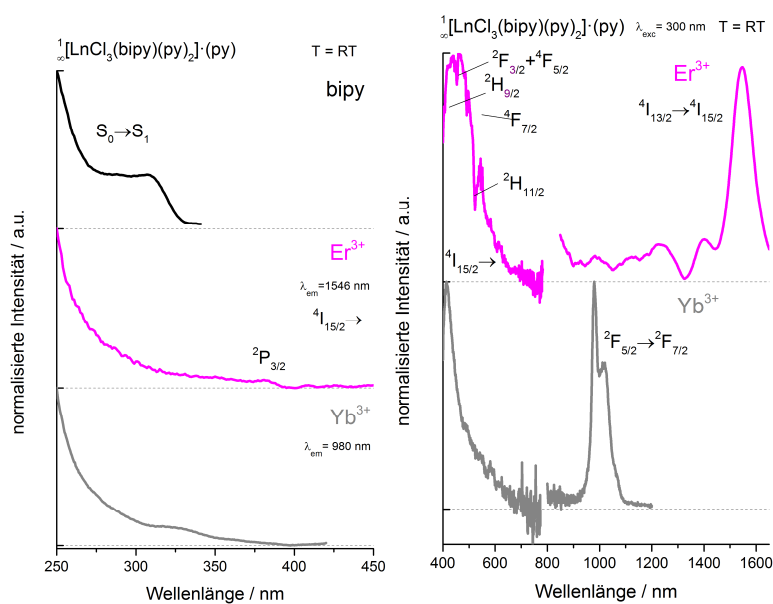


Abb. 117 Anregungs- und Emissionsspektren im UV- bzw. VIS-NIR-Bereich von Festkörperproben bei Raumtemperatur der Koordinationspolymere $[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Er}$ (**17**), Yb (**18**).

Die Übergänge $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ (Er^{3+}) und $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ (Yb^{3+})⁶⁹ korrelieren mit Anregungsspektren, welche breite

Anregungsbanden im Bereich von $\lambda = 250\text{-}325\text{ nm}$ zeigten. Hierdurch wird der Aufbau eines Antenneneffekts nachgewiesen, bei dem die Anregungsenergie durch organische Liganden aufgenommen und über einen Energietransferprozess auf die Lanthanid-Ionen übertragen wird. Das Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den Verbindungen $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**), Tb (**14**), Dy (**15**), welche im VIS-Bereich emittieren. Im Falle der NIR-emittierenden Ionen ist jedoch die Energielücke zwischen dem Anregungszustand und dem emittierenden intra-4f-Übergang erheblich größer (Er^{3+} : $\Delta E = 33.550\text{ cm}^{-1}$, Yb^{3+} : $\Delta E = 28.840\text{ cm}^{-1}$) als in den Verbindungen $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**14**), Dy (**15**). Für beide NIR-Emitter wurde zusätzlich das Lumineszenzverhalten im VIS-Bereich untersucht. Beide Proben zeigten eine schwache, nicht mit dem Auge sichtbare Fluoreszenz im Bereich von $400\text{-}600\text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 415\text{ nm}$ für Er^{3+} und $\lambda_{\text{max}} = 462\text{ nm}$ für Yb^{3+} . Im Falle der Er^{3+} -haltigen Verbindung ließen sich in der beobachteten Fluoreszenz Reabsorptionsphänomene durch die intra-4f-Übergänge $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^2F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$ beobachten, welche einem Inner-Filter-Effekt zugeordnet werden konnten.^{282, 299} Hierbei wird das Er^{3+} -Ion über die aufgezählten Übergänge direkt durch die Fluoreszenz der Liganden-zentrierten Lumineszenz angeregt und emittiert über den für Er^{3+} typischen 4f-Übergang.

Eine Übersicht über den zwischen den organischen Liganden ausgebildeten und Ln^{3+} -Ionen ausgebildeten Antenneneffekts und der Energieübertragungswege für die Verbindungen $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**)- Dy (**15**), Er (**17**), Yb (**18**) ist Abb. 118 abgebildet.

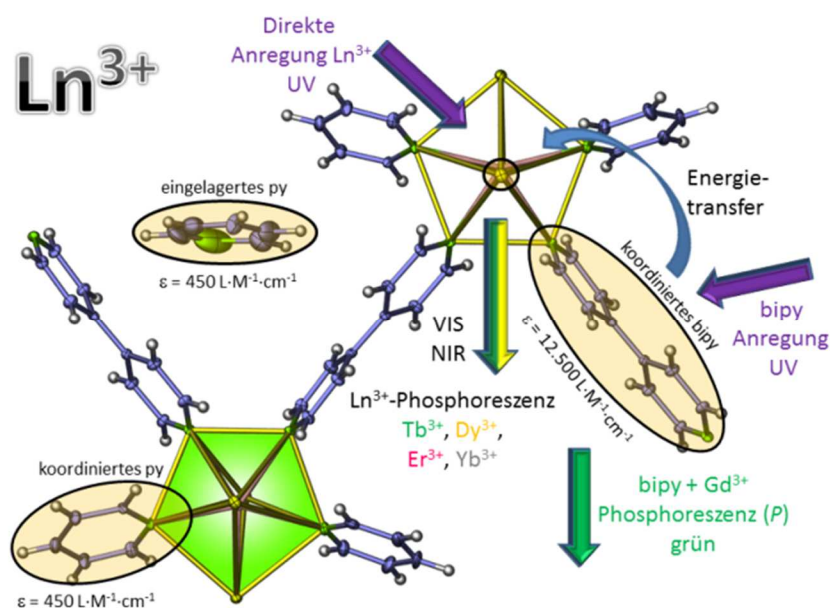


Abb. 118 Schematische Abbildung der Energieaufnahme, -abgabe sowie der Energieübertragungen innerhalb des ein-dimensionalen Koordinationspolymers $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**)- Er (**17**), Yb (**18**)

Durch einen Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ (35.000 cm^{-1}) in Kombination mit einem hohen Absorptionskoeffizienten von bipy ($12.500\text{ L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)³⁴⁵ wird die Anregungsenergie über die koordinierten bipy-Moleküle aufgenommen. Hierbei wird die Energie vom S_1 -Niveau via Intersystem-Crossing-(ISC)-Prozess auf die Lanthanidionen übertragen. Im Fall von Tb^{3+} (**14**) und Dy^{3+} (**15**) bildete sich ein effektiver Antenneneffekt aus, da keine Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzbanden in der Emission beobachtet werden konnten. Für die Verbindungen mit Er^{3+} (**17**) und Yb^{3+} (**18**) konnten die Fluoreszenz des bipy-Liganden beobachtet werden, jedoch

aber nicht die Phosphoreszenz. Die Emission der Lanthanide erfolgte über die emittierenden Niveaus der Ln^{3+} -Ionen (Sm^{3+} : $\sim 17.800 \text{ cm}^{-1}$ ($^4\text{G}_{5/2}$), Eu^{3+} : $\sim 20.100 \text{ cm}^{-1}$ ($^5\text{D}_0$), Tb^{3+} : $\sim 20.500 \text{ cm}^{-1}$ ($^5\text{D}_4$), Dy^{3+} : $\sim 21.500 \text{ cm}^{-1}$ ($^4\text{F}_{9/2}$), Er^{3+} : $\sim 5.200 \text{ cm}^{-1}$, Yb^{3+} : $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$). Wie für die MOFs $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Sm (**28**)- Dy (**33**), Er (**34**), Yb (**35**) und die dinuklearen Komplexe mit $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_2]$ ist der Energieabstand zwischen dem Triplet (T_1)-Zustand und der Emissionsniveaus $>3.500 \text{ cm}^{-1}$, was einen Rücktransfer der Energie vom Lanthanid-Ion auf den Liganden erschwert. Das Energiediagramm für die Zustände in den Koordinationspolymeren ist in Abb. 119 abgebildet.

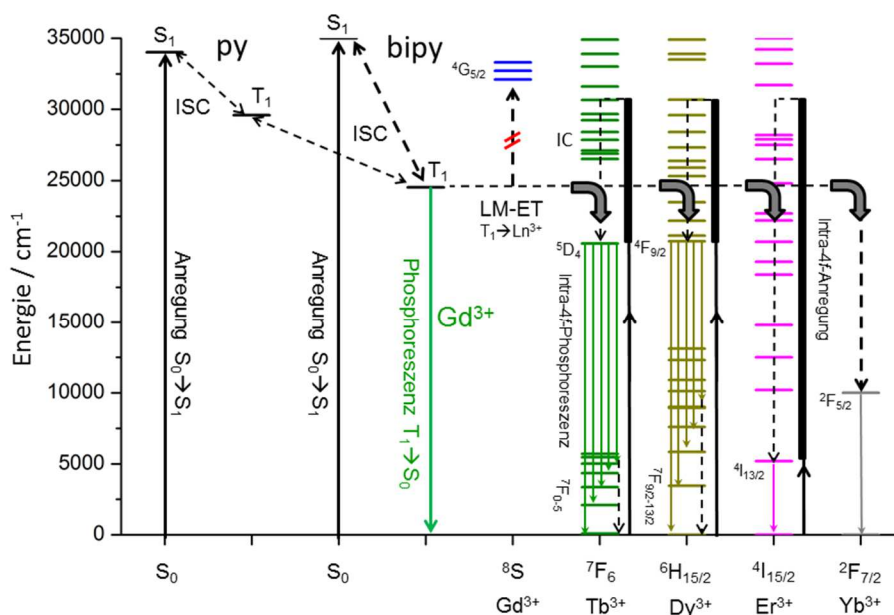


Abb. 119 Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett- / Triplet-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für die eindimensionalen Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**)- Er (**17**), Yb (**18**).

Für den Liganden bipy und die Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**13**)- Er (**17**), Yb (**18**) wurden die Farbkoordinaten der Emissionsspektren nach CIE-1931³⁶² unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ bzw. 365 nm) bestimmt. Die Werte der ermittelten Farbkoordinaten sind in Kombination mit den zugehörigen Quantenausbeuten und beobachteten Abklingzeiten in Tabelle 44 aufgeführt und in Abb. 120 abgebildet. Für die freigeschaltete Chromatizität der Phosphoreszenz des Koordinationspolymers $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ besteht eine Abhängigkeit zur Anregungswellenlänge und zur Temperatur. Durch die Abkühlung verschiebt sich der Farbpunkt bei beiden Anregungswellenlängen hin zur blauen Farbe. Im Gegensatz dazu sind die Farbkoordinaten der Tb^{3+} - und Dy^{3+} -zentrierten Emission annähernd unabhängig von der Umgebungstemperatur. Die Farbkoordinaten der sichtbaren Emission der Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Er}$ (**17**), Yb (**18**) nähern sich der Farbkoordinaten der Emission des freien Liganden bipy an. Gegenüber der blauen Emissionsfarbe des dinuklearen Komplexes $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ ist die Emission des Koordinationspolymers $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ in den grünen Farbbereich verschoben, was wiederum durch die zu dem Komplex unterschiedliche Struktur erklärt werden kann. In Kombination mit der fehlenden Möglichkeit eine rote Farbkomponente einzubringen und den äußerst schwachen Lichtemission im blauen Farbbereich engt sich

der mögliche Farbraum der Emission der Verbindungen auf der Basis der Struktur ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ gegenüber den dinuklearen Komplexen stark ein.

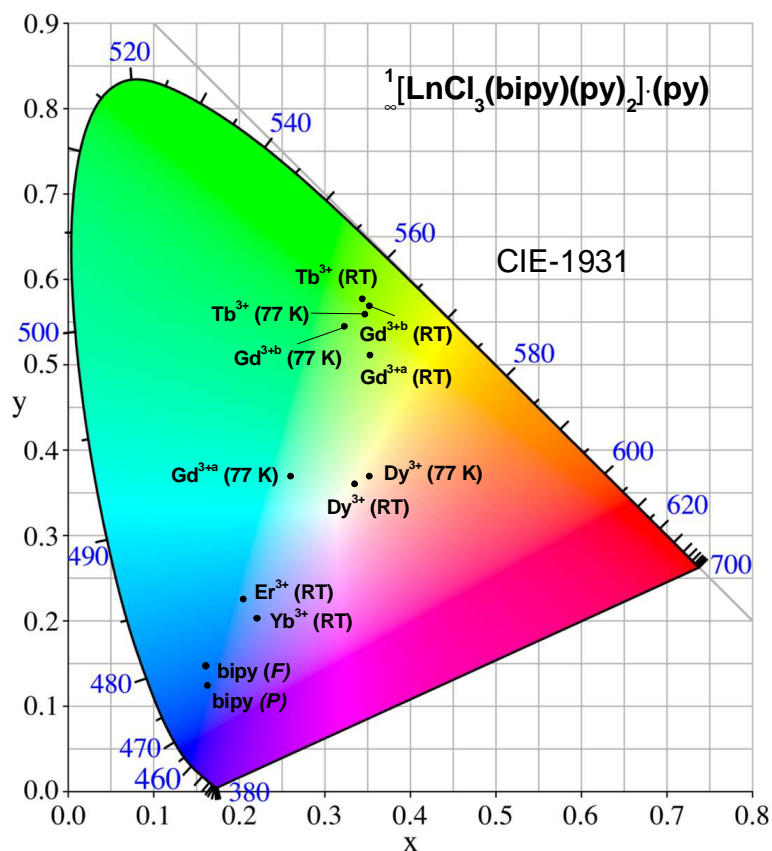


Abb. 120 Farbdigramm mit eingetragenen Farbkoordinaten von freiem bipy und den eindimensionalen Koordinationspolymeren ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Er(17), Yb(18).

Tabelle 44 Farbkoordinaten nach CIE-1931, Quantenausbeuten für ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(13), Tb(14), Dy(15), Er(17), Yb(18).

Probe	Messbedingungen	Farbkoordinaten		Quantenausbeuten
		x	y	QY / %
bipy(F)	RT	0.161	0.147	-
bipy(P)	77 K, <i>i</i> -PrOH	0.163	0.124	-
Gd ³⁺ (13) ^[a]	RT	0.353	0.511	31 ^[c]
Gd ³⁺ (13) ^[b]	77 K	0.260	0.369	-
	RT	0.352	0.569	35 ^[c]
Tb ³⁺ (14) ^[a]	77 K	0.323	0.545	-
	RT	0.344	0.577	86 ^[d]
Dy ³⁺ (15) ^[a]	77 K	0.347	0.559	-
	RT	0.352	0.569	8 ^[d]
Er ³⁺ (17) ^[a]	RT	0.335	0.360	-
Yb ³⁺ (18) ^[a]	RT	0.205	0.225	-
		0.221	0.203	-

^[a] $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$. ^[b] $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, ^[c]Quantenausbeute für ligandenzentrierte Emission. ^[d]Quantenausbeute für Ln³⁺ zentrierte Emission, angeregt über Antenneneffekt.

3.6.3 ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28)-Dy(33), Er(34), Yb(35), $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (31A-G) und ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (38)

Mit den MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28)-Dy(33), Er(34), Yb(35), $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (31A-G) und dem Koordinationspolymers ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (38) konnte erneut die Dimensionalität des Vernetzungsgrads von Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und bipy gegenüber von Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12) und eindimensionalen Koordinationspolymeren erhöht werden. Hieraus ergaben sich zweidimensionale Netzwerke, deren Photolumineszenzeigenschaften durch die Netzwerkbildung zwischen LnCl_3 -Baueinheiten und bipy-Molekülen beeinflusst worden sind. Im Folgenden werden die Photolumineszenzeigenschaften der genannten Verbindungen untersucht und der Einfluss der Struktur ermittelt.

Bei Anregung mit UV-Licht konnten die ausgeprägten Photolumineszenzeigenschaften der MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28)-Dy(33), Er(34), Yb(35), $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (31A-G) und des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (38) beobachtet werden. Hierbei zeigten die Verbindungen in Abhängigkeit des Lanthanidions unterschiedlich farbige Lichtemissionen im VIS-Bereich, wie grün (Tb^{3+} (32)), weiß-gelb (Dy^{3+} (33)), orange (Sm^{3+} (28)) und rot (Eu^{3+} (29)). Für die Dotierreihe ${}^2[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (31A-G)¹⁸⁸ konnte in Abhängigkeit des $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -Verhältnisses ein fließender Farbverlauf von grün über gelb zu orange und rot für die Farbe der Lichtemission (siehe Abb. 121) beobachtet werden. Für die Verbindungen mit den Ionen Gd^{3+} (30), Er^{3+} (34) und Yb^{3+} (35) wurden emittierende Übergänge der Ln^{3+} -Ionen im NIR-Bereich gemessen werden. Im Falle der MOF-Verbindungen wurde bereits grundlegende Lumineszenzuntersuchungen von C. J. Höller durchgeführt, welche als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen.^{86, 188}

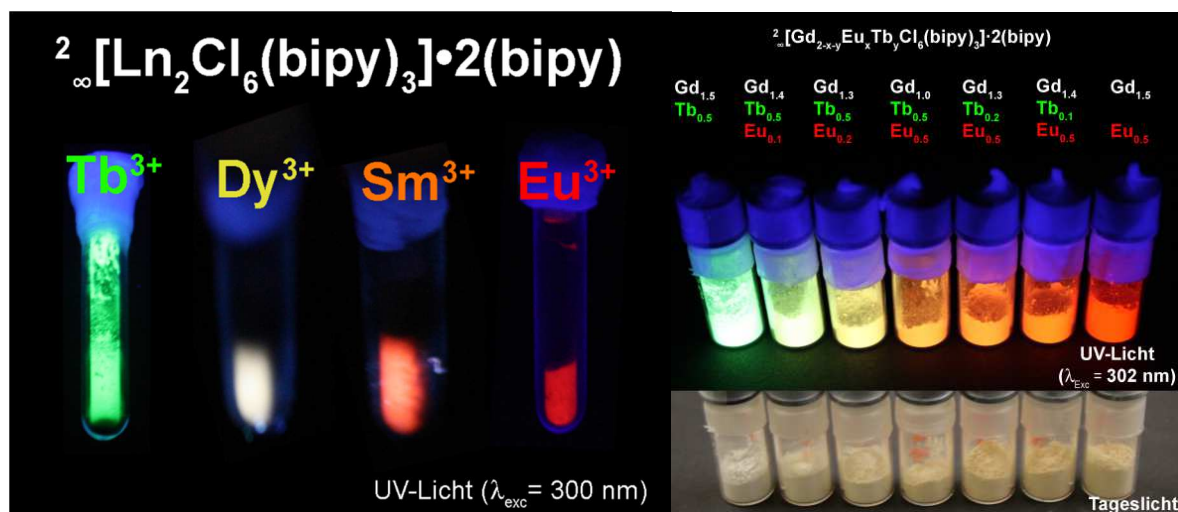


Abb. 121 Photographien der photolumineszenten MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Sm(28)-Gd(30), Tb(32), sowie $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Tb}_y\text{Eu}_x$ (31A-G), angeregt durch UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$).

Die Anregungs- und Emissionsspektren für MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28)-Dy(33), Er(34), Yb(35), $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (31A-G) und des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (38) wurden am Festkörper und bei Raumtemperatur aufgenommen und sind in den Abbildungen 122, 123, 124 und 125 abgebildet.

Im Falle der MOFs mit den Lanthanid-Ionen Sm^{3+} (28), Eu^{3+} (29), Tb^{3+} (32), Dy^{3+} (33) und Nd^{3+} (27), Er^{3+} (34),

Yb³⁺ (**35**) konnten die typischen Ln³⁺-zentrierten intra-4f-Emissionsbanden im VIS und NIR-Bereich beobachtet werden.^{69, 95} Die einzelnen Übergänge sind in Tabelle 45 aufgelistet. Das Emissionsspektrum des Koordinationspolymers von ${}^2_{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ (**38**) zeigte ebenfalls die typischen Sm³⁺-4f-4f-Übergänge ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 563, 597, 646$ und 705 nm). Das Eu³⁺-Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ zeigte eine ungewöhnliche Intensitätsverteilung, wobei der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ Übergang und nicht der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergang die höchste Intensität aufwies. Diese Beobachtung wurde vorher bereits für nicht-zentrosymmetrische verzerrte Koordinationssphären, wie pentagonale-Bipyramiden beschrieben¹⁷⁸ und wird im Zusammenhang mit der hohen Polarisierbarkeit des koordinierenden Liganden diskutiert.³⁶³ Die höhere Liganden-Polarisierbarkeit resultiert in einer größeren Überlappung zwischen dem Lanthanidion und den Ligandenorbitalen und dementsprechend ändert sich der Grad der Kovalenz zwischen Kationen und Liganden,³⁶⁴ was zu einer Intensitätssteigerung des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ Übergangs und somit eine Erhöhung des Ω_4 -Parameters der Judd-Ofelt-Analyse bewirkt.³⁶⁵ Für diesen Effekt konnten bisher noch keine theoretischen Vorhersagen gemacht werden.³⁶⁶ Eine Untersuchung der Abklingzeit ergab einen multiexponentiellen Abfall mit einem Durchschnittswert von $\tau_{\text{obs}} = 1.46(9)$ ms für die Eu³⁺-zentrierte Emission und liegt damit im unteren Wertebereich⁹⁶ und ist vergleichbar mit dem Wert des dinuklearen Komplexes $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**29**) mit $\tau_{\text{obs}} = 1.37(4)$ ms.

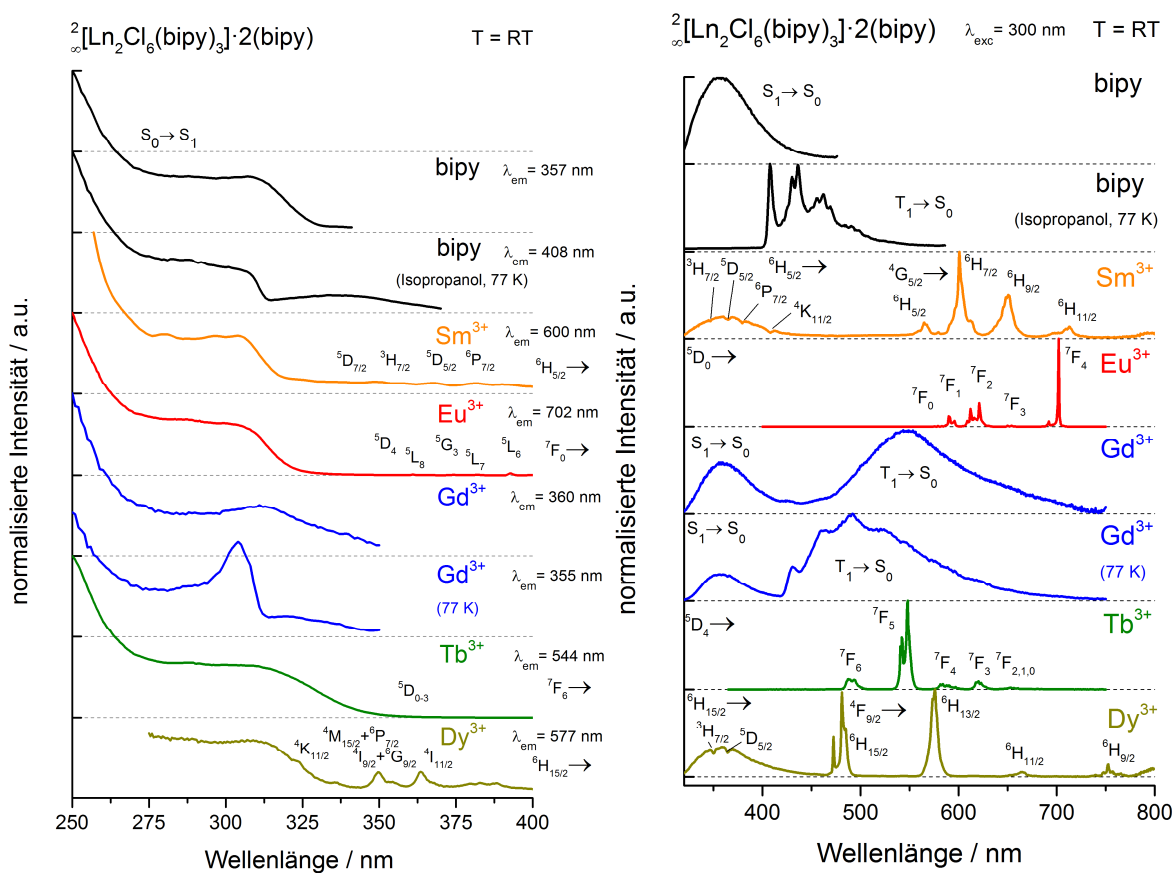


Abb. 122 Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) im UV-VIS-Bereich von bipy als Festkörper bei Raumtemperatur oder in einer *i*-PrOH-Glasmatrix bei 77 K, sowie von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Sm(**28**), Eu(**29**), Gd(**30**), Tb(**32**), Dy(**33**) im Festkörper bei Raumtemperatur, sowie bei 77 K für Ln = Gd(**30**).

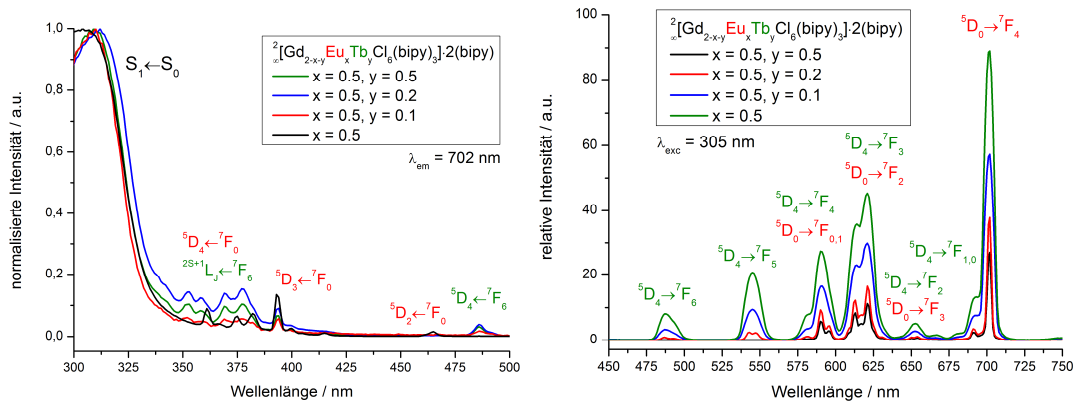


Abb. 123 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-Bereich von Festkörperproben der MOF-Dotierreihe ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (**31A-G**) bei Raumtemperatur.

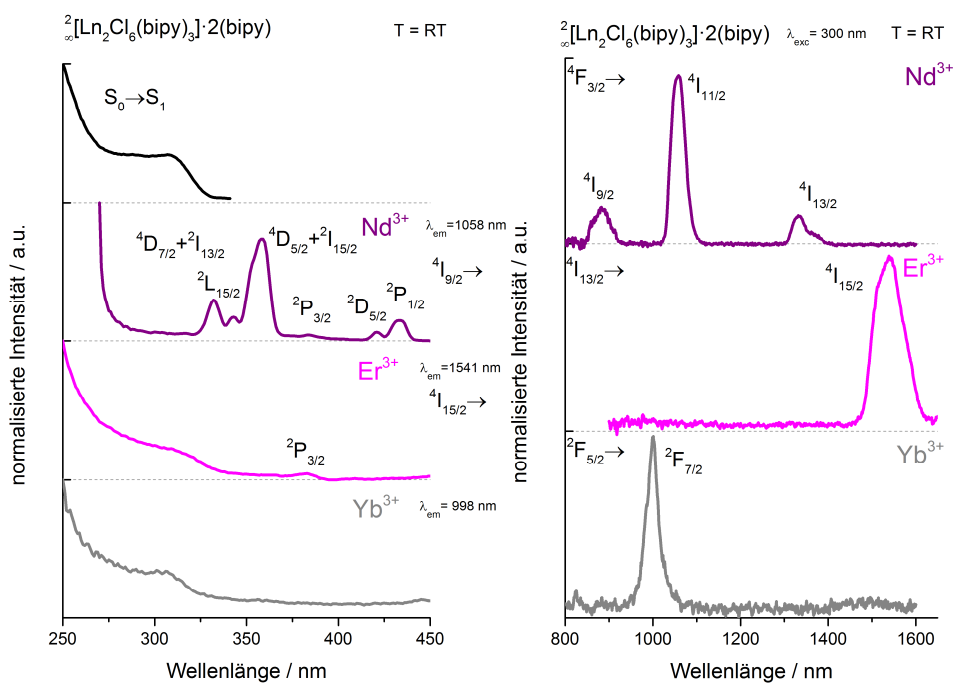


Abb. 124 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-NIR Bereich von Festkörperproben der MOFs ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Er (**29**), Yb (**35**) bei Raumtemperatur.

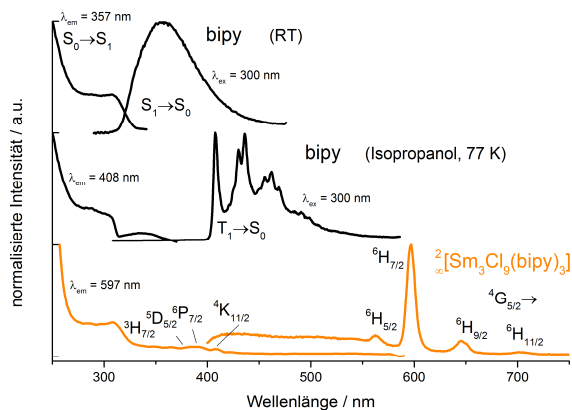


Abb. 125 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-Bereich von bipy und ${}^2_{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**) im Festkörper bei Raumtemperatur und bipy in einer *i*-PrOH Glasmatrix bei 77 K.

Im Falle der Sm³⁺(**28**)- und Dy³⁺(**33**)-haltigen MOFs konnte ebenfalls eine Fluoreszenz mit $\lambda_{\text{max.}} = 356$ nm beobachtet werden, die vermutlich von nicht koordinierenden eingelagerten bipy-Molekülen stammt. Außerdem konnten in den breiten Fluoreszenzbanden schmale Reabsorptionsbanden der 4f-4f-Übergänge der Sm³⁺(**28**)- und Dy³⁺(**33**)-Ionen nachgewiesen werden, welche auf das Vorhandensein eines Inner-Filter-Effekts hinweisen.³⁶⁷ Für das Koordinationspolymer ${}^{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$ wurde eine breite Emissionsbande ab $\lambda = 400$ nm detektiert, die einer Phosphoreszenz aus dem Triplett-Niveau des Liganden bipy zugeordnet werden konnte. Eine Fluoreszenz, wie bei dem MOF ${}^{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{28})$, konnte nicht beobachtet werden. Für die Mischkristallreihe ${}^{\infty}[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$ konnten Emissionsspektren beobachtet werden, die aus Eu³⁺- und Tb³⁺-4f-4f-Übergängen zusammengesetzt sind. Hierbei korrelierte jedoch die Intensität der jeweiligen Übergänge nicht linear mit der Zusammensetzung der Ln³⁺-Ionen. Innerhalb der Lanthanidionen erfolgte eine Übertragung der Anregungsenergie vom Tb³⁺-Ion auf das Eu³⁺-Ion. Hierdurch wirkt Tb³⁺ als Sensitizer für das Eu³⁺-Ion, was zu einer Steigerung der Emissionsintensität der intra-4f-Übergänge des Eu³⁺-Ions und des Tb³⁺-Ions bei gleichbleibender Eu³⁺- und ansteigender Tb³⁺-Konzentration führt. Die Dotierung eines Lanthancarboxylat-MOFs mit geringen Mengen an Eu³⁺ und Tb³⁺,³⁶⁸ sowie die zusammengesetzte Eu³⁺/Tb³⁺-Emission aus einer MOF-Mischkristallreihe auf Adipat-Basis mit Quantenausbeuten im Bereich von QY = 39 % sind bereits literaturbekannt.³⁶⁹ Des Weiteren zeigen Untersuchungen von Y. Cui, dass die Intensitätsverhältnisse der Emissionsbanden der parallel auftretenden Eu³⁺/Tb³⁺-Lumineszenz in MOFs temperaturabhängig sein können.³⁷⁰

Tabelle 45 Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen von ${}^{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(**1**), Sm(**28**), Eu(**29**), Gd(**30**), Tb(**32**), Dy(**33**), Er(**34**), Yb(**35**)

Intra-4f-Anregungsübergänge			
UV	Sm ³⁺ (28)	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^5\text{D}_{7/2}, {}^3\text{H}_{7/2}, {}^5\text{D}_{5/2}, {}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{K}_{11/2}$	333, 349, 367, 381, 408 nm
UV	Eu ³⁺ (29)	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4, {}^5\text{L}_8, {}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7, {}^5\text{L}_6$	361, 366, 374, 382, 393 nm
UV	Tb ³⁺ (32)	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_{0-3}, {}^5\text{D}_4$	351, 360, 369, 377, 486 nm
UV	Dy ³⁺ (33)	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}, {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{I}_{9/2} + {}^6\text{G}_{9/2}, {}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$	323, 336, 350, 364, 383 nm
UV	Nd ³⁺ (27)	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2} + {}^2\text{I}_{13/2}, {}^2\text{L}_{15/2}, {}^4\text{D}_{5/2} + {}^2\text{I}_{15/2}, {}^3\text{P}_{3/2}, {}^2\text{D}_{5/2}, {}^2\text{P}_{1/2}$	332, 343, 358, 384, 421, 433 nm
UV	Er ³⁺ (34)	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{3/2}$	383 nm
UV	Yb ³⁺ (35)	-	-
UV	Sm ³⁺ (38)	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^3\text{H}_{7/2}, {}^5\text{D}_{5/2}, {}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{K}_{11/2}$	349, 366, 379, 406 nm
Intra-4f-Emissionsübergänge			
VIS	Sm ³⁺ (28)	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{H}_{11/2}$	565, 600, 651, 713 nm
VIS	Eu ³⁺ (29)	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_6$	579, 593, 616, 652, 702 nm
VIS	Tb ³⁺ (32)	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_0$	491, 546, 586, 621, 654, 668, 680 nm
VIS	Dy ³⁺ (33)	${}^4\text{F}_9/2 \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}, {}^6\text{H}_{9/2}$	478, 575, 664, 753 nm
NIR	Nd ³⁺ (27)	${}^4\text{F}_3/2 \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$	882, 1059, 1332 nm
NIR	Er ³⁺ (34)	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1539 nm
NIR	Yb ³⁺ (35)	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$	1001 nm
VIS	Sm ³⁺ (38)	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{H}_{11/2}$	563, 597, 646 und 705 nm

Die Verbindungen ${}^{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(**27**)-Dy(**33**), Er(**34**), Yb(**35**), die Mischkristallreihe ${}^{\infty}[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$, sowie das Koordinationspolymer ${}^{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$ wiesen breite Anregungsbanden mit zwei Maxima bei $\lambda_{\text{max}} \sim 305$ nm (32.800 cm^{-1}) und $\lambda_{\text{max.}} < 250$ nm ($> 40.000 \text{ cm}^{-1}$) auf, die mit der Ln³⁺-zentrierten Emission korrelierten. Im Falle der Nd³⁺-haltigen Verbindung konnte das kleinere Maximum nicht beobachtet werden und die starke Anregungsbande tritt bereits bei $\lambda < 275$ nm auf. Die

Anregungsbanden stimmen im direkten Vergleich gut mit der Anregungsbande von freiem bipy überein und können somit einem Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ innerhalb der koordinierenden bipy-Moleküle zugeordnet werden, bei der die Anregungsenergie mittels Energietransferprozess auf die jeweiligen Lanthanidionen übertragen wird. Zusätzlich können in den Anregungsspektren $4f-4f$ -Übergänge der Ln^{3+} -Ionen identifiziert werden, die auf eine direkte Anregung der Ionen zurückzuführen sind. Die einzelnen Anregungsbanden sind in Tabelle 45 aufgeführt. Der hohe molare Absorptionskoeffizient ($\epsilon(\text{EtOH}) \sim 12.500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)³⁴⁵ von bipy führt dazu, dass verglichen mit anderen Liganden, wie py, die anregende UV-Strahlung gut absorbiert wird und bipy somit als effektives Antennenmolekül fungieren kann. Für die Verbindungen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{27})\text{-Dy}(\mathbf{33})$, $\text{Er}(\mathbf{34})$, $\text{Yb}(\mathbf{35})$, die Mischkristallreihe ${}^2[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$, sowie das Koordinationspolymer ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$ liegt somit ein Antenneneffekt vor, wie er im Bereich der der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -zentrierten Lumineszenz mit dem Liganden bipy im MOF-System GWMOF-6 auf der Basis von Carboxy-Liganden aufgetreten ist.³⁶⁹ Eine schematische Abbildung des Antenneneffekts und die Sensitivierung der Ln^{3+} -Ionen erfolgt mit einem Strukturausschnitt der Netzwerke und Energiediagrammen (Abb. 126 und 127 für ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{27})$, $\text{Sm}(\mathbf{28})\text{-Dy}(\mathbf{33})$, $\text{Er}(\mathbf{34})$, $\text{Yb}(\mathbf{35})$, $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\mathbf{31A-G})$ und Abb. 128 für das Koordinationspolymer ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$).

Für die MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{27})\text{-Dy}(\mathbf{33})$, $\text{Er}(\mathbf{34})$, $\text{Yb}(\mathbf{35})$ und die Mischkristallreihe ${}^2[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$ erfolgt die Anregung über den Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ der koordinierten bipy-Moleküle und die Energie wird weiter über einen Intersystem-Crossing-(ISC)-Prozess auf den Triplett-Zustand übertragen. Eingelagerte bipy-Moleküle nehmen auch über diesen Absorptionsprozess Energie auf, geben diese jedoch als Fluoreszenz ab. Die energetische Position des T_1 -Niveaus ($\lambda_{\text{Onset}} = 420 \text{ nm}$; 23.800 cm^{-1}) der MOFs, welches mithilfe der Gd^{3+} -Verbindung($\mathbf{30}$) ermittelt werden konnte, ist $>3.500 \text{ cm}^{-1}$ über dem Emissionsniveau der Ln^{3+} -Ionen (Nd^{3+} : $\sim 18.400 \text{ cm}^{-1}$ (${}^2\text{H}_{3/2}$), Sm^{3+} : $\sim 17.800 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{G}_{5/2}$), Eu^{3+} : $\sim 17.000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^5\text{D}_0$), Tb^{3+} : $\sim 20.500 \text{ cm}^{-1}$ (${}^5\text{D}_4$), Dy^{3+} : $\sim 21.500 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{F}_{9/2}$), Er^{3+} : $\sim 5.200 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{I}_{13/2}$), Yb^{3+} : $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^2\text{F}_{5/2}$) und erlaubt somit die Ausbildung eines effektiven Antenneneffekts zwischen dem Liganden bipy und den verwendeten Lanthanidionen unter der Vermeidung eines Energierücktransfers vom Ln^{3+} -Ion auf den Liganden.³⁵¹ Die Energie wird vom Triplett-Niveau auf die jeweiligen Lanthanidionen übertragen und migriert über eine strahlungsfreie innere Konversion (IC) zu den Emissionsenergieniveaus und wird anschließend über intra- $4f$ -Übergänge abgegeben. Aufgrund des Energietransfers auf die Ln^{3+} -Ionen kann eine Emission aus dem Triplett-Niveau für die Lanthanide Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , sowie Nd^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+} nicht beobachtet werden. Im Falle der Dotierreihe konnten für die Verbindungen ${}^2[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$ Quantenausbeuten im Bereich von $\text{QY} = 31\text{-}32\%$ für $x = 0.5$ und $y = 0.5, 0.2, 0.1, 0$ gemessen werden. Auffällig ist hierbei die Konstanz der Quantenausbeutenwerte über den Dotierbereich. Für die Lumineszenzeigenschaften der im NIR-Bereich emittierenden Verbindungen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{27})$, $\text{Er}(\mathbf{34})$, $\text{Yb}(\mathbf{35})$ spielen die CH-Schwingungen der Pyridylringe, sowie deren Obertonschwingungen ($\nu(\text{CH}) \sim 3.000 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CH})' \sim 6.000 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CH})'' \sim 9.000 \text{ cm}^{-1}$) eine erhebliche Rolle, da sie die strahlungsfreie Abgabe von Anregungsenergie über Molekülschwingungen ermöglichen.

Im Falle des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ wird die Anregungsenergie durch einen Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ (35.000 cm^{-1}) über die koordinierten bipy-Moleküle aufgenommen. Aufgrund des Sm^{3+} -Ions erfolgt die Ausbildung eines Spin-Crossover-Effekts, der wiederum die Spinpaarung des angeregten Elektrons

erleichtert. Als Folge beschleunigt sich der Intersystem-Crossing-(ISC)-Prozess, so dass ein Rückfall in den Grundzustand S_0 via Fluoreszenz nicht stattfindet. Die Energie wird nun auf das Triplett-Niveau T_1 (24.530 cm^{-1}) der Verbindung übertragen, wobei es als Phosphoreszenz abgegeben werden konnte. In Gegenwart des koordinierten Sm^{3+} -Ions bildet sich jedoch ein Antenneneffekt zwischen dem bipy-Linker und dem Ln^{3+} -Ion aus. Hierbei erfolgt nun ein Energietransfer vom Triplett-Niveau auf die $4f$ -Energieniveaus des Sm^{3+} -Ions im Bereich von 24.530 cm^{-1} (T_1) bis 17.800 cm^{-1} ($\text{Sm}^{3+}: {}^4G_{5/2}$). Innerhalb des Sm^{3+} -Ions wandert die Anregungsenergie strahlungslos zum Emissionsniveau ${}^4G_{5/2}$ mit 17.800 cm^{-1} . Ein Rücktransfer der Anregungsenergie vom Sm^{3+} -Ion zu bipy erfolgt nicht, da die Energiedifferenz zwischen T_1 -Zustand des bipys und dem Emissionsniveau von Sm^{3+} mit 6.730 cm^{-1} sehr groß ist. Die Emission erfolgt nun über die bereits weiter oben beschriebenen, charakteristischen Sm^{3+} -intra- $4f$ -Übergänge in den Grundzustand.

Im Falle des Gd^{3+} -MOFs(**4**) konnte bei Raumtemperatur eine Fluoreszenzbande ($\lambda_{\text{max.}} = 360\text{ nm}$; 27.800 cm^{-1}) und eine Phosphoreszenzbande ($\lambda_{\text{max.}} = 550\text{ nm}$; 18.200 cm^{-1}) mit annähernd gleicher Intensität beobachtet werden. Durch Abkühlen auf 77 K verschob sich das Intensitätsverhältnis in Richtung der Phosphoreszenz. Die energetische Position der Fluoreszenzbande veränderte sich nicht. Im Gegensatz dazu veränderte die Phosphoreszenzbande ihre Form und beginnt sich der Triplett-Bande freier bipy-Moleküle anzupassen. Des Weiteren wird die Bande gegenüber der Raumtemperaturmessung hypsochrom verschoben ($\lambda_{\text{Onset}} = 420\text{ nm}$; 23.800 cm^{-1} , $\lambda_{1,\text{vib,max.}} = 431\text{ nm}$; 23.200 cm^{-1}).

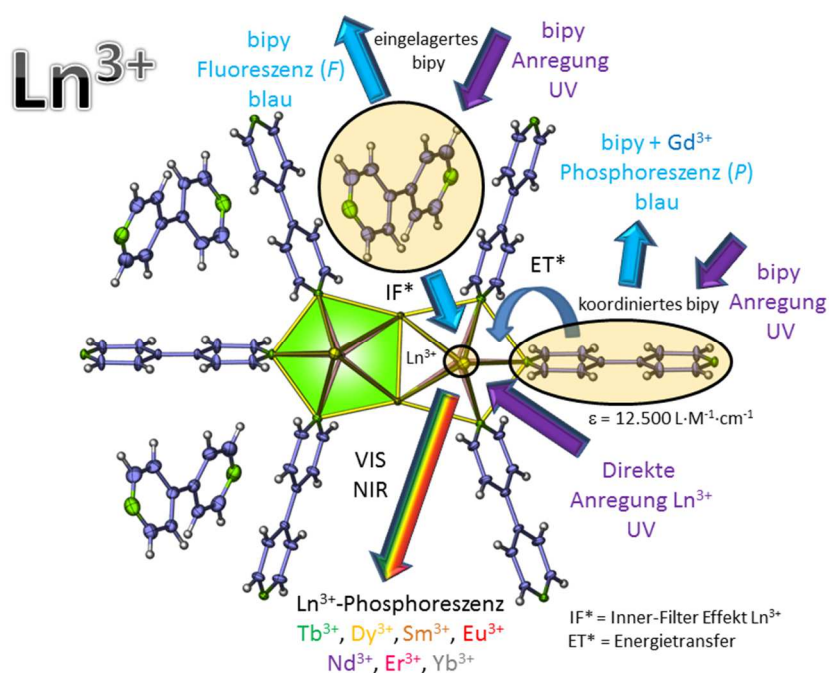


Abb. 126 Schematische Abbildung der Energieaufnahme, -abgabe, sowie der Energieübertragungen innerhalb des MOFs $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Sm (**28**), Eu (**29**), Gd (**30**), Tb (**32**), Dy (**33**), Er (**34**), Yb (**35**).

Im Vergleich mit dem MOF ${}^2_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (**28**) zeigte die Hochtemperaturphase ${}^2_\infty[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**) eine gleichartige Ausbildung des Antenneneffekts zwischen bipy und Sm^{3+} -Ions, sowie nahezu identische Emissionsspektren. Allein die Fluoreszenz von eingelagertem bipy fehlte bei der Hochtemperaturphase. Die Intensität der Emission des Netzwerks ${}^2_\infty[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**) ist schwächer ausgeprägt als die des MOFs ${}^2_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ (**28**). Eine Ursache könnte das sinkende Verhältnis $\text{Sm}^{3+}/\text{bipy}$ sein. Im Falle des

MOFs beträgt dieses 1 zu 2.5, im Falle der HT-Phase nur noch 1 zu 1. Zusätzlich kondensieren die isolierten Sm_2Cl_6 -Cluster im MOF ${}^2[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{2})$ zu eindimensional verknüpften Sm_3Cl_9 -Clustern in der HT-Verbindung ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$. Im Zuge dessen erhöht sich im Zuge des Kondensationsprozess die Auswirkung des Effekts des Konzentrationsquenchings, da es sich um Verbindungen mit 100 % Leuchtzentren handelt.¹²⁸ Hierdurch ergibt sich in Kombination dem schlechteren Ln^{3+} -/Antennenligandverhältnis somit schlechtere Leistungsdaten für die Lumineszenz des Netzwerks ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$.

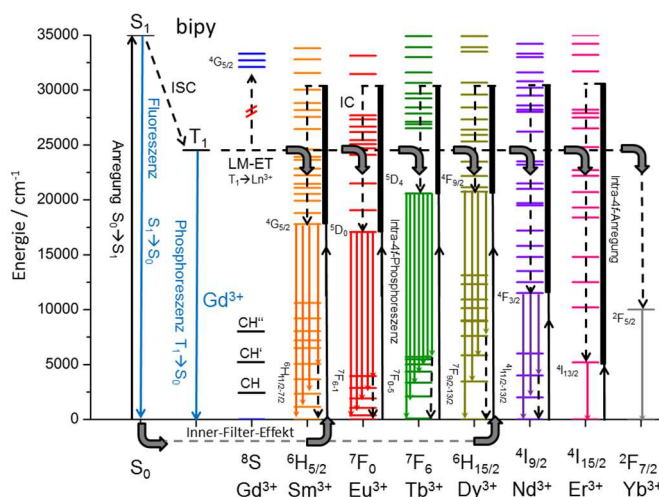


Abb. 127 Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett- / Triplett-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen, sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für die MOFs $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}(\mathbf{27})$, $\text{Sm}(\mathbf{28})$, $\text{Eu}(\mathbf{29})$, $\text{Gd}(\mathbf{30})$, $\text{Tb}(\mathbf{32})$, $\text{Dy}(\mathbf{33})$, $\text{Er}(\mathbf{34})$, $\text{Yb}(\mathbf{35})$.

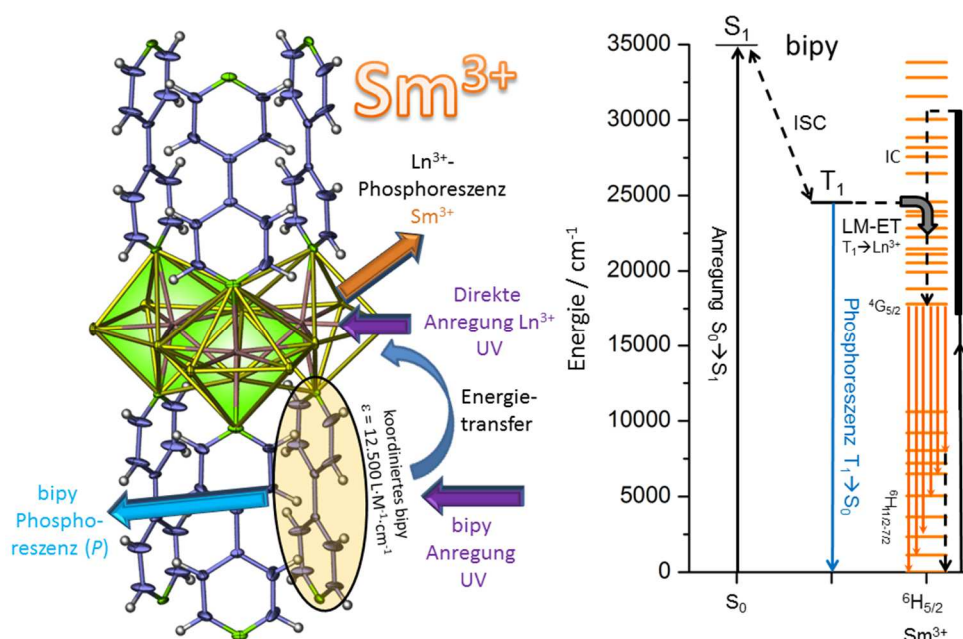


Abb. 128 Schematische Abbildung der Energieaufnahme, -abgabe, sowie der Energieübertragungen innerhalb des Netzwerks ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$ (links). Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett- / Triplett-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen, sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für das Koordinationspolymer ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](\mathbf{38})$ (rechts).

Für bipy konnten bei den Emissionsspektren des Festkörpers bei Raumtemperatur eine Fluoreszenz aus dem angeregten $S_1 \rightarrow S_0$ Zustand beobachtet werden ($\lambda_{\max.} = 356 \text{ nm}$; 28.100 cm^{-1}). Das Emissionsspektrum von bipy in einer eingefrorenen Isopropanol-Glasmatrix (77 K) zeigte hingegen die Phosphoreszenz des Liganden ($\lambda_{\text{Onset}} = 401 \text{ nm}$; 24.900 cm^{-1} , $\lambda_{1.\text{vib.}\max.} = 407 \text{ nm}$; 24.600 cm^{-1}), wobei die typische Vibrationsaufspaltung des bipy-Liganden beobachtet werden konnte.³⁴⁵ Die schwache blaue Lumineszenz von freiem bipy konnte mit dem bloßen Auge beobachtet werden.

Die Phosphoreszenz des MOFs ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (**30**) aus dem Triplett-Zustand $T_1 \rightarrow S_0$ wird durch die verbrückende Koordination der bipy-Moleküle zwischen Gd^{3+} -Ionen ausgelöst und kann mit einem ${}^3\text{IL}(\pi\text{-}\pi^*)$ beschrieben werden. Hierbei wird die Zeit für den Intersystem-Crossing-(ISC)-Prozess durch einen Spin-Orbit-Kopplungseffekt des Gd^{3+} verringert, so dass die Anregungsenergie schneller auf den Triplett-Zustand übertragen wird. In Folge wird die Anregungsenergie über den Triplett-Zustand abgegeben. Die im Gd^{3+} -MOF(**30**) beobachtete Fluoreszenzbande kann somit im Rückschluss nur dem eingelagertem bipy innerhalb der Kavitäten des MOFs zugeordnet werden, welche ihre Anregungsenergie über den unveränderten angeregten Singulett-Zustand abgeben.

Für den Liganden bipy, die MOFs ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Sm (**28**)- Dy (**33**), Er (**34**), Yb (**35**), $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (**31A-G**) und das Koordinationspolymers ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**) wurden die Farbkoordinaten der Emissionsspektren nach CIE-1931³⁶² unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) bestimmt. Die Werte der ermittelten Farbkoordinaten sind in Kombination mit den zugehörigen Quantenausbeuten und beobachteten Abklingzeiten in Tabelle 46 aufgeführt und in Abb. 129 abgebildet.

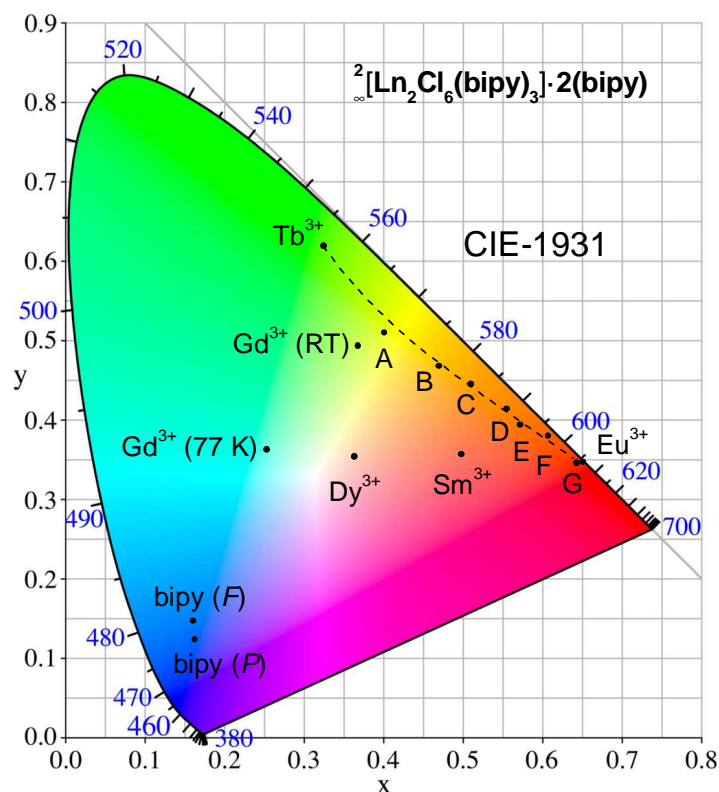


Abb. 129 Farbdigramm mit eingetragenen Farbkoordinaten nach CIE-1931 von freiem bipy und den MOF Verbindungen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**)- Dy (**33**) und $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (**31A-G**).

Für die MOFs mit Eu^{3+} (**29**) und Tb^{3+} (**32**) konnten leuchtstarke Verbindungen mit Emissionen im roten und grünen Farbraum synthetisiert werden. Die Mischkristallreihe ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ zeigte die Möglichkeit auf, die Emission in Abhängigkeit der Lanthanidverteilung stufenlos im Farbton zu verändern. Somit wird ein fließender Übergang von grün zu rot möglich. Bei den Netzwerken ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ fehlt jedoch eine intensiv leuchtende Blaukomponente, wie sie zum Beispiel bei den dinuklearen Komplexen mit $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](6)$ verfügbar ist. Der theoretische Blauemitter ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (**30**) zeigte analog zum eindimensionalen Koordinations-polymer ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ (**13**) jedoch eine gelb-grüne Lumineszenz. Hierdurch engt sich auch im Modellsystem ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ der zugängliche Farbraum stark ein.

Tabelle 46 Farbkoordinaten von freiem bipy und ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**)- Dy (**33**) und $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (**31A-G**).

Probe	Messbedingungen	Farbkoordinaten		Quantenausbeuten	Abklingzeiten
		x	y	QY	τ_{obs}
bipy (F)	RT	0.161	0.147	-	-
bipy (P)	<i>i</i> -PrOH, 77 K	0.163	0.124	0.35 ³⁴⁵	-
Sm^{3+} (28)	RT	0.498	0.357	-	-
Eu^{3+} (29)	RT	0.651	0.347	-	1.46(9) ms
Gd^{3+} (30)	RT	0.368	0.493	-	-
Gd^{3+} (30)	77 K	0.253	0.363	-	-
$\text{Gd}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}$ (31A)	RT	0.401	0.510	-	-
$\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.5}$ (31B)	RT	0.470	0.468	-	-
$\text{Gd}_{1.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.5}$ (31C)	RT	0.510	0.445	-	-
$\text{GdEu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$ (31D)	RT	0.555	0.414	0.32	-
$\text{Gd}_{1.3}\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.2}$ (31E)	RT	0.572	0.394	0.31	-
$\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.1}$ (31F)	RT	0.607	0.380	0.31	-
$\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}$ (31G)	RT	0.643	0.346	0.32	-
Tb^{3+} (32)	RT	0.325	0.619	-	-
Dy^{3+} (33)	RT	0.364	0.354	-	-
Sm^{3+} (38)	RT	0.351	0.327	-	-

3.6.4 Lumineszenzeigenschaften von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (**20**)

Bei der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (**37**) handelt es sich ebenfalls um ein zweidimensionales Netzwerk analog zu den MOFs ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Sm (**28**)- Dy (**33**), Er (**34**), Yb (**35**), $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ (**31A-G**) und dem Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**). Hierdurch konnte der Einfluss des Ce^{3+} -Ions mit seinen anregbaren und emittierenden $4f \leftrightarrow 5d$ -Übergang auf die Photolumineszenzeigenschaften von Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und bipy untersucht werden.

Die Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (**37**) wies bei der Beleuchtung mit UV-Licht keine mit dem Auge sichtbaren Photolumineszenzeffekte auf. Untersuchungen der Probe im Photolumineszenzspektrometer (Abb. 130) zeigen jedoch breite Anregungs- ($\lambda_{\text{em}} = 320\text{-}400\text{ nm}$) und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 284\text{ nm}$). Die Emission von UV-Licht erfolgte im Bereich von $\lambda = 320\text{-}400\text{ nm}$ mit zwei Maxima bei $\lambda_{1,\text{max}} = 336\text{ nm}$ und $\lambda_{2,\text{max}} = 360\text{ nm}$ mit einer weiter ausfallenden Flanke mit $\lambda > 400\text{ nm}$. Der berechnete Farbpunkt nach *CIE-1931*³⁶² beträgt $x = 0.160$, $y = 0.016$ und ist nicht mehr sinnvoll auf einem Farbdiaagramm abbildbar, da der Schwerpunkt der Emission im UV-Bereich ist. Das dazugehörige Anregungsspektrum wies eine intensive Bande bei $\lambda < 310\text{ nm}$ auf und hatte ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 284\text{ nm}$ und eine intensive Flanke bei $\lambda < 270\text{ nm}$. Im Gegensatz dazu ergaben parallele Messungen an dem freien Liganden bipy ein anderes Emissions- und Anregungsverhalten und

ein Abgleich der Banden des Netzwerks ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(\mathbf{37})$ mit den von bipy im Fingerprintverfahren, brachte keine Übereinstimmung.

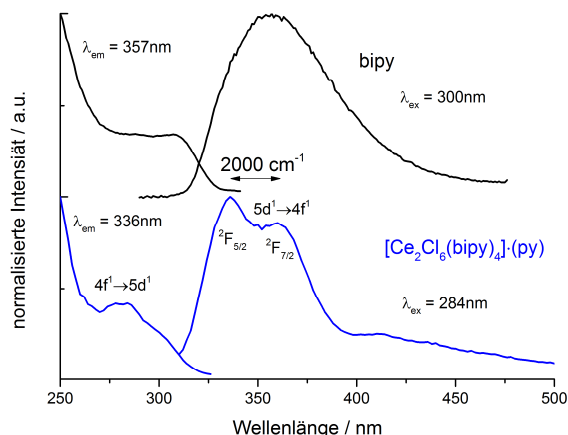


Abb. 131 Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(\mathbf{20})$ bei Raumtemperatur.

Bei der Anregung und Emission spielen die koordinierenden bipy-Liganden somit keine Rolle. Im Zuge der Untersuchungen konnte das Anregungs- und Emissionsspektrum mithilfe einer Metall zentrierten Anregung und Emission des Ce^{3+} -Ions erklärt werden. Hierbei erfolgte eine direkte Anregung des Ce^{3+} -Ions über den Übergang $4f^1 \rightarrow 5d^1$ in das $5d^1$ -Niveau (Abb. 132). Anschließend emittierte das Ce^{3+} -Ion aus dem angeregten $5d^1$ -Niveau über den Übergang $5d^1 \rightarrow 4f^1$ in das $4f^1$ -Grundniveau, wobei der Grundzustand durch Spin-Orbit-Kopplung in die Niveaus ${}^2F_{7/2}$ und ${}^7F_{5/2}$ aufgespalten ist. Der energetische Abstand der beiden Grundniveaustände betrug $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ und kann im Abstand der beiden Emissionsmaxima wiedergefunden werden. Die Emission im ultravioletten bis blauen Lichtbereich kann durch den nephelauxetischen Effekt der Chloridionen innerhalb des Cer-MOFs($\mathbf{20}$) erklärt werden, da zum Beispiel CeCl_3 dotiert in NaCl Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max}} = 346$ und 373 nm) ähnliche, jedoch zu geringfügig niedrigere Energien verschobene Emissionsbanden aufweist.³⁷¹

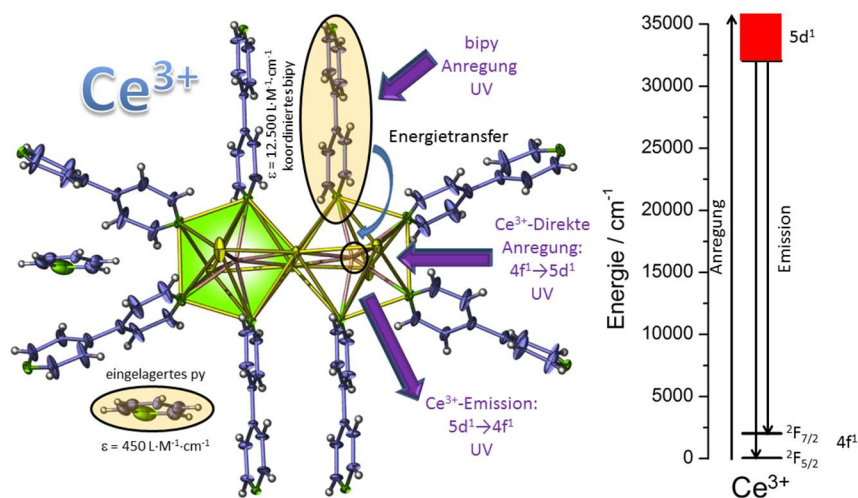


Abb. 132 Schematische Darstellung der UV-Licht-Absorption, Anregung und Emission über Ce^{3+} -Ionen an einem Strukturausschnitt von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(\mathbf{20})$ (links). Energiediagramm zur Anregung und Emission der Ce^{3+} -Ionen in ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})(\mathbf{20})$. Der Anregungspfeil stellt die Minimumanregungsenergie dar.

3.6.5 Lumineszenzeigenschaften von $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(42), Gd(43), Er(44)

Die Darstellung der Koordinationspolymere $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(42), Gd(43), Er(44) erlaubte eine Untersuchung über den Einfluss der Liganden auf die Photolumineszenzeigenschaften der Verbindungen basierend auf LnCl_3 - und Azin-Liganden. Hierbei wurde der Linker-Ligand bipy durch den verlängerten Liganden dpe ausgetauscht und die Photolumineszenzeigenschaften der Koordinationspolymere mit dem dpe-Liganden ermittelt.

Die synthetisierten Koordinationsverbindungen zeigten bei der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur nur eine schwache, mit dem Auge kaum wahrnehmbare Lumineszenz im blauen Farbbereich, welche stark hinter der intensiven Lumineszenz in grün-gelber Farbe des Liganden dpe zurück bleibt. In Folge wurden die zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen und des freien Liganden dpe am Festkörper bei RT und 77 K bestimmt und sind in Abb. 133 abgebildet. Die jeweiligen Farbpunkte der Emissionsspektren wurden nach *CIE-1931*³⁶² berechnet und sind in Kombination mit denen der dpa-Verbindungen in Kapitel 3.6.6 aufgeführt. Einzelne Übergänge der Ln^{3+} -Ionen sind in Tabelle 47 aufgeführt.

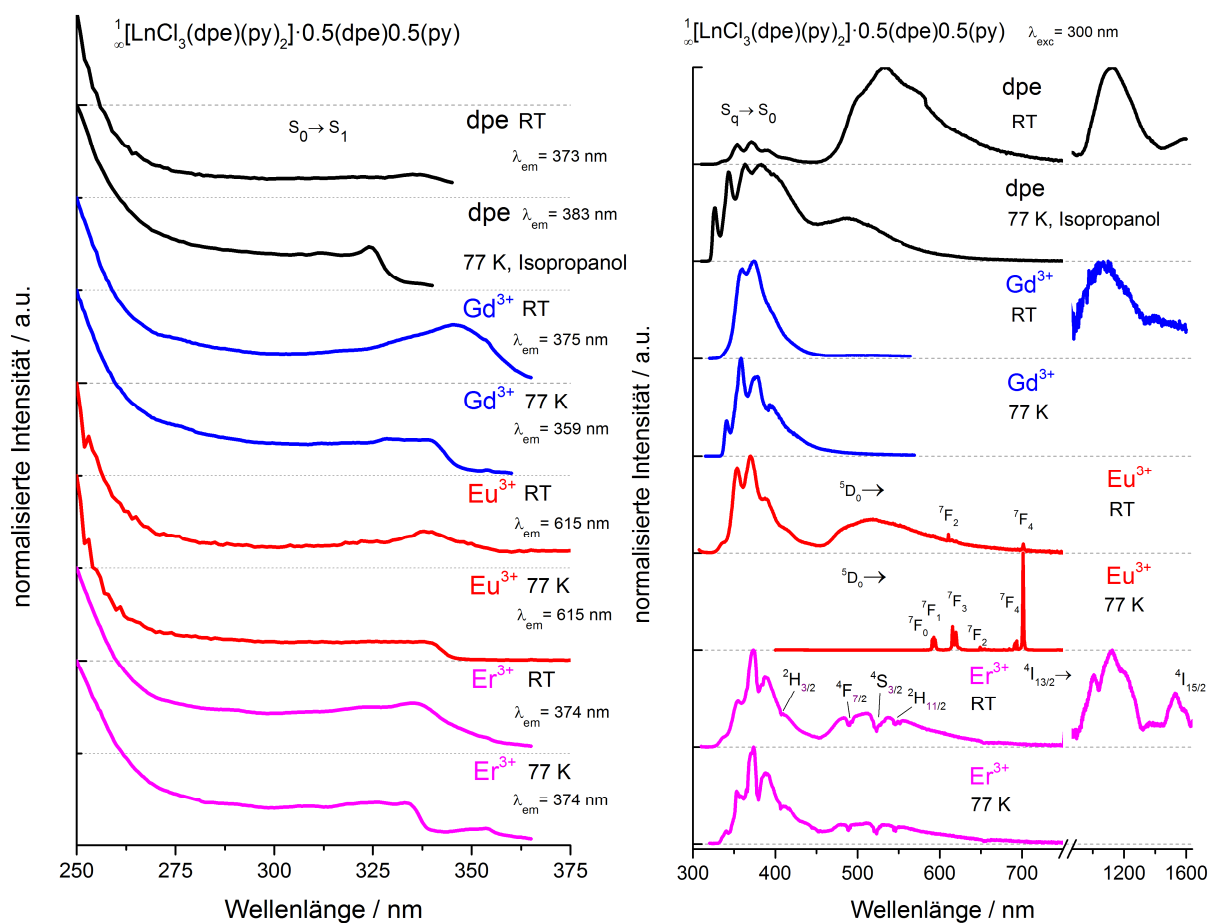


Abb. 133 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-NIR Bereich von Festkörperproben bei Raumtemperatur und 77 K der Koordinationspolymere $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(42), Gd(43), Er(44) und dpe.

Tabelle 47 Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen von $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**).

Intra-4f-Anregungsübergänge			
VIS (Reabsorption)	Er ³⁺ (44)	$^4_{15/2} \rightarrow ^2_{H_{3/2}}, ^4_{F_{7/2}}, ^4_{S_{3/2}}, ^4_{H_{11/2}}$	408, 491, 523, 548 nm
Intra-4f Emissionsübergänge			
VIS	Eu ³⁺ (42)	$^5_{D_0} \rightarrow ^7_{F_0}, ^7_{F_6}$	579, 593, 617, 649, 702 nm
NIR	Er ³⁺ (44)	$^4_{13/2} \rightarrow ^4_{15/2}$	1528 nm

Der Ligand dpe zeigte als Festkörper bei Raumtemperatur eine breite Anregungsbande im Bereich von $\lambda = 250$ -350 nm mit einem Maxima $\lambda_{\text{max}} < 260$ nm und einem Nebenmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 336$ nm. Tieftemperaturuntersuchungen des Liganden in einer *i*-PrOH-Matrix wiesen einen gleichartigen Befund auf. Hierbei trat das große Maximum der Anregungsbande ebenfalls bei $\lambda_{\text{max}} < 260$ nm auf, wobei durch einen lösungsmittelabhängigen Effekt hypsochrom zu $\lambda_{\text{max}} = 325$ nm verschoben wurde. Die Bande beschreibt den Absorptionsvorgang von Licht, wodurch das Molekül vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 angeregt wird. Die Emissionsspektren des Liganden im Festkörper wiesen eine breite, schwache Fluoreszenzbande ($\tau_{\text{obs}(\emptyset)} = 15.5(1)$ ns) im Bereich von $\lambda = 330$ -430 nm mit fünf Vibrationsmaxima ($\lambda_{\text{vib.max.}} = 336, 354$ nm, 371 nm, 392 nm, 416 nm) und eine starke Fluoreszenzbande ($\tau_{\text{obs}(\emptyset)} = 6.4(1)$ ns) im Bereich von $\lambda = 462$ -700 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 532$ nm auf. Bei Beleuchtung mit UV-Licht zeigte der Ligand somit eine gelbliche Lumineszenz. Der Ligand besitzt auch eine breite Emissionsbande im NIR-Bereich, die im Bereich von 900 -1440 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 1205$ nm auftritt. Bei einer Abkühlung des Liganden auf 77 K innerhalb einer *i*-PrOH-Glasmatrix erfolgte eine starke Veränderung der Intensitätsverteilung der Banden, wobei die hochenergetische Fluoreszenzbande an Intensität zunahm und sich die sichtbaren vibronischen Kopplungsbanden des Liganden stärker ausprägten. Das Aufbrechen der Kristallstruktur des Liganden¹⁴¹ durch die Glasbildung in *i*-PrOH bei 77 K führt zu der Unterdrückung der langwelligen Fluoreszenzbande. Aus den Banden bei 77 K konnten die energetischen Positionen des freien Liganden herausgelesen werden. Das niedrigste Singulett- (S_1)-Niveau tritt bei 31.150 cm^{-1} , das niedrigste Triplett- (T_1)-Niveau bei 21.200 cm^{-1} auf und stimmt gut mit den berechneten Werten der S_1 - (30.770 cm^{-1}) und T_1 - (17.800 cm^{-1}) Zuständen überein.¹⁵⁷

Im Vergleich zum reinen dpe-Liganden traten bei dem Koordinationspolymer $^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**43**) erhebliche Veränderungen bei den Photolumineszenzspektren auf. Hierbei verschob sich das kleinere Anregungsmaximum bathochrom zu $\lambda_{\text{max}} = 346$ nm, wobei jedoch das intensivere Anregungsmaximum unverändert bei $\lambda_{\text{max}} < 260$ nm auftrat. Eine Abkühlung des Festkörpers auf 77 K führte zu einer Verschiebung des Nebenmaximums zu $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm. Die zugehörigen Emissionsspektren wiesen eine Fluoreszenzbande ($\tau_{\text{obs}(\emptyset)} = 7.5(2)$ ns) im Bereich von $\lambda = 335$ -445 nm auf, dessen vibronische Maxima sich nur geringfügig von denen des freien dpe-Liganden unterschieden ($\lambda_{\text{vib.max.}} = 359, 374$ nm) und somit dem Liganden dpe zugeordnet werden konnten. Tieftemperaturmessungen zeigen eine verstärkte vibronische Aufspaltung der Fluoreszenzbanden, eine Beobachtung einer Phosphoreszenz im VIS-Bereich blieb jedoch aus. Im NIR-Bereich konnte für die Gd³⁺-Verbindung(**43**) eine Phosphoreszenz des Liganden beobachtet werden, welche im Bereich von 880-1325 nm auftritt und hypsochrom zu der Emissionsbande des freien Liganden verschoben ist. Für das Koordinationspolymers $^1_{\infty}[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ konnten Anregungsbanden, analog zu denen des freien Liganden dpe beobachtet werden. Hierbei waren die weniger intensiven Anregungsnebenmaxima

bei $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$ (RT) und $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ (77 K) detektierbar, welche auch gut mit denen von ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{43})$ übereinstimmen. Intra-4f-Übergänge, die auf eine direkte Anregbarkeit des Eu^{3+} -Ions hinweisen, wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch und bei 77 K nicht in den Anregungsspektren gefunden. Das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur zeigte eine intensive Fluoreszenzbande im Bereich von 325-445 nm mit vibronischen Maxima bei $\lambda_{\text{vib.max.}} = 335, 354, 370, 391, 417 \text{ nm}$. Bei Raumtemperatur konnte zusätzlich im Bereich von $\lambda = 460\text{-}740 \text{ nm}$ eine schwache Phosphoreszenzbande registriert werden. Außerdem konnten bei Raumtemperatur die intensivsten Übergänge (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_4$) des Eu^{3+} -Ions registriert werden, deren Intensität sich bei 77 K erheblich steigerten, so dass ausschließlich das Emissionsspektrum des Eu^{3+} -Ions mit den typischen intra-4f-Übergängen zu beobachten war (Tabelle 47). Die Verteilung der Übergangintensitäten ist typisch für die pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre des Eu^{3+} -Ions mit zwei axialen und einem äquatorialen koordinierendem Chloridion, sowie vier äquatorial koordinierenden Pyridylreste.

Im Falle von ${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{44})$ sind die Anregungsspektren gut mit denen des Er^{3+} -Ions vergleichbar. Nebenmaxima der breiten Anregungsbande traten bei $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$ (RT) und $\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ nm}$ (77 K) auf und 4f-4f-Übergänge für eine direkte Anregung des Er^{3+} -Ions waren nicht sichtbar. Die Emissionsspektren bei Raumtemperatur und 77 K der Festkörperprobe sind sich sehr ähnlich zueinander. Bei der Raumtemperatur Messung konnte eine Fluoreszenz ($\lambda = 460\text{-}740 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{vib.max.}} = 335, 355 \text{ nm}, 373 \text{ nm}, 389 \text{ nm}, 414 \text{ nm}$) registriert werden, die dem dpe-Liganden zugeordnet werden konnte. Zusätzlich wurde auch eine schwache Phosphoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 455\text{-}670 \text{ nm}$ beobachtet. Auffällig ist die starke Ausbildung des Inner-Filter-Effekts³⁶⁷ des Er^{3+} -Ions, dessen Übergänge in die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbande schneiden. Die einzelnen Übergänge sind in Tabelle 47 aufgeführt. Zusätzlich konnte im NIR-Bereich die Phosphoreszenz des Liganden ($\lambda = 890\text{-}1300 \text{ nm}$) sowie der intra-4f-Übergang des Er^{3+} -Ion ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (siehe Tabelle 47) beobachtet werden.

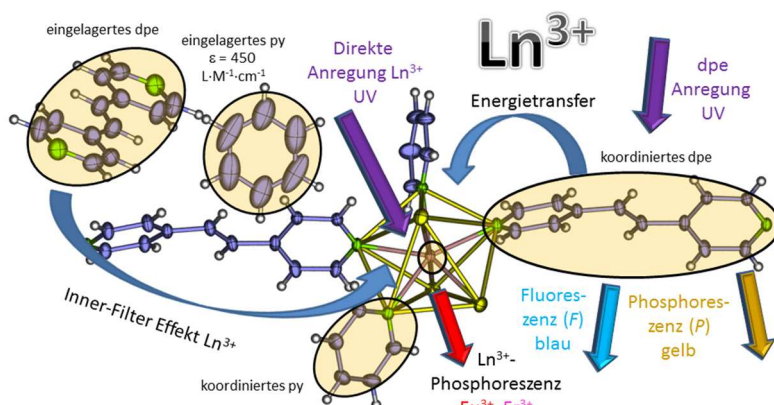


Abb. 134 Schematische Abbildung der Energieaufnahme, -abgabe, sowie der Energieübertragungen innerhalb der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{42}), \text{Gd}(\mathbf{43}), \text{Er}(\mathbf{44})$.

An den Lumineszenzeigenschaften des Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{42}), \text{Gd}(\mathbf{43}), \text{Er}(\mathbf{44})$ sind eine Reihe an energetischen Prozessen beteiligt. Die Anregungs- / Emissions- und Energietransferwege innerhalb der Koordinationspolymere sind in Abb. 134 abgebildet und eine graphische

Abbildung der energetischen Zustände der Verbindungen sind in Abb. 135 dargestellt. Die effektivste Anregung der Koordinationspolymere erfolgt über einen Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow S_1$ (30.770 cm^{-1}), der dem Liganden dpe zugeordnet werden kann. Die Energie kann im Anschluss als Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$ abgegeben werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Anregungsenergie über einen Intersystem-Crossing-(ISC)-Prozess auf das Triplettniveau T_1 zu übertragen und als Phosphoreszenz abzugeben.

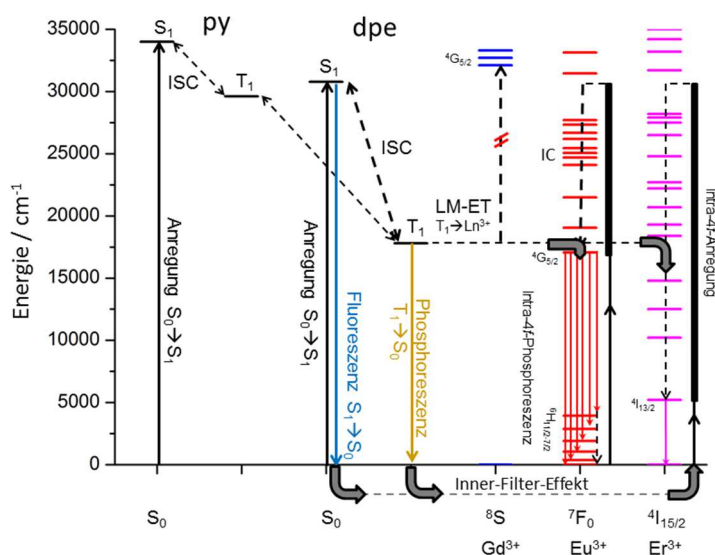


Abb. 135 Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett- / Triplett-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für die eindimensionalen Koordinationspolymere $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**42**), Gd (**43**), Er (**44**).

Für den reinen Liganden dpe und $^1[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**43**) konnte kein Phosphoreszenzeffekt beobachtet werden. Im Gegensatz zum bipy-Liganden, bei dem durch die Koordination von Gd^{3+} ausschließlich die Phosphoreszenz aus dem T_1 -Niveau freigeschaltet wird, tritt bei dpe ein gegenteiliger Effekt ein. Im Falle der Eu^{3+} (**42**)- und Er^{3+} (**41**)-haltigen Koordinationspolymere konnte jedoch eine geringe Intensität einer Phosphoreszenz detektiert werden.

Für die Eu^{3+} -Verbindung konnte die Ausbildung eines Antenneneffekts bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden, was durch die energetische Position des Triplett-Niveaus (T_1 : 17.800 cm^{-1}) des Liganden erklärt werden kann. Das Energieniveau T_1 liegt annähernd auf der Höhe des $4f$ -Emissionsniveaus 5D_0 des Eu^{3+} -Ions ($^5D_0 = 17.000 \text{ cm}^{-1}$), was wiederum zu tief für einen effektiven Energietransfer zwischen $\text{dpe} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ist. Zusätzlich kann thermisch bedingt ein Rückübertragungsprozess der Energie vom Eu^{3+} -Ion auf den Liganden durch die thermische Energie der Raumtemperatur vorliegen. Dies wird durch eine Abkühlung des Koordinationspolymers $^1[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ (**42**) auf 77 K deutlich, da hierdurch eine deutliche Emission des Eu^{3+} -Ions über die intra- $4f$ -Übergänge beobachtet werden konnte, die mit einer breiten Anregungsbande des Liganden dpe korreliert. Der Antenneneffekt zwischen dpe und Eu^{3+} wird somit durch Abkühlung der Probe freigeschaltet, da die hierbei thermisch bedingten Energierücktransferprozesse $\text{Eu}^{3+} \rightarrow T_1$, bzw. $T_1 \rightarrow S_1$ unterdrückt werden.

Die Er^{3+} -zentrierte Lumineszenz von ${}^1\infty[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{44})$ kann über zwei Wege angeregt werden. Die erste Möglichkeit ist hierbei die Nutzung des Antenneneffekt zwischen dpe-Ligand und Er^{3+} -Ion, wobei das Anregungsspektrum des Emissionsübergangs ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ hierbei exakt das gleiche Spektrum wie für die Fluoreszenz zugehörige Anregungsspektrum zeigt. Zusätzlich wird das Er^{3+} -Ion über die Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Liganden dpe direkt angeregt. Hierbei handelt es sich um einen Inner-Filter Effekt.³⁶⁷ Der Einfluss des Pyridins auf die Lumineszenzeigenschaften konnte nicht konkret aufgeklärt werden. Da für den Liganden dpe keine Extinktionskoeffizienten ermittelt werden konnten, ist der unmittelbare Vergleich mit py nicht möglich. Aus dem analogem Verhalten von Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 , bipy und py kann man jedoch schließen, dass die Extinktionskoeffizienten des Linkermoleküls dpe erheblich größer ist als die von py sein sollten, da die Lumineszenzspektren nur Banden der dpe-Moleküle abbilden. Dementsprechend ist der Einfluss von Pyridin nur als gering einzuschätzen.

3.6.6 Lumineszenzeigenschaften von ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{43}), \text{Er}(\mathbf{44})$

Analog zu den Photolumineszenzuntersuchungen an den Koordinationspolymeren auf dpe-Basis konnten auch Untersuchungen an den Koordinationspolymeren ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{43}), \text{Er}(\mathbf{44})$ auf dpa-Basis durchgeführt werden. Hierbei liegt der Fokus auf der Ermittlung des Einflusses des Liganden dpa auf die Photolumineszenzeigenschaften der Koordinationspolymere auf LnCl_3 und Azin-Basis. Der Azin-Ligand dpa stellt ebenfalls eine Verlängerung des bipy-Liganden dar, wobei dieser sich gegenüber dem dpe-Liganden durch die fehlende Doppelbindung zwischen den Pyridyl-Ringen unterscheidet.

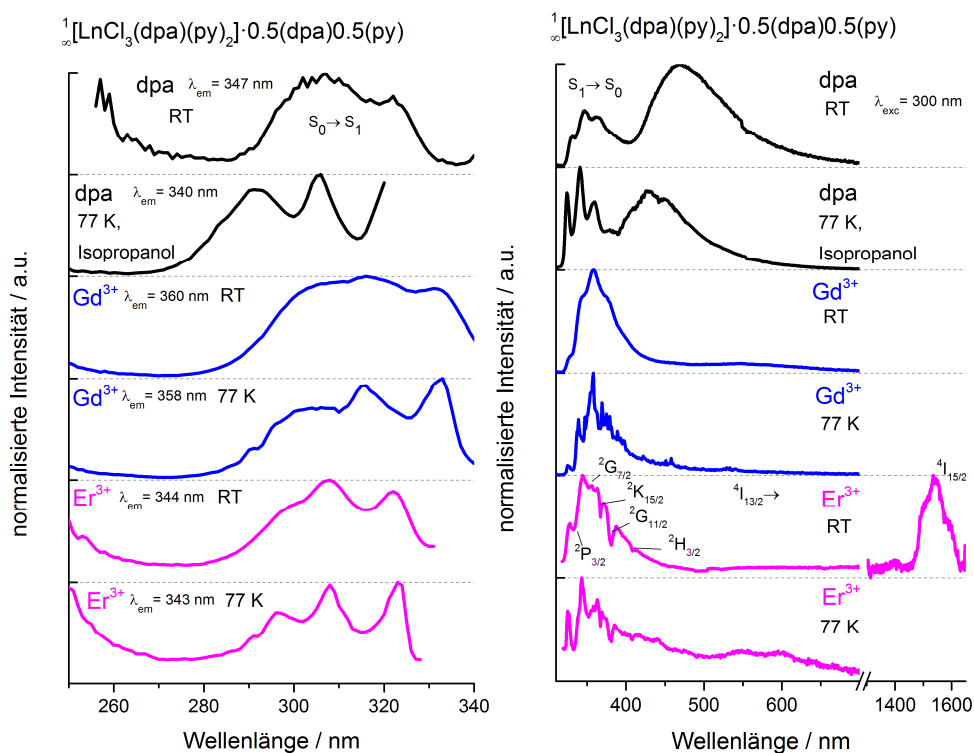


Abb. 136 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-NIR Bereich von Festkörperproben der Koordinationspolymere ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{46}), \text{Er}(\mathbf{47})$ und des Liganden dpa bei Raumtemperatur und 77 K.

Unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) zeigte der Ligand dpa und die Koordinationspolymere nur eine schwach sichtbare blaue Lumineszenz im sichtbaren Bereich und für das Er^{3+} -haltige Koordinationspolymer konnte zusätzlich eine Emission im NIR-Bereich beobachtet werden. Für die Koordinationspolymere und den Liganden dpa wurden Anregungs- und Emissionsspektren der Festkörperproben bei Raumtemperatur und 77 K aufgenommen und sind in Abb. 136 abgebildet. Im Falle der Tieftemperaturmessung des dpa-Liganden wurde der Ligand in einer *i*-PrOH-Glasmatrix vermessen.

Der freie Ligand dpa zeigte im Anregungsspektrum zwei Banden mit einem Maximum bei $\lambda < 270 \text{ nm}$ und einer vibronisch aufgespaltene Bande im Bereich von $\lambda = 285\text{-}330 \text{ nm}$ mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ nm}$. Bei Untersuchungen des Liganden in einer *i*-PrOH-Matrix bei 77 K konnte ein Verschwinden der hochenergetischen Anregungsbande $\lambda < 270 \text{ nm}$ beobachtet werden. Die Hauptbande wurde gegenüber der Bande bei Raumtemperatur hypsochrom verschoben und ist nun im Bereich von $\lambda = 270\text{-}320 \text{ nm}$ zu beobachten und die vibronische Aufspaltung tritt durch die tiefe Temperatur erwartungsgemäß deutlicher zu Tage ($\lambda_{\text{vib. max.}} = 290, 305 \text{ nm}$). Die beobachteten Emissionsspektren sind vom Grundaufbau sehr ähnlich zu den Spektren des dpe-Liganden (Kapitel 3.6.5). Hierbei konnten bei Raumtemperatur im Bereich von $\lambda = 320\text{-}400 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{vib. max.}} = 330, 347, 364 \text{ nm}$) und $\lambda = 405\text{-}660 \text{ nm}$ zwei Fluoreszenzbanden detektiert werden. Bei einer Abkühlung auf 77 K in einer *i*-PrOH Glasmatrix verschoben sich die Banden hypsochrom ($\lambda = 315\text{-}375 \text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{vib. max.}} = 324, 341, 359 \text{ nm}$ und $\lambda = 390\text{-}590 \text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max.}} = 429 \text{ nm}$).

Im Falle der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{46})$ ergaben sich Photolumineszenzeigenschaften, wie sie auch bei dem dpe-Äquivalent ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{43})$ beobachtet werden konnten. Das Anregungsspektrum, welches mit der der Fluoreszenz der dpa-haltigen Verbindung korreliert, zeigte bei Raumtemperatur eine Anregungsbande im Bereich von $\lambda = 280\text{-}340 \text{ nm}$ mit drei kleinen Maxima mit $\lambda_{\text{vib. max.}} = 306, 316, 332 \text{ nm}$, die gut mit dem des freien Liganden dpa bei RT übereinstimmten. Eine Abkühlung auf 77 K führte zu einer deutlicheren Aufspaltung der vibronischen Kopplung ($\lambda_{\text{vib. max.}} = 305, 316, 333 \text{ nm}$). Im Emissionsspektrum des Gd^{3+} -haltigen Koordinationspolymers ließ sich sowohl bei RT als auch bei 77 K ausschließlich die Fluoreszenz des dpa-Liganden (RT, $\lambda = 320\text{-}420 \text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{vib. max.}} = 328, 343, 358, 378 \text{ nm}$) nachweisen. Durch die koordinative Bindung zwischen zwei Gd^{3+} -Ionen innerhalb des Koordinationspolymers wird das dpa-Molekül in der Kristallstruktur fixiert, was wiederum zu einer starken Verschärfung der Vibrationsbanden der Fluoreszenz führte. Eine Phosphoreszenzbande ist bei der Gd^{3+} -Verbindung nicht zu beobachten.

Im Falle von ${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{47})$ trat die Anregungsbande $\lambda < 260 \text{ nm}$ deutlich hervor und das Signal im Bereich von $\lambda = 280\text{-}330 \text{ nm}$ ähnelte stark der Anregungsbande des reinen Liganden. Eine Kühlung auf 77 K ließ die Maxima bei $\lambda_{\text{vib. max.}} = 296, 308, 323 \text{ nm}$ stärker hervortreten. Das Emissionsspektrum bei RT zeigte eine Fluoreszenzbande analog zu der Bande im Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{46})$, welche von schmalen 4f-4f-Absorptionsbanden der Übergänge ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ (332 nm), ${}^2G_{7/2}$ (351 nm), ${}^2K_{15/2}$ (367 nm), ${}^2G_{11/2}$ (381 nm), ${}^2H_{3/2}$ (408 nm) durchzogen ist. Im NIR Bereich konnte die auf Er^{3+} -basierende Emission ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ bei 1540 nm beobachtet werden, welche typisch für den Inner-Filter-Effekt sind. Bei 77 K wurde die Bandenaufspaltung der Fluoreszenz deutlicher und die Banden absorbierende Er^{3+} -4f-4f-Übergänge

schmäler.

Eine Korrelation der Struktur des Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit lumineszenzspektroskopischen Effekten ist in Abb. 137 abgebildet. Hierbei werden mögliche Anregungs- und Energieübertragungs- und Emissionswege abgebildet. Zusätzlich sind die absoluten Energien der jeweiligen Zustände des Liganden bzw. der 4f-Energieniveaus in Zusammenhang mit Energieübertragungseffekten in Abb. 3-134 abgebildet.

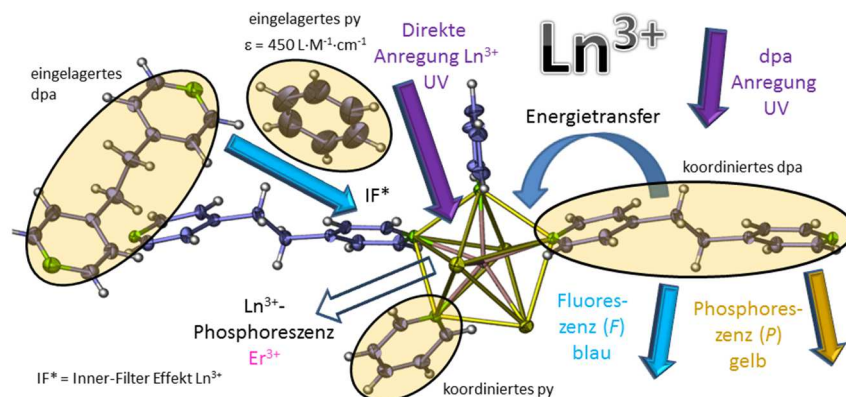


Abb. 137 Schematische Abbildung der Energieaufnahme, -abgabe, sowie der Energieübertragungen innerhalb der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (46), Er (47).

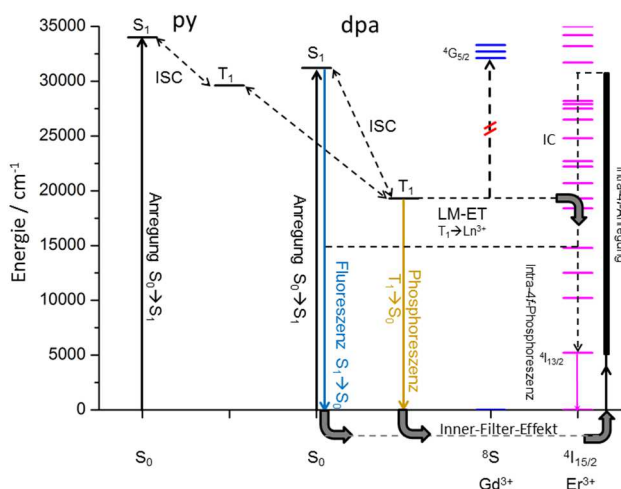


Abb. 138 Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett- / Triplet-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen, sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für die eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (46), Er (47).

Aus den Messungen zum Liganden dpa konnten die Energieniveaus der am tiefsten liegenden angeregten Singulett- ($S_1 = 31.200 \text{ cm}^{-1}$) und Triplet-Zustände ($T_1 = 19.300 \text{ cm}^{-1}$) von dpa ermittelt werden. Analog zu den dpe-Verbindungen erfolgte in den Koordinationspolymeren ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (46), Er (47) die Anregung über den Absorptionsprozess des dpa-Moleküls $S_0 \rightarrow S_1$. Eine Koordination des dpa-Liganden an ein Ln^{3+} -Ion führte nicht zu der Freischaltung einer Phosphoreszenz aus dem Triplet-Zustand, wie es auch bei den Verbindungen auf dpe-Basis beobachtet werden konnte. Dies steht im direkten Gegensatz zu

den Verbindungen auf bipy-Basis. Die Er^{3+} -zentrierte Emission des Koordinationspolymers ${}^1[\text{ErCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{47})$ konnte auf mehreren verschiedenen Wegen angeregt werden. Zwischen dem dpa-Molekül und dem Ln^{3+} -Ion wird nachweislich ein Antenneneffekt aufgebaut, der einen Transfer der Anregungsenergie vom Liganden auf das Er^{3+} -Ion ermöglicht. Hierbei stimmt das Anregungsspektrum des $4f$ - $4f$ -Übergangs ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des Er^{3+} -Ions gut mit dem Spektrum des dpa-Liganden überein. Zusätzlich ist eine direkte Anregung des Er^{3+} -Ions über die intra- $4f$ - $4f$ Übergänge möglich. Hierbei tritt ein Reabsorptionseffekt innerhalb der Verbindung auf, der als Inner-Filter Effekt bezeichnet wird.³⁶⁷ Innerhalb der Spektren konnten auch keine Übergänge des vorhandenen Pyridin Liganden beobachtet werden und dementsprechend ist der Beitrag des Liganden auf die Lumineszenzeigenschaften nur als gering einzuschätzen.

Für die Koordinationspolymere ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{42})$, $\text{Gd}(\mathbf{43})$, $\text{Er}(\mathbf{44})$, ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{46})$, $\text{Er}(\mathbf{47})$ wurden die Farbkoordinaten der Emissionsspektren nach CIE-1931³⁶² unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) bestimmt. Die Werte der ermittelten Farbkoordinaten sind in Tabelle 48 aufgeführt und in Abb. 139 abgebildet. Beide Liganden zeigten in ihrer reinen Form ein ähnliches Verhalten der Lumineszenz, wobei die blaue Chromatizität der Emission des dpa-Liganden durch die Erweiterung des aromatischen Systems in einen grünen Farbeindruck, bei dem dpe-Liganden, umschlägt. Die genannten Koordinationspolymere mit dpa und dpe weisen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K eine Lichtemission im blauen bzw. weißen Farbbereich auf, welche aber keinen ersichtlichen Trend in Abhängigkeit zu den Lanthanidionen bzw. sonstigen Einflüssen folgt. Eine Ausnahme bildet hierbei das ausgefrorene Koordinationspolymer ${}^1[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{42})$ mit der typisch rotfarbigen Emission des angeregten Eu^{3+} -Ions.

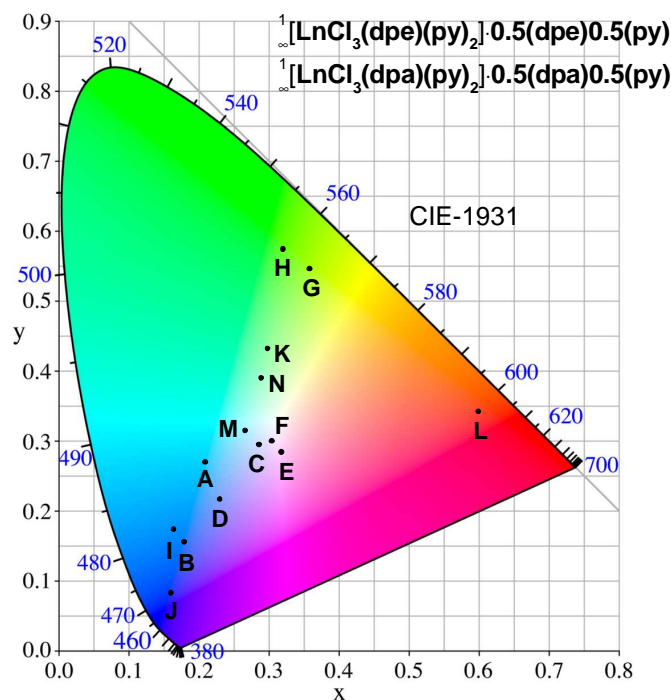


Abb. 139 Farbdigramm mit eingetragenen Farbkoordinaten nach CIE-1931 von den freien Liganden dpe und dpa, sowie der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{42})$, $\text{Gd}(\mathbf{43})$, $\text{Er}(\mathbf{44})$ und ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{46})$, $\text{Er}(\mathbf{47})$.

Tabelle 48 Farbkoordinaten nach *CIE-1931* für ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) und ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**), sowie für einzelne Verbindungen ermittelte Abklingzeiten.

Probe	Messbedingungen	Farbkoordinaten		Abklingzeiten	
		x	y		
A	1,4-(Dipyridylethan)	RT	0.179	0.156	15.5(1) ns ($\lambda_{\text{em}} = 395$ nm), 6.4(1) ns ($\lambda_{\text{em}} = 550$ nm)
B	1,4-(Dipyridylethan)	77 K, iPrOH	0.286	0.295	-
C	${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{46})$	RT	0.230	0.217	-
D	${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{46})$	77 K	0.318	0.284	-
E	${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(\mathbf{47})$	RT	0.304	0.300	-
F	${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{47})$	77 K	0.179	0.156	-
G	1,4-(Dipyridylethen)	RT	0.358	0.546	-
H	1,4-(Dipyridylethen)	77 K, iPrOH	0.320	0.574	-
I	${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{43})$	RT	0.164	0.174	7.5(2) ns ($\lambda_{\text{em}} = 395$ nm)
J	${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{43})$	77 K	0.160	0.083	-
K	${}^1_{\infty}[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{42})$	RT	0.298	0.432	-
L	${}^1_{\infty}[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{42})$	77 K	0.599	0.342	-
M	${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{44})$	RT	0.289	0.390	-
N	${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(\mathbf{44})$	77 K	0.266	0.315	-

3.6.7 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**)

An den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) konnte der Einfluss der Verkürzung des Liganden bipy zum Linker-Liganden Pyrazin (pyz) auf die Photolumineszenzeigenschaften der Verbindungen untersucht werden. Die Komplexe auf der Basis von Pyrazin ähneln hierbei strukturell den dinuklearen Komplexen mit bipy $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**), so dass diese beiden Modellsysteme gut miteinander vergleichbar sind. Hierfür wurden Photolumineszenzuntersuchungen an den Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) und am freien Liganden pyz bei Raumtemperatur und 77 K durchgeführt (Abb. 140). Die jeweiligen Farbpunkte der Emissionsspektren wurden nach *CIE-1931*³⁶² berechnet und sind in Kombination mit denen der Pyridazin-Verbindungen in Kapitel 3.6.9 aufgeführt. Einzelne Übergänge der Ln^{3+} -Ionen sind in Tabelle 49 aufgeführt.

Die Verbindung $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})(\mathbf{49})$ zeigte bei der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302$ nm) eine schwache lachs-rote Lumineszenz, welche auch mit bloßem Auge zu beobachten war. Im Gegensatz dazu wurde bei $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})(\mathbf{50})$ eine Emission im NIR-Bereich detektiert und der reine Ligand Pyrazin (pyz) wies bei Anregung eine sichtbare, schwach bläuliche Lumineszenz auf.

Die Anregungsspektren des freien Liganden Pyrazin zeigten bei 77 K eine breite Bande mit zwei Maxima, wobei das intensivere Maximum im Bereich von $\lambda < 270$ nm auftrat und das Nebenmaximum sich bei $\lambda = 333$ nm befand. Untersuchungen des Liganden in einer *i*-PrOH-Glasmatrix bei 77 K zeigten die gleichen Befunde. In dem zugehörigen Emissionsspektrum des Festkörpers bei 77 K konnten mehrere unterschiedliche Banden beobachtet werden. Im Bereich von $\lambda = 332$ -379 nm trat eine gut aufgelöste Fluoreszenzbande ($\lambda_{\text{vib.max.}} = 340$ nm) auf, auf der eine Phosphoreszenzbande ($\lambda = 379$ -434 nm, mit $\lambda_{\text{vib.max.}} = 382$ nm) aufgesattelt war. Eine wiederkehrende Struktur der Emissionsbande konnte auch im Bereich von $\lambda = 663$ -800 nm registriert werden. Die Bandenform ist hierbei deckungsgleich zu der Emission bei niedriger Wellenlänge, mit Ausnahme der Verbreiterung der vibronischen Banden. Messungen in der *i*-PrOH Glasmatrix bei 77 K ergaben Änderungen

in der Intensitätsverteilung der jeweiligen Banden, wobei die Phosphoreszenzbande nun intensiver als die Fluoreszenzbande ist. Die energetische Position der Fluoreszenz bleibt in diesem Falle jedoch gleich, wobei jedoch das intensivste vibronische Maximum ($\lambda_{\text{vib.max.}} = 382 \text{ nm}$) geringfügig hypsochrom verschoben war.

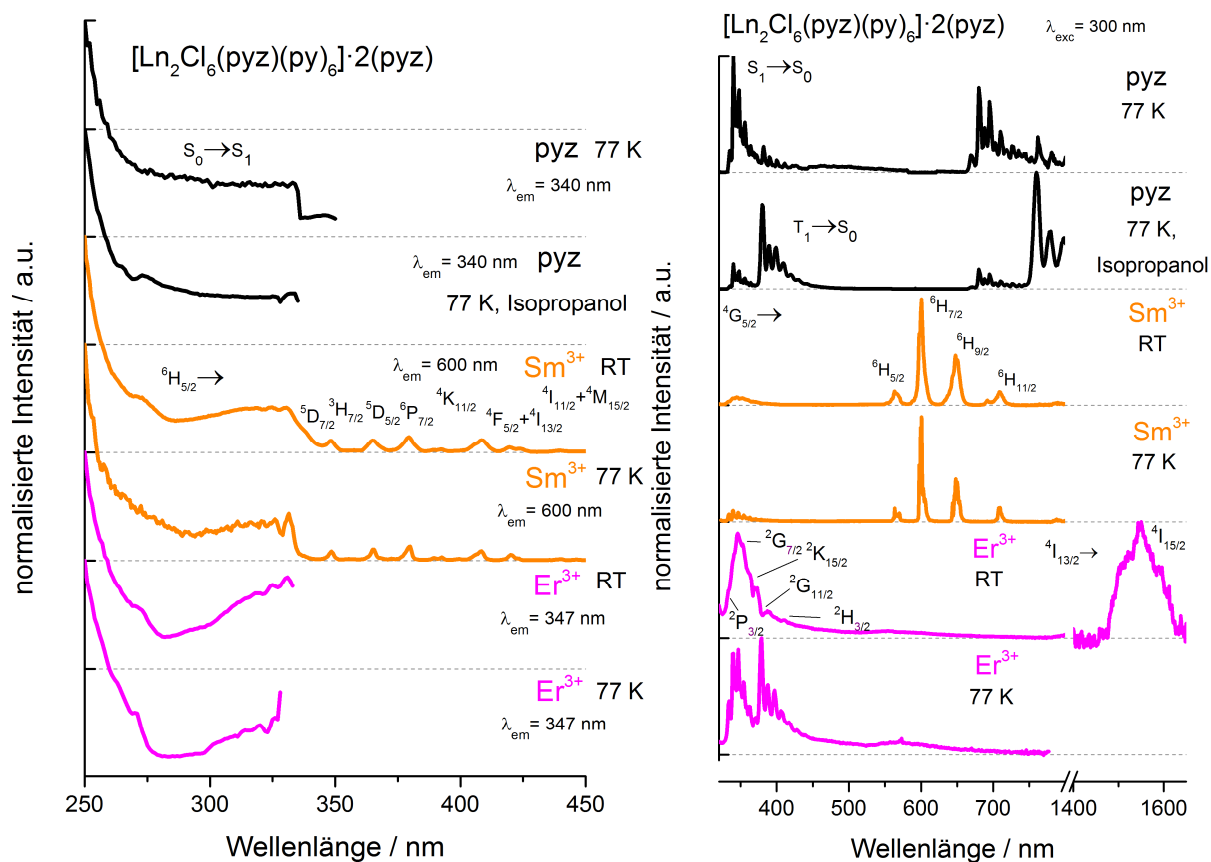


Abb. 140 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-NIR Bereich von Festkörperproben bei Raumtemperatur und 77 K der Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50) und des Liganden pyz.

Tabelle 49 Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (52), Er (53).

Intra-4f-Anregungsübergänge			
UV	Sm^{3+} (49)	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	${}^5\text{D}_{7/2}, {}^3\text{H}_{7/2}, {}^5\text{D}_{5/2}, {}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{K}_{11/2}, {}^4\text{F}_{5/2} + {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{M}_{15/2}$
			335, 349, 365, 380, 392, 409, 421 nm
UV	Er^{3+} (50)	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	${}^2\text{P}_{3/2}, {}^2\text{G}_{7/2}, {}^2\text{K}_{15/2}, {}^2\text{G}_{11/2}, {}^2\text{H}_{3/2}$
			334, 352, 367, 380, 398 nm
Intra-4f-Emissionsübergänge			
VIS	Sm^{3+} (49)	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^6\text{H}_{11/2}$
NIR	Er^{3+} (50)	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{15/2}$
			1553 nm

Der dinukleare Komplex $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})(49)$ wies bei Raumtemperatur und 77 K ebenfalls eine breite Anregungsbande analog zur der Bande des pyz-Liganden auf. Bei beiden Messungen trat das Hauptmaximum bei $\lambda < 270 \text{ nm}$ und das Nebenmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ auf und eine direkte Anregung des Sm^{3+} -Ions über die zugehörigen 4f-4f-Übergänge konnte beobachtet werden (Auflistung in Tabelle 49). Das Spektrum bei 77 K zeigte eine besser aufgelöste Bandenstruktur als bei Raumtemperatur. Die Emissionsspektren des Komplexes zeigten die typischen Sm^{3+} -intra-4f-Übergänge, sowie eine kleine Fluoreszenzbande im Bereich $\lambda = 330\text{-}367 \text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ auf, die gut mit dem freien Liganden übereinstimmt. Eine Abkühlung auf 77 K führte zu einer

besseren Auflösung der Sm^{3+} -zentrierten $4f$ - $4f$ -Übergänge, sowie eine intensivere vibronische Aufspaltung der Fluoreszenzbande. Eine Phosphoreszenz bei höherer Wellenlänge, wie sie im freien Liganden pyz auftritt, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Anregungsbanden des Er^{3+} -haltigen Komplexes(50) wiesen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K eine starke Ähnlichkeit mit der Anregungsbande des freien Liganden pyz auf. Das Hauptmaximum trat bei $\lambda < 270$ nm auf und das Nebenmaximum fand sich bei $\lambda_{\text{max}} = 331$ nm. Die zugehörigen Emissionsspektren unterschieden sich stark voneinander. Bei Raumtemperatur zeigte der Festkörper des Komplexes eine breite Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 325$ - 390 nm mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 346$ nm und eine Phosphoreszenzbande war nicht erkennbar. Im NIR-Bereich konnte der Übergang ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ der Er^{3+} -zentrierten Emission mit $\lambda_{\text{max}} = 1150$ nm beobachtet werden. Zusätzlich wurden schmale Reabsorptionsbanden auf der Basis von intra- $4f$ -Übergängen des Er^{3+} -Ions (siehe Tabelle 49) in der Fluoreszenzbande detektiert. Bei einer Abkühlung auf 77 K traten die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzbande des Liganden stärker hervor und die vibronische Kopplung innerhalb der Zustände konnte besser beobachtet werden.

In Abb. 141 sind schematisch Anregungs-, Emissions- und Energietransferprozesse innerhalb des Komplexes $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50) in Abhängigkeit zum strukturellen Aufbau der Komplexe abgebildet. Zusätzlich sind die absoluten Werte der einzelnen Energieniveaus der Komplexe in einem Energieniveaudiagramm abgebildet.

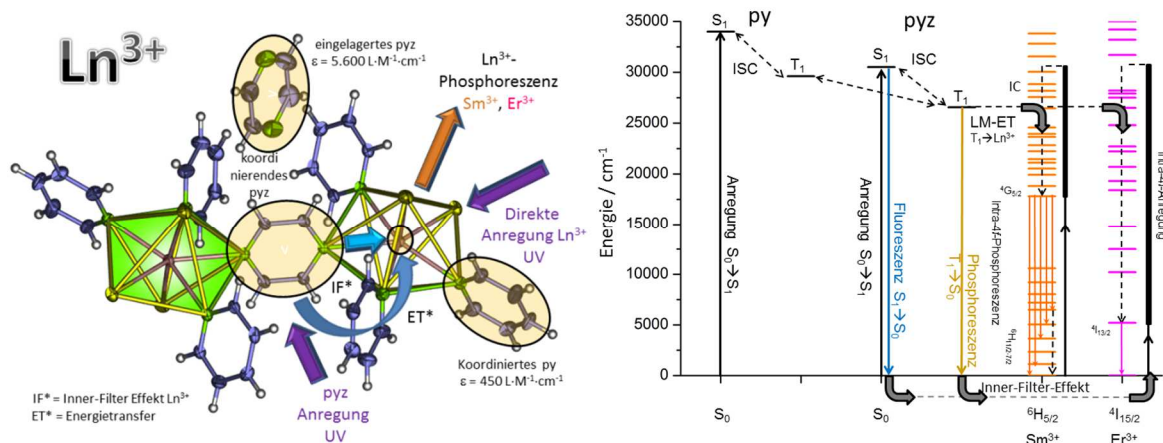


Abb. 141 Schematische Abbildung der Energieaufnahme, -abgabe, sowie der Energieübertragungen innerhalb von $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50) (links). Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett-/Triplet-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen, sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für die Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50) (rechts).

Aus den Ligandenmessungen konnten die Energieniveaus des niedrigsten angeregten Singulett- (S_1 : 30.300 cm^{-1}) und des Triplett-Zustands (T_1 : 26.700 cm^{-1}) von pyz ermittelt werden, welche sehr gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen (S_1 : 30.500 cm^{-1} , T_1 : 26.553 cm^{-1}).¹⁵³ Bei 77 K konnte aus dem bipy-Festkörper hauptsächlich eine Emission aus dem S_1 -Zustand beobachtet werden, mit zusätzlich geringen Anteilen aus dem Triplett-niveau. In der Glasmatrix trat ein Lösungsmittelleffekt auf, der dazu führt, dass der ISC-Prozess schneller abläuft und sich das Fluoreszenz-/Phosphoreszenzverhältnis zur Emission aus dem Triplett-niveau verschiebt. Für den Komplex $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ (49) konnte die Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen dem pyz-

Liganden und dem Sm^{3+} -Ion beobachtet werden. Hierbei wird die Anregungsenergie durch den Liganden pyz absorbiert und über einen Energietransfer vom Liganden auf das Sm^{3+} -Ion übertragen. In den Emissionsspektren ist dies gut durch die fehlende Phosphoreszenz aus dem Triplet-Zustand zu beobachten, da die von den Liganden aufgenommene Anregungsenergie direkt an das Sm^{3+} -Ion weitergeleitet wird. Die Energieübertragung vom Liganden auf das Sm^{3+} -Ion erfolgt jedoch nicht komplett, da noch eine kleine Fluoreszenzbande im Spektrum vorhanden ist und somit die Anregungsenergie zusätzlich noch vom S_1 -Niveau abgestrahlt wird. Für die Er^{3+} -haltige Verbindung (**50**) traten zwei Effekte parallel auf. Zum einen wird hier ebenfalls ein Antenneneffekt zwischen dem Liganden pyz und Er^{3+} aufgebaut. Dieser ist nicht sehr stark ausgebildet, da bei Kühlung noch eine Emissionsbande aus dem Triplet-Zustand beobachtbar ist. Des Weiteren bestätigt das Anregungsspektrum des emittierenden intra-4f-Übergangs den Antenneneffekt, da dieses sehr gut mit dem Anregungsspektrum des Liganden übereinstimmt. Zusätzlich lässt sich ein Inner-Filter-Effekt beobachten, bei dem die Absorption der Fluoreszenz des Liganden als direkte Anregung der intra-4f-Energielevel des Er^{3+} -Ions über dem Emissionsniveau des Er^{3+} -Ions verwendet wird. In allen Anregungs- und Emissionsspektren konnten keine Banden den Pyridin-Liganden zugeordnet werden. Als Erklärung können die Extinktionskoeffizienten der Liganden hinzugezogen werden, da Pyrazin ($\epsilon(^1S_{\text{TT}}^*) = 5.600 \text{ L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) einen wesentlich höheren Wert als py ($\epsilon(^1S_{\text{TT}}^*) = 2.000 \text{ L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) aufweist. Die Lichtabsorption durch den Pyrazin-Ligand ist somit erheblich höher. Zusätzlich sind die Tripletzustände des pyz-Moleküls energetisch niedriger als die von py angesiedelt, so dass eine effektive Population des Triplettniveaus des pyz-Liganden im Komplex gegenüber dem py-Liganden wahrscheinlicher ist. Der Einfluss des py auf das Lumineszenzverhalten ist somit als gering einzustufen.

Der Ligand pyz eignet sich um einen effektiven Antenneneffekt zu Ln^{3+} -Ion aufzubauen und einen Energietransfer vom Ligand zu Ln^{3+} -Ion zu ermöglichen. Verglichen mit Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und bipy ist dieser zwar weniger effizient. Der Ligand pyz stellt aber weitere Möglichkeiten im Bereich der strukturellen Entwicklung von neuartigen Koordinationspolymere mit effektiven Ln^{3+} -Leuchteigenschaften im Bereich der Lanthanidchloride und Diazin-Liganden.

3.6.8 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**) und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**)

Im Bereich der Diazin-Liganden konnten mit dem Pyrimidin-(pym)-Ligand und LnCl_3 neuartige Komplexe und Koordinationspolymere wie $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**) und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) dargestellt werden. An diesen Verbindungen kann die Wechselwirkung zwischen dem pym-Liganden und den Lanthanidchlorid-Baueinheiten und deren Auswirkung auf die Photolumineszenzeigenschaften untersucht werden. Hierfür wurden Photolumineszenzuntersuchungen an den entsprechenden Proben und an dem freien Liganden pym bei RT und 77 K durchgeführt (Abb. 142). Die jeweiligen Farbpunkte der Emissionsspektren wurden nach *CIE-1931*³⁶² berechnet und sind in Kombination mit denen der Pyridazin-Verbindungen in Kapitel 3.6.9 aufgeführt. Einzelne Übergänge der Ln^{3+} -Ionen sind in Tabelle 50 aufgeführt.

Für den Liganden pym und den dinuklearen Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ konnte keine mit dem bloßem Auge sichtbare Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) registriert werden. Im Falle der Sm^{3+} -Verbindung konnte eine schwache lachs-rote Emission, die typisch für intra-4f-Übergänge des Ln^{3+} -Ions ist, mit

dem Auge wahrgenommen werden. Alle Verbindungen zeigten im Spektrometer messbare Übergänge, wobei gerade die Er³⁺-Verbindungen eine Emission im NIR-Bereich aufwies.

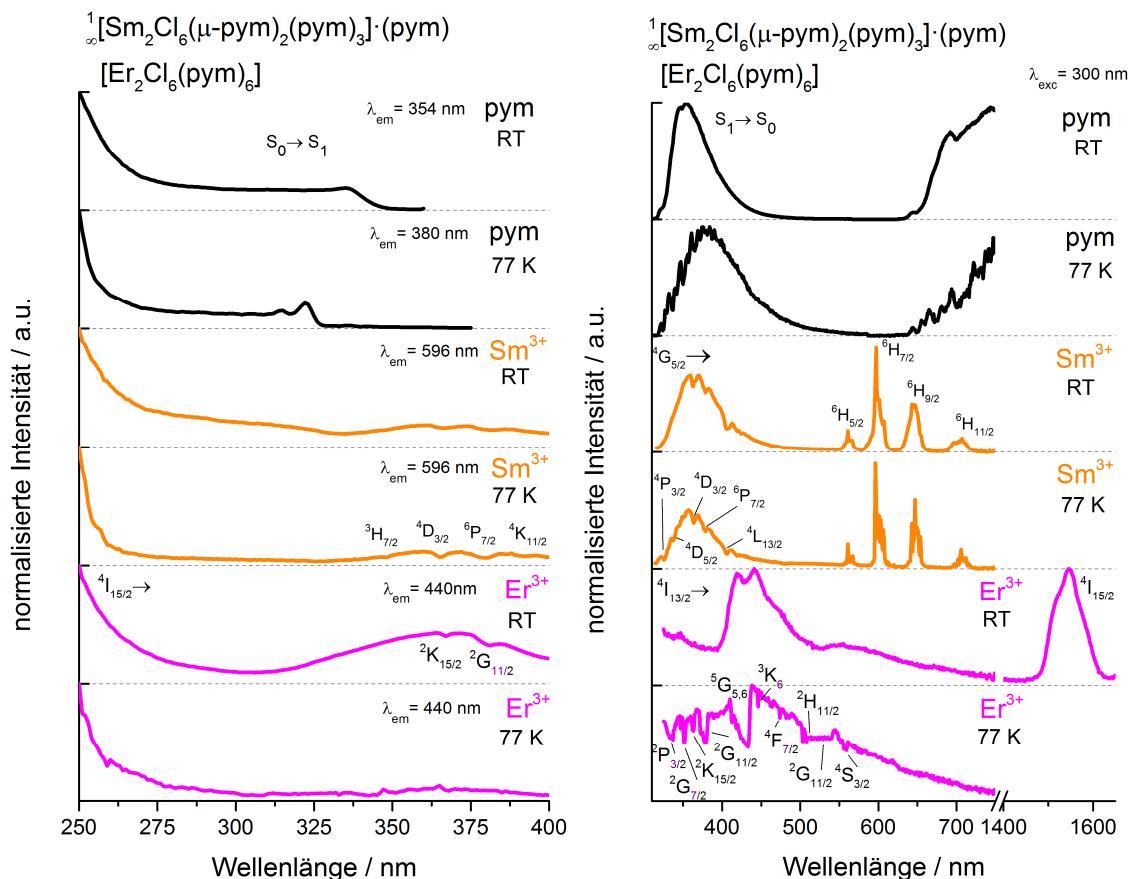


Abb. 142 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-NIR Bereich von Festkörperproben der Koordinationspolymere $^{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**), des Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) und des Liganden pym bei Raumtemperatur und 77 K.

Tabelle 50 Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen von $^{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**) und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**).

Intra-4f-Anregungsübergänge			
UV	Sm ³⁺ (51)	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{P}_{3/2}, ^3\text{H}_{7/2}, ^4\text{D}_{5/2}, ^4\text{D}_{3/2}, ^6\text{P}_{7/2}, ^4\text{K}_{11/2}, ^4\text{L}_{13/2}$	326, 338, 346, 364, 379, 392, 405 nm
UV	Er ³⁺ (52)	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{G}_{7/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{G}_{11/2}, ^5\text{G}_{5,6}, ^3\text{K}_6, ^4\text{F}_{7/2}, ^2\text{H}_{11/2}, ^2\text{G}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$	333, 351, 363, 380, 429, 446, 474, 508, 528, 559
Intra-4f-Emissionsübergänge			
VIS	Sm ³⁺ (51)	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}, ^6\text{H}_{11/2}$	564, 600, 648, 708 nm
NIR	Er ³⁺ (52)	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1542 nm

Die Anregungsspektren des Liganden pym bei Raumtemperatur und 77 K zeigten zwei Maxima bei $\lambda < 260$ nm und bei $\lambda_{\text{max}} = 336$ nm. Bei 77 K verschob sich das Nebenmaximum hypsochrom auf $\lambda_{\text{max}} = 336$ nm und die vibronische Aufspaltung innerhalb der Anregungsbande trat stärker zu Tage. Für den Liganden pym konnten bei Raumtemperatur und 77 K eine Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 330\text{-}450$ nm (Raumtemperatur) bzw. bei $\lambda = 330\text{-}480$ nm (77 K) und eine zur Fluoreszenz gleichförmige Emissionsbande ab $\lambda > 640$ nm beobachtet werden. Die Anregungsbanden für das Koordinationspolymer $^{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**) zeigten ebenfalls ein Hauptmaximum bei $\lambda < 270$ nm und ein Nebenmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 375$ nm. Zusätzlich konnten in

der Anregungsbande im Bereich von $\lambda = 340\text{-}400\text{ nm}$ schmalbandige Absorptionsbanden der $4f$ -Energielevel des Sm^{3+} -Ions detektiert werden (Auflistung in Tabelle 50). Die zugehörigen Emissionsspektren bei Raumtemperatur und 77 K stimmen gut miteinander überein. Eine sichtbare Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 320\text{-}460\text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ wird ebenfalls von schmalbandigen Absorptionsbanden der $4f$ -Energielevel des Sm^{3+} -Ions durchzogen. Zusätzlich sind die typischen emittierenden $4f\text{-}4f$ -Übergänge des Sm^{3+} -Ions sichtbar, deren Stark-Niveau-Aufspaltung sich bei Abkühlung auf 77 K deutlicher ausprägen. Die Emission über die Intra- $4f$ -Übergänge des Sm^{3+} -Ions korreliert unmittelbar mit der breiten Anregungsbande, welche dem koordinierten Liganden Pyrimidin zugeordnet werden kann. Dies deutet auf die Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen dem pym-Ligand und dem Sm^{3+} -Ion hin. Auch können die Reabsorptionsbanden des Sm^{3+} -Ions in der Fluoreszenzbande der Emission auf die Ausbildung eines Inner-Filter-Effekts hinweisen.

Für den dinuklearen Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{55})$ zeigten sich zum Sm^{3+} -Koordinationspolymer ähnliche Anregungsspektren bei Raumtemperatur und 77 K . Das Hauptmaximum trat bei Wellenlängen von kleiner $\lambda < 270\text{ nm}$ auf und im Bereich von $\lambda = 340\text{-}400\text{ nm}$ konnte eine flache Bande detektiert werden, welche mit $4f$ -Absorptionsbanden des Er^{3+} -Ions durchzogen sind (Auflistung in Tabelle 50). Die Emissionsspektren bei Raumtemperatur und 77 K unterscheiden sich stark voneinander. Das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur zeigte eine breite Phosphoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 395\text{-}520\text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 440\text{ nm}$ und im NIR-Bereich den Er^{3+} -zentrierten $4f\text{-}4f$ -Übergang ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 1547\text{ nm}$. Bei 77 K konnte eine breite Emissionsbande im Bereich von $\lambda = 320\text{-}700\text{ nm}$ mit Absorptionsbanden der $4f$ -Energielevel des Er^{3+} -Ions beobachtet werden. Dies deutet auf einen Inner-Filter-Effekt hin, wobei durch die Fluoreszenz des Liganden pym direkt das Er^{3+} -Ion angeregt wird.

Eine Kombination aus der Struktur des Koordinationspolymers ${}^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ und des Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ mit den energetischen Anregungs-, Energieübertragungs- und Emissionsprozessen der Photolumineszenz ist in Abb. 143 abgebildet. Zusätzlich sind die energetischen Zustände der Verbindungen Abb. 144 aufgeführt.

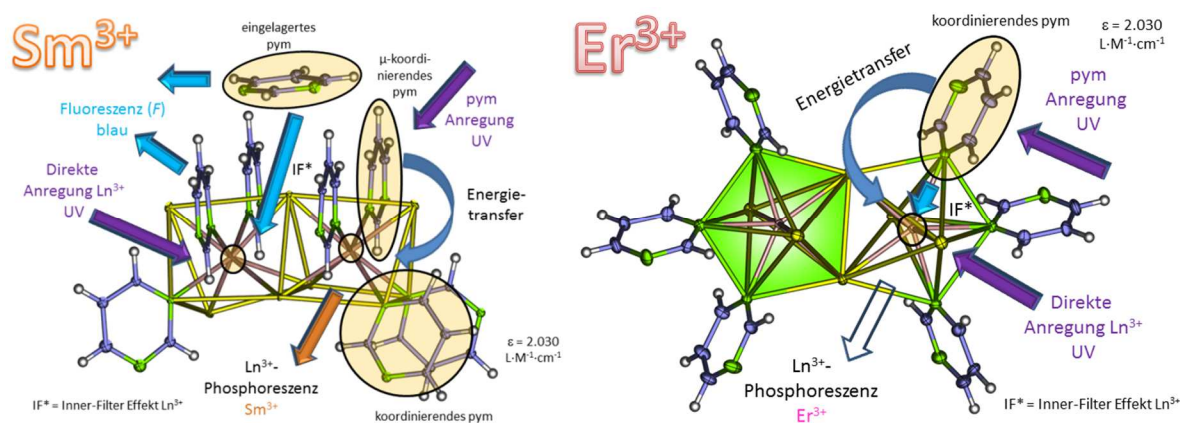


Abb. 143 Schematische Abbildungen der Energieaufnahme, -abgabe, sowie der Energieübertragungen innerhalb des eindimensionalen ${}^1_\infty[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(\mathbf{51})$ (links) und innerhalb des Komplexes ${}^1_\infty[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](\mathbf{52})$ (rechts).

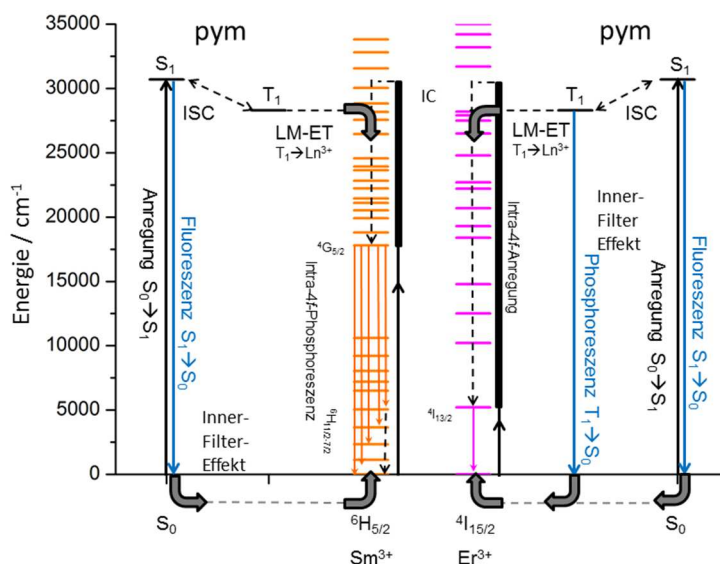


Abb. 144 Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett / Triplet-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen, sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für das eindimensionale Koordinationspolymer $^1[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (**51**) und den Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**).

Die photolumineszenzspektroskopische Vermessung des reinen Liganden Pyrimidin ergab für den energetisch tiefsten S_1 -Zustand einen Wert von S_1 : 31.200 cm^{-1} , welcher gut mit dem theoretischen Wert von S_1 : 30.700 cm^{-1} übereinstimmt.¹⁵³ Eine Emission aus dem Triplett-niveau (theor.: T_1 : 28.300 cm^{-1})¹⁵³ konnte bei dem freien Liganden nicht beobachtet werden. Für das Koordinationspolymer $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]$ (**51**) konnte die Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen dem pym-Liganden und dem Sm^{3+} -Ion beobachtet werden. Hierbei erfolgt ein Energietransfer vom Triplettzustand des Liganden pym in die 4f-Energieniveaus des Sm^{3+} -Ions. Parallel trat dazu ein Inner-Filter-Effekt³⁶⁷ auf, bei dem die 4f-4f-Übergänge des Sm^{3+} -Ions über die sichtbare Fluoreszenz des Liganden erfolgte. Eine Abkühlung auf 77 K verändert die Intensitätsverteilung der Fluoreszenz und der Sm^{3+} -Emission nur geringfügig. Der Ursprung der Fluoreszenz konnte eindeutig dem Liganden pym zugeordnet werden. Ob die detektierbare Fluoreszenz jedoch von eingelagerten oder koordinierenden pym-Molekülen stammt, war nicht bestimmbar. Im Falle des dinuklearen Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**55**) konnte ein stark abweichendes Verhalten der Emission beobachtet werden. Bei Raumtemperatur war keine Fluoreszenz der Ligandenmoleküle detektierbar, wohingegen eine Phosphoreszenz aus dem Triplett-niveau des Liganden beobachtet werden konnte. Die energetische Position des Zustands kann aufgrund des Emissionsspektrums bei T_1 : 25.700 cm^{-1} festgemacht werden. Ein Vergleich mit der Energie des Triplett-Zustands des reinen Liganden T_1 : 28.300 cm^{-1} ¹⁵³ zeigt eine große Abweichung von $\sim 3.000 \text{ cm}^{-1}$. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Komplexierung des pym-Liganden an das Er^{3+} -Atom. Die Ausbildung der Phosphoreszenzbande lässt sich durch die Komplexierung des Liganden an das Schweratom Er^{3+} erklären, da hierbei der ISC-Prozess zwischen S_1 und T_1 beschleunigt wird, so dass dieser schneller als die Energieabgabe der Anregungsenergie über die Fluoreszenz ist. Ein Rücktransfer der Energie von $T_1 \rightarrow S_1$ ist aufgrund der großen Energielücke (5.500 cm^{-1}) zwischen beiden Zuständen unwahrscheinlich. Die Anregungsenergie wird somit bei Raumtemperatur als Phosphoreszenz aus dem Triplett-Zustand abgegeben. Für die Er^{3+} -zentrierte Emission im NIR-Bereich konnte jedoch ein Anregungsspektrum gemessen werden, welches gut mit dem Liganden übereinstimmt und somit die

Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen pym und Er^{3+} bestätigt werden kann. Zusätzlich konnte bei den Tieftemperaturmessungen bei 77 K eine Fluoreszenz mit einem stark ausgeprägten Inner-Filter-Effekt bedingt durch das Ion Er^{3+} detektiert werden. Eine Phosphoreszenz ist unter diesen Bedingungen nicht sichtbar. Analog zu Pyrazin eignet sich Pyrimidin auch als Antennenligand um einen Energietransfer zwischen dem Liganden und dem Ln^{3+} -Ion zu ermöglichen. Aufgrund der energetischen Eigenschaften bedingt durch die Position der einzelnen Energieniveaus kommt der Ligand nicht an die Effektivität von bipy heran.

3.6.9 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$

An dem Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ konnte die für die Photolumineszenz relevanten energetischen Wechselwirkungen zwischen dem Liganden Pyridazin (pyd) und dem Er^{3+} -Ion, welches stellvertretend für die Ln^{3+} -Ionen ist, untersucht werden. Der Ligand Pyridazin unterscheidet sich hierbei zu den anderen 1,2-Diazin-Liganden Pyrazin und Pyrimidin durch die Stellung der beiden Stickstoffatome zueinander. In Folge ändern sich auch die energetischen Positionen der Singulett- und Triplett-Zustände, was in Kombination mit koordinierenden Ln^{3+} -Ionen zu Änderungen bei den Photolumineszenzeigenschaften führt.

Zur Ermittlung der Photolumineszenzeigenschaften wurden von $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung des Anregungs- und Emissionsverhaltens der Verbindung durchgeführt (Abb. 145). Zu Vergleichszwecken wurde auch die Liganden-zentrierte Lumineszenz des freien Liganden Pyridazin untersucht. Sowohl der Ligand als auch der Komplex zeigen keine mit den Augen sichtbare Lumineszenz, jedoch konnte für den Komplex eine Emission im NIR beobachtet werden.

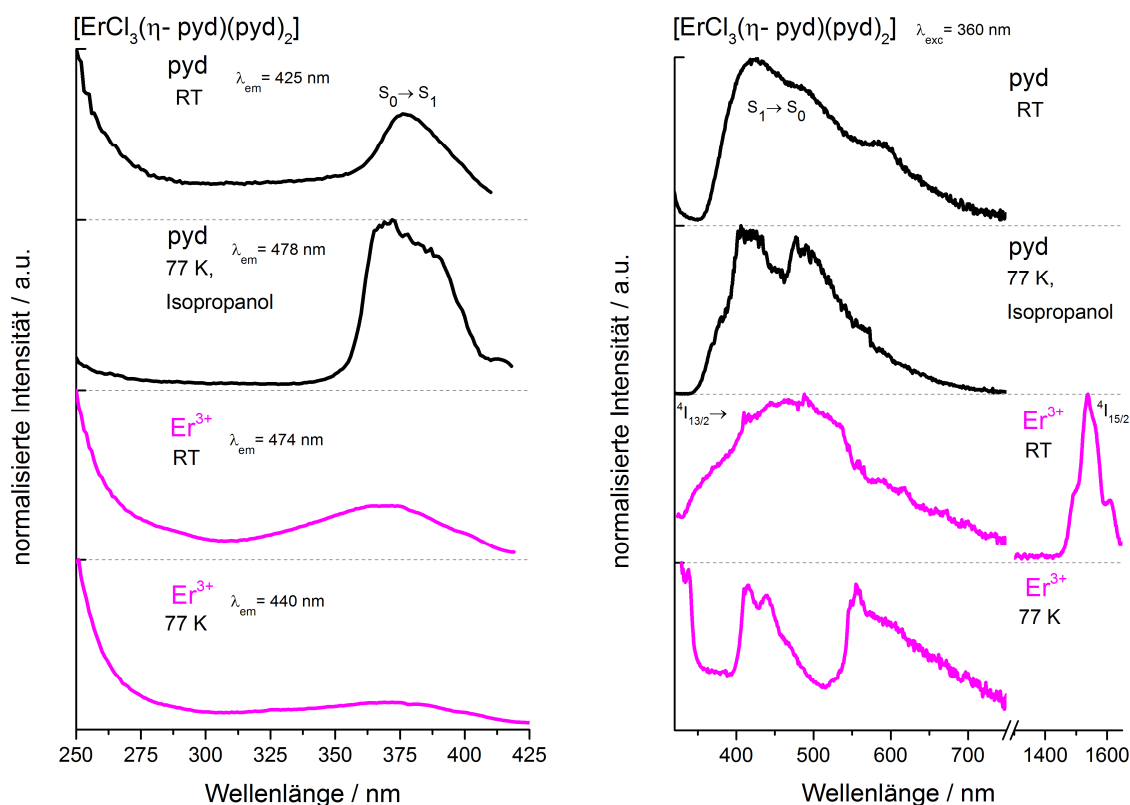


Abb. 145 Anregungs- und Emissionsspektren im UV-VIS-NIR Bereich von Festkörperproben des Komplexes $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ und des Liganden pyd bei Raumtemperatur und 77 K.

Die Anregungsspektren (Abb. 145) des Liganden wiesen bei Raumtemperatur und 77 K in einer *i*-PrOH Glasmatrix zwei breite Banden bei $\lambda < 275$ nm und im Bereich von $\lambda = 350$ -410 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 377$ nm auf. Bei 77 K nahm jedoch die Intensität der Bande bei der niedrigen Wellenlänge stark ab. Zusätzlich ist eine vibronische Kopplung innerhalb der langwelligeren Anregungsbande beobachtbar. Das zugehörige Emissionsspektrum bei Raumtemperatur zeigte eine breite Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 355$ -690 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 423$ nm. Messungen in einer *i*-PrOH -Glasmatrix bei 77 K zeigten ebenfalls die breite Fluoreszenzbande mit $\lambda_{\text{max}} = 414$ nm mit einer zusätzlich aufgesattelten Phosphoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 461$ -660 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 477$ nm.

Für die Anregungsspektren des Er^{3+} -Komplexes konnte bei Raumtemperatur und bei 77 K ein annähernd gleicher Verlauf zu den Spektren des reinen Liganden pyd beobachtet werden. Hierbei deckte sich das Anregungsspektrum der Er^{3+} -zentrierte Emission im NIR-Bereich mit dem Anregungsspektrum der Liganden-zentrierte Emission. Der Hauptunterschied bestand bei dem Maximum der Anregungsbande, da dieses im Bereich von $\lambda = 305$ -410 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 370$ nm beobachtet werden konnte. Das zugehörige Emissionsspektrum zeigte im VIS-Bereich eine breite Emission mit $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm und eine Er^{3+} -zentrierte Emission im NIR-Bereich mit dem intra-4*f*-Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 1538$ nm. Eine Abkühlung der Probe führte zur einer erheblichen Veränderung der Struktur des Emissionsbande, wobei mehrere Intensitätsmaxima im Bereich $\lambda < 350$ nm, $\lambda = 400$ -500 nm und $\lambda = 550$ -650 nm beobachtet werden konnten.

Die Anregungs-, Energieübertragungs- und Emissionsprozesse innerhalb des Komplexes $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ und eine Übersicht der energetischen Zustände der Liganden und des Er^{3+} -Ions sind in Abb. 146 aufgeführt.

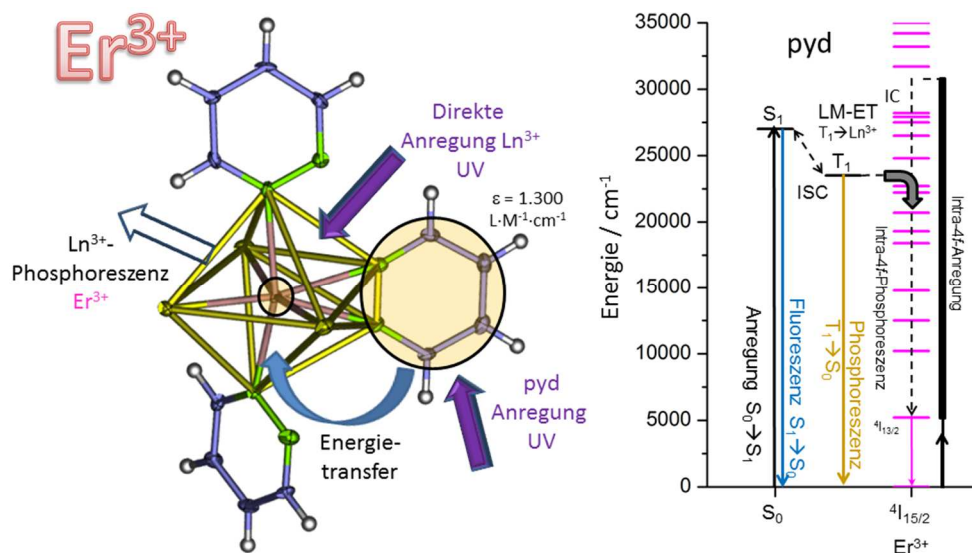


Abb. 146 Strukturdiagramm zur Darstellung der Energielaufwege innerhalb des Komplexes $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ (links). Diagramm zur Darstellung der energetischen Position der Singulett / Triplett-Zustände und Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen sowie der Verlauf möglicher Energietransferprozesse für den Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$.

Aus den Messungen des Liganden bei 77 K konnten die energetischen Positionen der niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände bei 28.500 cm^{-1} und 21.700 cm^{-1} ermittelt werden, welche gut mit den theoretisch ermittelten Werten (27.000 cm^{-1} und 23.500 cm^{-1})¹⁵³ übereinstimmen. Bei einem Vergleich der Anregungsspektren konnte für den Komplex $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2](\mathbf{53})$ die Ausbildung eines Antenneneffekts

zwischen dem Liganden pyd und dem Er^{3+} -Ion beobachtet werden. Hierdurch erfolgt ein Energietransfer der Anregungsenergie über den koordinierten pyd-Liganden auf das Er^{3+} -Ion. Ein Inner-Filter-Effekt konnte nicht beobachtet werden. Im Falle des Komplexes konnte zusätzlich zu der Er^{3+} -zentrierten NIR-Emission eine Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$ beobachtet werden, was für eine nur schwache Ausbildung des Antenneneffekts spricht. Die Tieftemperaturmessung der Emission zeigte ein schwer erklärbares Emissionsverhalten. Die Zuordnung der Signale im VIS-Bereich zu einem Übergang aus dem Singulett oder Triplett-Zustand kann nicht eindeutig erfolgen und wird somit ausgespart. Aufgrund der großen Stokes-Verschiebung handelt es sich bei den Signalen mit $\lambda_{\text{max}} > 400 \text{ nm}$ voraussichtlich um Phosphoreszenzeffekte, die eher einer Emission aus einem Triplett-Zustand zuzusprechen sind. Pyridazin kann somit als Antennenmolekül für die Sensitivierung von trivalenten Lanthanidionen verwendet werden. Wie auch bei den anderen Diazinen kommt der Grad der Sensitivierung nicht an den des bipy-Liganden heran.

Für die Koordinationsverbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50), $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (51) und $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (52) und $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53) wurden die Farbkoordinaten der Emissionsspektren nach CIE-1931³⁶² unter der Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) bestimmt. Die Werte der ermittelten Farbkoordinaten sind in Tabelle 51 aufgeführt und in Abb. 147 abgebildet.

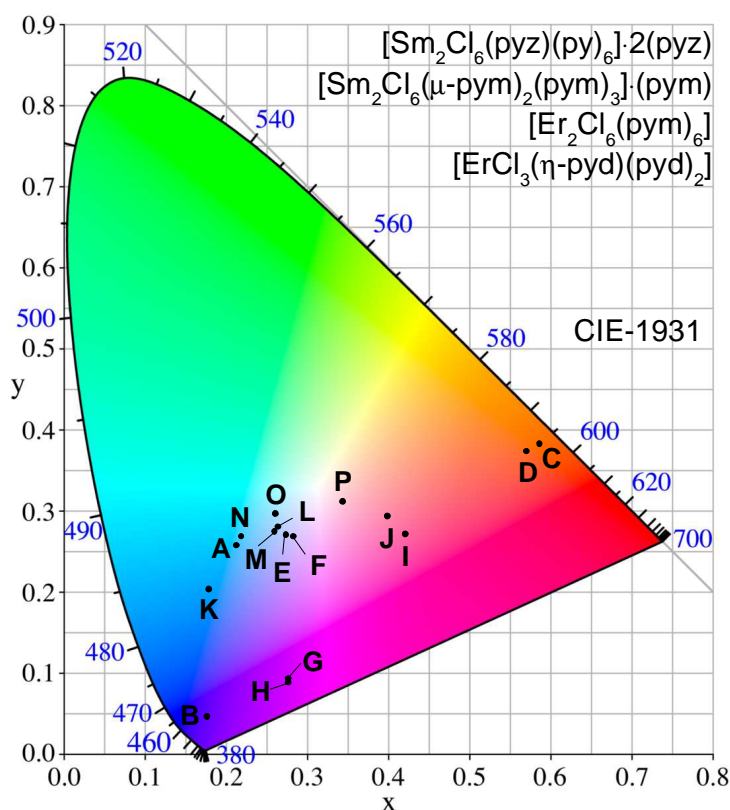


Abb. 147 Farbdigramm mit eingetragenen Farbkoordinaten von freiem pyz, pym und pyd, sowie der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (49), Er (50), $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (51), $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (52) und $[\text{ErCl}_3(\eta\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (53).

Alle drei Liganden Pyrazin, Pyrimidin und Pyridazin zeigen Chromatizitätswerte im blauen Farbbereich, was auf die Fluoreszenz aus dem angeregten Singulett-Zustand zurückzuführen ist. Auch die Lichtemissionen der

Verbindungen auf der Basis von Er³⁺-Ionen zeigen zu den reinen Liganden ähnliche Farbkoordinaten, da die Lumineszenzeigenschaften der Liganden durch die Koordination nur unwesentlich beeinflusst werden. Einzig die Sm³⁺-haltigen Verbindungen fallen aus dem blau-weißen Farbsegment des Diagramms heraus. Die Emission des dinuklearen Komplexes [Sm₂Cl₆(pyz)(py)₆]₂·2(pyz)(**49**) zeigt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K ausschließlich die typische lachs-rote Chromatizität des Sm³⁺-Ions wie es auch bei Verbindungen wie [Sm₂Cl₆(bipy)(py)](**4**) und ²_∞[Sm₂Cl₆(bipy)₃]₂·2(bipy)(**28**) zu beobachtet war. Für das Sm³⁺-haltige Koordinationspolymer ¹_∞[Sm₂Cl₆(μ-pym)₂(pym)₃]₃·(pym)(**51**) konnte eine Verschiebung des Farbpunkts hin zum Weißemitter beobachtet werden, was durch die Präsenz einer Fluoreszenz des Liganden pym verursacht wurde.

Tabelle 51 Farbkoordinaten nach CIE-1931 für freies pyz, pym und pyd, sowie der Verbindungen [Ln₂Cl₆(pyz)(py)₆]₂·2(pyz) mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**), ¹_∞[Sm₂Cl₆(μ-pym)₂(pym)₃]₃·(pym)(**51**), [Er₂Cl₆(pym)₆](**52**) und [ErCl₃(η-pyd)(pyd)₂](**53**).

Probe			Farbkoordinaten	
			x	y
A	Pyrazin	77 K	0.213	0.258
B	Pyrazin	77 K, <i>i</i> -PrOH	0.177	0.047
C	[Sm ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆] ₂ ·2(pyz)(49)	RT	0.586	0.383
D	[Sm ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆] ₂ ·2(pyz)(49)	77 K	0.570	0.374
E	[Er ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆] ₂ ·2(pyz)(50)	RT	0.274	0.271
F	[Er ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆] ₂ ·2(pyz)(50)	77 K	0.283	0.269
-	-	-	-	-
G	Pyrimidin	RT	0.277	0.094
H	Pyrimidin	77 K	0.277	0.089
I	¹ _∞ [Sm ₂ Cl ₆ (μ-pym) ₂ (pym) ₃] ₃ ·(pym)(51)	RT	0.421	0.272
J	¹ _∞ [Sm ₂ Cl ₆ (μ-pym) ₂ (pym) ₃] ₃ ·(pym)(51)	77 K	0.399	0.294
K	[Er ₂ Cl ₆ (pym) ₆](52)	RT	0.179	0.204
L	[Er ₂ Cl ₆ (pym) ₆](52)	77 K	0.264	0.281
-	-	-	-	-
M	Pyridazin	RT	0.260	0.275
N	Pyridazin	77 K	0.219	0.269
O	[ErCl ₃ (η-pyd)(pyd) ₂](53)	RT	0.261	0.297
P	[ErCl ₃ (η-pyd)(pyd) ₂](53)	77 K	0.344	0.312

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Zuge der Arbeit sollten neuartige Koordinationsverbindungen mit effektiver Lumineszenz auf der Basis von Lanthanidchloriden und verknüpfenden Azin- / Diazin-Liganden dargestellt und charakterisiert und deren Lumineszenzeigenschaften untersucht werden. Der Fokus lag hierbei auf der Synthese von Komplexen, Koordinationspolymeren und Ln-N-MOFs unter der Verwendung der verbrückenden Liganden 4,4'-Bipyridin (bipy), 1,2-Di-(4-Pyridyl)-ethen (dpe)/-ethan (dpa) (Azin-Gruppe) bzw. Pyrazin (pyz), Pyrimidin (pym), Pyridazin (pyd) (Diazin-Gruppe) in Kombination mit Pyridin (py) und wasserfreien Lanthanidionen. Ziel war auch die Aufklärung der sich aus der Kombination von anorganischen LnCl_3 -Baueinheiten und den organischen Linker-Liganden ergebenden Strukturchemie und die Herausarbeitung von strukturellen Gemeinsamkeiten. Des Weiteren wurde der Einfluss der verwendeten Liganden und Lanthanidionen, sowie deren strukturelle Verknüpfung auf die Lumineszenzeigenschaften der dargestellten Verbindungen ermittelt. Eine Übersicht aller Verbindungen ist in Abbildung 148 aufgeführt.

Übersicht über Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von LnCl_3 mit Di- / Azinen

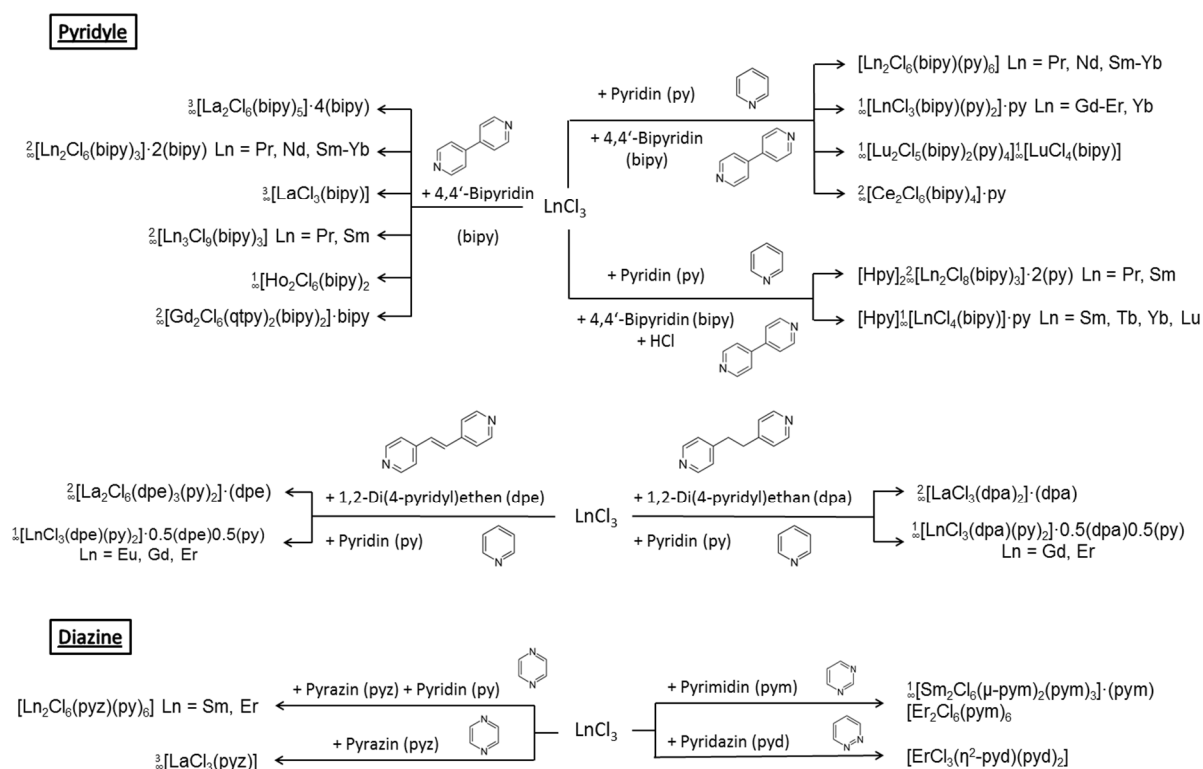


Abb. 148 Übersicht über kristallographisch aufgeklärte Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen von LnCl_3 mit Nitrilen, Pyridylen und 1,2-Diazinen unter der Verwendung verschiedener Synthesemethoden.

Mithilfe der Reihe der dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{1})$, $\text{Pr}(\mathbf{2})$, $\text{Nd}(\mathbf{3})$, $\text{Sm}(\mathbf{4})$ - $\text{Yb}(\mathbf{12})$ konnte bei 140°C unter solvothermalen Bedingungen ein einfaches Komplex-Modellsystem zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften synthetisiert werden. Hierbei sind die verzerrten pentagonal-bipyramidal koordinierten Lanthanidionen T-förmig von Chloridionen umgeben und die äquatoriale Koordinationsebene

wird von pyridyl-haltigen, organischen Liganden aufgefüllt.

Eine strukturelle Kondensation in Kombination mit veränderten Lumineszenzeigenschaften brachten die bei 220 °C synthetisierten zick-zack-förmigen Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**). Die Koordinationssphäre der Ln³⁺-Ionen des dinuklearen Komplexes wurde beibehalten, wobei ein koordiniertes py-Molekül durch ein verbrückendes bipy-Molekül ausgetauscht wurde.

Zusätzlich konnten das salzartige Koordinationspolymer $^1_\infty[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] ^1_\infty[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (**19**), bestehend aus einem leiterartigen Kationenpolymer und einem anionischen Strang und die zweidimensionale Schichtverbindung $^2_\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (**20**) mit *cem*-Topologie, synthetisiert und charakterisiert werden. Mit der Ce³⁺-haltigen Struktur konnte eine strukturchemische Lücke zwischen den MOFs $^3_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ und $^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd(**27**), Sm(**28**)-Yb(**35**) geschlossen werden und die Lumineszenzeigenschaften von erlaubten 5*d*-4*f*-Übergängen untersucht werden.

Der erhebliche Einfluss salzsaurer Synthesebedingungen auf die Strukturchemie in Ln-Cl-Pyridyl-Systemen konnte mit der Identifikation der als Nebenphasen bei solvothormalen Umsetzungen auftretenden, salzartigen und pyridiniumhaltigen Koordinationspolymeren $[\text{Hpy}]^1_\infty[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$ mit Ln = Y(**21**), Tb(**22**), Yb(**23**), Lu(**24**) und $[\text{Hpy}]^1_2[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{py})$ (**25**), sowie $[\text{Hdpa}][\text{EuCl}_4(\text{dpa})]$ (**26**) nachgewiesen werden.

Des Weiteren konnten auch fehlende Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen an den MOFs $^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(**27**), Gd(**30**) und Tb(**32**) erfolgreich durchgeführt werden. Der thermisch aktivierte MOF $^2_\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (**40**) zeigte eine maximale Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einer Aktivierungstemperatur von 315 °C.

Unter der Verwendung von temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie und simultanen DTA/TG-Untersuchungen konnte die Bildung kristalliner Phasen von hochtemperaturstabilen Koordinationspolymeren aus einem thermischen Kondensationsprozess innerhalb der MOFs $^3_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ und $^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Sm(**2**) beobachtet werden. Bei den Kondensationsprodukten handelt es sich um die Gerüstverbindung $^3_\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) mit *sxa*-Topologie und die zweidimensionalen Schichtverbindungen $^2_\infty[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(**37**), Sm(**38**) mit bisher neuartiger Topologie. Zusätzlich konnten weitere Hochtemperaturverbindungen wie das leiterartige Koordinationspolymer $^1_\infty[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ (**39**) oder das zweidimensionale Netzwerk $^2_\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{bipy})$ (**40**) auf der Basis von LnCl₃ und bipy synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Im Falle der zuletzt genannten Verbindung trat aufgrund einer Reaktionstemperatur >300 °C eine GdCl₃ katalysierte C-H Aktivierung des bipy-Moleküls in *ortho*-Position ein, was zur in-situ Bildung des Liganden 4,4':2'',2''':4'',4'''-Quaterpyridin (qtpy) führte.

Eine strukturelle Verlängerung des bipy-Liganden führte zu den Liganden dpe und dpa, mit denen über solvothermale Syntheserouten neuartige Koordinationspolymere mit interessanten Lumineszenzeigenschaften dargestellt werden konnten. Hierbei handelt es sich exemplarisch für leichte Lanthanidionen um die zweidimensionalen Schichtstrukturen $^2_\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**) und $^2_\infty[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})$ (**45**), sowie für die schwereren Lanthanidionen die isostrukturellen, strangartigen Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) und $^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**).

Eine Verkürzung des Konnektoriganden unter der Verwendung von 1,2-Diazinen resultierte in einer Erweiterung der Strukturchemie im Bereich der Ln-Cl-Pyridyl-Koordinationspolymere. Unter solvothormalen

Bedingungen konnten die dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}(49)$, $\text{Er}(50)$ und das dreidimensionale Gerüst $^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](48)$ mit $sx\alpha$ -Topologie dargestellt werden. Des Weiteren führten erste richtungsweisende Syntheseexperimente mit den Liganden pym und py zu der Bildung des Monomers $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2](53)$, des Dimers $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6](55)$ und des strangartigen Koordinationspolymers $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})(51)$.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften der dargestellten Verbindungen. Die Kombination aus verbrückenden Azin- und Diazin-Liganden mit unterschiedlichen Ln^{3+} -Ionen eröffnete eine große Bandbreite an photophysikalischen Möglichkeiten im Bereich der Anregungs-, Energieübertragungs- und Emissionswege, um eine effektive Lumineszenz im UV-, VIS- und NIR-Bereich zu generieren und zu verändern (siehe Abb.149).

Übersicht über die unterschiedlichen Lumineszenzarten in Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und Di- / Azin-Liganden

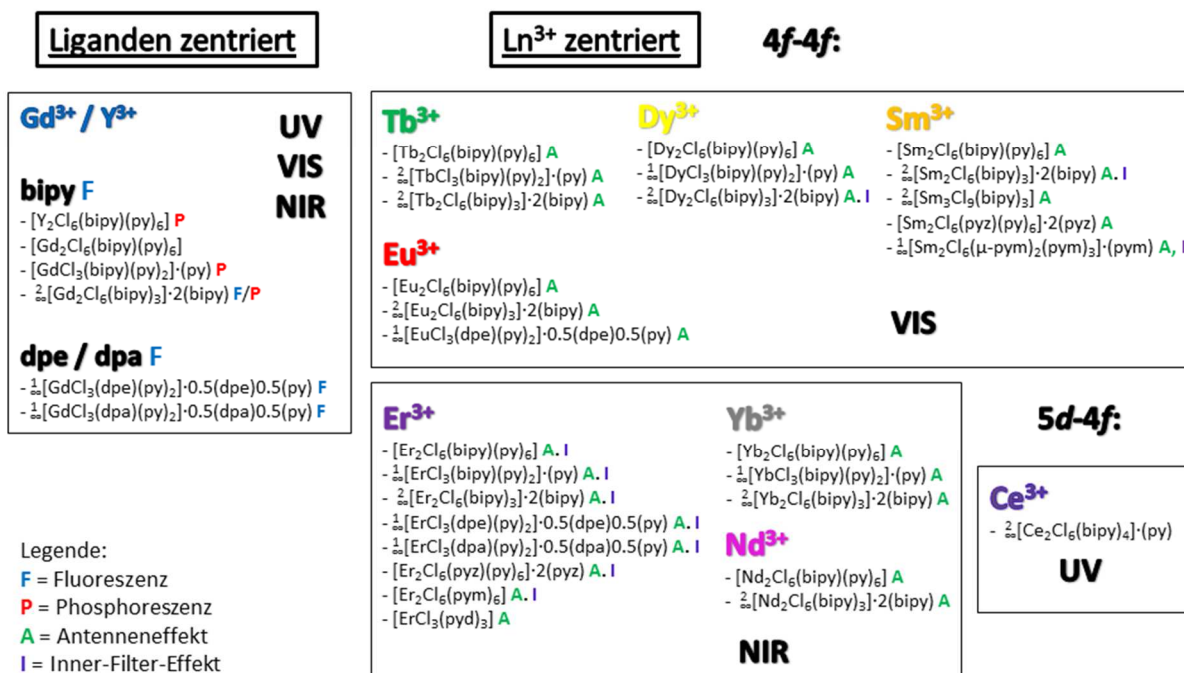


Abb. 149 Übersicht über die unterschiedlichen Lumineszenzarten in Koordinationsverbindungen auf der Basis von LnCl_3 und Di- / Azin-Liganden.

Die Liganden zentrierte Lumineszenz konnte durch die Koordination an Ln^{3+} -Ionen erheblich beeinflusst und verändert werden. Im Falle von Gd^{3+} oder Y^{3+} -haltigen Verbindungen wurden Lumineszenzeffekte freigeschaltet, die bei dem freien Liganden nicht beobachtet werden konnten. So zeigten die dinuklearen Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(1)$ und $\text{Gd}(6)$ bei Raumtemperatur ausschließlich die Phosphoreszenz des Liganden bipy mit einer Quantenausbeute von $\text{QY} = 33\%$. Auch der Einfluss des strukturellen Aufbaus der Koordinationsverbindung unter der Verwendung ähnlicher Baueinheiten konnte in der Verbindungsreihe

startend beim reinen Liganden bipy bis zum Komplex $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**6**) über das Koordinationspolymer $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ (**13**) bis zum MOF $^2_\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (**30**) untersucht werden. Hierbei wurden erhebliche Veränderungen bei der bipy-zentrierten Lumineszenz beobachtet. Die Auswirkung des Liganden auf die Lumineszenz bei annähernd gleich bleibender Verknüpfung und Struktur der Koordinationspolymere konnte in der Reihe $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2]$ (**13**), $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})$ (**43**), $^1_\infty[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ (**46**) aufgeklärt werden.

Bei den Koordinationspolymeren mit Ionen wie Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} wurden die für Ln^{3+} -Ionen typische Lichtemissionen über intra-4f-4f-Übergänge im VIS-Bereich beobachtet. In Kombination mit der ligandenzentrierten Lumineszenz war es zum Beispiel möglich die RGB-Grundemissionsfarben mithilfe der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**5**), Gd (**6**), Tb (**7**) abzudecken, wobei für die Tb^{3+} -haltige Verbindung eine außerordentlich hohe Quantenausbeute von $\text{QY} = 86\%$ bestimmt werden konnte. Mithilfe der Mischkristallreihe $^2_\infty[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ wurde die Möglichkeit der stufenlosen Farbmischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ln^{3+} -Ionen nachgewiesen. Auch der NIR-Wellenlängenbereich wurde mithilfe der Lumineszenz aus den 4f-4f-Übergängen der Ionen Nd^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+} abgedeckt und erweiterte somit die Emission in den nicht sichtbaren Bereich. Die effektive Lumineszenz wurde durch die Ausprägung eines Antenneneffekts zwischen den Liganden und den Ln^{3+} -Ionen ermöglicht. Bei nahezu allen Koordinationsverbindungen, welche die bereits aufgezählten Ln^{3+} -Ionen enthalten, erfolgte die Aufnahme der Anregungsenergie zum Großteil über die verwendeten Liganden, welche die Energie über Energietransferprozesse auf die Ln^{3+} -Ionen übertrugen. Durch diese Umgehung konnten die Quantenausbeuten der Ln^{3+} -Emission erheblich gesteigert werden. Zusätzlich konnte mit dem Inner-Filter-Effekt ein weiterer Anregungsweg für Ln^{3+} -Ionen ausgemacht werden, der im Falle der vorliegenden Arbeit hauptsächlich bei Er^{3+} -haltigen Verbindungen auftrat. Photolumineszenzeigenschaften in Form eines UV-UV-Lichtkonverterphosphors konnten unter der Verwendung von 5d-4f-Übergänge des Ce^{3+} -Ions erstmals in einer Verbindung auf der Basis von Cer(III)chlorid und bipy beobachtet werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Chemie von Koordinationsverbindungen basierend auf LnCl_3 und Azin- und Diazin-Liganden durch die Synthese von 44 neuartigen Verbindungen, welche in 20 unterschiedlichen Strukturen kristallisieren, erfolgreich erweitert werden konnte. Mit der lumineszenzspektroskopischen Untersuchung von 36 Koordinationsverbindungen wurde eine bis dato nicht verfügbare Übersicht über die photophysikalischen Effekte erstellt, welche aus der Wechselwirkung von wasserfreien Ln-Cl -Baueinheiten und Azin- / Diazin-Liganden resultierten. Im Zuge dessen konnten mit den vorhandenen Bausteinen erstmals blaue Lichtemitter $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**) und Gd (**6**) und äußerst effektive Leuchtphosphore wie $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**7**) oder $^1_\infty[\text{TbCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ (**14**) dargestellt werden.

5 Literaturverzeichnis

1. J. R. Long und O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1213-1214.
2. S. Bauer und N. Stock, *Chem. Unserer Zeit*, 2008, **42**, 12-19.
3. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe und O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257-1283.
4. J. J. Perry IV, J. A. Perman und M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1400-1417.
5. C. Janiak und J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366-2388.
6. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrstöm, M. O'Keeffe, M. P. Suh und J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715-1724.
7. E. A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, **9**, 3745-3752.
8. R. Robson, *Dalton Trans.*, 2008, 5113-5131.
9. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe und O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276-279.
10. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley und O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1651-1657.
11. M. Eddaoudi, H. Li und O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1391-1397.
12. J. L. C. Rowsell und O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**, 3-14.
13. M. O'Keeffe, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1380-1399.
14. G. Férey und C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1380-1399.
15. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau und A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.*, 2003, 2976-2977.
16. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille und G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373-1382.
17. J. Yang, Q. Zhao, J. Li und J. Dong, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **130**, 174-179.
18. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen und I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148-1150.
19. S. Kitagawa, R. Kitaura und S. Noro, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 2388-2430, S. Kitagawa, R. Kitaura und S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334-2375.
20. S. Kitagawa und R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2490-2509.
21. U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt und J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626-636.
22. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe und O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939-943.
23. Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, D.-Y. Zi und L.-H. Weng, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 4146-4154.
24. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe und O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939-943.
25. O. K. Farha und J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1166-1175.
26. M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 13530-13791.
27. E. Coronado und G. M. Espallargas, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1525-1539.
28. M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta und R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330-1352.
29. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283-4374.
30. Y. Chen und S. Ma, *Rev. Inorg. Chem.*, 2012, **32**, 81-100.
31. J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz und D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 926-940.
32. J. Heine und K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9232-9242.
33. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao., W. Zhuang und H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042-3066.
34. L. J. Murray, M. Dinca und J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294-1314.
35. J.-R. Li, R. J. Kuppler und H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477-1504.
36. T. Uemura, N. Yanai und S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1228-1236.
37. L. Ma, C. Abney und W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248-1256.
38. Y. Li, S. Zhang und D. Song, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 738-741; *Angew. Chem. Int. ed.*, 2013, **52**, 2710-2713.
39. Y. Y. Jiang, S. K. Ren, J. P. Ma, Q. K. Liu und Y. B. Dong, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 10742-10746.
40. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. V. Duyne und J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1105-1125.
41. J. M. Zhou, W. Shi, H. M. Li und P. Chen, *Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 416-426.

42. A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong und J. Li, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 2370-2374; *Angew. Int. Ed.* 2009, **48**, 2334-2338.
43. S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee und S. K. Gosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **125**, 2953-2957.
44. N. C. Jeong, B. Samanta, C. Z. Lee, O. K. Farha und J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 51-54.
45. D. Liu, K. Lu, C. Poon und W. Lin, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1916-1924.
46. O. R. Evans und W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 511-522.
47. A. M. Spokoiny, D. Kim, A. Sumrein und C. A. Mirkin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1218-1227.
48. D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll und R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1418-1429.
49. Z. Wang und S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315-1329.
50. L. Ma, O. R. Evans, B. M. Foxman und W. Lin, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5837-5840.
51. Z.-S. Bai, J. Xu, T. Okamura, M.-S. Chen, W.-Y. Sun und N. Ueyama, *Dalton Trans.*, 2009, 2528-2539.
52. R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel und P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A*, 2005, **202**, 1727-1732.
53. R. Kane und H. Sell, *Revolution in lamps: a chronic of 50 years of progress*, The Fairmont Press, Lilburn, 2001.
54. M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima und T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**, L20-L23.
55. R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames und T. Trottier, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, 2007, **8**, 339-345.
56. S.-C. Lo und P. L. Burn, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1097-1116.
57. A. C. Grimsdale, K. Leok-Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz und A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 897-1091.
58. G. Urbain, *Acad. Sci., Paris. C. R.*, 1906, **142**, 205-207.
59. S. P. Nakamura, *Photo-Opt. Ins.*, 1997, **26**, 3002-3011.
60. J. E. Geusic, H. M. Marcos und L. G. Vanuitert, *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**, 182-184.
61. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, L1705-L1707.
62. T. Nägele, *LED Professional Rev.*, 2008, **10**, 1.
63. V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick und A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 316-325.
64. M. Zeuner, S. Pagano und W. Schnick, *Angew. Chem.*, 2011, **123**, 7898-7920; *Angew. Chem. Int. ed.*, 2011, **50**, 7754-7775.
65. D. F. Sava, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez und T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3983-3986.
66. M.-S. Wang, S.-P. Guo, Y. Li, L.-Z. Cai, J.-P. Zou, G. Xu, W.-W. Zhou, F.-K. Zheng und G.-C. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13572-13573.
67. J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2729-2755.
68. S. V. Eliseeva und J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1165-1176.
69. S. Comby und J. C. G. Bünzli, *Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices.*, Elsevier BV, Amsterdam, 2007.
70. P. A. Tanner und C.-K. Duan, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 3026-3029.
71. P. Gawryszewska, J. Sokolnicki und J. Legendziewicz, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2489-2509.
72. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. d. M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz und E. F. d. Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 165-195.
73. L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini und E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 487-505.
74. I. Hemmilä, T. Stahlberg und P. Mottram, *Bioanalytical Applications of Labelling Technologies*, Wallac Oy, Turku, 1995.
75. Y. Fan, P. Yang, S. Huang, J. Jiang, H. Lian und J. Lin, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7628-7636.
76. H. Ai, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2011, **63**, 772-788.
77. Z. Ma und B. Moulton, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1623-1641.
78. P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur und R. Gref, *Nat. Mat.*, 2009, **9**, 172-178.
79. J. Kido und Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2357-2368.
80. S. Marchionna, F. Meinardi, M. Acciarri, S. Binetti, A. Pagani, S. Pizzini, V. Malatesta und R.

- Tubino, *J. Lumin.*, 2006, **118**, 325-329.
81. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 811-828.
 82. A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann und K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 496-498.
 83. J. C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendorfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick und K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6896-6902.
 84. K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen und C. Wickleder, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 655-659.
 85. C. J. Höller, P. R. Matthes, M. Adlung, C. Wickleder und K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5479-5484.
 86. C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann und K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 461-468.
 87. F. L. Carter und J. F. Murray, *Mat. Res. Bull.*, 1972, **7**, 519.
 88. G. Meyer und P. Ax, *Mat. Res. Bull.*, 1982, 1447.
 89. J. D. Corbett, *Inorg. Synth.*, 1983, **22**, 39.
 90. M. D. Taylor, *Chem. Rev.*, 1962, **62**, 503.
 91. H. Gunsilius, W. Umland und W. Kremer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1987, **550**, 35.
 92. G. Meyer, T. Staffel, S. Dötsch und T. Schleid, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3504.
 93. G. Meyer, E. Garcia und J. D. Corbett, *Inorg. Synth.*, 1989, **25**, 146-150.
 94. G. Meyer, J. Soose, A. Moritz, V. Vitt und T. Holljes, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1985, **521**, 161.
 95. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283-4374.
 96. P. Hänninen und H. Härma, eds., *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
 97. H. Bethe, *Ann. Physik*, 1929, **3**, 21-35.
 98. J. H. v. Fleck, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 208-215.
 99. B. G. Wybourne, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, 364-368.
 100. G. H. Dieke und H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.*, 1963, **2**, 675-686.
 101. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak und R. S. Rana, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3443-3457.
 102. W. T. Carnall, *The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, Elsevier BV, Amsterdam, 1979.
 103. M. Bredol, U. Kynast und C. Ronda, *Adv. Mat.*, 1991, **3**, 361-367.
 104. S. V. Eliseeva und J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189-227.
 105. C. Piguet und J. C. G. Bünzli, *Self-assembled lanthanide helicates: from basic thermodynamics to applications*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2010.
 106. M. Kleiner, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2370-2381.
 107. R. D. Archer, H. Y. Chen und L. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2089-2095.
 108. S. Sato und M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, **43**, 1955-1962.
 109. M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ibiza und J. Kankare, *J. Lumin.*, 1997, **75**, 149-169.
 110. B. Civalieri, F. Napoli, Y. Noel, C. Roetti und R. Dovesi, *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, **8**, 364-371.
 111. A. Thirumurugan und S. Natarajan, *Dalton Trans.*, 2004, 2923-2928.
 112. A. Rodriguez-Dieguez, A. Salinas-Castillo, A. Sironi, J. M. Seco und E. Colacio, *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**, 1876-1879.
 113. A. Balamurugan, A. K. Gupta, R. Boomishankar, M. L. Reddy und M. Jayakannan, *Chem. Plus Chem.*, 2013, **78**, 737-745.
 114. A. Vogler und H. Kunkley, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 4130-4138.
 115. B. D. Wagner, G. J. McManus, B. Moulton und M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2002, **21**, 2176-2177.
 116. S. Takaishi, E. J. DeMarco, M. J. Pellin, O. K. Farha und J. T. Hupp, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1509-1513.
 117. T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot und G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12788-12789.
 118. B. T. Nguyen-Pham, L. M. Lund und D. Song, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 6329-6335.
 119. S. Jung, Y. Kim, S.-J. Kim und S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, **33**, 1349-1352.
 120. H. Zhang, R. Fan, W. Chen, X. Zheng, K. Li, P. Wang und Y. Yang, *J. Lumin.*, 2013, **143**, 611-618.
 121. Y.-L. Gai, K.-C. Xiong, L. Chen, Y. Bu, X.-J. Li, F.-L. Jiang und M.-C. Hong, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 13128-13137.
 122. F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham und G. Férey, *J. Solid State Chem.*, 1999, **145**, 580-586.

123. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle und G. Férey, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1540-1543.
124. S. Surblé, C. Serre, F. Millange, F. Pelle und G. Férey, *Solid State Sci.*, 2005, **7**, 1074-1082.
125. S. Dang, J.-H. Zhang und Z.-M. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8868-8873.
126. K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi und S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18069-18071.
127. K. White, D. Chengelis, M. Zeller, S. Geib, J. Szakos, S. Petoud und N. Rosi, *Chem. Commun.*, 2009, 4506-4508.
128. L. V. Meyer, F. Schönfeld und K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8093-8108.
129. F. Arndt, A. Kirsch und P. Nachtwey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1926, **V59B**, 448-455.
130. D. R. Burfield, R. H. Smithers und A. S. C. Tan, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 629-631.
131. J.-S. Li, B. Neumüller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 45-50.
132. B. Emmert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1917, **50**, 31-35.
133. N. M. Boag, K. M. Coward, A. C. Jones, M. E. Pemble und J. R. Thompson, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1999, **55**, 672-674.
134. N. N. Adarsh und P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3039-3060.
135. Y.-W. Yip, H. Wen, W.-T. Wong, P. A. Tanner und K.-L. Wong, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 7013-7015.
136. K. Biradha, M. Sarkar und L. Rajput, *Chem. Commun.*, 2006, 4169-4179.
137. H. I. Thayer und B. B. Corson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2330-2333.
138. J. I. G. Cadogan, D. H. Hey und W. A. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3203-3210.
139. E. Guido, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, M. Ursini und T. A. Logothetis, *J. Fluor. Chem.*, 2005, **126**, 197-207.
140. S. Ide, N. Karacan und Y. Tufan, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1995, **51**, 2304-2305.
141. J. Vansant, G. Smets, J. P. Declercq, G. Germain und M. v. Meersche, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 1557-1565.
142. N. Sato, *Sci. Syn.*, 2004, **16**, 751-844.
143. P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.*, 1957, **10**, 182-187.
144. V. H. Smith und B. E. Christensen, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 829-838.
145. S. Furberg, J. Groggaard und B. Smedsrud, *Acta Chem. Scand. B*, 1979, **33**, 715-720.
146. W. Hückel und W. Jahnentz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1942, **75B**, 1438-1446.
147. A. J. Blake und D. W. Rankin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1991, **47**, 1933-1936.
148. D. I. f. N. (Hrsg.), *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche. DIN 5031 Teil 7*, 1984.
149. S. Immel, *Homepage von S. Immel, Tech. Univ. Darmstadt*, 2012.
150. R. N. Nurmukhametov, *Russ. Chem. Rev.*, 1967, **36**, 693-709.
151. F. Halverson und R. C. Hirt, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 711-718.
152. L. Goodman und M. Kasha, *J. Mol. Spectroscopy*, 1958, **2**, 58-65.
153. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1247-1253.
154. Y. Gondo und Y. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965, **38**, 1187-1192.
155. G. Buntix, P. Valat, V. Wintgens und O. Poizat, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9347-9352.
156. M. Noda, K. Matsushima, K. Seki und M. Yagi, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **296**, 599-604.
157. H. Görner, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1826-1832.
158. R. I. Walton, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 230-238.
159. A. Y. Robin und K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2127-2157.
160. C. Xie, B. Zhang, X. Wang, B. Yu, R. Wang, G. Shen und D. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 387-391.
161. B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb und G. K. H. Shimizu, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4467-4473.
162. L. Han, S. Zhang, Y. Wang, X. Yan und X. Lu, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 786-788.
163. M. Gustafsson, A. Bartoszewicz, B. Martín-Matute, J. Sun, J. Grins, T. Zhao, Z. Li, G. Zhu und X. Zou, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3316-3322.
164. C. A. Black, J. S. Costa, W. T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromi, P. Gamez und J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1062-1068.
165. S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1996-2025.
166. Y. Haas und G. J. Stein, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 3677-3681.
167. G. Stein und E. J. Wurzberg, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 208-213.
168. J. C. Munoz, A. M. Atria, R. Baggio, M. T. Garland, O. Pena und C. Orrego, *Inorg. Chim. Acta*,

- 2005, **358**, 4027-4033.
169. H. Kumagai, Y. Sakamoto, S. Kawata und S. Inagaki, *Acta Cryst.*, 2012, **E68**, m643-m644.
170. L. Zhao, Y. Chen, H. Zhang, C. Li, R. Sun und Q. Yang, *J. Mol. Struct.*, 2009, **920**, 441-449.
171. X.-J. Zheng, L.-P. Jin, S. Gao und S.-Z. Lu, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 798-804.
172. C. Seward, N.-X. Hu und S. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 134-137.
173. D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness und M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2000, 1369-1370.
174. C. N. Carlson, C. J. Kuel, R. E. D. Re, J. M. Veauthier, E. J. Schelter, A. E. Miliigan, B. L. Scott, E. D. Bauer, J. D. Thompson, D. E. Morris und K. D. John, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7230-7241.
175. S. Basak und R. Chandrasekar, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 667-673.
176. N. Chandrasekhar und R. Chandrasekar, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 4852-4855.
177. H. Gries, B. Radüchel, J. Platzek, H.-J. Weinmann und W.-R. Press, *Schering AG, EPA*, 1991, 91250008.9, **EP 0438206A431**.
178. A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, P. R. Matthes, V. Stepanenko, N. Dannenbauer, F. Würthner und K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4067-4075.
179. J.-C. Rybak und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, **635**, 1134-1138.
180. J.-C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. SEXTL und K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.*, 2013, **51**, 13204-13213.
181. A. Zurawski, F. Hintze und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, akzeptiert.
182. J.-C. Rybak, A. Rekawka und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 2382-2385.
183. K. Müller-Buschbaum und F. Schönfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, **637**, 955-960.
184. C. J. Höller und K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 10141-10149.
185. C. J. Höller und K. Müller-Buschbaum, *Z. Kristallogr., Suppl.*, 2009, **29**, 23.
186. C. J. Höller und K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 454-460.
187. C. J. Höller, P. R. Matthes, J. Beckmann und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, **636**, 395-399.
188. P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick und K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10179-10187.
189. P. R. Matthes, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010, *Synthese und Charakterisierung der zwiedimensionalen MOFs ∞ [Ln₂Cl₆(bipy)₃]-2(bipy) mit Ln = Dy-Yb*.
190. J.-C. Rybak, Dissertation, Universität Würzburg, 2013, 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
191. J. M. Haschke, K. A. Gschneider und R. Eyring, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, 1979.
192. P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, A. Steffen, T. B. Marder und K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 17369-17378.
193. P. R. Matthes, J. Eyley, J. H. Klein, A. Kuzmanoski, C. Lambert, C. Feldmann und K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, angenommen.
194. P. R. Matthes und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, angenommen.
195. C.-X. R. J.-Q. Wang, G.-X. Jin, *Organometallics*, 2006, **25**, 74-81.
196. D. E. Janzen, W. Chen, D. G. VanDerveer, L. F. Mehne und G. J. Grant, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 992-995.
197. E. Iengo, G. Mestroni, S. Geremia, M. Calligaris und E. Alessio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3361-3371.
198. T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, E. Pesonen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **655**, 31-38.
199. Y.-Y. Ge, G.-B. Li, H.-C. Fang, X.-L. Zhan, Z.-G. Gu, J.-H. Chen, F. Sun, Y.-P. Cai und P. K. Thallapally, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 4987-4994.
200. D. V. Soldatov, P. Tinnemans, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, P. R. Diamente und J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3826-3840.
201. M. F. Belian, R. O. Freire, A. Galembeck, G. F. d. Sá, R. F. deFarias und S. Alves Jr., *J. Lumin.*, 2010, **130**, 1946-1951.
202. H. Liang, F.-R. Liang, Z.-L. Chen und R.-X. Hu, *J. Indian Chem. Soc.*, 2001, **78**, 438-440.
203. T. J. R. Weakley, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **95**, 317-322.
204. F. Pointillart und K. Bernot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 952-964.
205. V. A. Trush, J. Swiatek-Kozłowska, V. V. Skopenko und V. M. Amyrkanov, *Z. Naturforsch.*,

- 2001, **56 b**, 249-254.
206. I. L. Fedushkin, V. I. Nevodchikov, M. N. Bochkarev, S. Dechert und H. Schumann, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2003, **52**, 154-159.
207. G. B. Deacon, N. M. Scott, B. W. Skelton und A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 1945-1946.
208. N.-H. Hu, Y.-H. Ling, Q. Shen, Y. Xing und E.-D. Shi, *Acta Chim. Sinica*, 1986, **44**, 388-391.
209. X.-M. Song, F. Hu, H.-T. Shi, Q. Chen und Q.-F. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2013, **69**, m342.
210. J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa und A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4637-4640.
211. C. Ma, J. Zhang und R. Zhang, *Heteroatom. Chem.*, 2004, **4**, 338-346.
212. E. Najafi, M. M. Amini, O. Sadeghi, H. R. Khavasi und S. W. Ng, *Heteroatom. Chem.*, 2011, **22**, 699-706.
213. T. Wehner, *Masterarbeit*, Universität Würzburg, 2012, Anbindung der MOF-Komponenten LnCl_3 und aromatische N-Heterozyklen an lumineszierenden Nanopartikeln
214. J.-S. Li, B. Neumüller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 2785-2789.
215. P. Matthes, Master LMU München, 2010.
216. K. Binnemans und C. Görller-Walrand, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **235**, 163-174.
217. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, **32**, 751-767.
218. D.-K. Bucar, G. S. Papaefstathiou, T. D. Hamilton und L. R. MacGillivray, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 797-799.
219. C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.*, 2009, **39**, 461-468.
220. H. Sugiyama, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, D. R. Wilson und S. K.-H. Thiele, *Organometallics*, 2004, **23**, 5054-5061.
221. F. Artizzu, K. Bernot, A. Caneschi, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, L. Marchiò, M. L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe und P. Deplano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3820-3826.
222. R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, P.-Y. Cordier und C. Madic, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6690-6697.
223. Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru und A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11948-11951.
224. L.-P. Zhang, Y.-H. Wan und L.-P. Jin, *J. Mol. Struct.*, 2003, **646**, 169-178.
225. S. Kano, H. Nakano, M. Kojima, N. Baba und K. Nakajima, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **349**, 6-16.
226. C. J. Kepert, W. M. Lu, B. W. Skelton und A. H. White, *Aust. Journ. Chem.*, 1994, **47**, 365-384.
227. W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1928, **176**, 181-199.
228. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla und H. Gawalonski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1932, **207**, 353-367.
229. R. D. Shannon, *Acta Cryst., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751-767.
230. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *P. z. L. v. Kristallstrukturen* und U. Göttingen, 1997.
231. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *P. z. L. v. Kristallstrukturen* und U. Göttingen, 1997.
232. A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, 2003, **36**, 7-13.
233. G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark und B. L. Scott, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1065-1070.
234. M. Albrecht, S. Mirtschin, O. Osetska, S. Dehn, D. Enders, R. Fröhlich, T. Pape und E. F. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 3276-3287.
235. G. Zi, H.-W. Li und Z. Xie, *Organometallics*, 2002, **21**, 3464-3470.
236. Z. Ye, S. Wang, D. Kong und X. Huang, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **491**, 57-60.
237. W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang und J. L. Atwood, *Organometallics*, 1985, **4**, 554-559.
238. A. L. Patterson, *Z. Krist.*, 1935, **(A)90**, 517-542.
239. K. O. Hodgson und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 171-175.
240. J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau und F. Abraham, *Polyhedron*, 2011, **30**, 1289-1294.
241. W. J. Evans, D. G. Giarikos und J. W. Ziller, *Organometallics*, 2001, **20**, 5751-5758.
242. V. A. Blatov und A. P. Shevchenko, *TOPOS 4.0*, 2011.
243. D. Sun, L.-L.-. Han, S. Yuan, Y.-K. Deng, M.-Z. Xu und D.-F. Sun, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 377-385.
244. K. M. Blake, L. L. Johnson, J. H. Nettleman, R. M. Supkowski und R. L. LaDuca, *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**, 1927-1934.
245. H. M. Rietveld, *Z. Kristallogr.*, 2010, **225**, 545-547.
246. A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de

- Gruyter, Berlin, 1995.
247. C. J. Höller, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010, Neue Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-Chloride mit den Linkern 1,3-Benzodinitril, 1,4-Benzodinitril und 4,4'-Bipyridin
248. J. J. Henkelis, S. A. Barnett, L. P. Harding und M. J. Hardie, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 10657–10674.
249. A. U. Czaja, N. Trukhan und U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284-1293.
250. J. J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1781-1795.
251. G. K. Kole und J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1755-1775.
252. J.-C. Rybak, I. Schellenberg, R. Pöttgen und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, **636**, 1720-1725.
253. H. J. Park, D.-W. Lim, W. S. Yang, T.-R. Oh und M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 7251-7260.
254. A. A. Coelho, *TOPAS-Academic*, 2007, Coelho Software, Brisbane, Australia.
255. A. S. Inc., *Materials Studio v.5.5.0.0*, 2010.
256. D. D. Burton, F. Fontana, P. Metrangolo, T. Pilati und G. Resnati, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 645-648.
257. P. Masset, *J. Nuc. Mat.*, 2005, **344**, 173-179.
258. G. Jantsch, H. Gruißtsch, F. Hoffmann und H. Alber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1930, **185**, 49-53.
259. L.-L. Liang, S.-B. Ren, J. Zhang, Y.-Z. Li, H.-B. Du und X.-Z. You, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7723-7726.
260. U. M. Tripathi, A. Singh, R. C. Mehrotra, S. C. Goel, M. Y. Chiang und W. E. Buhro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 152-153.
261. G. R. Willey, T. J. Woodman und M. G. B. Drew, *Polyhedron*, 1997, **16**, 3385-3393.
262. G. Depaoli, P. Zanonato und G. Valle, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **170**, 109-113.
263. V. Lorenz, A. Edelmann, S. Blaurock, F. Freise und F. T. Edelmann, *Organometallics*, 2007, **26**, 4708-4710.
264. E. Barnea, C. Averbuj, M. Kapon, M. Botoshansky und M. S. Eisen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4535-4540.
265. P. Paraskevopoulou, C. Makedonas, N. Psaroudakis, C. A. Mitsopoulou, G. Floros, A. Seressioti, M. Ioannou, Y. Sanakis, N. Rath, C. J. G. Garcia, P. Stavropoulos und K. Mertis, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2068-2076.
266. A. A. Fagin, M. N. Bochkarev, S. A. Kozimor, J. W. Ziller und W. J. Evans, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 2848-2853.
267. H. Mattausch, O. Oeckler, G. V. Vajenine, R. R. Kremer und A. Simon, *Solid State Sci.*, 1999, **1**, 509-521.
268. M. W. Payne, P. K. Dorhout, S.-J. Kim, T. R. Hughbanks und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1389-1394.
269. W.J.Evans, M.A.Johnston, M.A.Greci, M.A.Ansari, J.C.Brady und J.W.Ziller, *Inorg.Chem.*, 2000, **39**, 2125-2129.
270. J. Heine und K. Müller-Buschbaum, 2013, p. Nicht publizierte Ergebnisse.
271. M. Toma, A. Sanchez, E. Castellano, I. Berdan und M. S. Garcia-Tasende, *Rev. Chim. (Bucharest Rom.)*, 2003, **54**, 476-479.
272. Y. Yamamotoa, H. Suzuki, N. Tajima und K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 372-379.
273. J.-Q. Wang, C.-X. Ren und G.-X. Jin, *Organometallics*, 2006, **25**, 74-81.
274. W. Bauer, S. Schlamp und B. Weber, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10222-10224.
275. R. J. Morgan und A. D. Baker, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 1986-1993.
276. F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1662-1672.
277. A. S. Kende, L. S. Lieberskind und D. M. Braitsch, *Tetrahedron*, 1975, 3375-3378.
278. M. D. Rudd, N. W. Alcock und G. R. Willey, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **353**, 276-279.
279. L. Zhao, Y. Chen, H. Zhang, C. Li, R. Sun und Q. Yang, *J. Mol. Struct.*, 2009, **920**, 441-449.
280. A. Figuerola, C. Diaz, M. S. e. Fallah, J. Ribas, M. Maestro und J. Mahía, *Chem. Commun.*, 2001, 1204-1205.
281. H. Ahmad, A. J. H. M. Meijer und J. A. Thomas, *Chem. A. J.*, 2011, **6**, 2339-2351.
282. P. d. Wolf, P. Waywell, M. Hanson, S. L. Heath, A. J. H. M. Meijer, S. J. Teat und J. A. Thomas, *Chem. Eur. J.*, 2005, **12**, 2188-2195.
283. M. Das, S. Chatterjee und S. Chattopadhyay, *Polyhedron*, 2014, **68**, 205-211.
284. P. Wang, R.-Q. Fan, Y.-L. Yang, X.-R. Liu, P. Xiao, X.-Y. Li, W. Hasi und W.-W. Cao, *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, **15**, 4489-4506.
285. A. S. Badr-El-Din, S. E.-d. H. Etaiw und M. E. El-Zaria, *J. Coord. Chem.*, 2012, **65**, 3776-3791.

286. C.-Y. Qin und J.-W. Xu, *Acta Cryst.*, 2007, **E63**, m717-m718.
287. S. Mohapatra und T. K. Maji, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3412-3419.
288. S. E.-d. H. Etaiw und A. S. B. El-Din, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2010, **20**, 684-691.
289. C. Seward und S. Wang, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 1187-1193.
290. A. Seminara, S. Giuffrida, G. Bruno, G. Siracusa und G. Condorello, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 701-704.
291. Z.-M. Wang, *Acta Crystallogr., Sect E:Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m544.
292. L. Zhang und J. Yu, *Acta Crystallogr., Sect E:Struct. Rep. Online*, 2007, **63**, m1759.
293. S. J. Hong, J. Y. Lee, C. Kim, D.-H. Lee, S.-J. Kim und Y. Kim, *Anal. Sci.:X-Ray Sturct. Anal. Online*, 2005, **21**, x65.
294. M. L. Romero und P. Vaqueiro, *J. Chem. Cryst.*, 2011, **41**, 601-605.
295. Z. Hulvey, J. D. Furman, S. A. Turner, M. Tang und A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 2041-2043.
296. J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, S. S. Basson, J. S. v. Vollenhoven und A. E. Laubscher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, **38**, 2241-2244.
297. C. V. K. Sharma und R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1999, 83-84.
298. ACD/Labs, *Berechneter Siedepunkt von dpe mit Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2014 ACD/Labs)*, 2014.
299. G. Kawasaki, *Koru Taru*, 1951, **3**, 45-48.
300. T. N. Sevastianova, M. Bodensteiner, A. S. Lisovenko, E. I. Davydova, M. Scheer, T. V. Susliakova, I. S. Krasnova und A. Y. Timoshkin, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11589-11599.
301. S. Derossi, M. Casanova, E. Iengo, E. Zangrando, M. Stener und E. Alessio, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 11243-11253.
302. R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern und T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4096-4097.
303. D. Cunningham, P. McArdle, J. McManus, T. Higgins und K. Molloy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2621-2627.
304. S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, S. Iwabuchi und M. Katada, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **267**, 143-145.
305. F.-Y. Cui, X.-Y. Ma, C. Li, T. Dong, Y.-Z. Gao, Z.-G. Han, Y.-N. Chi und C.-W. Hu, *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**, 2925-2931.
306. L. Sorace, C. Benelli und D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3092-3104.
307. R. Sessoli und A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2328-2341.
308. E. C. Baker und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1977-1981.
309. Y. Ma, G.-F. Xu, X. Yang, L.-C. Li, J. Tang, S.-P. Yan, P. Cheng und D.-Z. Liao, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8264-8266.
310. T. Mehdoui, J.-C. Berthet, P. Thuéry und M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, 2004, 579-590.
311. H. Zhou, A.-H. Yuan, S.-Y. Qian, Y. Song und G.-W. Diao, *49*, 2010, 5971-5976.
312. H. Zhou, G.-W. Diao, S.-Y. Qian, X.-Z. Yang, A.-H. Yuan, Y. Song und Y.-Z. Li, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 10690-10697.
313. F. D. Rochon, P. C. Kong und R. Melanson, *Can. J. Chem.*, 1981, **59**, 195-197.
314. A. Skarzynska und M. Siczek, *27*, 2008, 1930-1936.
315. N. Nédélec und F. D. Rochon, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5236-5244.
316. S. Ferrara, A. Kreider-Müller, J. M. Tanski und C. M. Anderson, *Acta Crystallogr., Sect. E:Struct. Rep. Online*, 2011, **E67**, m756-m757.
317. M. Yasui, R. Takayama, N. Akiyama, D. Hashizume und F. Iwasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **376**, 519-524.
318. B. Laramée und G. S. Hanan, *Acta Crystallogr., Sect E:Struct. Rep. Online*, 2014, **70**, m17.
319. L. Pazderski, E. Szlyk, A. Wojtczak, L. Kozerski und J. Sitkowski, *Acta Crystallogr., Sect E:Struct. Rep. Online*, 2004, **60**, m1270.
320. N. Masciocchi, P. Cairati, L. Carlucci, G. Ciani, G. Mezza und A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 3009-3015.
321. T. Kromp und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1999, **54**, 1175-1180.
322. T. Yi, H.-C. Chang und S. Kitagawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **376**, 283-288.
323. L. Pazderski, E. Szlyk, A. Wojtczak, L. Kozerski, J. Sitkowski und B. Kamiński, *J. Mol. Struct.*, 2004, **697**, 143-149.
324. C. Näther und I. Jess, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2968-2976.
325. C. C. Quitmann und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 1191-1198.
326. C. C. Quitmann, V. Bezugly, F. R. Wagner und K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*,

- 2006, **632**, 1173-1186.
327. K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann und A. Zurawski, *Monatsh. Chem.*, 2007, **138**, 813-817.
328. C. C. Quitmann und K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.*, 2004, **59b**, 562-566.
329. C. Apostolidis, J. Rebitant, O. Walter, B. Kanellakopoulos, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 2013-2025.
330. M. A. J. Moss, C. J. Jones und A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1393-1400.
331. W. J. Evans und D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 3329-3335.
332. W. A. Gobeze, V. A. Milway, B. Moubaraki, K. S. Murray und S. Brooker, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 9708-9721.
333. T. J. Boyle, M. A. Rodriguez und T. M. Alam, *Dalton Trans.*, 2003, 4598-4693.
334. D. Pfeiffer, B. J. Ximba, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, M. J. Heeg, D. M. Coleman, H. B. Schlegel, T. F. Kuech und C. H. Winter, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4539-4548.
335. C. A. Hunter und J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5525-5534.
336. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885-3896.
337. A. Topaçli und S. Akyüz, *Spectrochim. Acta*, 1994, **51A**, 633-641.
338. G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi und J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2765-2769.
339. Z. Özhamam, M. Yurdakul und S. Yurdakul, *J. Mol. Struct.*, 2006, **761**, 113-118.
340. M. Kurt und S. Yurdakul, *J. Mol. Struct.*, 2003, **654**, 1-9.
341. S. Breda, I. D. Reva, L. Lapinski, M. J. Nowak und R. Fausto, *J. Mol. Struct.*, 2006, **786**, 193-206.
342. D. Czakis-Sulikowska und J. Radwanska-Doczekalska, *Rocz. Chem*, 1975, **49**, 197-203.
343. D. Czakis-Sulikowska und J. Radwanska-Doczekalska, *Rocz. Chem*, 1976, **50**, 2181.
344. D. Czakis-Sulikowska und J. Radwanska-Doczekalska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 1299-1303.
345. A. Sarkar und S. Chakravorti, *J. Lumin.*, 1995, **65**, 163-168.
346. J. W. Verhoeven, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**, 223-2286.
347. O. Poizat, G. Buntix, P. Valat, V. Wintgens und M. Bridoux, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5905-5910.
348. S. Hou, J. Zhang, R. Lui, J. Ning, R. Han, Z. Shen, X. Zhao, Z. Xue und Q. Wu, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 239-244.
349. J. I. Selco, P. L. Holt und R. B. Weisman, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 3269-3278.
350. J. H. V. Vleck, *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 67-80.
351. G. A. Crosby, R. E. Whan und R. M. Alire, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 743-748.
352. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 214-217.
353. T. Fiedler, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, M. M. Lezhina und M. Warzala, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 291-301.
354. C. K. Jörgensen, *Mol. Phys.*, 1962, **5**, 271-277.
355. R. Demirbilek, J. Heber und I. S. Nikitin, *Proc. SPIE*, 2002, **4766**, 47-50.
356. L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, I. S. Pekareva und J.-C. Bünzli, *J. Phys. Chem. B.*, 2009, **113**, 9265-9277.
357. H. E. Hoefdraad, *J. Solid State Chem.*, 1975, **15**, 175-177.
358. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes und J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1542-1548.
359. A. Aebischer, F. Gumy und J.-C. Bünzli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1346-1353.
360. F. R. G. e. Silva, R. Longo, O. L. Malta, C. Piguet und J.-C. G. Bünzli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5400-5403.
361. S. Petoud, J.-C. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang und R. P. Thummel, *J. Lumin.*, 1999, **82**, 69-79.
362. A. D. Broadbent, *Col. Res. Appl.*, 2004, **29**, 267-272.
363. H. Liang und F. Xie, *Spectrochim. Acta A*, 2010, **77**, 348-352.
364. H. F. Brito, O. L. Malta, L. R. Souza, J. F. S. Menezes und C. A. A. Carvalho, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **247**, 129-133.
365. H. Ebendorff-Heidepriem und D. Ehrhart, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **248**, 247-251.
366. S. S. Braga, R. A. Saferreira, I. S. Goncalves, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias und L. D. Carlos, *Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 11430-11441.
367. W. T. Carnall, P. R. Fields und K. J. Rajnak, *Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4424-4442.
368. K. Liu, Y. Zheng, G. Jia, M. Yang, Y. Song, N. Guo und H. You, *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**, 2309-2313.
369. D. T. d. Lill, A. d. Bettencourt-Dias und C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3960-3965.

370. Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian und B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3979-3982.
371. A. S. Voloshinovskii, V. V. Visovskyy, G. B. Stryganyuk, A. S. Pushak, T. S. Malyy, O. T. Antonyak und Z. A. Khapko, *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, **20**, 325218-325223.
372. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001.
373. J. V. d. Mello, H. F. Wittmann und R. H. Friend, *Adv. Mat.*, 1997, **9**, 230-232.
374. M. Sauer, J. Hofkens und J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
375. S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319.

Anhang 1 - Methoden der Präparation

Handschuhkasten

Präparative Arbeiten mit hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Stoffen benötigen eine Schutzgasatmosphäre, um eine Zersetzung der chemischen Produkte zu verhindern und deren effektive Lagerung zu gewährleisten. Hierzu wurden Handschuhkästen des Typs LABMaster SP (MBraun GmbH, München) und Pure Lab (Innovative Technology Corp., USA) verwendet (Abb. A1), die eine Schutzgasatmosphäre aus Argon (99.999 %) bereitstellen.

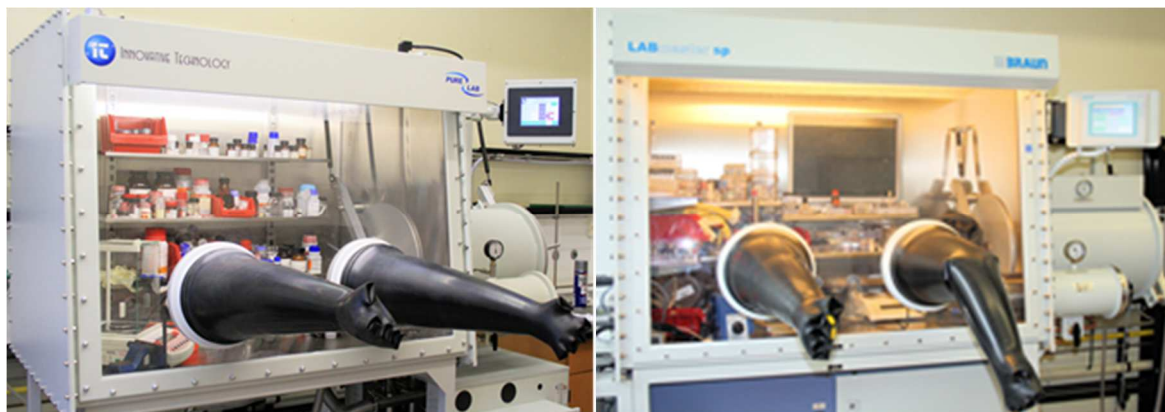


Abb. A1 MBraun LAB-Master SP Handschuhkasten zur Analyse von Produkten (links), Innovative Technology Pure Lab Handschuhkasten für synthesechemische Arbeiten (rechts).

Das Gas wird mittels einer Druckluftflasche (200 l) in den Umwälzzyklus der Box eingebracht. Durch eine Umwälzpumpe erfolgt eine Zirkulation des Argons über Staub- und Lösungsmittelfilter, die Partikelteilchen und gasförmige Lösemittel abfangen. Ein eingebrachtes Molekularsieb und ein aufgeheizter Kupferkatalysator entziehen dem Schutzgas Restfeuchte und Spuren von Sauerstoff, so dass Arbeiten innerhalb einer Schutzgasatmosphäre mit <0.1 ppm H_2O und <0.1 ppm O_2 ermöglicht werden. Um die Schutzgasatmosphäre nach Außen gewährleisten zu können, wird der Arbeitsraum mithilfe von zwei Luftscheunen unterschiedlicher Größe (15 l und 80 l) abgetrennt, durch die Arbeitsmaterial ein- und ausgeschleust werden kann. Hierbei werden mindestens 3 Spülzyklen pro Schleusevorgang durchschritten, um eine Einbringung von Atmosphärensauerstoff zu verhindern. Um einen Wassereintrag von außen zu vermeiden, wurden alle Arbeitsgeräte bei $130^{\circ}C$ im Trockenschrank gelagert, Achat-Mörser bei $60^{\circ}C$. Problematisch sind Arbeiten mit geschlossenen Gefäßen, da es hierbei Implosionen zu vermeiden gilt. Starke Verunreinigungen der Rohrleitungssysteme werden durch verdampfende Flüssigkeiten bzw. sublimierende Feststoffe verursacht. Die Aktivität des Kupferkatalysators wird mittels Regeneration in regelmäßigen Abständen (ca. einmal im Halbjahr) erhalten. Hierbei wird das gebildete Kupfer(II)-oxid mittels Formiergas (5 % H_2 , 95 % Ar, Linde AG, München) innerhalb eines ca. 12 h dauernden Prozesses wieder zu Cu(0) reduziert. Des Weiteren befindet sich innerhalb einer der Handschuhkästen eine digitale Mikroskopkamera HIROX 1300 zur Fotografie von Reaktionsansätzen mit stufenlos einstellbarem Vergrößerungsfaktor von 1x-250x, welche auch innerhalb des Handschuhkastens bedient werden kann.

Vakuum-Schutzgasanlage

Präparative Arbeiten außerhalb des Handschuhkastens wurden unter der Zuhilfenahme von Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlagen durchgeführt. Die hierbei verwendeten Glasrechen basieren auf verschiedenen Modellen mit Schlenk- und Younghahn-Technik (Abb. A2).

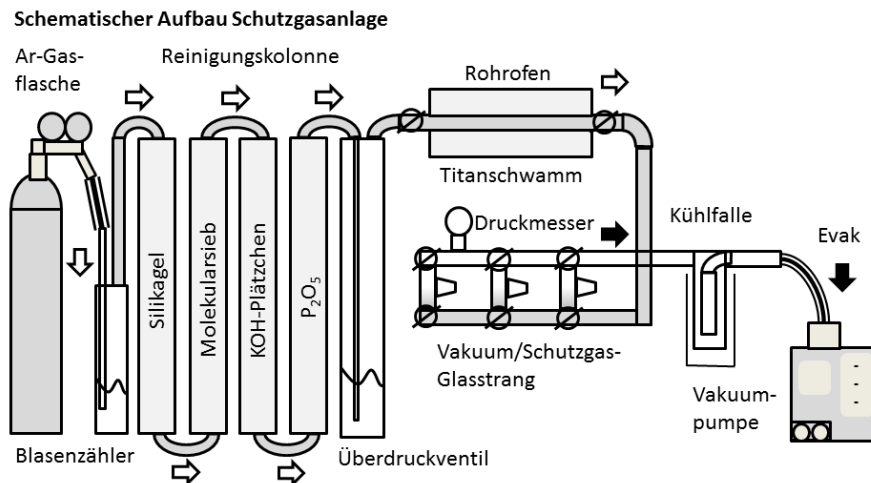


Abb. A2 Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip der verwendeten Schutzgasanlagen.

Der Grundaufbau der jeweiligen Modelle ist gleich: Der Unterdruck im Vakuumstrang wird mittels einer Drehschieberpumpe erzeugt ($< 1 \cdot 10^{-3}$ mbar, Vacuubrand versch. Modelle). Zum Schutz der Pumpe vor verdampfenden Lösungsmittelresten und zur Stabilisierung des Unterdrucks ist eine je nach Bedarf mehrstufige Kühlfalle vorgeschaltet, welche mit flüssigem N₂ ausgefroren wird. Der Schutzgasstrang wird mit Argon (99.999 %, Linde AG, München) bedient, welches zentral über eine Druckflasche geliefert wird (abgeregelter Ausgangsdruck: 2 bar). Als Überdruckventil dient ein mit Quecksilber gefülltes Sprudelrohr. Der Gasdurchfluss wird mittels Blasenzähler (gefüllt mit Paraffinöl) kontrolliert. Zur Entfernung von restlichem H₂O wird das Argon über eine Abfolge von Trocknungsmitteln mit steigender Affinität zu Wasser geleitet: (a) Silikagel, (b) Molekularsieb (4 Å), (c) KOH-Plätzchen, (d) granuliertes P₂O₅. Gasförmige Verunreinigungen wie N₂, O₂, H₂ werden mithilfe eines auf 650°C erhitzten Titanschwamms entfernt. Hierbei erfolgt eine exotherme Oxidation des Titans zu TiO₂ oder Titanitrid. Der Titanschwamm befindet sich in einem Quarzrohr, welches in einem Rohrofen eingebettet ist. Eine Flutung des heißen Reaktionsrohrs mit Luft muss vermieden werden, da durch die Reaktion mit Luft Temperaturen > 1200 °C erreicht werden können, die ein Schmelzen des Quarzrohrs nach sich ziehen.

Glasampullentechnik für Reaktionsansätze

Chemische Umsetzungen wurden in selbsthergestellten Ampullen aus Duran[®]-Glas durchgeführt. Glasrohre (Ø 10 mm, Stärke 1.8 mm) wurden mithilfe eines Sauerstoff-Erdgas-Gebläsebrenners bearbeitet. Je nach Anforderung des jeweiligen Reaktionsschritts kann hierbei eine Vielzahl an Variationen des Reaktionsgefäßes erreicht werden. Änderungen ergeben sich bei der Länge der Ampulle (in der Regel ca. 10 cm) und bei der Anzahl der Verjüngungen im Glasrohr. Hierbei können zwei Typen von Reaktionsgefäßen unterschieden

werden: Die Reaktionsampulle enthält nur eine Kammer und dient als hermetisch abgeschlossenes Gefäß, welches ca. 40 bar Innendruck standhält und somit solvothermale Reaktionsbedingungen zulässt. Hierbei muss jedoch vor Reaktionsbeginn der sich entwickelnde Druck beigegebener Lösungsmittel bzw. eingesetzter Liganden mittels des idealen Gasgesetzes ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) abgeschätzt werden, um ein Bersten der Ampulle zu vermeiden. Platzen Ampullen stellen aufgrund ihrer Splitterwirkung ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar, welches durch die Positionierung der Öfen in Laborabzügen und Splitterschutzkäfigen kompensiert wird. Die Sublimationsampulle besteht aus zwei Kammern und dient zur Aufreinigung von Reaktionsansätzen mittels thermischer Sublimation von flüchtigen Edukten. Hierbei erfolgt ein Gasphasentransport von gasförmigen Ligandenmolekülen von einem Ende der Ampulle zum anderen. Alle Ampullen werden zur Entfernung von Spannungen im Glas bei ca. 550 °C getempert und anschließend von Ruß und Verschmutzung mittels polaren und unpolaren Lösungsmitteln befreit und entfettet. Die Lagerung erfolgt im Trockenschrank bei 120 °C um eine Trocknung der Ampullen zu gewährleisten.

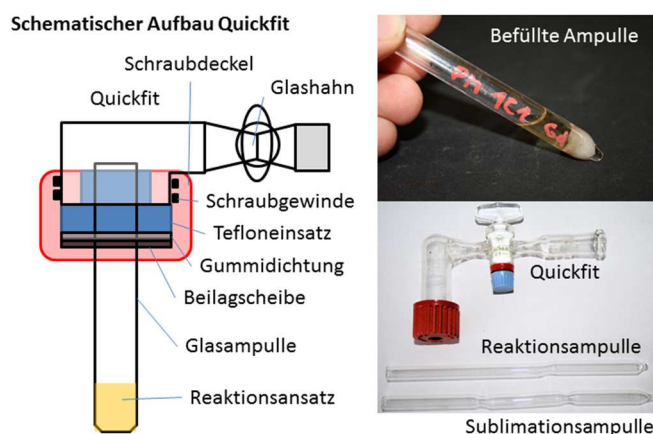


Abb. A3 Schematischer Aufbau eines Quickfits (links). Fertig befüllte Reaktionsampulle (rechts oben). Abbildung eines Quickfits, einer Reaktions- und Sublimationsampulle (rechts unten).

Reaktionsgemenge und -lösungen wurden innerhalb der Handschuhkästen abgefüllt. Hierzu wurden Glasampullen an der Vakuumschutzgasanlage evakuiert und trocken in die Handschuhkästen eingebracht. Dreimaliger Atmosphären austausch mit parallelem Ausheizen bei ca. 200 °C mittels Heizkanone entfernte letzte Restfeuchtigkeit in den Ampullen. Die Ampullen werden in Quickfitdichtungen eingebracht, die mittels Teflon- und Gummiringquetschdichtung einem Drehschieberpumpenvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) standhalten (Abb. A3). Abgefüllte Ampullen werden am Vakuumstrang evakuiert und abgeschmolzen. Reaktionsansätze mit Flüssigkeiten werden hierzu mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Verdampfen der eingesetzten Edukte zu vermeiden

Reaktionsöfen für chemische Umsetzung und Aufreinigung

Zum Heizen von chemischen Reaktionen in Reaktionsampullen wurden verschiedene Typen von Röhrenöfen verwendet. Der Grundaufbau der selbstgebauten Öfen besteht aus einem zylindrischen Ofenrohr aus hochtemperaturbeständiger (> 1200 °C) Korund-Keramik (\varnothing 5-10 cm), um das in einer asymmetrischen Wicklung Kanthal-Heizdraht gewickelt wurde. Das isolierte Heizelement wird durch eine Metallverschalung

eingefasst und kann somit winkelabhängig gelagert werden. In der Regel wurde mit waagrecht oder senkrecht gelagerten Öfen gearbeitet. Die Steuerung der elektrischen Widerstandsheizung erfolgt über einen digital anfahrbaren Steuerregler (Invensys Systems GmbH Eurotherm, Modell 2416). Die Temperatur wird mittels beweglicher Thermofühler basierend auf Thermoelementen des Typs K (Ni-Cr/Ni) und S (Pt10-Rh/Pt) ausgelesen, welche zum Schutz vor Verschleiß in einer Korundmatrix eingebettet sind. Die Widerstandsheizung wird gepulst an- und abgeschaltet, um eine Heizwirkung zu erzielen. Es können individuelle Temperaturprogramme mit zeitabhängigen Heiz-, Halte- und Abkühlraten eingestellt werden. Alle Öfen wurden mittels externem Thermofühler an fünf Punkten startend von der Mitte bis hin zum Rohrende ausgemessen. Abweichungen wurden temperaturabhängig bei der Einstellung von Temperaturprogrammen berücksichtigt. (Abb. A4)

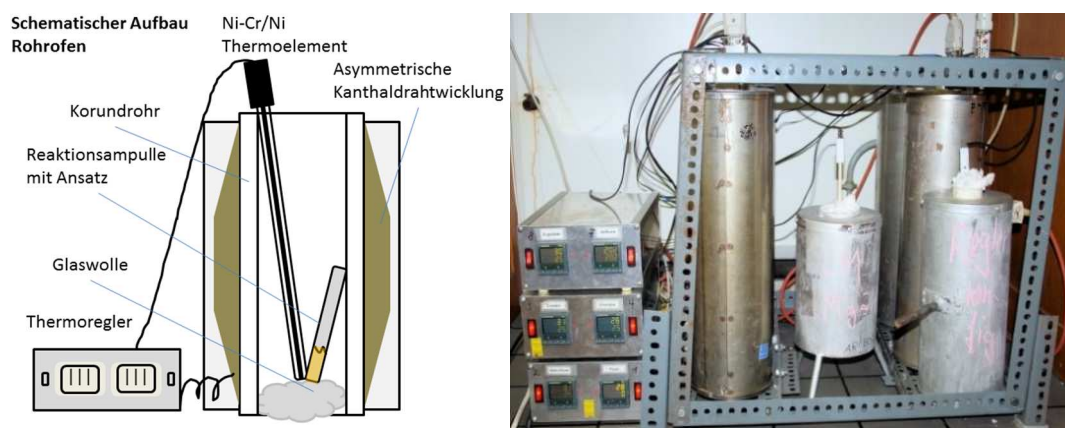


Abb. A4 Schematischer Aufbau eines Korundröhrenofens (links). In Gestellen zusammengefasste Korundöfen mit Thermoreglern (rechts).

Für Versuche, die eine Beobachtung des Reaktionsansatzes benötigen, wurden durchsichtige Glasröhren (Modell B-585, Büchi Labortechnik AG, Schweiz) verwendet. Mithilfe einer modifizierten Software können hiermit Temperaturprogramme mit Heiz-, Halte- und Abkühlraten eingestellt werden und in einem Temperaturbereich von bis zu 300 °C abgefahren werden. Eine Aufreinigung eines Reaktionsansatzes in einer Ampulle über einen Sublimationsprozess ist in Abbildung A5 dargestellt.

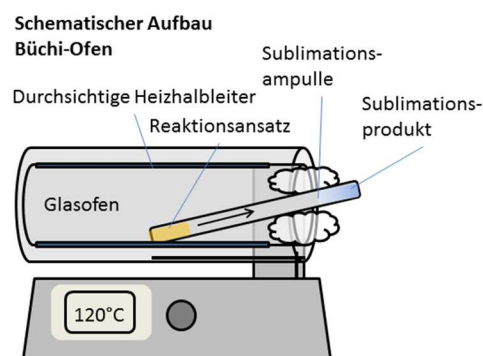


Abb. A5 Schematischer Aufbau eines B-585 Glasofens mit Sublimationsampulle.

Anhang 2 - Analytische Methoden

Röntgeneinkristalldiffraktometrie (SCXRD)

In dieser Arbeit wurden die chemischen Strukturen der neuartigen Verbindungen mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie aufgeklärt.³⁷²

Die Strukturbestimmung mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie basiert auf dem physikalischen Effekt der Röntgenbeugung, wobei ein monochromatisierter Röntgenstrahl an einem periodisch geordneten, dreidimensionalen Kristallgitter eines Einkristalls gebeugt wird. Aufgrund der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung kann der Röntgenstrahl mit den Netzebenenabständen innerhalb eines kristallinen Materials wechselwirken. Bei paralleler Anordnung von Netzebenenscharen innerhalb des Kristalls kommt es zur winkelabhängigen konstruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung, welche auf einem gemessenen Beugungsbild als punktförmige Reflexe dargestellt werden. Mathematische Grundlage hierfür ist die Bragg-Gleichung (Gl. A1):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{A1})$$

n = Maximum n -ter Ordnung (natürliche Zahl), λ = monochromatisierte Röntgenstrahlung, d = Abstand der Netzebenen, θ = Winkel zur Netzebene)

Grundlage für die Aufstellung eines Strukturmodells ist zunächst eine Sammlung einer Anzahl an unabhängigen Beugungsreflexen an einem Einkristalldiffraktometer. Hierbei werden durch den einfallenden monochromatisierten Röntgenstrahl erzeugte Beugungsmuster der Netzebenenscharen mithilfe eines zweidimensionalen CCD-Detektors (Bestimmung der x - und y -Position und Intensität der Reflexe) in Abhängigkeit zur räumlichen Ausrichtung eines Einkristalls bestimmt. Aus den aufgenommenen Reflexen werden die Abmessungen der Elementarzelle des gemessenen Einkristalls extrahiert. Bei einer Elementarzelle handelt es sich um eine räumliche Einheit des Einkristalls in der Atome in fester räumlicher Position zueinander angeordnet sind, deren wiederkehrende Translation in alle drei Raumrichtungen das Gitter eines Einkristalls aufbaut. Die beobachteten Reflexmuster korrelieren somit mit den realen Koordinaten xyz der Atome innerhalb der Elementarzelle (= Basis) und die Intensität der Reflexe $I(\text{Reflex})$ kann mathematisch durch den Betrag des quadrierten Strukturfaktors F_{hkl} beschrieben werden (Gl. A2).

$$I(\text{Reflex}) = |F_{hkl}|^2 \quad (\text{A2})$$

Der Strukturfaktor ist eine komplexe Zahl mit Informationen über die Amplitude und der Phase der Welle des gebeugten Lichtstrahls des Reflexes und ist ein Maß für die Streukraft von Atomen. Bei Messungen der Reflexintensität geht die Information über die Phase der Welle jedoch verloren (= Phasenproblem).

Nach der Aufnahme eines kompletten Satzes an Beugungsbildern erfolgt eine Integration der Reflexe in Abhängigkeit mit den räumlichen Abmessungen der Elementarzelle, wobei alle unabhängigen Reflexe mithilfe der Miller'schen Indizes hkl beschrieben und deren Beugungsintensität zugeordnet werden. Zusätzlich erfolgt eine Absorptionskorrektur. Hierbei wird die Abschwächung der Intensität des Röntgenstrahls beim Passieren des kristallinen Materials (= Absorptionseffekt) berücksichtigt.

Am reduzierten Datensatz (= hkl Datensatz), wird unter der Verwendung mathematischer Methoden eine Strukturlösung berechnet. Bei der Strukturlösung handelt sich um eine berechnete dreidimensionale Darstellung einer Elektronendichtekarte, welche eine positionale Zuordnung von Atomen innerhalb der Elementarzelle ermöglicht. Hierzu wird mathematisch mithilfe der Direkten Methoden oder der Patterson-Methode das Phasenproblem der Strukturfaktoren gelöst. Die Grundlage beider Methoden ist die Bereitstellung erster Phaseninformationen auf der Basis von statistischen Zusammenhängen zwischen Phase und Intensität und deren iterative Anpassung an die real vorliegenden Strukturfaktoren. Das Verfahren Direkte Methode benutzt hierbei die Sayre-Gleichung, welche auf einer Summierung von Strukturfaktoren in Abhängigkeit der Miller'schen Indizes basiert. Die Patterson-Methode nutzt die Pattersonfunktion, welche im Gegensatz zur Sayre-Gleichung direkt mit den Beugungsintensitäten aus den Messungen rechnet.

Nach einem ersten Strukturmodell mit einer Aufstellung erster korrekter Strukturfaktoren erfolgt der Abschnitt der Strukturverfeinerung. Hierbei werden Atomlagen basierend auf Elektronendichtemaxima aus der berechneten Elektronendichtekarte gezielt mit Atomen besetzt. Bei der Strukturverfeinerung wird der Strukturfaktor F_{hkl} als die Summe aller atomaren Streufaktoren f der Atome in der Elementarzelle dargestellt. Gleichung (Gl. A3) hierfür ist wie folgt:

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{A3})$$

Es erfolgt eine Summierung über die Anzahl aller Atome N der jeweiligen Art j in der Elementarzelle, wobei xyz die Lageparameter der jeweiligen Atome j und hkl deren Miller'sche Indizes sind. Der atomare Streufaktor f entspricht der Fourier-Transformation der Elektronendichte eines Atoms. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird nun der berechnete Strukturfaktor F_c des aufgestellten Strukturmodells mit dem gemessenen Strukturfaktor F_o abgeglichen und durch laufende Veränderung der Besetzung der Atomlagen in der Elektronendichtekarte wird die Differenz beider Werte minimiert, so dass das aufgestellte Strukturmodell zunehmend optimiert wird.

Die Qualität einer Kristallstrukturrechnung wird an verschiedenen Gütefaktoren, sogenannte R-Werte, gemessen. Hierbei unterscheidet man zwischen dem ungewichteten $R1$ -Wert und dem gewichteten $wR2$ -Wert (Gl. A4).

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot F_o^4}} \quad (\text{A4})$$

Im Falle des $R1$ -Werts erfolgt die Berechnung des Gütefaktors ausschließlich aus den beobachteten F_o und berechneten F_c Strukturfaktoren. Der $wR2$ -Wert bezieht im Gegensatz dazu weitere Parameter, wie die Gewichtung w der Intensität von Reflexen mit ein. Aufgrund der Quadrierung der Strukturfaktoren ist der $wR2$ -Wert in der Regel größer als der Zahlenwert des $R1$ -Werts. Für beide R-Werte erfolgt eine zusätzliche Unterscheidung in der Art der Berechnung. Hierfür erfolgt eine Trennung in der Berechnung mit allen unabhängigen Reflexen oder mit Reflexen, welche eine Mindestintensität der vierfachen Standardabweichung ($F_o > 4\sigma(F_o)$) aufweisen.

Für die Aufnahme von Röntgendaten wurden drei verschiedene Einkristalldiffraktometer verwendet, welche sich aufgrund ihrer Leistungsmerkmale stark unterscheiden. Die jeweilige Nutzung der Einkristalldiffraktometer richtete sich nach der Größe und nach der chemischen Zusammensetzung des Einkristalls.

Für ausreichend große Einkristalle (Kantenlänge > 100 µm) mit starken streuenden Atomen, wie Lanthaniden, wurde ein Röntgeneinkristalldiffraktometer auf Basis eines BRUKER D8 3-Achsen Goniometers mit einem CCD SMART APEX 1 Flächendetektorsystems (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) verwendet. Eine feste Röntgenröhre lieferte bei einer Stromversorgung von 40 kV und 40 mA Mo-K α Strahlung (Aufgespaltene Strahlung: K α_1 λ = 70.93 pm und K α_2 λ = 71.35 pm, Durchschnittliche Wellenlänge λ = 71.073 pm), welche mithilfe eines Standard-Graphit-Monochromators monochromatisiert wurde. Das Kühlsystem bestand aus einem Eigenbau einer Kühlkanone, welche verdampfenden Flüssigstickstoff als Kühlmittel verwendete. Der Kühlstrom (168(3) K) wurde von einem Vorhang aus trockener Pressluft umgeben, welche den Kühlstrom in Form hielt und eine Kondensation von Feuchtigkeit und somit einer Vereisung des Kristalls verhinderte. Als Betriebssoftware wurde das SMART-Suite-Software-Paket (v 5.0 Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) verwendet. Für kleine Kristalle (Kantenlänge < 100 µm) oder Kristalle mit Leichtatomen konnten auf zwei individuellen Einkristalldiffraktometern, welche mit einem gemeinsamen Röntgengenerator betrieben wurden, zurückgegriffen werden. Die Einkristalldiffraktometer basierten auf BRUKER FR591 κ -Goniometer mit CCD APEX II Detektorsystemen (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA), die zusammen mit einer Drehanodenröntgenröhre verwendet wurden. Diese lieferte bei einer Stromversorgung von 50 kV und 40 mA Mo-K α -Strahlung (Aufgespaltene Strahlung: K α_1 λ = 70.93 pm Å + K α_2 λ = 71.35 pm Duplet, Durchschnittliche Wellenlänge λ = 71.073 pm), welche in einem Fall mit einem Standard-Graphit-Monochromators, im anderen Fall mit einer Fokussierungsoptik (Helios-Spiegel) monochromatisiert wurde. Das Kühlsystem bestand aus zwei Kryoflex II Kühlkanonen (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) und wurde bei 100(2) K betrieben. Als Betriebssoftware wurde das Apex II Suite Software Paket (v 2012.4-3, Bruker AXS Inc., 2005-2012 Madison, WI, USA) verwendet.

Die Durchführung einer Röntgeneinkristallstrukturmessung erfolgte immer nach dem gleichen schematischen Ablauf. Eine Auswahl geeigneter Einkristalle wurde mithilfe eines Lichtmikroskops (Zeiss Optics AG) durchgeführt. Hierfür wurden eine kleine Menge einzelner Kristalle auf einem Objektträger, welcher mit hochviskosem Perfluorpolyether (99.9 %, ABCR) benetzt war, aufgebracht. Ausgewählte Einkristalle wurden mithilfe eines Polarisationsfilters auf Auslöschung überprüft, bei Eignung mit einem Glasfaden oder Plastikfüllfederhalter, welcher auf einem Goniometerkopf befestigt war, auf dem Goniometer eines Diffraktometers befestigt. Die Zentrierung des Einkristalls erfolgte über drei Achsen des Goniometerkopfes. Nach Justage erfolgte die Prüfung der Kristallqualität mittels einer Rotationsaufnahme. Bei einer Eignung des Einkristalls erfolgte die Aufnahme eines Matrix-Scans um eine Elementarzelle zu ermitteln. Die Abmessung der Elementarzelle wurde anschließend mit kristallographischen Datenbanken wie der CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, England) und ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe) sowie Pulverdiffraktometriedatenbanken der ICDD (International Centre of Powder Diffraction Data, Delaware, USA) wie PDF 1, 2, 4 abgeglichen. Eine Bearbeitung von Datensätzen wurde mithilfe des Apex II Suite Software Pakets (v 2012.4-3, Bruker AXS Inc., 1997-2011, Madison, WI, USA) durchgeführt. Für die Integration der Daten wurde die SAINT+ Integration Engine (v 8.18C, Bruker AXS, Inc. 1997-2011, Madison, WI, USA)

verwendet. Eine Absorptionskorrektur erfolgte mittels Multi-Scan Methode mit dem Programm SADABS (v 2008/1, Bruker AXS, Inc. 2008, Madison, WI, USA). Die hierdurch erhaltenen Instruktions- und Reflexlisten wurden kristallographisch mithilfe des Programms XPREP (v 2008/2, Bruker AXS, Inc. 2008, Madison, WI, USA) aufgearbeitet. Anfallende Daten wurden mit den grafischen Oberflächen wie X-SEED (v 2.05, L.J. Barbour 1999, University of Columbia, CO, USA) oder OLEX 2 (v 1.2, OlexSys Ltd. 2004 – 2012, University of Durham, England) dargestellt. In diesen GUIs (Graphical User Interface) sind Rechenprogramme zur Strukturlösung (SHELXS) und Strukturverfeinerung (SHELXL) aus dem Software Paket SHELXTL (v 6.14 8/06/00 Bruker AXS Inc., 1997-2011, Madison, WI, USA) eingebettet. Mithilfe des Programms Platon (v 1.16, 29/05/2011, L. J. Farrugia, 1995-2011, University of Glasgow) wurde das Vorliegen einer höheren Symmetrie in der Einkristallstruktur überprüft. Im Zuge der Strukturverfeinerung der vorliegenden Verbindungen wurden Atome von zunächst starker Streukraft, wie Lanthanide, zu Atomen mit abnehmender Streukraft, wie Stickstoff oder Kohlenstoff, hinzugefügt und die Berechnung der thermischen Auslenkungsparameter der Atome erfolgte in der Regel anisotrop. Positionen von Wasserstoffatomen wurden in geometrischer Abhängigkeit zum anbindenden Kohlenstoffatom in die Strukturmodelle gerechnet. Die grafische Abbildungen in dieser Arbeit wurden mithilfe von POV-Ray (v 3.6.2 2009 Raytracer Pty. Ltd., Williamstown, Australia) gerendert. Die .cif Dateien von veröffentlichten Einkristallstrukturen wurden in der Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) hinterlegt und können digital abgerufen werden.

Die Bestimmung der Netzwerktopologie erfolgte mittels TOPOS, wobei die Terminologie und Definitionen in einem Review Artikel von *O'Keeffe et al.* Aufgeführt sind.^{242, 294} Vortex und Punktsymbole wurden bis zu einem Umlauf von 20 berechnet.

Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist ebenfalls ein Messverfahren, welches auf Röntgenbeugung aufbaut und zur strukturellen Charakterisierung einer chemischen Probe genutzt werden kann. Im Falle der Röntgenpulverdiffraktometrie fällt die exakte räumliche Ausrichtung eines Einkristalls weg, da mikrokristalline Bulkproben verwendet werden. Durch die willkürliche Anordnung der einzelnen Kristallite erfolgt eine Reduzierung des Informationsgehalts aus der Röntgenbeugung. Aufgrund der statistisch verteilten Positionierung der Netzebenenscharen kann nur noch der Abstand der jeweiligen Netzebenenscharen zueinander und deren Beugungsintensität ermittelt werden. Die Pulverdiffraktometrie ist somit im Gegensatz zur Einkristalldiffraktometrie eine Bulk-Analytik, deren Schwerpunkt nicht auf der Strukturaufklärung neuartiger Verbindungen liegt. Das Ziel der Messmethode ist hierbei die Überprüfung der Kristallinität der Probe und die Identifikation von Substanzen mit bekannten Kristallstrukturen. Das Grundprinzip ist ein Abgleich nach der Fingerprintmethode. Diffraktogramme bereits aufgeklärter Verbindungen und simulierte Diffraktogramme neuartiger Kristallstrukturen werden mit dem gemessenen Diffraktogramm abgeglichen. Der Fokus liegt hierbei auf der sogenannten qualitativen Phasenanalyse. Hierunter versteht man die strukturelle Identifikation von chemischen Verbindungen sowie die Überprüfung der Phasenreinheit von kristallinen Verbindungen bzw. die Identifikation von chemischen Nebenprodukten oder nicht umgesetzter Edukte. Auch die Strukturbestimmung isotyper Verbindungen ist mittels Strukturabgleich bekannter Verbindungen möglich.

Die Präparation von Messproben erfolgte im Handschuhkasten unter Ar-Schutzgas. Hierbei wurden kleine Probemengen vorsichtig in einem Achatmörser verrieben und in Markröhrchen aus Lindemannglas mit 0.2 – 0.3 mm Innendurchmesser abgefüllt. Die Kapillaren wurden auf ca. 3 cm Länge gekürzt und am Ende mit einem Thermoplasten (Picein) unter der Zuhilfenahme eines Lötkolbens luftdicht verschlossen. Für pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden unterschiedliche Röntgenpulverdiffraktometer verwendet. In Kooperation mit dem AK Prof. Dr. SEXTL (Lehrstuhl für Materialwissenschaft, JMU Würzburg) und dem AK Prof. Dr. SCHNICK (Lehrstuhl für Anorganische Chemie, LMU München) konnten auf STOE STADI P Pulverdiffraktometer mit Debye-Scherrer-Geometrie zurückgegriffen werden. Es standen $\text{MoK}_{\alpha 1}$ - ($\lambda = 70.932 \text{ pm}$) und $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - ($\lambda = 154.059 \text{ pm}$) Strahlung zur Verfügung. Alle Diffraktometer verwendeten zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung einen Ge(111)-Monochromator. Das Detektorsystem bestand aus einem linearen PSD (Position Sensitive Detector), der mit Zählgas der Zusammensetzung Kr/CH₄ (Mo) und Ar/CH₄ (Cu) betrieben wurde. Die Messungen und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software WinXPOW (v 2.21, 2007, STOE GmbH, Darmstadt). Des Weiteren wurden Messungen an einem Bruker D8 Discover Pulverdiffraktometer mit Transmissionsgeometrie durchgeführt. Der Röntgengenerator wurde mit 40 kV und 40 mA betrieben und lieferte CuK_{α} - ($\lambda = 154.059 \text{ pm}$) Strahlung, welche mit einem Göbel Spiegel parallelisiert und fokussiert wurde. Als Detektorsystem diente ein linearer LynxEye-1D Detektor auf Halbleiterbasis. Variable Einstellungen der Röntgenblenden, Positionssteuerung und Arretierungen der Komponenten wurden durch das Bruker DaVinci-Design ermöglicht. Zur Steuerung des Diffraktometers und Auswertungen von Daten wurde das Software Paket DIFFRAC.SUITE verwendet. Hierbei dient die Software DIFFRAC.MEASUREMENT CENTER (v 2.1, 2011-2013, Bruker AXS, Inc. 2011-2013, Madison, WI, USA) zur Bedienung des Geräts. Die Auswertung der erhaltenen Messdaten erfolgte mit dem Programm DIFFRAC.EVA (v 2.1, 2011-2013, Madison, WI, USA). Die grafische Aufarbeitung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme erfolgte mittels ORIGIN (v 8.6.0G, 2011, OriginLab Corporation). Pulverdiffraktogramme aus Einkristallstrukturdaten zum Strukturabgleich wurden mithilfe der Software Mercury (v 3.1.1., CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) simuliert. Für Verfeinerungen mit der Rietveldmethode wurde das Programm DIFFRAC.TOPAS (v 4.2, 2009, Bruker AXS, Madison, WI, USA) verwendet.

Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektroskopie ist eine Methode der Molekülspektroskopie und wird zur Identifikation und struktureller Charakterisierung von chemischen Verbindungen eingesetzt. Hierbei kann gezielt die Präsenz spezieller funktioneller Gruppen innerhalb einer chemischen Verbindung aufgrund ihrer charakteristischen Absorptionsbanden ermittelt werden. Zusätzlich können chemische Strukturen von Molekülen durch den Fingerprintabgleich gemessener Spektren mit Referenzspektren identifiziert werden.

Das Wirkungsprinzip der Methode basiert auf der energieaufgelösten Absorption von IR-Strahlung durch Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Im Zuge der Untersuchung wird die Intensität der IR-Strahlung nach der Wechselwirkung mit der Probe gemessen. Bei einer Übereinstimmung der Strahlungsenergie mit der Frequenz des Schwingungszustands des Moleküls erfolgt eine messbare Reduktion der Transmission oder Reflexion der IR-Strahlung. Den jeweiligen Schwingungs- oder Rotationsbanden wird

eine Energie in der Einheit Wellenzahl ($1/\lambda$, λ = Wellenlänge) zugeordnet. Die Energie der beobachteten Absorptionsbande kann verwendet werden um die Art des Schwingungs- bzw. Rotationszustands, wie z.B. symmetrische und asymmetrische Streck-, Biege-/Beuge- und Dreh-/Kippschwingungen, zu ermitteln und es kann ein Rückschluss auf die Art der funktionellen Gruppen innerhalb des Moleküls gezogen werden. Innerhalb eines gewinkelten Moleküls sind für N-Atome 3N-6 Schwingungsfreiheitsgrade möglich. Die Absorption der IR-Strahlung erfolgt, wenn ein permanentes oder ein induzierbares Dipolmoment innerhalb des Moleküls auftritt (IR-aktiv). Zum Symmetriezentrum symmetrische Schwingungen zeigen keine induzierbaren Dipolmomente auf und sind somit mithilfe der IR-Spektroskopie nicht zu erkennen (IR-inaktiv). IR-inaktive Schwingungen können mithilfe der RAMAN-Spektroskopie untersucht werden, da diese in der Regel dann polarisierbar sind. Die Einbringung der IR-Strahlung im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} kann über das Prinzip der Reflexion unter der Verwendung einer ATR (Attenuated Total Reflectance)-Einheit oder über eine Transmissionsmessgeometrie erfolgen.

Flüssige Stoffe, wie z.B. organische Liganden, wurden mithilfe der ATR-Einheit vermessen. Messungen mit einer ATR-Einheit sind konstruktionsbedingt auf einen messbaren Wellenzahlbereich von $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ beschränkt. Feste Proben (2-3 mg) wurden mit getrocknetem ($1\cdot 10^{-6}$ mbar, 300°C für 64 h), IR-durchlässigem KBr (300 mg) in einem Mörser verrieben und mit 10 Tonnen Gewicht zu durchsichtigen Pellets gepresst. Die Befüllung der Presssätze erfolgte in der Glove-Box, um eine Hydrolyse der Probe zu vermeiden. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Fourier-Transformations IR Spektrometer vom Typ Nicolet 380, (Thermo Scientific) verwendet. Erhaltene Daten wurden mit der Software OMNIC 32 (v 7.3.1.109) ausgewertet.

Elementaranalyse (CHN)

Bei der Elementaranalyse handelt es sich um ein Verbrennungsverfahren, in dem eine Probe kontrolliert in einem Sauerstoff/Helium-Gemisch bei bis zu 1800°C abgebrannt wird. Zur Ermittlung des C-, H-, N-, S-Gehalts der Probe werden die gasförmigen Verbrennungsprodukte CO_2 , H_2O , N_2 , NO , NO_2 , SO_2 und SO_3 zunächst über einen $600\text{--}900^\circ\text{C}$ heißen Cu-Katalysator geleitet, wobei die vorhandenen Stickoxide zu N_2 reduziert und SO_2 zu SO_3 oxidiert werden und somit restlicher Sauerstoff eliminiert wird. Mithilfe einer Gaschromatographiesäule erfolgt die Auftrennung des entstandenen Gasgemisches und die einzelnen Verbrennungskomponenten werden nacheinander über Sensoren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit geleitet. Die Quantifizierung des absoluten Gehalts an Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel erfolgt über die Berechnung der Wärmeleitensignale sowie den Einbezug eines zuvor ermittelten Gerätefaktors. Für in dieser Arbeit enthaltene Elementaranalyseergebnisse wurden Proben (2-5 mg) mithilfe der Geräte Vario El (Elementaranalysensysteme GmbH) und CHNS-Analysator (Hekatech GmbH) untersucht.

Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Anregungs- und Emissionsspektroskopie

Mithilfe der Photolumineszenzspektroskopie können Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Materials gezogen werden. Hierbei kann die Lichtabsorption von angeregten energetischen Zuständen eines Materials in Abhängigkeit zu der korrelierenden Emission von Licht untersucht werden (Anregungsspektroskopie). Die

Anregungsenergie wird absorbiert und in Form von Licht mit niedriger Energie (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) emittiert (Emissionsspektroskopie). Weitere allgemeine physikalische Wirkungsmechanismen der Lumineszenz in chemischen Verbindungen und für Lanthanidionen werden gesondert in Kapitel 2.2 beschrieben.

Für die Bestimmung der Photolumineszenzeigenschaften im VIS-Bereich wurde ein Fluorolog 3 Photolumineszenzspektrometer (HORIBA Jobin Yvon AG, München) verwendet. Als Lichtquelle diente eine 450 W Xenon-Lampe. Die Monochromatisierung der Anregungs- und Emissionsstrahlengänge erfolgte mittels Czerny-Turner-Doppelmonochromatoren mit Beugungsgitter mit 1200 Linien pro mm. Aufgrund der nichtlinearen Emission der Xe-Lampe erfolgt eine Korrektur der Anregungsspektren mithilfe einer Fozelle über einen halbtransparenten Spiegel. Als Detektor im Emissionsstrahlengang diente eine Photomultierröhre welche mit 900 V betrieben wird. Aufgrund einer Detektionsschwäche des Detektors im roten Wellenlängenbereich (600-800 nm) erfolgte eine automatische Korrektur der Spektren mittels hinterlegter Korrekturdatensätze. Die Proben wurden für Messungen bei Raumtemperatur in runden Quarz-Küvetten mit 5 mm Durchmesser abgefüllt, welche mit PTFE-Stopfen und Parafilm abgedichtet wurden. Festkörperproben wurden im FF-(Front-Face)-Modus gemessen. Hierbei handelt es sich um einen Messmodus in Reflexion, bei dem zwischen Anregungs- und Emissionsstrahlengang ein Winkel von 7° auftritt. Zur Unterdrückung von Ordnungseffekten wurde eine Reihe von Kantenfiltern auf Gelbglass-Basis verwendet (Reichmann-Optik). Für Tieftemperaturmessungen bei 77 K wurde ein teilverspiegelter Quarz-Dewar der Firma HORIBA JOBIN YVON verwendet. Proben wurden in Suprasil-Küvetten abgefüllt und in flüssigem Stickstoff versenkt, wobei die Küvette mithilfe eines PTFE-Einsatzes aus weißem Kunststoff fixiert wurde. Die Steuerung erfolgte mit der Software FluorEssence (v1.2.1, HORIBA Jobin Yvon AG, München). Für die Bestimmung der Photolumineszenzeigenschaften im NIR Bereich wurde in Kooperation mit AK Prof. Dr .Lambert (Lehrstuhl für organische Chemie, JMU Würzburg) auf einem Photolumineszenzspektrometer des Typs Quantamaster TM Model QM-2000-4 mit Einfachmonochromatoren nach Czerny-Turner Optik selbständig gemessen. Ansprechpartner für technische Fragen war hierbei J. Klein. Das Spektrometer verfügte über einen InGaAs-NIR Detektor und eine 75 W Xenon-Kurzbogen-Lampe (Typ UXL-75XE, Ushio). Die mangelhafte Monochromatisierung des Anregungsmonochromators wurde mit einem zusätzlich eingebauten Band-Pass-Filter (λ (Transmission) = 300 nm, Δ = 20nm) behoben. Als Küvetten wurden Suprasil-Rohre verwendet, welche mit Parafilm abgedichtet wurden. Für Emissionsmessungen wurde der halbtransparente Spiegel für die Anregungskorrektur entnommen, um eine Erhöhung der Signalintensität um den Faktor 2 zu erreichen.

Durchführung der Quantenausbeutebestimmung

In der vorliegenden Arbeit wurden von intensiv lumineszierenden Verbindungen Quantenausbeuten bestimmt. Die beobachtete Quantenausbeute (QY) einer Probe ist hierbei der Quotient aus der Anzahl von emittierten Lichtphotonen (N_{Emission}) geteilt durch die Anzahl von absorbierten Photonen ($N_{\text{Absorption}}$) (Gl. A5).

$$QY_{\text{beobachtet}}(\%) = \frac{N_{\text{Emission}}}{N_{\text{Absorption}}} \cdot 100 \quad (\text{A5})$$

Die Bestimmung der absoluten Quantenausbeute wurde in Kooperation mit Arbeitskreis Prof. Dr. Feldmann (Lehrstuhl für anorganische Chemie, KIT, Karlsruhe) in Zusammenarbeit mit M. Ma und J. Heck und nach der Methode von *Friend*³⁷³ durchgeführt. Hierbei wurde ein analog zu oben beschriebenes Fluorolog 3 Spektrometer mit gleichem einer 300 W Xenon-Lampe verwendet. Die Quantenausbeutebestimmungen erfolgten mithilfe einer Ulbricht-Kugel, welche mit totalreflektierendem PTFE-Kunststoff ausgekleidet ist.

Bestimmung der Abklingzeiten (τ_{obs})

Innerhalb der Arbeit wurden von chemischen Verbindungen Abklingzeiten einzelner lumineszierender Übergänge in Emissionsspektren bestimmt. Mithilfe von Abklingzeiten lassen sich tiefergehende Schlüsse auf die Mechanismen und die Art der Lumineszenz des betreffenden Übergangs ziehen. Hierbei kann gut zwischen erlaubten und nicht erlaubten radiativen Übergängen unterschieden werden. Erlaubte Übergänge wie $S_1 \rightarrow S_0$, $\pi \rightarrow \pi^*$ und $4f \rightarrow 5d$ besitzen kurze Abklingzeiten im Bereich von ps bis μ s. Verbotene Übergänge wie $T \rightarrow S_0$ oder $4f \rightarrow 4f$ treten im Gegensatz dazu in einem Zeitrahmen von μ s bis ms auf.³⁷⁴ Mathematische Grundlage für die Bestimmung der τ_{obs} -Abklingzeiten ist folgende Gleichung (Gl. A6):

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau_{obs}} \quad (A6)$$

Hierbei wird die Intensität des Emissionssignals I_t mit dem Startwert I_0 in Abhängigkeit zur Zeit t gemessen. Bei der Präsenz mehrerer Abklingzeiten erfolgt eine Erweiterung der Formel (Gl. A7):

$$I_t = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_{obs,i}} \quad (A7)$$

Das Emissionssignal setzt sich nun aus der Summe der einzelnen Abklingzeiten $\tau_{obs,i}$ in Kombination mit einem Amplitudenfaktors α_i zusammen. Der Amplitudenfaktor gibt nur das gemessene Verhältnis der einzelnen Abklingzeiten wieder. Für die Ermittlung der Abklingzeiten der Photolumineszenz wurde mit dem Arbeitskreis Prof. Dr. Marder (Lehrstuhl für anorganische Chemie, JMU Würzburg) in Zusammenarbeit mit J. Nitsch kooperiert. Für die Messungen wurde ein Photolumineszenzspektrometer des Typs EDINBURGH INSTRUMENTS FLSP920 verwendet. Für die Anregung wurde ein gepulster Pikosekunden-Laser ($\lambda = 375$ nm, 5 mW) oder eine Mikrosekunden Xe-Blitzlampe (μ F920H, 100W) benutzt und das Spektrometer ist mit Doppelmonochromatoren im Anregungs- und Emissionsstrahlengang und einer Peltier-gekühlten (-20 °C) Photomultiplieröhre ausgerüstet. Die τ -Abklingzeiten wurden im Rechten-Winkel-Modus gemessen und eine Korrektur der Werte erfolgte mithilfe einer IR-Funktion. Die Messung erfolgte mittels des zeitkorrelierten Einzelphoton-Zählverfahren (TCSPC-Methode), welches mithilfe des F900 Software-Pakets gesteuert wurde.

Bestimmung der Chromatizität nach CIE-1931

Für eine objektive Beschreibung von subjektiven Farbeindrücken lumineszierender chemischer Proben wurde die Chromatizität aus Emissionsspektren gemäß der Norm C.I.E.-1931³⁶² ermittelt. Bei dem genannten Verfahren wird die Farbmetrik mithilfe von drei sogenannten errechneten Primärvalenzen (virtuelle Tristimuluswerte), welche mit X (virtuelles Rot), Y (virtuelles Grün) und Z (virtuelles Blau) bezeichnet werden (Abb. A6), festgelegt. Zur Darstellung des visuell vom Menschen wahrnehmbaren Farbeindrucks erfolgt eine additive Mischung der

Primärvalenzen. Hierzu werden errechnete Normspektralwerte der Primärvalenzen verwendet $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$, woraus sich Normalwertspektralwertkurven ergeben. Der Verlauf der $y(\lambda)$ -Kurve entspricht hierbei der Augenempfindlichkeitskurve des helladaptierten Auges und lässt somit einen Rückschluss über die Helligkeit einer Farbe zu. Eine Darstellung eines idealen Weiß erfolgt mathematisch mit der Summierung der Normfarbwerte X, Y und Z auf 100. Eine mathematische Beschreibung der Normfarbwerte wird durch folgende Integralgleichungen dargestellt (Gl. A8):

$$X = \int_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} I(\lambda) \cdot x(\lambda) d\lambda; \quad Y = \int_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} I(\lambda) \cdot y(\lambda) d\lambda; \quad Z = \int_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} I(\lambda) \cdot z(\lambda) d\lambda \quad (\text{A8})$$

Das Integral entspricht dem Produkt der Intensität und den Normspektralwerten $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ oder $z(\lambda)$ der Primärvalenzen (Gl. A9). Die Ermittlung des Farbtons und die Sättigung der Farbe erfolgt mittels der Bestimmung der Normfarbwertanteile x , y und z durch die Verknüpfung der Normfarbwerte. Alle Normfarbwertanteile ergeben eine Summe von 1 (Gl. A10).

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{A9})$$

$$x + y + z = 1 \quad (\text{A10})$$

Die Beschreibung der Chromatizität ist auf die Verwendung der Normfarbwerte x und y festgelegt. Bei einer grafischen Aufstellung der Normfarbwerte x und y in einem Koordinatensystem ergibt sich ein Farbdiaagramm, bei dem jede Farbvalenz durch einen Punkt in der Ebene beschrieben werden kann. Das Farbdiaagramm ist wie eine Parabel geformt und entlang der Außenseite werden die Farbpunkte der Spektralfarben von Violett (380 nm) bis rot (700 nm) abgebildet (Abb. A6).

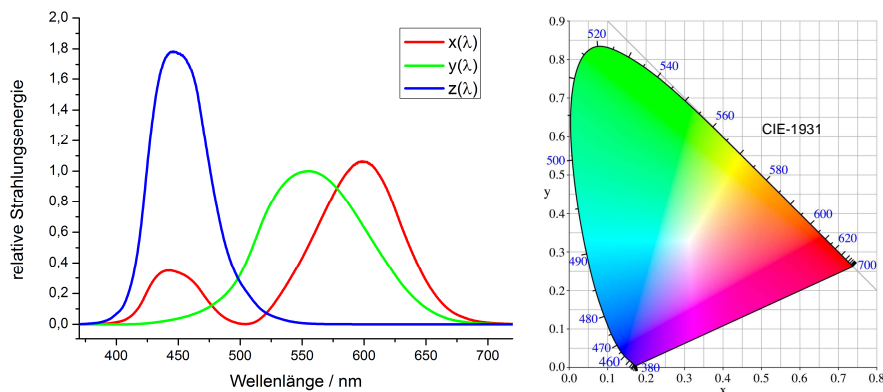


Abb. A6 Darstellung des wellenlängenabhängigen Verlaufes der drei primären Farbvalenzen (links). Darstellung des Farbraums nach CIE-1931 (rechts).

Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG)

Bei der simultanen Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) handelt es sich um zwei gekoppelte Analyseverfahren, welche man zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Substanzen sowie zur Überwachung von chemischen Reaktionen verwenden kann. Das Wirkungsprinzip basiert auf der Messung der Massenänderung und des Wärmeflusses im Probengefäß bei einer konstant ansteigenden

Temperatur. Aus dem Wärmeflussignal können Rückschlüsse auf endo- oder exotherme chemische bzw. physikalische Prozesse gezogen werden. Parallel erfolgt die Ermittlung einer Massenabnahme bzw. -zunahme, welche Rückschlüsse auf Adsorptions- oder gasförmige Zersetzungsprozesse zulässt. Durch die simultane Kombination beider Messprinzipien können mit dieser Messmethode eine Änderung des Aggregatzustandes (z.B. Schmelz- und Siedepunkt), Phasenumwandlungen, chemische Reaktionen und Zersetzungs Vorgänge analysiert und aufgeklärt werden.

Messungen wurden mit einer DTA/TG STA 409 (Netzsch AG, Waldkraidburg) durchgeführt. Die Probe wurde in einem Korundtiegel eines Zwillingstiegelträgers abgefüllt. Ein leerer Tiegel dient als Referenz zur Bestimmung des Wärmeflusses. Hierzu wird die Temperaturdifferenz zwischen zwei Platinthermoelementen unterhalb der Tiegel miteinander verglichen und verrechnet. Endotherme und exotherme Prozesse führen zu einer schnelleren Temperaturerhöhung bzw. zu einer Temperaturerniedrigung im Proben Tiegel verglichen mit dem Referenztiegel. Der Probenträger selbst ist auf einer Magnetfeld-Mikrogrammwaage positioniert. Zur Schwingungsdämpfung wurde die Anlage auf einem Wägetisch platziert. Der Probenträger ist von der Außenatmosphäre abgeschottet, indem er mittig in einem abgedichteten Korundofenrohr positioniert wurde. Für eine Messung wurde die Probenkammer evakuiert und anschließend mit einer N₂/Ar Gasmischung geflutet. Ein konstanter Gasstrom kombiniert aus 10 ml/min N₂ und 10 ml/min Ar spült das Ofenrohr während der gesamten Messung, um ein Einbrennen von Verbrennungsprodukten zu vermeiden. Die Messung startet indem der Ofen konstant mit Heizraten von 5-10 K/min auf bis zu 800 °C heizt. Die Steuerung und Auswertung des Geräts erfolgte mittels der Software Prometheus (v 5.2.0, Netzsch AG, Waldkraidburg) und Origin (v 8.6.0G)

Sorptionsmessungen nach BET-Methode (BET)

Zur Bestimmung von Oberflächengrößen poröser Festkörper wurden Messungen mittels Gasadsorption nach der BET-Methode³⁷⁵ durchgeführt. Das BET-Modell basiert auf einem erweiterten Sorptionsmodell der einfachen Langmuir-Isotherme, welches drei grundsätzliche Annahmen verwendet. Hierbei findet eine Adsorption von Gasteilchen (= Adsorptiv (ungebunden), Adsorbat (gebunden)) an einer einzelnen molekularen Lage (= Adsorbens) statt, alle Sorptionsplätze und deren Oberflächen sind gleichwertig und es gibt keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Sorptionsplätzen und adsorbierten Teilchen. Eine weitere Annahme, die das BET-Modell auszeichnet, ist die Sorption von Gasteilchen in mehreren molekularen Schichten. Die Beladung wird mithilfe einer BET-Adsorptions bzw. Desorptionsisotherme dargestellt, welche mit folgender mathematischer Gleichung beschrieben wird (Gl. A11).

$$\Theta = \frac{V}{V_{mono}} = \frac{C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot (1 + (C - 1) \frac{p}{p_0})} \quad (A11)$$

Der Bedeckungsgrad Θ des Adsorbens setzt sich zusammen aus dem Verhältnis des gesamten adsorbierten Gasvolumens zum adsorbierten Gasvolumen einer Monolage zusammen. In Erweiterung kann dieser mit den Parametern der Proportionalitätskonstante C, welche die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat beschreibt, dem ermittelten Druck p innerhalb des Systems und dem Sättigungsdruck des Gases p_0 dargestellt werden.

Für Messungen wurde ein Austosorb 1C Sorptionsmessgerät der Firma Quantachrom verwendet. Mithilfe des Gerätes konnten mikro- und mesoporöse Verbindungen mithilfe volumetrischer Messungen im Druckbereich $1 \cdot 10^{-7}$ mmHg bis 760 mmHg charakterisiert werden. Zunächst erfolgte eine genaue Einwaage der Probe, anschließend wurden unter Kühlung (in der Regel bei 77 K) schrittweise kleine Dosen eines Analyse-gases eingebracht, welches mit dem Adsorbens wechselwirkt bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Durch die Entfernung von Molekülen aus der Gasphase treten nach der Einstellung eines Druckgleichgewichts eine messbare Änderungen des Partialdruckes p/p_0 auf. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte über die grafische Auftragung der aufgenommenen Gasmenge in cm^3/g gegenüber den Partialdruck p/p_0 . Mithilfe der BET-Methode können charakteristische Adsorption- und Desorptionsverläufe gemessen werden, welche von der IUPAC klassifiziert worden sind.

Anhang 3 - Verwendete Chemikalien

Die für die Synthesearbeiten in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in den Tabellen A1 und A2 aufgelistet. Hierbei erfolgt eine Aufteilung in die Chemikalien für die Herstellung der wasserfreien LnCl_3 -Salze und der verwendeten Chemikalien zur Synthese der hier beschriebenen Verbindungen. Die Chemikalien konnten ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Tabelle A1 Verwendete Chemikalien für die Lanthanidchloridsynthese

Substanz:	Hersteller:	Reinheit:	Beschaffenheit:
Y_2O_3	Merck AG	99.9 %	Farbloses Pulver
La_2O_3	Auer-Remy	99.9 %	Farbloses Pulver
CeO_2	Auer-Remy	99.9 %	Farbloses Pulver
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Riedel-deHaen	99 %	Farbloses Pulver
Pr_6O_{11}	Serva	99.9 %	Grünes Pulver
Nd_2O_3	Auer-Remy	99.9 %	Violetttes Pulver
Sm_2O_3	Auer-Remy	99.9 %	Farbloses Pulver
Eu_2O_3	RC-Nukor	99.9 %	Farbloses Pulver
Gd_2O_3	Koch Chemicals	99.9 %	Farbloses Pulver
Tb_4O_7	Auer-Remy	99.9 %	Schwarzes Pulver
Dy_2O_3	Serva	99.9 %	Farbloses Pulver
Ho_2O_3	Strem	99.9 %	Rosa Pulver
Er_2O_3	RC-Nukor	99.9 %	Violetttes Pulver
Tm_2O_3	RC-Nukor	99.9 %	Farbloses Pulver
Yb_2O_3	RC-Nukor	99.9 %	Farbloses Pulver
Lu_2O_3	RC-Nukor	99.9 %	Farbloses Pulver
HCl (Salzsäure)	Alfa Aesar	37 %	Flüssig, Rauchend
NaOH (Natronlauge)	Alfa Aesar	32 %	Flüssig
NH_4Cl	Fluka	99.9 %	Farbloses Pulver
H_2O_2	Alfa Aesar	30 %	Flüssig

Tabelle A2 Verwendete Chemikalien für die Synthese

Synthese	Abkürzung	Hersteller	Reinheit	Besonderheit	Smp.	Sdp.
Pyridin	py	Acros Organics	99 %	getrocknet	$-40-39^\circ\text{C}^{129}$	$115-116^\circ\text{C}^{130}$
4,4'-Bipyridin	bipy	Acros Organics	98 %	sublimiert	111°C^{132}	302°C^{132}
1,2-(4-Dipyridyl)-ethan	dpa	Sigma Aldrich	99 %	getrocknet	$110-111^\circ\text{C}^{137}$	$272-273^\circ\text{C}^{138}$
1,2-(4-Dipyridyl)-ethen	dpe	Sigma Aldrich	97 %	getrocknet	$150-153^\circ\text{C}^{139}$	

Pyrazin	pyz	Acros Organics	99+ %	getrocknet	54 °C ¹⁴²	116°C ¹⁴²
Pyrimidine	pym	Acros Organics	99 %	trocken	22 °C ¹⁴⁴	124°C ¹⁴⁴
Pyridazine	pyd	Acros Organics	>98 %	trocken	-7 °C ¹⁴⁶	83 °C ¹⁴⁶
YCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	700°C ^[a]	-
LaCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	852°C ^[a]	-
CeCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	848°C ^[a]	-
PrCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	786 °C ^[a]	-
NdCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	784 °C ^[a]	-
SmCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	682 °C ^[a]	-
EuCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	623 °C ^{[a][b]}	-
GdCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	609 °C ^[a]	-
TbCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	588 °C ^[a]	-
DyCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	718°C ^[a]	-
HoCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	720 °C ^[a]	-
ErCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	776 °C ^[a]	-
TmCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	824 °C ^[a]	-
YbCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	865 °C ^[a]	-
LuCl ₃	-	Eigensynthese	99.9 %	wasserfrei	892 °C ^[a]	-

^[a] Alle LnCl₃ Schmelzpunkte sind in Quelle ²⁴⁶ aufgeführt. ^[b] Zersetzung zu EuCl₂

Anhang 4 - Synthesevorschriften und Analyseergebnisse

Darstellung von [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Y(1), Pr(2), Nd(3), Sm(4)-Yb(12)

Die jeweiligen Lanthanidchloride (LnCl₃, 0.6 mmol) wurden mit bipy (C₁₀H₈N₂; 1.5 mmol = 234 mg) in einem Achat-Mörser innig vermenget und in ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N, 6.2 mmol = 491 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (1-8·10⁻³ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Die aufgetauten Ampullen wurden anschließend geschüttelt bis das bipy in py gelöst war. Das jeweilige eingewogene Lanthanidchlorid fiel hierbei als Bodensatz aus. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampullen bestand aus sechs Schritten. Die Ampullen wurden zunächst mit 5 °C h⁻¹ auf 50 °C, anschließend mit 1 °C h⁻¹ auf 100 °C und mit 0.5 °C h⁻¹ auf 130 °C geheizt, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Die Temperatur wurde anschließend mit 0.5 °C h⁻¹ auf 100 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte enthielten Einkristalle, welche chemisch und strukturell mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und CHN-Analytik untersucht wurden. Des Weiteren wurde extrahierte Einkristalle mit 2 x 2 ml Py gewaschen um überschüssiges, auskristallisiertes bipy zu entfernen. Die Produkte sind luftempfindlich und hygroskopisch.

Darstellung von [Y₂Cl₆(bipy)(py)₆](1)

YCl₃ (0.6 mmol = 117 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der weiter oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 110 mg (36 %). CHN-Analyse: C₄₀Cl₆H₃₈N₈Y₂ (M_r = 1021.33 g mol⁻¹): C, 47.04; N, 10.97; H, 3.75. Gemessen: C, 46.68; N, 11.28; H, 3.95. MIR (KBr): (3101 vw, 3084 vw, 3061 w, 3036 m, 2998 vw, 1942 vw, 1891 vw, 1869 vw, 1625 vw, 1601 vs, 1570 vw, 1533 m, 1489 s, 1443 vs, 1416 s, 1363 vw, 1319 vw, 1251 vw, 1223 s, 1151 m, 1065 s, 1039 s, 1005 s, 989 vw, 957 vw, 893 vw, 883 vw, 850 vw, 825 w, 812 s, 777 m, 762 s, 731 w, 704 vs, 652 vw, 625 s, 609 w, 571 vw, 484 w, 438 w, 430 m, 420 m, 405 vw) cm⁻¹.

Darstellung von [Pr₂Cl₆(bipy)(py)₆](2)

PrCl₃ (0.6 mmol = 148 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab grüne quaderförmige Kristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 130 mg (39 %). CHN-Analyse: C₄₀Cl₆H₃₈N₈Pr₂ (M_r = 1125.33 g mol⁻¹), Berechnet: C, 42.69; N, 9.96; H, 3.40. Gemessen: C, 42.85; N, 9.94; H, 3.21. MIR (KBr): (3099 vw, 3083 w, 3061 w, 3041 w, 3031 w, 2997 vw, 1950 vw, 1938 vw, 1894 vw, 1871 vw, 1628 vw, 1599 vs, 1569 vw, 1599 vs, 1569 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1415 s, 1363 vw, 1319 vw, 1220 s, 1151 m, 1062 s, 1038 s, 1003 s, 893 vw, 852 vw, 810 s, 802 vw, 775 m, 759 s, 731 w, 705 vs, 652 vw, 623 s, 609 m, 590 vw, 569 vw, 498 vw, 486 w, 466 vw, 449 vw, 422 w, 414 w) cm⁻¹.

Darstellung von [Nd₂Cl₆(bipy)(py)₆](3)

NdCl₃ (0.6 mmol = 150 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der weiter oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion blau-violette Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 134 mg (39 %). CHN-Analyse: C₄₀Cl₆H₃₈N₈Nd₂ (M_r = 1131.99 g mol⁻¹), Berechnet: C, 42.44; N, 9.90; H, 3.38. Gemessen: C, 41.85; N, 9.62; H, 3.35. MIR (KBr): (3099 w, 3083 w, 3059 m, 3041 m, 3031 m, 2997 vw, 2919 vw, 1950 vw, 1938 vw, 1894 vw, 1871 vw, 1628 w, 1599 vs, 1569 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1413 s, 1363 vw, 1319 w, 1253 vw, 1221 vs, 1151 m, 1062 s, 1035 s, 1003 vs, 895 vw, 885 vw, 873 vw, 854 vw, 821 vw, 810 s, 775 w, 758 s, 731 w, 704 vs, 680, vw, 623 vs, 592 vw, 572 vw, 482 w, 470 w, 461 vw, 422 w, 414 w) cm⁻¹.

Darstellung von [Sm₂Cl₆(bipy)(py)₆](4)

SmCl₃ (0.6 mmol = 154 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der weiter oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 158 mg (46 %). CHN-Analyse: C₄₀Cl₆H₃₈N₈Sm₂ (M_r = 1144.21 g mol⁻¹), Berechnet: C, 41.99; N, 9.79; H, 3.35. Gemessen: C, 41.23; N, 9.84; H, 3.14. MIR (KBr): (3099 w, 3084 vw, 3060 m, 3041 m, 3031 m, 2997 vw, 2919 vw, 1951 vw, 1940 vw, 1894 vw, 1871 vw, 1626 w, 1599 vs, 1570 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1415 s, 1363 vw, 1319 w, 1221 s, 1150 m, 1062 s, 1038 s, 1004 vs, 893 w, 885 vw, 852 vw, 810 s, 775 m, 760 s, 731 w, 704 vs, 652 vw, 623 s, 484 w, 424 m, 416 m) cm⁻¹.

Darstellung von [Eu₂Cl₆(bipy)(py)₆](5)

EuCl₃ (0.6 mmol = 155 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der weiter oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine farblose Einkristallen und braun eingefärbtes mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 172 mg (50 %). CHN-Analyse: C₄₀Cl₆H₃₈N₈Eu₂ (M_r = 1147.45 g mol⁻¹): C, 41.87; N, 9.77; H, 3.34. Gemessen: C, 40.74; N, 9.56; H, 3.24. MIR (KBr): (3099 vw, 3083 vw, 3061 w, 3039 m, 3033 m, 2997 vw, 2920 vw, 1951 vw, 1940 vw, 1892 vw, 1869 vw, 1626 vw, 1599 vs, 1570 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1415 s, 1363 vw, 1319 w,

1221 s, 1151 m, 1064 s, 1037 s, 1004 s, 893 vw, 885 vw, 854 vw, 852 vw, 810 s, 775 m, 760 s, 731 w, 704 vs, 652 vw, 623 s, 609 vw, 571 vw, 486 w, 426 m, 418 m) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](6)$

GdCl_3 (0.6 mmol = 158 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der weiter oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang 148 mg (43 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Gd}_2$ ($M_r = 1158.01 \text{ g mol}^{-1}$): C, 41.49; N, 9.68; H, 3.31. Gemessen: C, 40.57; N, 9.50; H, 3.15. MIR (KBr) (3099 vw, 3083 vw, 3060 w, 3039 w, 3033 w, 2996 vw, 2920 vw, 1950 vw, 1940 vw, 1893 vw, 1871 vw, 1626 vw, 1599 vs, 1569 vw, 1533 m, 1489 s, 1443 vs, 1416 s, 1363 vw, 1319 vw, 1221 s, 1151 m, 1065 s, 1037 s, 1005 s, 893 vw, 885 vw, 852 vw, 811 vw, 776 m, 760 s, 731 w, 704 vs, 624 s, 609 vw, 484 w, 426 m, 418 w, 407 vw) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](7)$

TbCl_3 (0.6 mmol = 161 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 123 mg (35 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Tb}_2$ ($M_r = 1161.37 \text{ g mol}^{-1}$): C, 41.37; N, 9.65; H, 3.30. Gemessen: C, 41.00; N, 9.88; H, 3.25. MIR (KBr): (3099 vw, 3086 vw, 3060 w, 3039 w, 3033 w, 2996 vw, 2920 vw, 1950 vw, 1940 vw, 1893 vw, 1871 vw, 1600 vs, 1570 vw, 1529 w, 1489 s, 1443 vs, 1415 s, 1363 vw, 1317 vw, 1255 vw, 1223 m, 1151 w, 1062 m, 1038 s, 1005 s, 954 vw, 852 vw, 825 m, 810 m, 777 w, 760 m, 731 w, 702 vs, 655 vw, 625 s, 609 vw, 573 vw, 488 vw, 428 vw, 420 vw, 413 vw) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](8)$

DyCl_3 (0.6 mmol = 159 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 128 mg (37 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Dy}_2$ ($M_r = 1168.514 \text{ g mol}^{-1}$): C, 41.12; N, 9.59; H, 3.28. Gemessen: C, 40.56; N, 9.91; H, 3.14. MIR (KBr) (3099 vw, 3082 vw, 3061 w, 3036 w, 3033 w, 2997 vw, 2920 vw, 1951 vw, 1942 vw, 1892 vw, 1871 vw, 1626 vw, 1601 vs, 1570 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1415 s, 1363 vw, 1319 w, 1222 s, 1151 m, 1065 s, 1038 s, 1005 s, 893 vw, 885 vw, 851 vw, 812 s, 777 m, 762 vs, 731 vs, 731 w, 704 vs, 731 w, 704 vs, 652 vw, 625 s, 609 vw, 485 w, 428 m, 420 w, 412 vw) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](9)$

HoCl_3 (0.6 mmol = 163 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab rosa Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 158 mg (45 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Ho}_2$ ($M_r = 1173.37 \text{ g mol}^{-1}$): C, 40.95; N, 9.55; H, 3.26. Gemessen: C, 41.39; N, 9.94; H, 3.25. MIR

(KBr): (3101 w, 3084 w, 3061 m, 3036 m, 2997 vw, 2920 vw, 1951 vw, 1942 vw, 1892 vw, 1871 vw, 1626 vw, 1601 vs, 1570 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1415 s, 1363 vw, 1319 w, 1222 s, 1151 m, 1065 s, 1038 s, 1005 s, 957 vw, 891 vw, 885 vw, 851 vw, 812 s, 777 m, 762 s, 731 w, 704 vs, 652 vw, 625 s, 486 w, 428 m, 420 w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](10)$

ErCl_3 (0.6 mmol = 164 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab violette Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 139 mg (39 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Er}_2$ ($M_r = 1178.03 \text{ g mol}^{-1}$): C, 40.78; N, 9.51; H, 3.25. Gemessen: C, 40.69; N, 9.66; H, 3.28. MIR (KBr): (3101 vw, 3061 vw, 3034 w, 2926 vw, 2850 vw, 2894 vw, 2850 vw, 1951 vw, 1942 vw, 1892 vw, 1869 vw, 1626 vw, 1601 vs, 1570 vw, 1533 m, 1489 s, 1442 vs, 1415 s, 1363 vw, 1319 vw, 1221 s, 1151 vw, 1065 s, 1039 s, 1005 s, 891 vw, 885 vw, 850 w, 812 s, 777 m, 762 s, 731 w, 704 vs, 625 s, 607 s, 569 w, 497 w, 430 w, 422 w, 413 vw) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Tm}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](11)$

TmCl_3 (0.6 mmol = 165 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 128 mg (36 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Tm}_2$ ($M_r = 1181.374 \text{ g mol}^{-1}$): C, 40.67; N, 9.49; H, 3.24. Gemessen: C, 40.42; N, 9.49; H, 3.32. MIR (KBr): (3100 vw, 3085 vw, 3059 w, 3037 w, 2995 vw, 2896 vw, 1963 vw, 1942 vw, 1868 vw, 1626 vw, 1603 vs, 1530 m, 1490 s, 1442 w, 1415 s, 1363 vw, 1320 vw, 1224 s, 1151 w, 1063 w, 1039s, 1004 m, 885 vw, 891 vw, 851 vw, 825 m, 812 s, 759 s, 731 vw, 696 s, 629 vw, 609 vw, 486 w, 428 m, 420 w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Yb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6](12)$

YbCl_3 (0.6 mmol = 168 mg), bipy (1.5 mmol = 234 mg) und py (6.2 mmol = 491 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 161 mg (45 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{40}\text{Cl}_6\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Yb}_2$ ($M_r = 1189.59 \text{ g mol}^{-1}$): C, 40.39; N, 9.42; H, 3.22. Gemessen: C, 40.42; N, 9.53; H, 3.19. MIR (KBr): (3101 w, 3085 w, 3060 m, 3035 m, 2997 vw, 2919 vw, 1944 w, 1892 vw, 1871 vw, 1625 w, 1601 vs, 1570 w, 1533 m, 1489 vs, 1442 vs, 1416 s, 1363 vw, 1321 w, 1251 vw, 1223 vs, 1551 m, 1064 s, 1039 s, 1005 s, 957 vw, 891 w, 851 vw, 812 s, 777 m, 762 s, 731 w, 704 vs, 652 vw, 625 s, 486 w, 431 m, 422 m) cm^{-1} .

Darstellung von ${}^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Gd(13)-Er(17), Yb(18)

Die jeweiligen Lanthanidchloride (LnCl_3 , 0.46 mmol) wurden mit bipy ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; 1.8 mmol = 281 mg) in einem Achat-Mörser innig vermischt und in ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 3.1 mmol = 244 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($1\text{-}5 \cdot 10^{-3}$ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Innerhalb der aufgetauten Ampulle bildete sich ein viskoses Gemisch, bestehend aus py und

teilweise darin gelöstem bipy. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht in den Rohrröfen gelagerten Reaktionsampullen bestand aus fünf Schritten. Die Ampullen wurden zunächst mit $5\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, anschließend mit $2\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ auf $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Die Temperatur wurde anschließend mit $2\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit $1\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktionsprodukte schieden sich oberhalb des Reaktionssumpfes an der Glaswand als Kristalle ab, welche anschließend mit $2 \times 1\text{ ml}$ Py gewaschen wurden. Die Reaktionsprodukte wurden mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert. Die Reaktionsprodukte sind luftempfindlich und hygroskopisch.

Darstellung von $^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(13)$

GdCl_3 (0.46 mmol = 121 mg), bipy (1.8 mmol = 281 mg) und py (3.1 mmol = 244 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine Mischung aus farblosen Einkristallen der Zielverbindung und auskristallisiertem bipy. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 191 mg (63 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{25}\text{Cl}_3\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Gd}$ ($M_r = 657.09\text{ g mol}^{-1}$): C, 45.70; N, 10.66; H, 3.53. Gemessen: C, 45.14; N, 10.48; H, 3.62. MIR (KBr): (3063 m, 3037 m, 2998 vw, 1634 vw, 1601 vs, 1531 s, 1487 s, 1442 s, 1437 ssh, 1416 s, 1321 m, 1218 s, 1154 m, 1101 vw, 1067 vs, 1038 s, 1005 vs, 989 vw, 874 vw, 858 w, 815 vs, 758 s, 748 m, 734 w, 697 vs, 624 vs, 607 vw 575 m, 504 s, 421 m) cm^{-1} .

Darstellung von $^1_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(14)$

TbCl_3 (0.46 mmol = 122 mg), bipy (1.8 mmol = 281 mg) und py (3.1 mmol = 244 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine Mischung aus farblosen Einkristallen der Zielverbindung und auskristallisiertem bipy. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 160 mg (53 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{25}\text{Cl}_3\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Tb}$ ($M_r = 658.77\text{ g mol}^{-1}$): C, 45.58; N, 10.63; H, 3.52. Gemessen: C, 45.13; N, 10.55; H, 3.54. MIR (KBr): (3064 m, 3037 m, 2998 vw, 1634 vw, 1601 vs, 1530 s, 1487 s, 1442 s, 1437 ssh, 1416 s, 1321 w, 1219 s, 1153 vw, 1101 vw, 1067 s, 1038 m, 1005 s, 989 w, 879 vw, 857 vw, 815 vs, 758 s, 747 m, 733 w, 697 vs, 624 vs, 607 w, 573 w, 501 m, 422 w) cm^{-1} .

Darstellung von $^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(15)$

DyCl_3 (0.46 mmol = 124 mg), bipy (1.8 mmol = 281 mg) und py (3.1 mmol = 244 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine Mischung aus farblosen Einkristallen der Zielverbindung und auskristallisiertem bipy. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 125 mg (41 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{25}\text{Cl}_3\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Dy}$ ($M_r = 662.35\text{ g mol}^{-1}$): C, 45.33; N, 10.57; H, 3.50. Found: C, 44.36; N, 10.37; H, 3.43. MIR (KBr): (3064 m, 3037 m, 2998 vw, 1634 vw, 1601 vs, 1530 s, 1487 s, 1442 s, 1437 ssh, 1416 s, 1321 w, 1219 s, 1153 vw, 1101 vw, 1067 s, 1038 m, 1005 s, 990 w, 879 vw, 858 vw, 816 vs, 758 s, 747 m, 734 w, 696 vs, 624 vs, 608 w, 575 w, 504 m, 423 w) cm^{-1} .

Darstellung von $^1_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})(16)$

HoCl₃ (0.46 mmol = 125 mg), bipy (1.8 mmol = 281 mg) und py (3.1 mmol = 244 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine Mischung aus rosafarbenen Einkristallen der Zielverbindung und farblos, auskristallisiertem bipy. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 129 mg (42 %). CHN-Analyse: C₂₅Cl₃H₂₃N₅Ho (M_r = 664.78 g mol⁻¹): C, 45.17; N, 10.54; H, 3.49. Gemessen: C, 44.61; N, 10.29; H, 3.45. MIR (KBr): (3064 m, 3038 m, 2998 vw, 1634 vw, 1602 vs, 1530 s, 1488 s, 1442 s, 1437 ssh, 1417 s, 1322 w, 1219 s, 1154 w, 1101 vw, 1067 s, 1038 s, 1006 s, 990 w, 880 vw, 859 vw, 816 vs, 758 s, 749 vw, 734 w, 697 vs, 625 vs, 576 w, 506 m, 424 w) cm⁻¹.

Darstellung von ¹_∞[ErCl₃(bipy)(py)₂](py)(17)

ErCl₃ (0.46 mmol = 126 mg), bipy (1.8 mmol = 281 mg) und py (3.1 mmol = 244 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine Mischung aus violetten Einkristallen der Zielverbindung und farblosem, auskristallisiertem bipy. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 188 mg (61 %). CHN-Analyse: C₂₅Cl₃H₂₃N₅Er (M_r = 667.10 g mol⁻¹): C, 45.01; N, 10.50; H, 3.48. Gemessen: C, 43.47; N, 10.08; H, 3.50. MIR (KBr): (3063 m, 3038 m, 2998 vw, 1634 vw, 1602 vs, 1530 s, 1487 s, 1443 s, 1437 ssh, 1416 s, 1321 w, 1219 s, 1153 w, 1102 vw, 1068 s, 1039 s, 1005 s, 990 vw, 880 vw, 858 vw, 816 vs, 758 s, 747 w, 734 w, 696 vs, 625 vs, 575 w, 504 m, 425 w) cm⁻¹.

Darstellung von ¹_∞[YbCl₃(bipy)(py)₂](py)(18)

YbCl₃ (0.46 mmol = 126 mg), bipy (1.8 mmol = 281 mg) und py (3.1 mmol = 244 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Die Reaktion ergab eine Mischung aus farblosen Einkristallen der Zielverbindung und auskristallisiertem bipy. Ausbeute nach dem Waschvorgang: 125 mg (53 %). CHN-Analyse: C₂₅Cl₃H₂₃N₅Yb (M_r = 672.89 g mol⁻¹): C, 44.62; N, 10.41; H, 3.45. Gemessen: C, 46.14; N, 10.76; H, 3.55 für das ungewaschene Produkt. MIR (KBr): (3064 m, 3038 m, 2998 vw, 1634 vw, 1603 vs, 1530 s, 1487 s, 1443 s, 1437 ssh, 1416 s, 1321 w, 1219 s, 1154 w, 1102 vw, 1068 s, 1039 s, 1006 s, 990 vw, 880 vw, 858 vw, 816 vs, 758 s, 747 w, 734 w, 696 vs, 625 vs, 575 w, 505 m, 424 w) cm⁻¹.

Darstellung von ¹_∞[Lu₂Cl₅(bipy)₂(py)₄]¹_∞[LuCl₄(bipy)](19)

LuCl₃ (0.6 mmol = 169 mg) wurde mit bipy (C₁₀H₈N₂; 1.5 mmol = 234 mg) in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N, 6.2 mmol = 491 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (3·10⁻³ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Die aufgetaute Ampulle wurde anschließend geschüttelt bis das bipy in py gelöst war. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Die Ampulle wurde zunächst mit 5 °C h⁻¹ auf 50 °C und anschließend mit 1 °C h⁻¹ auf 130 °C geheizt, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Die Temperatur wurde anschließend mit 0.5 °C h⁻¹ auf 120 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion lieferte farblose Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Das Reaktionsprodukt wurde mit 2 x 1 ml py gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert und ist luftempfindlich und hygroskopisch. Ausbeute des Produkts: 80 mg (25 %).

CHN-Analyse: $C_{50}H_{44}Cl_9N_{10}Lu_3$ ($M_r = 1628.95 \text{ g mol}^{-1}$): C, 36.87; N, 8.60; H, 2.72. Gemessen: C, 36.87; N, 8.38; H, 2.75. MIR (KBr): (3061 m, 3038 m, 1603 vs, 1530 m, 1489 s, 1443 vs, 1416 s, 1225 s, 1154 m, 1065 s, 1040 s, 1006 s, 826 m, 813 m, 761 vs, 704 vs, 628 s, 442 w, 432 vw, 424 vw) cm^{-1} .

Darstellung von ${}^2_{\infty}[Ce_2Cl_6(bipy)_4]\cdot(py)(20)$

$CeCl_3$ (0.6 mmol = 148 mg) wurde mit bipy ($C_{10}H_8N_2$; 1.5 mmol = 234 mg) in einem Achat-Mörser innig vermennt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle überführt. Anschließend wurde py (C_5H_5N , 6.2 mmol = 491 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Die aufgetaute Ampulle wurde anschließend geschüttelt bis bipy in py gelöst war. Das Heizprogramm für die senkrecht in den Rohrröfen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus sechs Schritten. Die Ampulle wurde zunächst mit $5 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$, anschließend mit $1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit $0.5 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $130 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Die Temperatur wurde für 168 h gehalten und danach mit $0.5 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit $1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab gelblich eingefärbte Einkristalle und mikrokristallines Pulver. Die Probe wurde mit 2 x 1 ml py gewaschen und das Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert und ist luftempfindlich und hygroskopisch. Mittels Rietveldverfeinerung wurde eine Menge von 15 % an nicht abreagiertem $CeCl_3$ identifiziert, welche bei der CHN Analytik berücksichtigt wurde. Ausbeute des Zielprodukts: 179 mg (50 %). CHN-Analyse: $C_{45}H_{37}Cl_6N_9Ce_2$ ($M_r = 1196.91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 45.16; N, 10.53; H, 3.16. Gemessen: C, 44.96; N, 10.48; H, 3.15 MIR (KBr): (3050 w, 2921 w, 2852 w, 1602 vs, 1532 w, 1488 w, 1438 w, 1413 m, 1322 vw, 1262 vw, 1224 m, 1139 w, 1110 w, 1073 w, 1042 w, 1002 w, 854 vw, 808 vs, 759 vw, 732 vw, 704 m, 618 s, 570 vw, 518 vw, 485 w, 465 vw, 443 vw, 417 w) cm^{-1} .

Eine weitere erfolgreiche Darstellung der Verbindung ${}^2_{\infty}[Ce_2Cl_6(bipy)_4]\cdot(py)$ erfolgte unter der unter der Verwendung folgender Syntheseparameter: $CeCl_3$ (0.3 mmol = 73 mg), bipy (1.2 mmol = 187 mg) und py (0.6 mmol = 47 mg) wurden analog zur oben aufgeführten Synthesevorschrift mit folgendem Temperaturprogramm in einem Röhrenofen umgesetzt. Auf einen Aufheizschritt mit $10 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$, folgte eine Erhöhung der Temperatur mit $2 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ bis $220 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur zunächst mit $2 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie abschließend mit $1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Zielverbindung konnte erfolgreich durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie identifiziert werden.

Experimente zur Darstellung von Einkristallen der Nebenphasen ${}^1_{\infty}[Hpy][LnCl_4(bipy)]\cdot(py)$ mit Ln = Y(21), Tb(22), Yb(23), Lu(24) und ${}^2_{\infty}[Hpy]_2[Sm_2Cl_6(bipy)_3]\cdot 2(py)(25)$ sowie $[Hdpa][EuCl_4(dpa)](26)$

Im Zuge der Umsetzungen von Lanthanidchloriden mit bipy in py wurden einzelne Kristalle von Nebenprodukten erhalten, welche bei röntgenographischen Untersuchungen identifiziert werden konnten. Diese bildeten sich durch die Präsenz von geringen Spuren an NH_4Cl , welches in einzelnen Fällen durch die Syntheseroute der Lanthanidchloride miteingeschleppt wurde.

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{YCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(21)$

$[\text{YCl}_3(\text{py})_4]\cdot 0.5(\text{py})$ (0.2 mmol = 110 mg) und bipy ($\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$, 0.6 mmol = 94 mg) wurden in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 0.6 mmol = 47 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($3\cdot 10^{-3}$ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Die Ampulle wurde mit $10\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und mit $2\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $220\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Mit einer Abkühlrate von $2\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ wurde die Reaktionstemperatur auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend mit $1\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgesenkt. Aus dem Umsetzungsprodukt wurde als Nebenprodukt ein Einkristall der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{YCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(21)$ extrahiert, dessen Struktur mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt werden konnte.

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{TbCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(22)$

TbCl_3 (0.3 mmol = 80 mg), bipy ($\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$; 1.2 mmol = 187 mg) wurden in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 0.6 mmol = 94 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($5\cdot 10^{-3}$ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Die Ampulle wurde mit $10\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und mit $2\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, wobei die Endtemperatur für 100 h gehalten wurde. Mit einer Abkühlrate von $2\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ wurde die Reaktionstemperatur auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend mit $1\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgesenkt. Aus dem Umsetzungsprodukt wurde als Nebenprodukt ein Einkristall der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{TbCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(22)$ extrahiert, dessen Struktur mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt werden konnte.

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{YbCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(23)$

YbCl_3 (0.46 mmol = 129 mg), bipy ($\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$; 1.8 mmol = 281 mg) wurden in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 3.1 mmol = 244 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($3\cdot 10^{-3}$ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Die Ampulle wurde mit $10\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und mit $2\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $220\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit $2\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und mit $1\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgesenkt. Aus dem Umsetzungsprodukt konnte als Nebenprodukt ein Einkristall der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{YbCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(23)$ extrahiert und dessen Struktur bestimmt werden.

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{LuCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(24)$

LuCl₃ (0.6 mmol = 168 mg) und bipy (C₁₀N₂H₈; 3 mmol = 234 mg) wurden in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N; 20.7 mmol = 1637 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (5·10⁻³ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Eine Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen mit einem Temperaturprogramm bestehend aus fünf Schritten. Die Ampulle wurde mit 5 °C h⁻¹ auf 50 °C, mit 1 °C h⁻¹ auf 100 °C und mit 0.5 °C h⁻¹ auf 130 °C geheizt, wobei die Endtemperatur für 48 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 0.5 °C h⁻¹ auf 100 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgesenkt. Aus dem Umsetzungsprodukt konnte als Nebenprodukt ein Einkristall der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{YbCl}_4(\text{bipy})]\cdot(\text{py})(\mathbf{24})$ extrahiert werden und dessen Struktur mithilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt werden.

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^2_{\infty}[\text{Hpy}]_2[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{py})(\mathbf{25})$

SmCl₃ (0.3 mmol = 77 mg) und bipy (C₁₀N₂H₈; 1.2 mmol = 187 mg) wurden in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N; 1.2 mmol = 95 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (4·10⁻³ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Eine Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen mit einem Temperaturprogramm bestehend aus fünf Schritten. Hierbei wurde Die Ampulle wurde mit 10 °C h⁻¹ auf 120 °C und mit 2 °C h⁻¹ auf 250 °C aufgeheizt, wobei die Temperatur für 100 h gehalten wurde. Die Abkühlrate auf 120 °C betrug 1 °C h⁻¹ und auf Raumtemperatur 2 °C h⁻¹. Aus dem Umsetzungsprodukt konnte als Nebenprodukt ein Einkristall der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}]_2[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{py})(\mathbf{25})$ extrahiert werden und dessen Struktur mithilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt werden.

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von $[\text{Hdpa}]^1_{\infty}[\text{EuCl}_4(\text{dpa})](\mathbf{26})$

EuCl₃ (0.5 mmol = 129 mg) und dpa (C₁₂N₂H₁₂; 1.5 mmol = 276 mg) wurden in einem Achat-Mörser innig vermengt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N; 6.2 mmol = 491 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (4·10⁻³ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Eine Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen mit einem Temperaturprogramm bestehend aus fünf Schritten. Zunächst wurde mit 5 °C h⁻¹ auf 50 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf 190 °C geheizt, wobei die Endtemperatur für 168 h gehalten wurde. Die Abkühlrate auf Raumtemperatur betrug 2 °C h⁻¹. Aus dem Umsetzungsprodukt konnte als Nebenprodukt ein Einkristall der Verbindung $[\text{Hdpa}]^1_{\infty}[\text{EuCl}_4(\text{dpa})](\mathbf{26})$ extrahiert werden und die Kristallstruktur wurde mithilfe der Röntgeneinkristallstruktur bestimmt.

Darstellung von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Gd(30), Gd_{2-x}Eu_xTb_y (31A-G), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35)

Die Darstellung der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Nd(27), Sm(28), Eu(29), Tb(32), Dy(33), Er(34), Yb(35) und der Mischkristallreihe ${}_{\infty}[\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{31A-G})$ erfolgte via Schmelzsynthese

anhand der Versuchsvorschriften aus der Doktorarbeit von C. J. Höller und der Masterarbeit von P. R. Matthes. Messbare Einkristalle der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{27})$ konnten mit der Schmelzsynthesemethode erfolgreich gezüchtet werden. Im Falle der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Gd(**30**), Tb(**32**) wurden messbare Einkristalle nur über eine solvensassistierte Syntheseroute erhalten.

Experimente zur Darstellung von Einkristallen ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Gd(30**), Tb(**32**)**

Experiment zur Darstellung von Einkristallen von ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{30})$

GdCl₃ (79 mg = 0.3 mmol), bipy (C₁₀N₂H₈; 94 mg = 0.6 mmol) und py (C₅N₁H₅; 24 mg, = 0.3 mmol) wurden abgewogen und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glas Ampulle überführt, wobei bipy zuerst eingewogen und anschließend mit dem korrespondierendem LnCl₃ überschichtet wurde. Im Anschluss wurde flüssiges Pyridin auf das Gemenge getropft und unter Verwendung der Quickfit-Technik wurde das Reaktionsgemenge in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (3·10⁻³ mbar) und abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht im Röhrenofen gelagerten Ampulle bestand aus fünf Schritten. Startend bei Raumtemperatur wurde mit 10 °C h⁻¹ bis 120 °C und anschließend mit 5 °C h⁻¹ bis 320 °C geheizt. Die Temperatur wurde für 48 h gehalten und anschließend mit 2 °C h⁻¹ auf 120 °C und mit 5 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab ein schwarzes, stark carbonisiertes Umsetzungsprodukt, welches durch die Zersetzung der Liganden eine hohe Viskosität aufwies. Das Umsetzungsprodukt wurde anschließend in eine Doppelkammerampulle überführt und überschüssiger Ligand wurde für 40 h bei 130 °C absublimiert. Auf eine Ausbeutebestimmung wurde aufgrund der Zersetzungsprozesse verzichtet. Es konnten jedoch einzelne gelbliche Kristalle der Zielverbindung für eine Einkristallstrukturanalyse extrahiert werden.

Experimente zur Darstellung von Einkristallen von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})(\mathbf{32})$

TbCl₃ (79 mg = 0.3 mmol), bipy (C₁₀N₂H₈; 94 mg = 0.6 mmol) und py (C₅N₁H₅; 24 mg = 0.3 mmol) wurden abgewogen und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glas Ampulle überführt, wobei bipy zuerst eingewogen und anschließend mit dem korrespondierendem LnCl₃ überschichtet wurde. Im Anschluss wurde flüssiges Pyridin auf das Gemenge getropft und unter Verwendung der Quickfit-Technik wurde das Reaktionsgemenge in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (3·10⁻³ mbar) und abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die Umsetzung der senkrecht im Röhrenofen gelagerten Ampulle bestand aus fünf Schritten. Startend bei Raumtemperatur wurde mit 10 °C h⁻¹ bis 90 °C und anschließend mit 5 °C h⁻¹ bis 280 °C geheizt. Die Temperatur wurde für 72 h gehalten und anschließend mit 5 °C h⁻¹ auf 90 °C und mit 10 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab ein schwarzes, stark carbonisiertes Umsetzungsprodukt, welches durch die Zersetzung der Liganden, eine hohe Viskosität aufwies. Das Umsetzungsprodukt wurde anschließend in eine Doppelkammerampulle überführt und überschüssiger Ligand wurde für 40 h bei 130 °C absublimiert. Auf eine Ausbeutebestimmung wurde aufgrund der Zersetzung verzichtet. Es konnten jedoch einzelne farblose Kristalle der Zielverbindung für eine Einkristallstrukturanalyse extrahiert werden.

Darstellung von ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})](\mathbf{36})$

LaCl₃ (0.3 mmol = 74 mg) wurde mit bipy (C₁₀H₈N₂; 1.2 mmol = 187 mg) vermennt und mit py (C₅H₅N; 1.2 mmol = 187 mg) überschichtet und bei 3·10⁻³ mbar in eine Duran[®] glasreaktionsampulle überführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (3·10⁻³ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen, wobei anschließend die aufgetaute Ampulle geschüttelt wurde bis bipy im py vollständig gelöst war. LaCl₃ setzte sich dabei am Boden ab. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Die Ampulle wurden mit 10 °C h⁻¹ auf 120 °C und mit 2 °C h⁻¹ auf 300 °C geheizt, wobei die Endtemperatur für 96 h gehalten wurde. Die anschließende Abkühlrate auf 120 °C betrug 2 °C h⁻¹ und mit 1 °C h⁻¹ wurde Raumtemperatur erreicht. Die Reaktion lieferte ein farbloses Fällungsprodukt in der Ampulle, welches mit 2 x 1 ml py gewaschen wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert. Das Reaktionsprodukt ist luftempfindlich und hygroskopisch. Die Ausbeute des Waschprodukts beträgt 90 mg. CHN-Analyse: C₁₀H₈Cl₃N₂La (M_r = 401.44 g mol⁻¹), Berechnet: C, 29.91; N, 6.98; H, 2.01. Gemessen: C, 30.20; N, 6.50; H, 2.06. Mittels Rietveldverfeinerung wurde eine Menge an 38 % an nicht abreagiertem LaCl₃ identifiziert, welche bei der CHN Analytik berücksichtigt wurde. MIR (KBr): (3074 w, 1634 w, 1602 vs, 1530 vs, 1487 s, 1439 vw, 1415 vs, 1319 m, 1225 vs, 1131 w, 1057 s, 1043 m, 997 s, 957 m, 831 w, 797 vs, 726 s, 675 m, 620 vs, 519, 457 m) cm⁻¹.

Darstellung von ${}^2_{\infty}[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](37)$

PrCl₃ (0.3 mmol = 74 mg) und bipy (C₁₀H₈N₂; 1.2 mmol = 187 mg) wurden abgewogen, in einem Achat-Mörser innig vermennt und in eine ausgeheizten Duran[®]-Glas Ampulle überführt. Anschließend wurde py (C₅N₁H₅; 1.2 mmol = 95 mg) auf das Feststoffgemenge getropft und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (5·10⁻³ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Startend bei Raumtemperatur wurde mit 10 °C h⁻¹ auf 120 °C und mit 2 °C h⁻¹ auf 250 °C wobei die Endtemperatur 100 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit 2 °C h⁻¹ auf 120 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion lieferte blass-grüne Einkristalle oberhalb eines gelbfarbenen Reaktionsumpfes mit farblosen bipy-Kristallen. Die blassgrünen Kristalle wurden mit 2 x 0.5 ml py gewaschen. Die Reaktionsprodukte sind luftempfindlich und hygroskopisch. Ausbeute des Waschprodukts 85 mg. CHN-Analyse: C₃₀H₂₄Cl₉N₆Pr₃ (M_r = 1210.33 g mol⁻¹), Berechnet: C, 29.77; N, 6.94; H, 2.00. Gemessen: C, 37.40; N, 8.78; H, 2.70. Die erhöhten CHN-Werte lassen sich mit verbleibenden py-haltigen Nebenphasen in der Probe erklären. MIR (KBr): (3055 m, 1603 vs, 1533 m, 1489 m, 1442 m, 1415 s, 1321 vw, 1223 s, 1153 vw, 1070 s, 1041 m, 1003 s, 852 vw, 805 vs, 760 m, 729 w 705 m, 681 vw, 626 vs, 480 m) cm⁻¹.

Darstellung von ${}^2_{\infty}[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3](38)$

SmCl₃ (0.4 mmol = 103 mg) und bipy (C₁₀H₈N₂; 0.8 mmol = 125 mg) wurden abgewogen, in einem Achat-Mörser innig vermennt und in eine ausgeheizten Duran[®]-Glas Ampulle überführt. Anschließend wurde py (C₅N₁H₅; 0.8 mmol = 76 mg) auf das Feststoffgemenge getropft und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (5·10⁻³ mbar) und in einer Ampulle

eingeschmolzen. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Startend bei Raumtemperatur wurde mit 10 °C h^{-1} auf 90 °C und mit 5 °C h^{-1} auf 310 °C wobei die Endtemperatur 72 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit 5 °C h^{-1} auf 90 °C und mit 10 °C h^{-1} auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion lieferte ein bräunliches, kristallines Produkt. Überschüssiger Ligand wurde bei 120 °C in einer Sublimationsampulle absublimiert. Die Reaktionsprodukte sind luftempfindlich und hygroskopisch. Ausbeute: 105 mg (65 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_9\text{N}_6\text{Sm}_3$ ($M_r = 1238.72\text{ g mol}^{-1}$), Berechnet: C, 29.09; N, 6.78; H, 1.95. Gemessen: C, 28.74; N, 6.71; H, 2.15. MIR (KBr): (3056 m, 1606 vs, 1533 m, 1492 m, 1417 s, 1329 vw, 1224 m, 1071 s, 1043 m, 1004 s, 805 vs, 727 w, 676 vw, 628 s, 474 m) cm^{-1} .

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^1[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2](39)$

HoCl_3 (0.3 mmol = 78 mg) und bipy ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; 0.6 mmol = 94 mg) wurden abgewogen, in einem Achat-Mörser innig vermischt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glas Ampulle überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{N}_1\text{H}_5$; 0.3 mmol = 24 mg) auf das Feststoffgemenge getropft und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Startend bei Raumtemperatur wurde mit 10 °C h^{-1} auf 120 °C und mit 5 °C h^{-1} auf 320 °C wobei die Endtemperatur 48 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit 2 °C h^{-1} auf 120 °C und mit 5 °C h^{-1} auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab ein schwarzes, stark carbonisiertes Umsetzungsprodukt, welches durch die Zersetzung der Liganden, eine hohe Viskosität aufwies. Das Umsetzungsprodukt wurde anschließend in eine Doppelkammerampulle überführt und freier noch bestehender Ligandüberschuss wurde bei 130 °C für 40 h absublimiert. Auf eine Ausbeutebestimmung wurde aufgrund der Zersetzung verzichtet. Es konnten einzelne quaderförmige, rosafarbene Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse extrahiert werden. MIR des Umsetzungsprodukts (KBr): (3040 vw, 1602 vs, 1532 m, 1487 w, 1441 vw, 1399 m, 1220 m, 1066 m, 1040 vw, 1007 m, 811 s, 756 vw, 733 vw, 702 w, 624 s) cm^{-1} .

Experiment zur Darstellung eines Einkristalls von ${}^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}(40)$

GdCl_3 (0.4 mmol = 105 mg) und bipy ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, 2.0 mmol = 312 mg) wurden abgewogen, in einem Achat-Mörser innig vermischt und in eine ausgeheizte Duran[®]-Glas Ampulle überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 0.8 mmol = 95 mg) auf das Feststoffgemenge getropft und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) und in einer Ampulle eingeschmolzen. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle bestand aus fünf Schritten. Startend bei Raumtemperatur wurde mit 10 °C h^{-1} auf 120 °C und mit 3 °C h^{-1} auf 300 °C wobei die Endtemperatur 168 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Temperatur mit 3 °C h^{-1} auf 120 °C und mit 2 °C h^{-1} auf Raumtemperatur abgesenkt. Das Umsetzungsprodukt wurde anschließend in eine Doppelkammerampulle überführt und freier noch bestehender Ligandüberschuss wurde bei 120 °C absublimiert. Auf eine Ausbeutebestimmung wurde aufgrund der Zersetzungsprozesse der Liganden verzichtet. Es konnten einzelne Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse extrahiert werden. Weitere Einkristalle konnten in einem ähnlichen Reaktionsansatz mit einem Unterschied in der Einwaage mit 127 mg ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 1.6 mmol) py

dargestellt werden. MIR des Umsetzungsprodukts (KBr): (3026 m, 2895 vw, 2433 vw, 1943 vw, 1591 vs, 1532 s, 1486 s, 1440 w, 1405 vs, 1318 vw, 1220 vs, 1064 s, 1039 m, 1004 m, 989 vs, 850 w, 803 vs, 761 vw, 732 vm, 705 m, 672 vw, 625 vs, 607 vs, 570 m, 495 m, 424 w) cm⁻¹.

Darstellung von ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(41)$, ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(42), Gd(43), Er(44)

Die jeweiligen Lanthanidchloride (LnCl₃, 0.5 mmol) wurden mit dpe (C₁₂N₂H₁₀; 1.5 mmol = 273 mg) in einem Achat-Mörser innig vermengt und in ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N, 6.2 mmol = 490 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (2-5·10⁻³ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Die aufgetauten Ampullen wurden solange geschüttelt bis das komplette dpe in py gelöst war. Das Heizprogramm für die senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampullen bestand aus sechs Schritten. Die Ampullen wurden mit 10 °C h⁻¹ auf 50 °C, mit 1 °C h⁻¹ auf 100 °C mit 0.5 °C h⁻¹ auf 150 °C aufgeheizt, wobei die Endtemperatur 168 h gehalten wurde. Anschließend wurde mit 0.5 °C h⁻¹ auf 100 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsprodukte wurden mit 2 x 1 ml py gewaschen um überschüssigen Ligand zu entfernen. Die Produkte sind luft- und hydrolyseempfindlich.

Darstellung von ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(41)$

LaCl₃ (0.5 mmol = 123 mg), dpe (C₁₂N₂H₁₀; 1.5 mmol = 273 mg) und py (C₅H₅N; 6.2 mmol = 490 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesvorschrift umgesetzt. Nach der Umsetzung konnte die Bildung von farblosen und gelben Einkristallen beobachtet werden. Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen ergaben die Präsenz von nicht abragiertem LaCl₃ und der Zielverbindung ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen ergaben die Präsenz von mindestens einer weiteren unbekannt Phase. MIR des Umsetzungsprodukts (KBr): (3049 m, 1604 vs, 1556 m, 1505 m, 1488 vwsh, 1440 ssh, 1425 s, 1360 vw, 1305 vw, 1253 vw, 1219 m, 1209 msh, 1149 m, 1008 vs, 981 s, 833 vs, 755 w, 704 s, 618 w, 551 vs, 428 vw) cm⁻¹.

Darstellung von ${}^1[\text{EuCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(42)$

EuCl₃ (0.5 mmol = 130 mg), dpe (C₁₂N₂H₁₀; 1.5 mmol = 273 mg) und py (C₅H₅N; 6.2 mmol = 490 mg) wurde in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesvorschrift umgesetzt. Die Umsetzung ergab ein stark zersetztes Umsetzungsprodukt mit einzelnen farblosen Kristallen der Zielverbindung und gelblichen Kristallen aus Dipyriddylen. Die Masse des gewaschenen Produkts betrug 180 mg. CHN-Analyse: C_{30.5}H_{27.5}Cl₃EuN_{5.5} (M_r = 729.41 mol⁻¹): C, 50.22; N, 10.56; H, 3.80. Gemessen: C, 54.28; N, 11.01; H, 3.66. CHN-Analyse aufgrund auftretender Zersetzungsprozesse der organischen Liganden überbestimmt. MIR (KBr): (3032 w, 1602 vs, 1556 m, 1505 m, 1488 m, 1443 s, 1433 ssh, 1429 vwsh, 1353 vw, 1299 w, 1250 w, 1219 s, 1154 w, 1068 s, 1037 m, 1010 s, 989 m, 970 m, 884 w, 831 vs, 751 m, 701 vs, 623 m, 551 vs, 422 m) cm⁻¹.

Darstellung von ${}^1[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})(43)$

GdCl₃ (0.5 mmol = 132 mg), dpe (C₁₂N₂H₁₀, 1.5 mmol = 273 mg) und py (C₅H₅N, 6.2 mmol = 490 mg) wurde in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus farblosen Einkristallen der Zielverbindung und auskristallisiertem Dipyridylethen. Das Produkt wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen. Ausbeute des Waschprodukts: 212 mg (58 %). CHN-Analyse: C_{30.5}H_{27.5}Cl₃GdN_{5.5} (M_r = 734.70 g mol⁻¹): C, 49.86; N, 10.49; H, 3.77. Gemessen: C, 49.54; N, 10.58; H, 3.52. MIR (KBr): (3034 m, 1603 vs, 1556 m, 1505 m, 1488 m, 1444 vs, 1432 vssh, 1354 vw, 1299 w, 1252 m, 1220 s, 1154 w, 1091vw, 1069 s, 1038 m, 1010 vs, 989 msh, 970 msh, 884 w, 833 vs, 804 vw, 752 s, 702 vs, 624 m, 553 vs, 425 m) cm⁻¹.

Darstellung von ¹_∞[ErCl₃(dpe)(py)₂]-0.5(dpe)0.5(py)(44)

ErCl₃ (0.5 mmol = 137 mg), dpe (C₁₂N₂H₁₀; 1.5 mmol = 273 mg) und py (C₅H₅N; 6.2 mmol = 490 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als farbloses, kristallines Material am Boden der Reaktionsampulle aus. Das Produkt wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen. Ausbeute des Waschprodukts: 190 mg (52 %). CHN-Analyse: C_{30.5}H_{27.5}Cl₃ErN_{5.5} (M_r = 744.71 g mol⁻¹): C, 49.19; N, 10.34; H, 3.72. Gemessen: C, 48.17; N, 10.26; H, 3.66. MIR (KBr): (3036 w, 1608 vs, 1556 vw, 1505 m, 1488 m, 1444 vs, 1433 vssh, 1354 vw, 1299 vw, 1251 vw, 1220 s, 1154 vw, 1069 s, 1038 m, 1010 s, 989 m, 971 msh, 886 vw, 832 s, 753 m, 702 vs, 624 m, 552 vs, 425 m) cm⁻¹.

Darstellung von ²_∞[LaCl₃(dpa)₂](dpa)(45), ¹_∞[LnCl₃(dpa)(py)₂]-0.5(dpa)0.5(py) mit Ln = Gd(46), Er(47)

Die jeweiligen Lanthanidchloride (LnCl₃, 0.5 mmol) wurden mit dpa (C₁₂N₂H₁₂, 1.5 mmol = 276 mg) in einem Achat-Mörser innig vermennt und in ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py (C₅H₅N, 6.2 mmol = 490 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (2-8·10⁻³ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Die aufgetauten Ampullen wurden solange geschüttelt bis das komplette dpe in py gelöst war. Das Heizprogramm für die senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampullen bestand aus vier Schritten. Die Ampullen wurden zunächst mit 5 °C h⁻¹ auf 50 °C und mit 1 °C h⁻¹ auf 190 °C aufgeheizt, wobei die Temperatur für 168 h gehalten wurde. Die Abkühlrate auf Raumtemperatur betrug 1 °C h⁻¹. Die Reaktionsprodukte wurden mit 2 x 1 ml py gewaschen um überschüssigen Ligand zu entfernen. Die Produkte sind luft- und hydrolyseempfindlich.

Darstellung von ²_∞[LaCl₃(dpa)₂](dpa)(45)

LaCl₃ (0.5 mmol = 123 mg), dpa (C₁₂N₂H₁₂, 1.5 mmol = 276 mg) und py (C₅H₅N, 6.2 mmol = 490 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Als Umsetzungsprodukt fielen als farblose Kristalle am Boden der Reaktionsampulle aus. Das Produkt wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen. Mithilfe von Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen konnte nicht abreagiertes LaCl₃ und das Zielprodukt identifiziert werden. Ausbeute des Zielprodukts: 143 mg (51 %). CHN-Analyse: C₅₂H₄₅Cl₆La₂N₉ (M_r = 797.99 g mol⁻¹): C, 54.19; N, 10.53; H, 4.55. Gemessen: C, 53.66; N, 10.63; H, 4.58. Es wurde eine Menge von 29 % an nicht abreagiertem LaCl₃ identifiziert, welche bei der CHN Analytik

berücksichtigt wurde. MIR (KBr): (3031 w, 2938 vw, 2867 vw, 1610 vs, 1598 ssh, 1558 w, 1503 w, 1423 s, 1350 vw, 1225 s, 1144 vw, 1072 m, 1009 s, 933 vw, 831 vssh, 820 vs, 763 vw, 748 vw, 706 m, 600 m, 548 s, 534 ms, 520 msh) cm^{-1} .

Darstellung von ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(46)$

GdCl_3 (0.5 mmol = 132 mg), dpa ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{10}$, 1.5 mmol = 276 mg) und py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 1.6 mmol = 126 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als farbloses kristallines Material am Boden der Reaktionsampulle aus und wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen um überschüssigen, auskristallisierten dpa Ligand zu entfernen. Ausbeute des Produkts: 150 mg (41%). CHN-Analyse: $\text{C}_{30.5}\text{H}_{27.5}\text{Cl}_3\text{GdN}_{5.5}$ ($M_r = 737.72 \text{ g mol}^{-1}$): C, 49.66; N, 10.44; H, 4.17. Gemessen: C, 48.73; N, 10.18; H, 4.19. MIR (KBr): (3066 w, 3029 w, 2955 vw, 2927 vw, 2860 vw, 1611 vssh, 1600 vssh, 1558 m, 1504 m, 1488 m, 1444 vs, 1432 vssh, 1417 ssh, 1220 vs, 1154 vw, 1068 vs, 1037 m, 1009 vs, 989 m, 871 vw, 831 vs, 752 s, 701 vs, 623 s, 600 vw, 645 s, 623 m, 600 vw, 545 vs, 532 vs, 487 vw, 425 m) cm^{-1} .

Darstellung von ${}^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})(47)$

ErCl_3 (0.5 mmol = 137 mg), dpa ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{10}$, 1.5 mmol = 276 mg) und py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 1.6 mmol = 126 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als rosafarbene Kristalle am Boden der Reaktionsampulle aus. Und wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen um überschüssigen, auskristallisierten dpa Ligand zu entfernen. Ausbeute des Waschprodukts: 183 mg (49 %). CHN-Analyse: $\text{C}_{30.5}\text{H}_{27.5}\text{Cl}_3\text{ErN}_{5.5}$ ($M_r = 747.73 \text{ g mol}^{-1}$): C, 48.99; N, 10.30; H, 4.11. Gemessen: C, 47.47; N, 10.05; H, 4.02. MIR (KBr): (3066 w, 3030 w, 2955 vw, 2928 vw, 2861 vw, 1612 vssh, 1601 vssh, 1558 m, 1505 m, 1488 m, 1444 vs, 1432 vssh, 1417 ssh, 1221 vs, 1155 w, 1069 s, 1038 s, 1012 vs, 990 m, 872 vw, 831 vs, 753 s, 701 vs, 624 m, 601 vw, 545 s, 533 ssh, 489 vw, 428 vw, 408) cm^{-1}

Darstellung von ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](48)$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}(49)$, $\text{Er}(50)$

Die jeweiligen Lanthanidchloride (LnCl_3 , 0.4 mmol) wurden mit pyz ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$; 1.6 mmol = 128 mg) in einem Achat-Mörser innig vermengt und in ausgeheizte Duran[®]-Glasampullen überführt. Anschließend wurde py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 6.2 mmol = 491 mg) zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert ($1\text{-}3 \cdot 10^{-3}$ mbar) und in Ampullen abgeschmolzen. Die aufgetauten Ampullen wurden solange geschüttelt bis das komplette pyz in py gelöst war. Das Heizprogramm für die senkrecht in den Rohröfen gelagerten Reaktionsampullen bestand aus drei Schritten. Die Ampullen wurden mit $3 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, wobei die Endtemperatur 100 h gehalten wurde. Anschließend wurde mit $2 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsprodukte wurden mit $2 \times 1 \text{ ml py}$ gewaschen um überschüssigen Ligand zu entfernen, sind luft- und hydrolyseempfindlich und wurden mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und CHN-Analytik untersucht.

Darstellung von ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})](48)$

LaCl₃ (0.4 mmol = 98 mg), pyz (C₄H₄N₂; 1.6 mmol = 128 mg,) und py (C₅H₅N; 1.6 mmol = 126 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als farbloses kristallines Material am Boden der Reaktionsampulle aus und wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen. Ausbeute des Produkts: 44 mg (55 %). CHN-Analyse: C₄H₄Cl₃N₂La (M_r = 325.35 g mol⁻¹): C, 14.77; N, 8.61; H, 1.24. Gemessen: C, 14.69; N, 7.48; H, 1.51. Es wurde eine Menge von 39 % an nicht abreagiertem LaCl₃ identifiziert, welche bei der CHN Analytik berücksichtigt wurde. MIR (KBr): (3380 w, 1626 vw, 1485 vw, 1408 vs, 1145 m, 1128 m, 1082 w, 1041 vs, 788 vs, 697 vw, 675 vw, 645 vw, 622 vw, 526 vw, 456 vs) cm⁻¹

Darstellung von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})(49)$

SmCl₃ (0.4 mmol = 103 mg), pyz (C₄H₄N₂, 1.6 mmol = 128 mg) und py (C₅H₅N, 1.6 mmol = 126 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als farbloses kristallines Material aus und das Produkt wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen. Ausbeute des Waschprodukts: 36 mg (15 %). CHN-Analyse: C₄₂H₄₂Cl₆N₁₂Sm₂ (M_r = 1228.28 g mol⁻¹): C, 41.07; N, 13.68; H, 3.45. Gemessen: C, 34.66; N, 10.75; H, 3.09. Die niedrigen CHN Werte sind durch die Sublimation von eingelagertem Pyrazin zu erklären. MIR (KBr): (3061 w, 3036 vw, 2997 vw, 1600 s, 1488 m, 1441 vs, 1412 vws, 1221 m, 1151 w, 1072 m, 1037 s, 1005 s, 756 s, 699 vs, 623 s, 435 vw, 418 s) cm⁻¹

Darstellung von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})(50)$

ErCl₃ (0.4 mmol = 109 mg), pyz (C₄H₄N₂; 1.6 mmol = 128 mg) und py (C₅H₅N; 1.6 mmol = 126 mg) wurden in eine Ampulle überführt und analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als violetttes kristallines Material aus und wurde zweimal mit 1 ml py gewaschen. Ausbeute des Waschprodukts 47 mg (19 %). CHN-Analyse: C₄₂H₄₂Cl₆N₁₂Er₂ (M_r = 1262.11 g mol⁻¹): C39.97; N, 13.32; H, 3.35. Gemessen: C, 36.80; N, 11.88; H, 3.27. Die niedrigen CHN Werte sind durch die Sublimation von eingelagertem Pyrazin zu erklären. MIR (KBr): (3061 w, 3036 vw, 2997 vw, 1600 s, 1487 m, 1443 vs, 1413 m, 1220 m, 1150 w, 1070 m, 1039 s, 1006 s, 758 s, 703 vs, 625 s, 436 vw, 414 m) cm⁻¹.

Darstellung von $^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pyrimidin})_2(\text{pyrimidin})_3]\cdot (\text{pyrimidin})(51)$

SmCl₃ (0.4 mmol = 103 mg) wurden mit pym (C₄H₄N₂; 2.0 mmol = 160 mg) unter Schutzgas im Handschuhkasten in eine Reaktionsampulle überführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (3·10⁻³ mbar) und abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle besteht aus drei Schritten. Die Ampulle wurde mit 3 °C h⁻¹ auf 110 °C geheizt, wobei die Temperatur für 100 h gehalten wurde und anschließend mit 2 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion lieferte einen kristallinen gelblichen Feststoff und überschüssiges pym wurde bei 80 °C (5·10⁻³ mbar) in einer Reaktionsampulle abgezogen. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert. Und ist luftempfindlich und hygroskopisch. Ausbeute: 155 mg (78 %). CHN-Analyse: C₂₄H₂₄Cl₆N₁₂Sm₂ (M_r = 993.98 g mol⁻¹): C, 29.00; N, 16.91; H, 2.43. Gemessen: C, 28.34; N, 16.30; H, 2.47. MIR (KBr): (3093 vw,

3077 vw, 3060 vw, 3027 vw, 3012 vw, 1650 vw, 1635 vw, 1587 vs, 1571 vssh, 1562 vssh, 1481 ssh, 1469 s, 1400 vs, 1226 s, 1169 m, 1076 m, 1001 m, 820 m, 717 ssh, 708 s, 681 m, 642 s, 634 s)cm⁻¹.

Darstellung von [Er₂Cl₆(pyrimidin)₆](52)

ErCl₃ (0.4 mmol = 109 mg) wurde mit pym (C₄H₄N₂; 2.0 mmol = 160 mg) unter Schutzgas im Handschuhkasten in eine Reaktionsampulle überführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (5·10⁻³ mbar) und abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen und das Temperaturprogramm war aus drei Schritten aufgebaut. Hierbei wurde die Ampulle mit 3 °C h⁻¹ auf 110 °C geheizt, die Endtemperatur wurde für 100 h gehalten und die Abkühlrate auf Raumtemperatur betrug 2 °C h⁻¹. Die Reaktion lieferte bräunlich eingefärbte Kristalle am Apullenrand und eine dunkelbraune schwarze Flüssigkeit am Boden der Ampulle. Überschüssiges Pyrimidin wurde bei 80 °C bei 6·10⁻³ mbar in einer Reaktionsampulle abgezogen und das Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert, welches luftempfindlich und hygroskopisch ist. Ausbeute: 133 mg (78 %). CHN-Analyse: C₂₄H₂₄Cl₆N₁₂Er₂ (M_r = 1027.77 g mol⁻¹): C, 28.05; N, 16.35; H, 2.35. Gemessen: C, 28.00; N, 15.77; H, 2.40. MIR (KBr): (3098 vw, 3069 vw, 1644 vw, 1589 vs, 1560 s, 1470 s, 1400 vs, 1368 msh, 1222 m, 1170 m, 1077 m, 1007 m, 823 w, 811 vw, 713 vs, 682 m, 636 vs) cm⁻¹.

Darstellung von [ErCl₃(η²-pyridazin)(pyridazin)₂](53)

ErCl₃ (0.4 mmol = 109 mg) wurde mit pyd (C₄H₄N₂, 1.2 mmol = 96 mg) unter Schutzgas im Handschuhkasten in eine Reaktionsampulle überführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung der Quickfit-Technik mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, entgast, evakuiert (3·10⁻³ mbar) und abgeschmolzen. Das Heizprogramm für die senkrecht im Röhrenofen gelagerte Reaktionsampulle besteht aus drei Schritten. Die Ampulle wurde mit 5 °C h⁻¹ auf 150 °C geheizt, die Endtemperatur für 100 h gehalten und die Abkühlrate auf Raumtemperatur betrug 2 °C h⁻¹. Die Reaktion lieferte ein braunes kristallines Produkt und überschüssiges Pyridazin wurde bei 100 °C bei 9·10⁻³ mbar in einer Reaktionsampulle abgezogen. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert und ist luftempfindlich und hygroskopisch. Ausbeute: 154 mg (75 %). CHN-Analyse: C₁₂H₁₂Cl₃N₆Er (M_r = 513.89 g mol⁻¹): C, 28.05; N, 16.35; H, 2.35. Gemessen: C, 28.06; N, 16.05; H, 2.42. MIR (KBr): (3071 vw, 2361 vw, 1573 vs, 1445msh, 1420 s, 1404 ssh, 1282 w, 1266 vw, 1198 w, 1067 vw, 972 vs, 768 vs, 744 s, 672 s, 636 vw) cm⁻¹.

Anhang 5 - Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Kristallstrukturdaten - CCDC-Nummern:

Fractionelle Atomkoordinaten x,y,z, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter können für folgende Einkristallstrukturen von der CCDC-Datenbank angefordert werden (Tabelle A3):

Tabelle A3 Auflistung der Einkristallstrukturen und deren CCDC Nummern

Kristallstrukturdaten	CCDC- Nummer	Kristallstrukturdaten	CCDC-Nummer
[Y ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](1)	934090	² _∞ [Ce ₂ Cl ₆ (bipy) ₄](py)(20)	988091
[Pr ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](2)	934091	³ _∞ [LaCl ₃ (bipy)](36)	1001610
[Nd ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](3)	934092	² _∞ [Pr ₃ Cl ₉ (bipy) ₃](37)	1001611
[Sm ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](4)	934093	² _∞ [Sm ₃ Cl ₉ (bipy) ₃](38)	1001612
[Eu ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](5)	934094	¹ _∞ [Ho ₂ Cl ₆ (bipy) ₂](39)	1001613
[Gd ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](6)	934095	² _∞ [Gd ₂ Cl ₆ (qpy) ₂ (bipy) ₂](bipy)(40)	1001614
[Tb ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](7)	934105	² _∞ [La ₂ Cl ₆ (dpe) ₃ (py) ₂](dpe)(41)	1023749
[Dy ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](8)	934106	¹ _∞ [EuCl ₃ (dpe)(py) ₂](dpe)0.5(py)(42)	1023748
[Ho ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](9)	934107	¹ _∞ [GdCl ₃ (dpe)(py) ₂](dpe)0.5(py)(43)	1023750
[Er ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](10)	934108	² _∞ [LaCl ₃ (dpa) ₂](dpa)(45)	1023836
[Tm ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](11)	934109	¹ _∞ [GdCl ₃ (dpa)(py) ₂](dpa)0.5(py)(46)	1023837
[Yb ₂ Cl ₆ (bipy)(py) ₆](12)	934110	¹ _∞ [ErCl ₃ (dpa)(py) ₂](dpa)0.5(py)(47)	1023838
¹ _∞ [GdCl ₃ (bipy)(py) ₂](py)(13)	981897	³ _∞ [La(py ₃)](48)	1023841
¹ _∞ [TbCl ₃ (bipy)(py) ₂](py)(14)	981898	¹ _∞ [Sm ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆](pyz)(49)	1023842
¹ _∞ [DyCl ₃ (bipy)(py) ₂](py)(15)	981899	¹ _∞ [Er ₂ Cl ₆ (pyz)(py) ₆](pyz)(50)	1023843
¹ _∞ [HoCl ₃ (bipy)(py) ₂](py)(16)	981900	¹ _∞ [Sm ₂ Cl ₆ (μ-pym) ₂ (pym) ₃](pym)(51)	1023855
¹ _∞ [ErCl ₃ (bipy)(py) ₂](py)(17)	981901	[Er ₂ Cl ₆ (pym) ₆](52)	1023856
¹ _∞ [YbCl ₃ (bipy)(py) ₂](py)(18)	981902	[ErCl ₃ (η ² -pyd)(pyd) ₂](53)	1023857
¹ _∞ [Lu ₂ Cl ₅ (bipy) ₂ (py) ₄] ¹ _∞ [LuCl ₄ (bipy)](19)	981903		

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen - PXRD

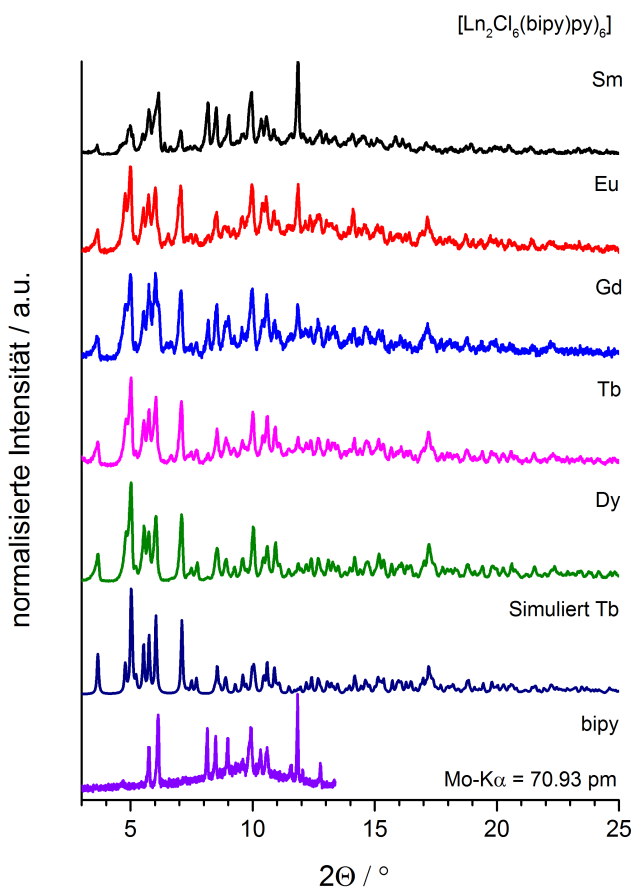


Abb. A7 Ausgewählte Röntgenpulverdiffraktogramme der ungewaschenen Komplexe [Ln₂Cl₆(bipy)(py)₆] mit Ln = Sm(**4**)-Dy(**8**). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von [Tb₂Cl₆(bipy)(py)₆](**7**) und ein Pulverdiffraktogramm von bipy sind zu Vergleichszwecken dargestellt.

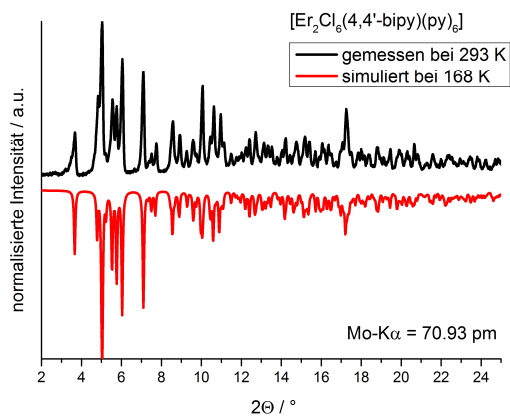


Abb. A8 Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten und des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ (**10**).

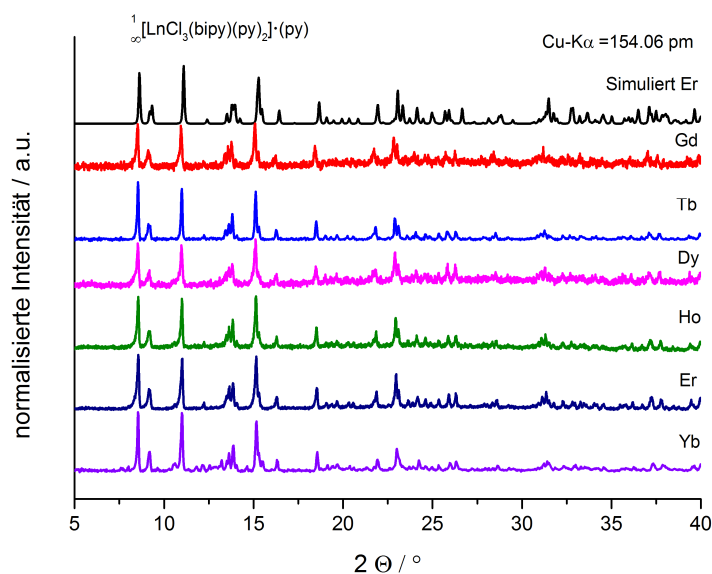


Abb. A9 Pulverdiffraktogramme von ${}^1_\infty[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von ${}^1_\infty[\text{ErCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot(\text{py})$ (**17**) ist zu Vergleichszwecken abgebildet.

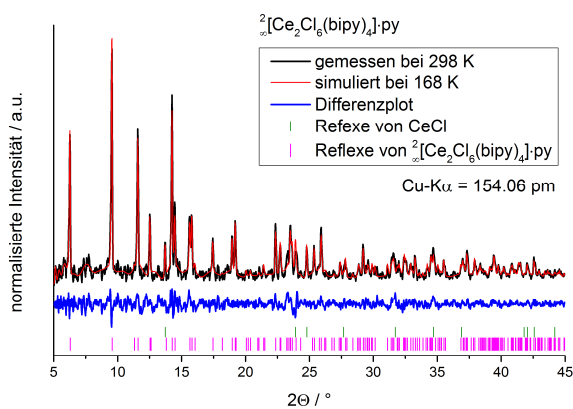


Abb. A10 Rietveld-Plot der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von ${}^2_\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})$ (**20**). Abbildung des gemessenen und des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramms, des Differenzplots und der Reflexpositionen von LaCl_3 und ${}^2_\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot(\text{py})$ (**20**).

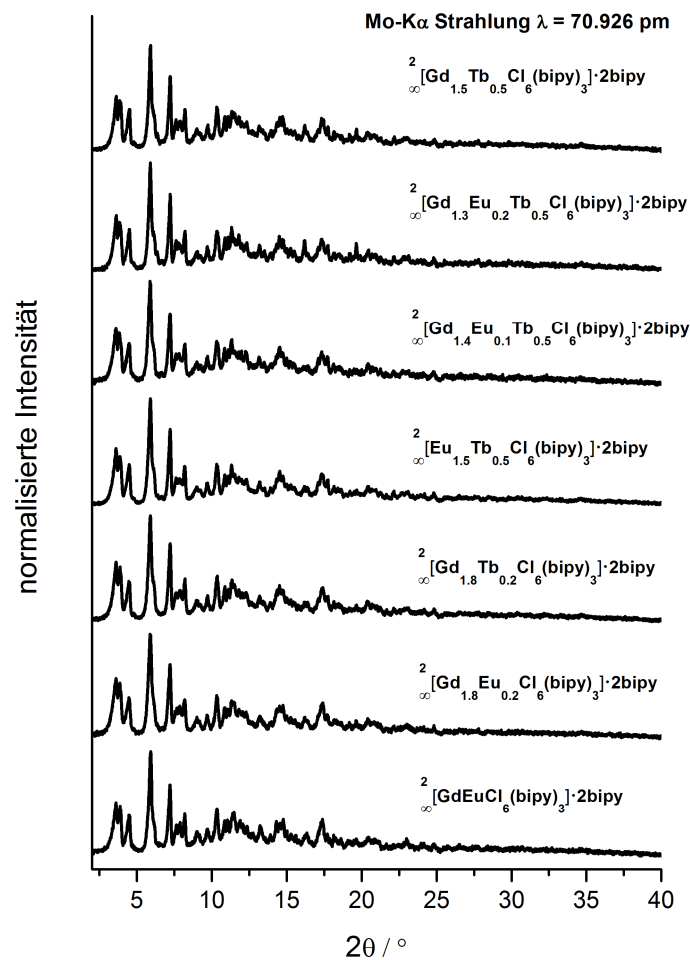


Abb. A11 Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe ∞^2 [Ln₂Cl₆(bipy)₃]·2(bipy) mit Ln = Eu, Gd, Tb (**31A-G**).

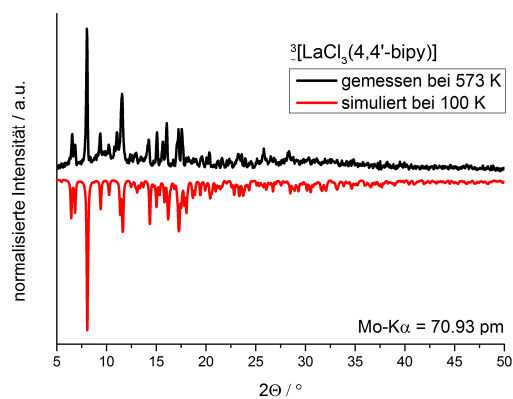


Abb. A12 Abbildung des Röntgenpulverdiffraktogramms von ∞^3 [LaCl₃(bipy)] (**36**), extrahiert aus einer temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometriemessung zur Überwachung der Reaktion von LaCl₃ mit bipy bei 300 °C. Für Vergleichszwecke ist ein aus der Einkristallstruktur simuliertes Pulverdiffraktogramm abgebildet.

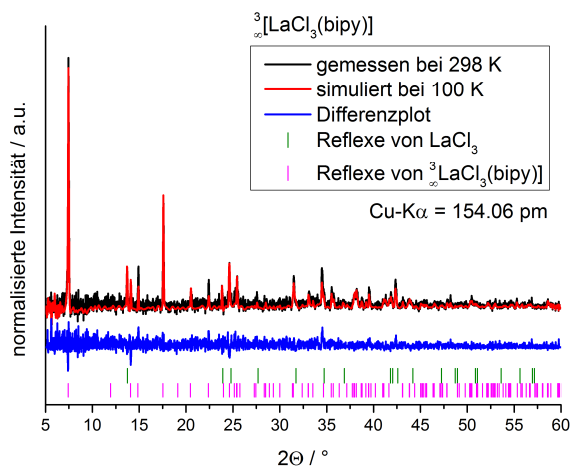


Abb. A13 Rietveld-Plot der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**). Abbildung des gemessenen und des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramms, des Differenzplots und der Reflexpositionen von LaCl_3 und ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**).

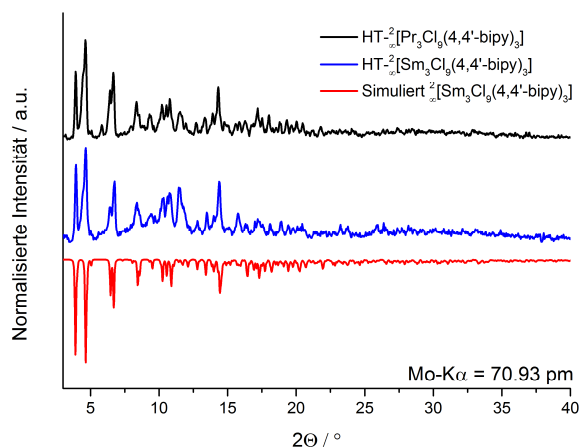


Abb. A14 Vergleich der aus den temperaturabhängigen PXRD-Messungen extrahierten Röntgenpulverdiffraktogramme der Reaktion von PrCl_3 bzw. SmCl_3 mit bipy, mit den simulierten Diffraktogrammen aus der Einkristallstrukturanalyse von ${}^2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (**38**).

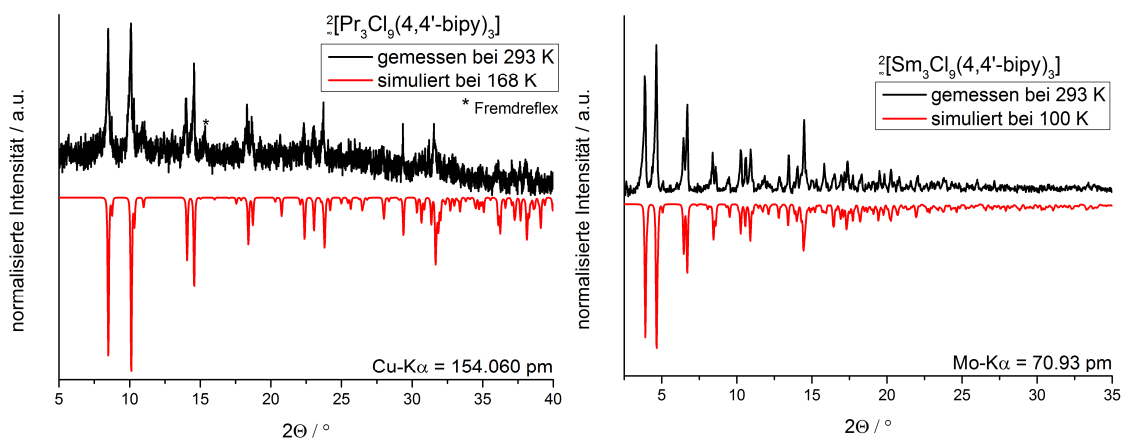


Abb. A15 Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten und des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von ${}^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**37**) (links) und Sm (**38**) (rechts).

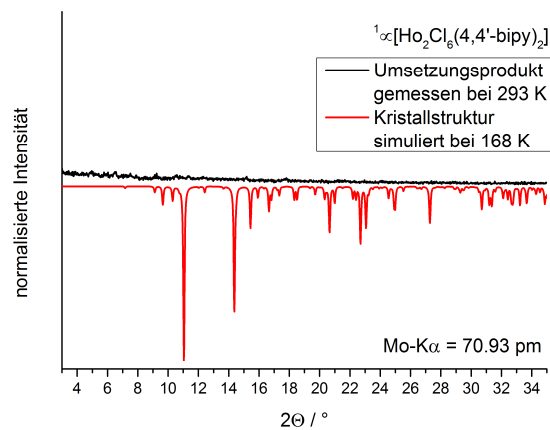


Abb. A16 Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ (**39**) und des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms des Umsetzungsprodukts.

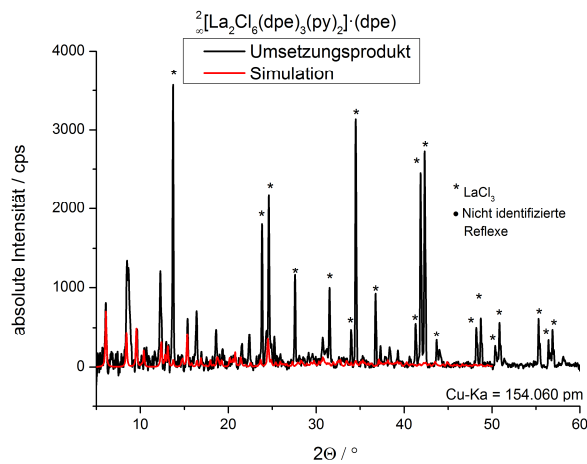


Abb. A17 Pulverdiffraktogramm des Umsetzungsprodukts der Darstellung von ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})$ (**41**), sowie ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Diffraktogramm der Struktur ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot(\text{dpe})$ (**41**). Zusätzlich sind Reflexe des Edukts LaCl_3 und nicht identifizierte Reflexe gekennzeichnet.

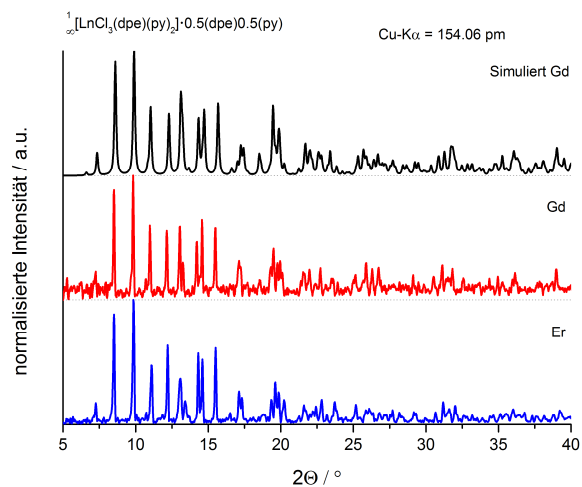


Abb. A18 Pulverdiffraktogramme von ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**43**), Er (**44**). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{py})$ (**43**) ist zu Vergleichszwecken dargestellt.

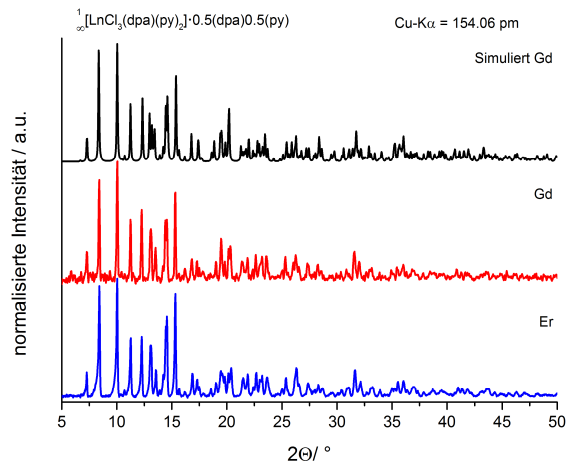


Abb. A19 Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(46), Er(47). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von ${}^1[\text{GdCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ (46) ist zu Vergleichszwecken dargestellt.

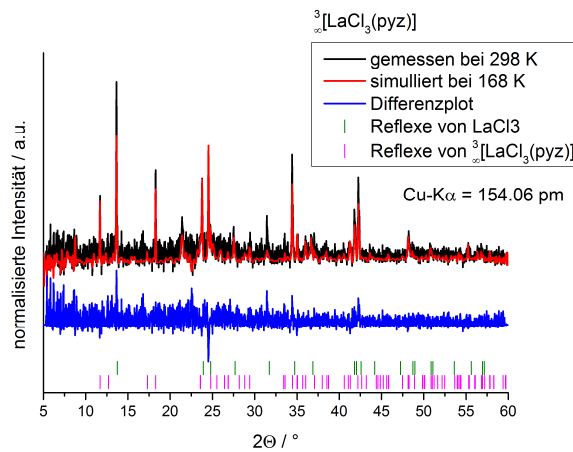


Abb. A20 Rietveld-Plot der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{py})_3]$ (48). Abbildung des gemessenen und des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramms, des Differenzplots und der Reflexpositionen von LaCl_3 und ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{py})_3]$ (48).

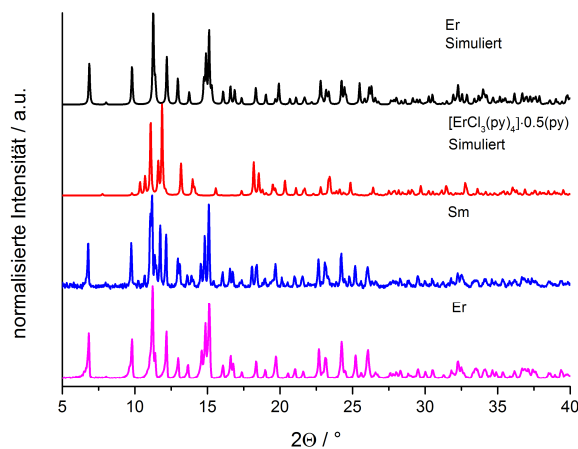


Abb. A21 Pulverdiffraktogramme von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{py})_2(\text{py})_6] \cdot 2(\text{py})_2$ mit Ln = Sm(49), Er(50). Aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramme von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{py})_2(\text{py})_6] \cdot 2(\text{py})_2$ (50) und $[\text{ErCl}_3(\text{py})_4] \cdot 0.5(\text{py})$ sind zu Vergleichszwecken dargestellt.

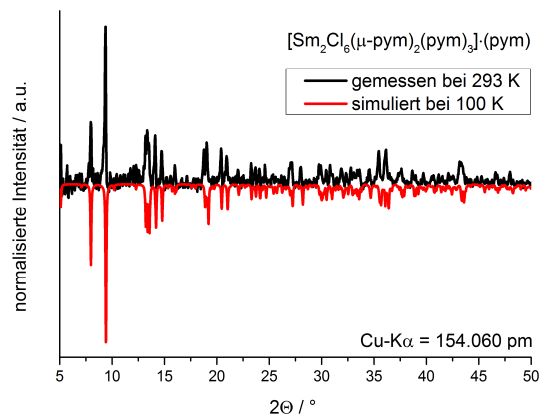


Abb. A22 Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten und des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**51**).

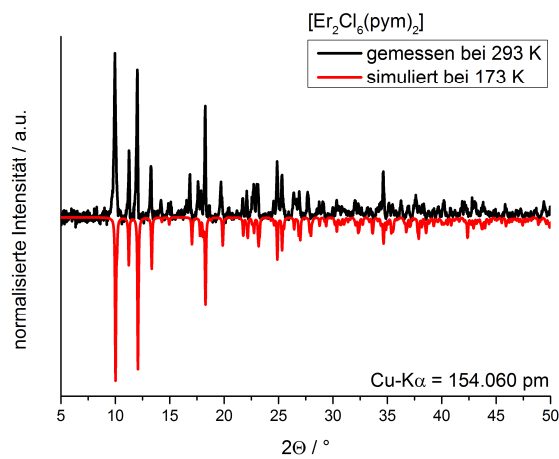


Abb. A23 Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten und des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot(\text{pym})$ (**52**).

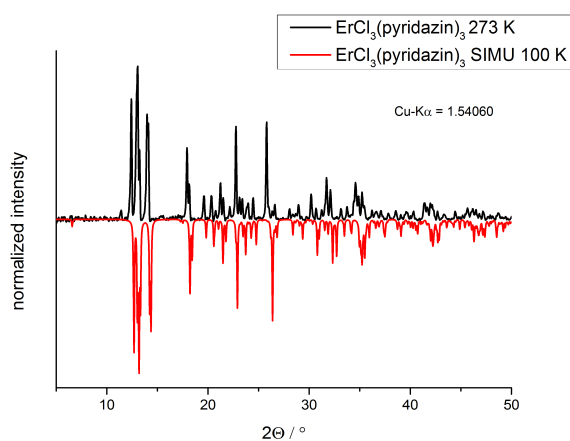


Abb. A24 Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten und des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**).

Anhang 6 - DTA/TG-Untersuchungen

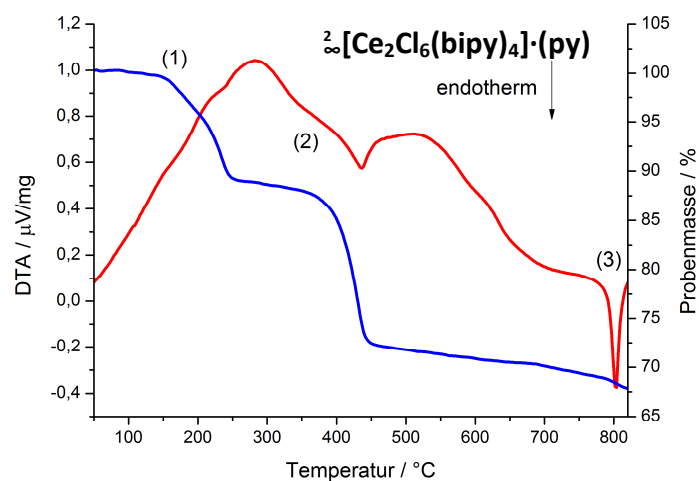


Abb. A25 DTA/TG Messung des Reaktionsprodukts aus der Darstellung von $\infty[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (20)

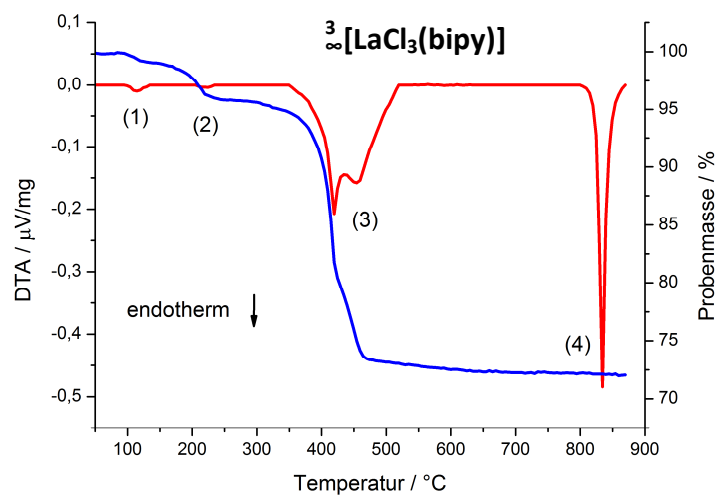


Abb. A26 DTA/TG Messung des Reaktionsprodukts aus der Darstellung von $\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (36).

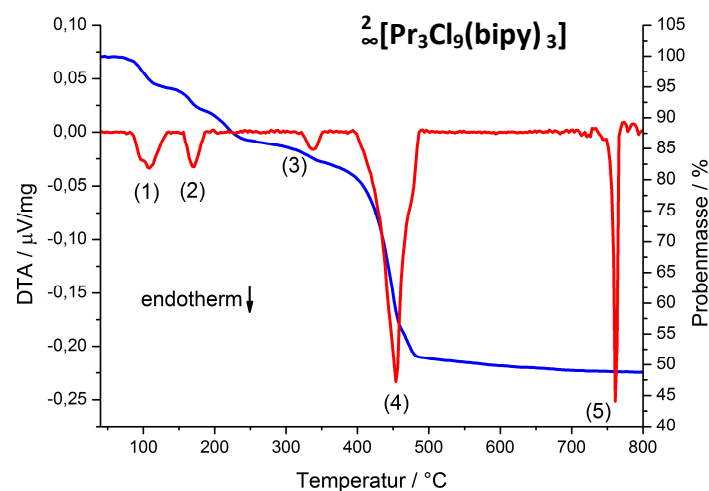


Abb. A27 DTA/TG Messung des Reaktionsprodukts aus der Darstellung von $\infty[\text{Pr}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (37).

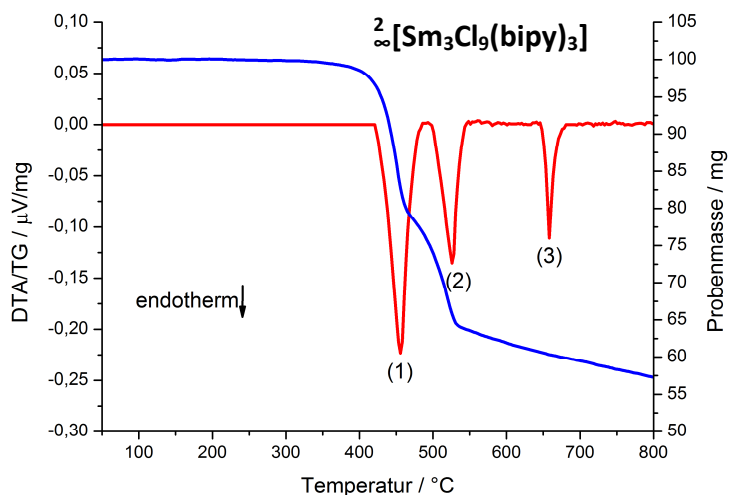


Abb. A28 DTA/TG Messung von $2[\text{Sm}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ (38)

Anhang 7 - Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

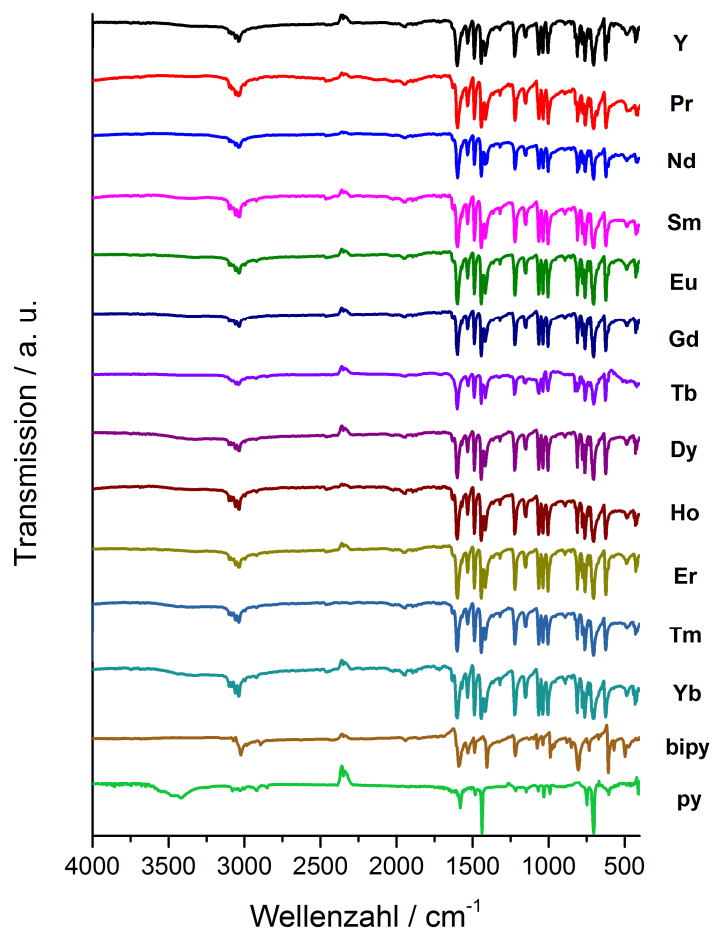


Abb. A29 MIR-Spektren der Komplexreihe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}(1), \text{Pr}(2), \text{Nd}(3), \text{Sm}(4)\text{-Yb}(12)$, bipy und py. Gemessen im KBr-Pressling.

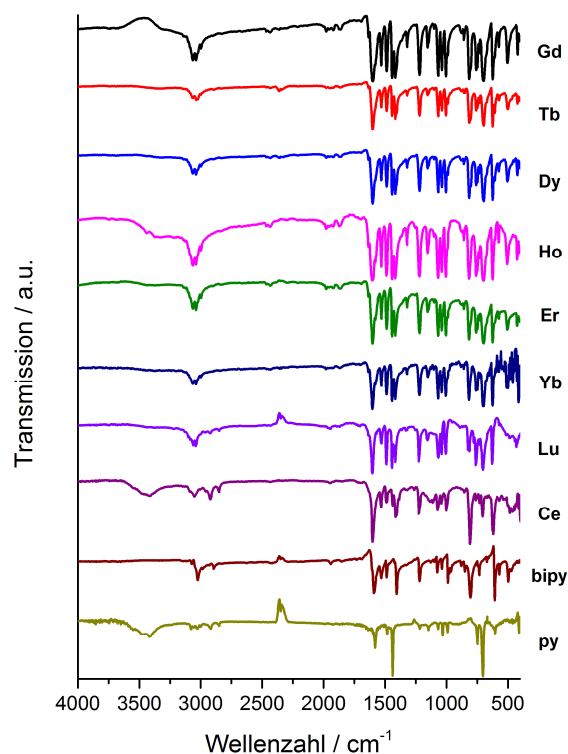


Abb. A30 MIR-Spektren von ${}^1_2[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}$ (13)- Er (17), Yb (18), ${}^1_2[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] {}^1_2[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$ (19), ${}^2_2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$ (20), bipy und py. Gemessen als KBr-Pressling.

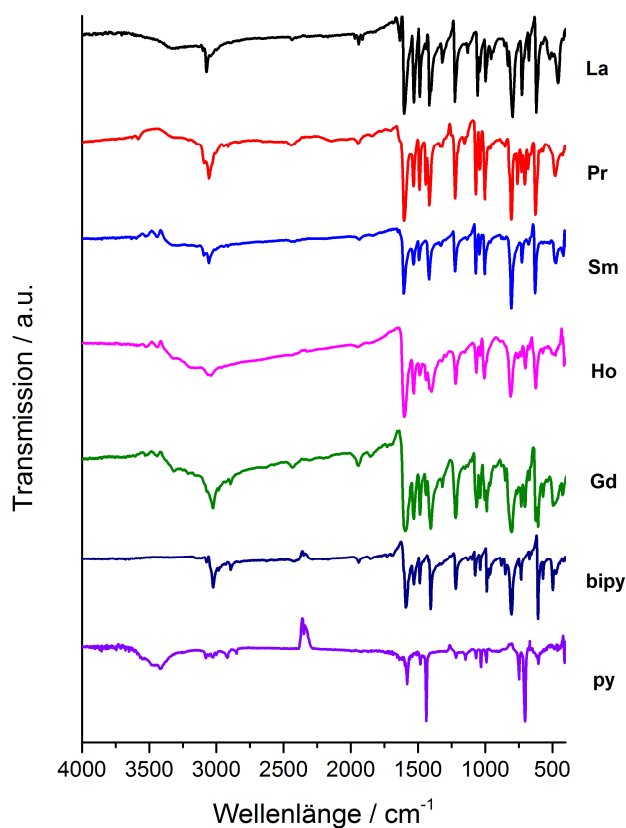


Abb. A31 MIR-Spektren von ${}^3_2[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (36), ${}^2_2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ (37), Sm (38), ${}^2_2[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$ (39), ${}^2_2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}$ (40), bipy und py. Gemessen im KBr-Pressling.

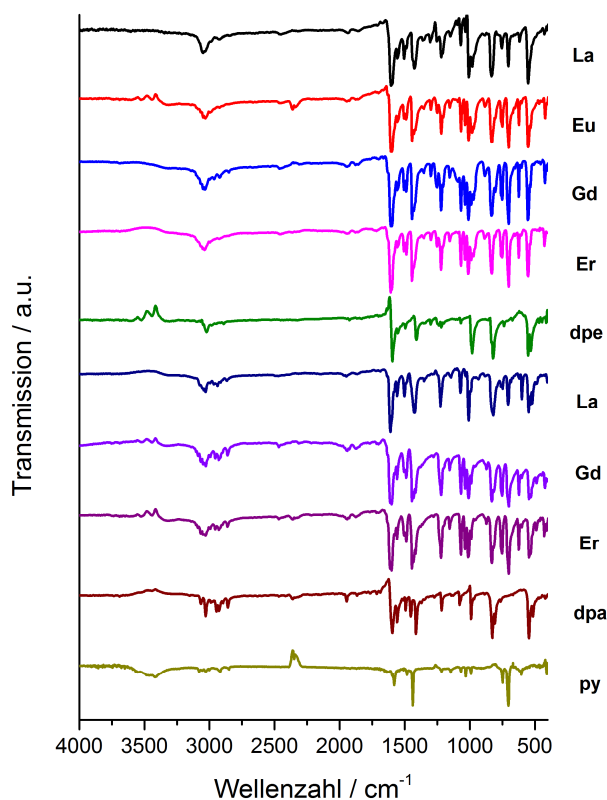


Abb. A32 MIR-Spektren von ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$ (**41**), ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) (obere Hälfte) und ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})$ (**45**), ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa})0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**), dpa, dpe und py (untere Hälfte). Gemessen als KBr-Pressling.

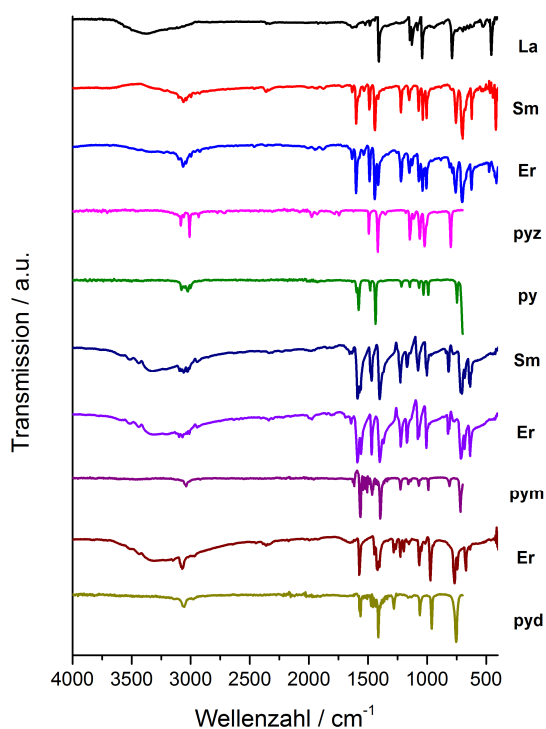


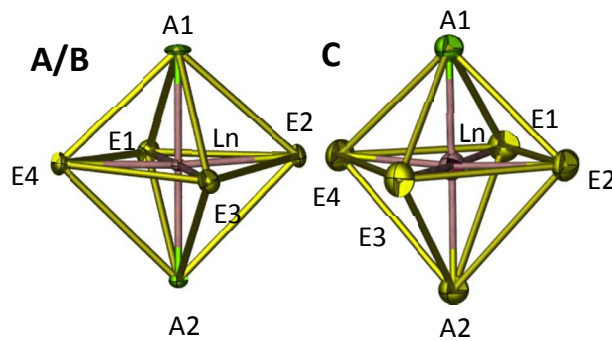
Abb. A33 MIR-Spektren von ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**), ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) (oberes Drittel), ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ (**51**), $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) (mittleres Drittel) und $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$ (**53**) und py (unteres Drittel). Gemessen im KBr-Pressling. Pyz und py wurden mit einer ATR-Einheit vermessen.

Anhang 8 - Übersicht über SBUs/Koordinationsphären auf Ln-Cl-Pyridyl-Basis

1. Monomere $\text{LnCl}_{3/4/5}$ -Cluster

1.1 Mit Koordinationszahl CN = 6

1.1.1 Anionische monomere Baueinheiten A $[\text{LnCl}_4\text{N}_2]^-$, B $[\text{LnCl}_4\text{N}_{2/2}]^-$, C $[\text{LnCl}_5\text{N}]^{2-}$ (Oktaeder)

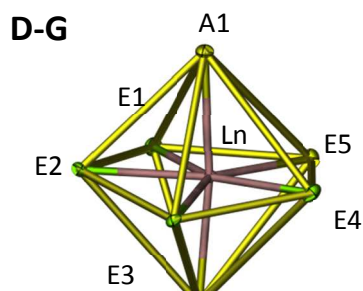


Eintrag	Ln	A 1	A 2	E 1-4	Ladung
A	Yb	py	py	Cl	Anionisch (-1)
B	Y, Sm, Tb, Yb, Lu	μ -bipy	μ -bipy	Cl	Anionisch (-1)
C	Eu, Er, Yb	py	Cl	Cl	Anionisch (-2)

Die Koordinationsphären des Ln^{3+} Ions der Monomere A $[\text{LnCl}_4\text{N}_2]^-$ und B $[\text{LnCl}_4\text{N}_{2/2}]^-$ können durch ein verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Dieses wird durch vier äquatoriale Chlorid-Ionen und durch zwei axiale N-Atome zweier endständiger py-Moleküle, bzw. verbrückender bipy-Moleküle aufgespannt. Das Strukturmotiv findet sich in anionischen, eindimensionalen, linearen Strängen $[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]^-$, die in den Verbindungen $[\text{Hpy}]_\infty[\text{LnCl}_4(\text{bipy})] \cdot (\text{py})$ mit Ln = Y(**21**), Tb(**22**), Yb(**23**), Lu(**24**) und $[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]_\infty[\text{LnCl}_4(\text{bipy})](\mathbf{19})^{193}$ vorliegen. Eine nicht verbrückende Variante der anorganischen Baueinheit mit endständig koordinierenden Py Molekülen lässt sich in der Verbindung $[\text{Hpy}][\text{YbCl}_4(\text{py})_2] \cdot (\text{py})^{214}$ finden. Eine Variante des verzerrten Oktaeders C $[\text{LnCl}_5\text{N}]^{2-}$ lässt sich auch in dem Salz $[\text{Hpy}]_2[\text{LnCl}_5(\text{py})]$ mit Ln = Eu, Er, Yb²¹⁴ finden, wobei das N-Atom auf A2 Position durch ein Chlorid-Ion ersetzt wird und so ein zweifach negativ geladener anionischer Komplex gebildet wird.

2 Mit Koordinationszahl CN = 7

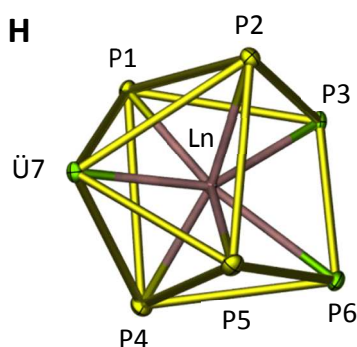
2.1 Neutrale monomere Baueinheiten D $[\text{LnCl}_3\text{N}_4]$, E $[\text{LnCl}_3\text{N}_3\text{N}_{1/2}]$, F $[\text{LnCl}_3\text{N}_2\text{N}_{2/2}]$, G $[\text{LnCl}_3\text{N}_{4/2}]$ (verzerrte pentagonale-Bipyramiden)



Eintrag	Ln	A 1-2	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	Ladung
D	Y, La, Eu, Gd, Er, Yb	Cl	py	py	py	py	Cl	Neutral
E	Y, Pr-Sm, Gd-Yb	Cl	μ -bipy	py	py	py	Cl	Neutral
E	Sm, Er	Cl	py	μ -pyz	py	py	Cl	Neutral
F	Gd-Er, Yb	Cl	py	μ -bipy	μ -bipy	py	Cl	Neutral
F	Gd	Cl	py	μ -dpa	py	μ -dpa	Cl	Neutral
F	Gd, Er	Cl	py	μ -dpe	py	μ -dpe	Cl	Neutral
G	La	Cl	μ -dpa	μ -dpa	μ -dpa	μ -dpa	Cl	Neutral

Die Koordinationspolyeder der Monomere D [LnCl_3N_4], E [$\text{LnCl}_3\text{N}_3\text{N}_{1/2}$], F [$\text{LnCl}_3\text{N}_2\text{N}_{2/2}$], G [$\text{LnCl}_3\text{N}_{4/2}$] besitzen eine verzerrte, pentagonale-Bipyramide, welche zwei axiale Chlorid-Ionen sowie fünf äquatoriale Liganden in verschiedenen Kombinationen enthält, wobei immer ein Chlorid-Ion in äquatorialer Stellung vorliegt. Diese geometrische Anordnung kann in der Strukturchemie Ln-Cl-Pyridyl am häufigsten beobachtet werden und kann im Bereich von Komplexen bis zweidimensionalen Schichtverbindungen vorliegen. Die monomeren Komplexe D [LnCl_3N_4] mit [$\text{LnCl}_3(\text{py})_4$] $\cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Y, La, Eu, Gd, Er, Yb^{131, 207} stellen hierbei die kleinste Spezies dar. Die Einführung eines μ -verbrückenden bipy- bzw. pyz-Liganden führt zur Verknüpfung von zwei Lanthanidzentren unter der Ausbildung der dinuklearen Komplexe [$\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6$] mit Ln = Y(**1**), Pr(**2**), Nd(**3**), Sm(**4**)-Yb(**12**)¹⁹² und [$\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6$] $\cdot 2(\text{pyz})$ mit Ln = Sm(**49**), Er(**50**) mit dem Monomer Typ E. Die weitere μ -Verknüpfung zu einem eindimensionalen Strang unter der Verwendung von Monomer-Baueinheit F erfolgt in den Koordinationspolymeren $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})_2(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**13**)-Er(**17**), Yb(**18**). Ein Wechsel vom Liganden bipy zu dpa und dpe ergibt ebenfalls strangartige, eindimensionale Koordinationspolymere wie $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Eu(**42**), Gd(**43**), Er(**44**) und $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) \cdot 0.5(\text{py})$ mit Ln = Gd(**46**), Er(**47**). Die Baueinheit G mit vier μ -verbrückenden dpa Liganden findet sich in der zweidimensionalen Schichtverbindung $\frac{2}{3}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})(\text{45})$.

2.2 Anionische monomere Baueinheit H [$\text{LnCl}_4\text{N}_{3/2}$] (verzerrtes einfach-überkapptes trigonales Prisma)



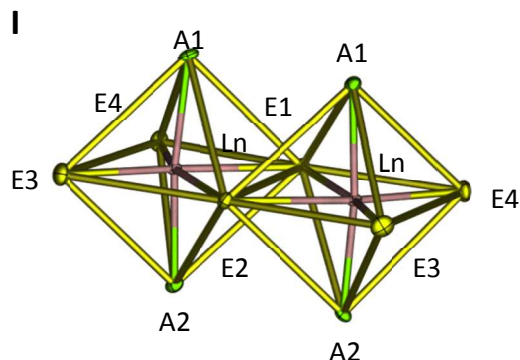
Eintrag	Ln	P 1-2, 4-5	P 3,6	Ü 7	Ladung
H	Pr, Sm	Cl	μ -bipy	μ -bipy	Anionisch (-1)

Eine Umstellung der Geometrie der Koordinationssphäre des Ln^{3+} Zentralatoms von verzerrt pentagonal-bipyramidal auf verzerrt einfach-überkappt trigonal prismatisch in H [$\text{LnCl}_4\text{N}_{3/2}$], kann in den Verbindungen [Hpy] $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr³²², Sm(**25**) beobachtet werden. Hierbei bildet sich eine anionisch geladene Subeinheit, die durch den Austausch eines Pyridyl-Liganden durch ein Chlorid-Ion erzeugt wird.

2 Dimere Ln₂Cl_{5/6}-Cluster

2.1 Mit Koordinationszahl CN = 6

2.1.1 Neutrale dimere Baueinheit I [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{4/2}] (mit verknüpfender Doppelchloridbrücke, verzerrte Oktaeder)

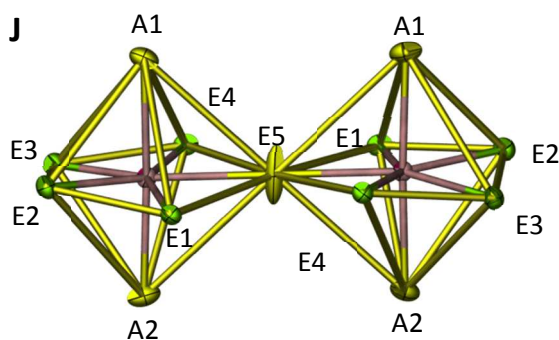


Eintrag	Ln	A 1-2	E 1-2	E 3-4	Ladung
I	Ho	μ-bipy	μ-Cl	Cl	Neutral

Das Dimer I [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{4/2}] setzt sich aus zwei über eine äquatoriale Doppelchloridbrücke kantenverknüpfte Oktaeder des Typs B zusammen. Das Strukturmotiv findet sich in der doppelstrangartigen Verbindung $\frac{1}{\infty}$ [Ho₂Cl₆(bipy)₂](**39**).

2.2 Mit Koordinationszahl CN = 7

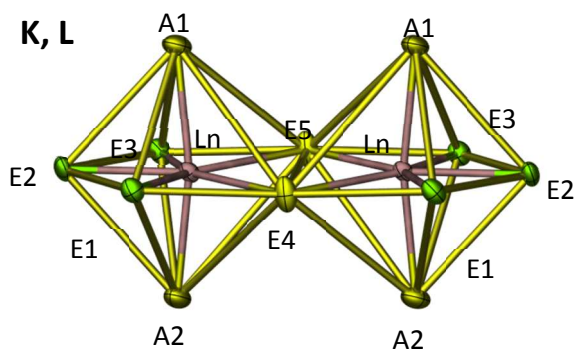
2.2.1 Kationische dimere Baueinheit J [Ln₂Cl₄Cl_{1/2}N_{4/2}N₄]⁺ (mit verknüpfender Einzelchloridbrücke, verzerrte pentagonale-Bipyramiden)



Eintrag	Ln	A 1,2	E 1,4	E 2,3	E 5	Ladung
J	Lu	Cl	μ-bipy	py	μ-Cl	Neutral

Die Eckenverknüpfung von zwei pentagonalen Koordinationspolyedern über ein einzelnes verbrückendes Chlorid-Ion führt zu einem kationisch geladenen Dimer J [Ln₂Cl₄Cl_{1/2}N_{4/2}N₄]⁺, welches in dem salzartigen Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}$ [Lu₂Cl₅(bipy)₂(py)₄] $\frac{1}{\infty}$ [LnCl₄(bipy)₂](**19**)¹⁹³ vorliegt.

2.2.2 Neutrale dimere Baueinheiten K $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}\text{N}_6]$, L $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}\text{N}_{6/2}]$ (mit kanten-verknüpfender Doppelchloridbrücke, verzerrt-pentagonale Bipyramiden)

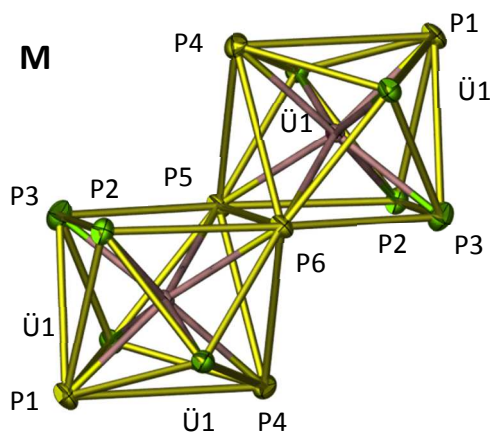


Eintrag	Ln	A 1,2	E 1-3	E 4,5	Ladung
K	Er	Cl	pym	μ -Cl	Neutral
L	Pr, Nd, Sm-Yb	Cl	μ -bipy	μ -Cl	Neutral

Die Kantenverknüpfung zweier verzerrt-pentagonale Bipyramiden über eine Doppelchloridbrücke führt zu einer Reduktion der Anzahl der N-Atome verknüpfender Pyridylreste und es erfolgt ein vollständiger Ladungsausgleich innerhalb des Dimers. Diese Baueinheit L $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}\text{N}_{6/2}]$ findet man in der zweidimensionalen MOF Struktur ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ mit Ln = Pr, Nd(**27**), Sm(**28**)-Yb(**35**). Die analoge Baueinheit K $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}\text{N}_6]$ kann in dem Er-Cl-pym Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ (**52**) gefunden werden.

2.2.3 Mit Koordinationszahl CN = 8

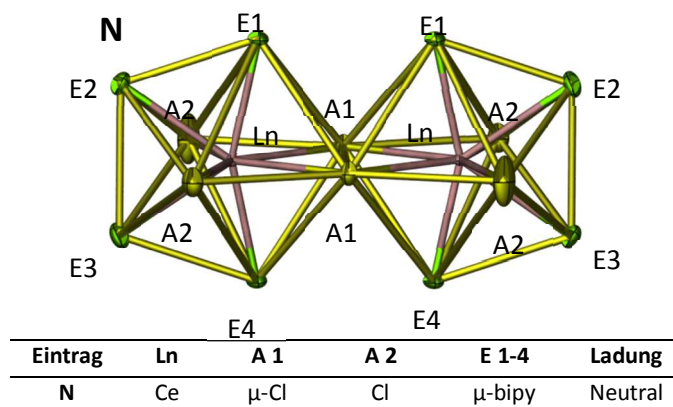
2.3.1 Neutrale dimere Baueinheit M $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}\text{N}_8]$ (mit kantenverknüpfender Doppelchloridbrücke, verzerrte zweifach-überkappte trigonale Prismen)



Eintrag	Ln	P 1,4	P 2,3	P 5,6	Ladung
M	La	Cl	py	μ -Cl	Neutral

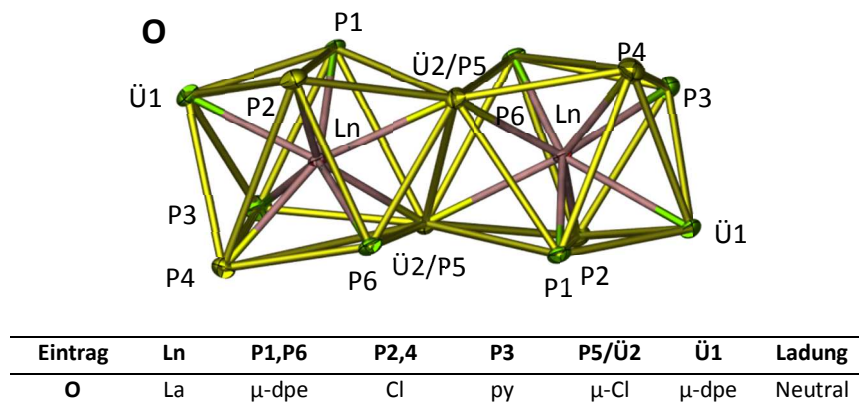
Zwei über eine Doppelchloridbrücke kantenverknüpfte, zweifach-überkappte trigonale Prismen des Baueinheiten Typs M $[\text{Ln}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{2/2}\text{N}_8]$ lassen sich in dem dinuklearen Komplex $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{py})_8]$ ²⁴¹ finden.

2.3.2. Neutrale dimere Baueinheit N [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{8/2}] (mit kantenverknüpfender Doppelchloridbrücke, verzerrte Dodekaeder)



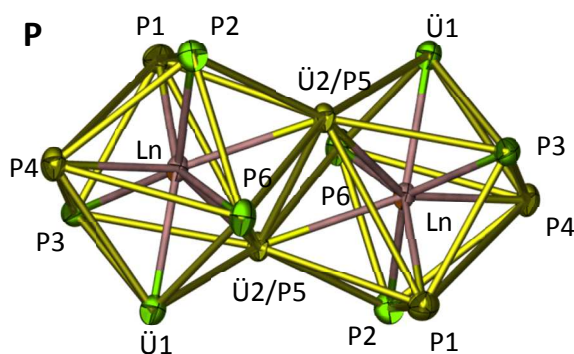
In der Verbindung ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 0.5(\text{py})(\mathbf{20})$ liegen die Lanthanidionen in einer verzerrten dodekaedrischen Koordinationssphäre vor, wobei die Dodekaeder über eine Doppelchloridbrücke zu einem Dimer des Typs N [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{8/2}] verknüpft sind.

2.3.3 Neutrale dimere Baueinheit O [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{6/2}N₂] (mit kantenverknüpfender Doppelchloridbrücke, verzerrte zweifach-überkappte trigonale Prismen, überkappendes N-Atom kein direkter Nachbar zur verknüpfenden Doppelchloridbrücke)



Die kantenverknüpften, zweifach-überkappten, verzerrt-trigonale Prismen bilden eine dimere anorganische Baueinheit vom Typ O [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{6/2}N₂]. Der Unterschied zum Baueinheitentyp Q ist die Position des überkappenden N-Atoms Ü1. In diesem Fall ist es kein direkter Nachbar der Doppelchloridbrücke Ü2/P5. Diese Baueinheit kann in der zweidimensionalen Schichtverbindung ${}^2[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})(\mathbf{41})$ beobachtet werden. Über die Ü1-Position erfolgt eine Verknüpfung über dpe-Ligand zu einer anderen anorganischen Baueinheit.

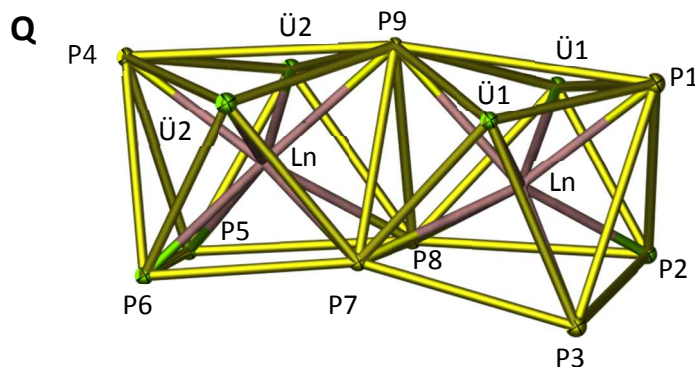
2.3.4 Neutrale dimere Baueinheit P [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{6/2}N₂] (mit kantenverknüpfender Doppelchloridbrücke, verzerrte zweifach-überkappte trigonale Prismen, überkappendes N-Atom direkter Nachbar zur verknüpfenden Doppelchloridbrücke)



Eintrag	Ln	P1,4	P2,3,6	P5/Ü2	Ü1	Ladung
P	La	Cl	μ-bipy	μ-Cl	bipy	Neutral

In dem dreidimensionalen Gerüst $^3[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})^{187}$ liegt die dimere Baueinheit P [Ln₂Cl₄Cl_{2/2}N_{6/2}N₂] bestehend aus zwei kantenverknüpften, zweifach-überkappten trigonalen Prismen vor. Der Unterschied zur Baueinheit O liegt in der Positionierung der überkappenden Stickstoffatome Ü1, welche in direkter Nachbarschaft zur verknüpfenden Doppelchloridbrücke stehen.

2.3.5 Neutrale dimere Baueinheit Q [Ln₂Cl₃Cl_{3/2}N₃N_{4/2}] (mit kantenverknüpfender Tripelchloridbrücke, verzerrte zweifach-überkappte trigonale Prismen, flächenverknüpft)



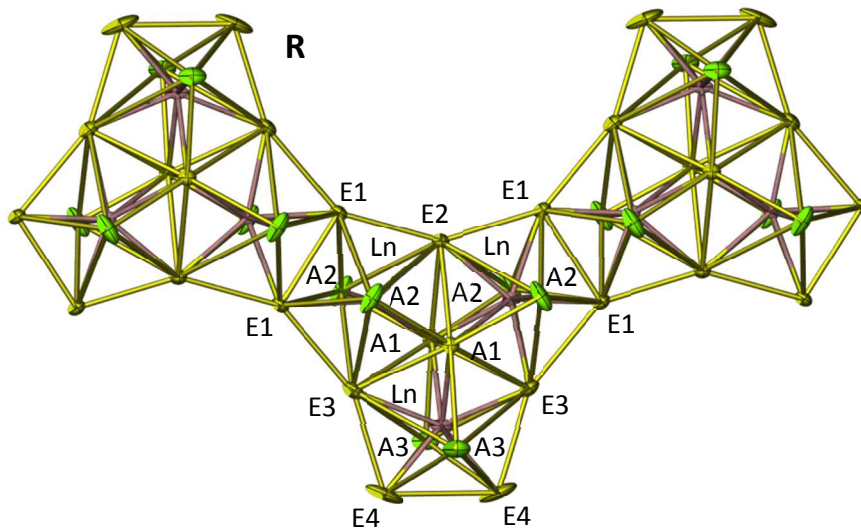
Eintrag	Ln	P1,3,4	P2,5,6	P7,8,9	Ü1,2	Ladung
Q	Sm	Cl	pym	μ-Cl	μ-pym	Neutral

Die beiden zweifach-überkappten verzerrten trigonalen Prismen sind über eine Tripelchloridbrücke über die trigonale Grundfläche flächenverknüpft. Die Baueinheit Q findet sich in dem eindimensionalen Koordinationspolymer $^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})(51)$.

3. Polymere Ln_xCl_y-Cluster

3.1 Mit Koordinationszahl CN = 8

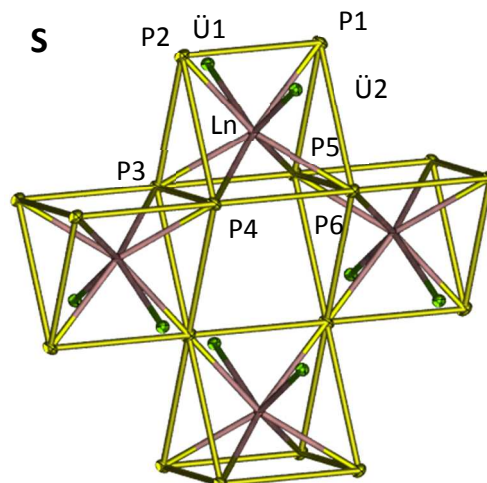
3.1.1. Neutrale polymere Baueinheiten R [Ln₃Cl₂Cl_{7/2}Cl_{2/3}N₃N_{6/2}] (mit zum Polymer kanten ver-knüpfbare Doppelchloridbrücken, drei verzerrte flächenverknüpfte Dodekaeder)



Eintrag	Ln	A1	A2,3	E1, 2, 3	E4	Ladung
R	Pr,Sm	μ^3 -Cl	μ -bipy	μ -Cl	Cl	Neutral

Die polymere Baueinheit R kann als trimerer Cluster dreier flächenverknüpfter Dodekaeder beschrieben werden. Die trimere Einheit ist wiederum via Doppelchloridbrücken zu einem eindimensionalen Ln-Cl Strang verknüpft. Diese Baueinheit findet man in den zweidimensionalen Schichtverbindungen $^2[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit Ln = Pr(37), Sm(38).

3.1.2. Neutrale polymere Baueinheit S [LnCl_{6/2}N_{2/2}] (mit verknüpfender Einfach-/ Doppelchloridbrücke, zweifach-überkappte trigonale Prismen)



Eintrag	Ln	P1,2	P3-6	Ü1/Ü2	Ladung
S	La	μ-Cl (Einfachbrücke)	μ-Cl (Doppelbrücke)	μ-bipy	Neutral
S	La	μ-Cl (Einfachbrücke)	μ-Cl (Doppelbrücke)	μ-pyz	Neutral

Die polymere Baueinheit S [$\text{LnCl}_{6/2}\text{N}_{2/2}$] besteht aus ecken- (Einfachchloridbrücke) und kantenverknüpften (Doppelchloridbrücke) zweifach-überkappten, trigonalen Prismen. Hierbei sind die Prismen alternierend angeordnet und bilden eine zweidimensionale Ln-Cl-Schicht. Die überkappenden Stickstoffatome gehören zu μ -verbrückenden bipy bzw. py Liganden. Die Baueinheit findet man in den Verbindungen ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$ (**36**) und ${}^3[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ (**48**). Eine interessante Verknüpfung zu Verbindungen auf der Basis von LnCl_3 und Dinitrilhaltigen Liganden kann über die analogen Strukturen ${}^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-PhCN}_2)]$ ¹⁸⁵ und ${}^3[\text{LnCl}_3(1,4\text{-PhCN}_2)]$ ¹⁸⁴ gemacht werden. Hierbei wird ein verzerrter Typ der Baueinheit S [$\text{LnCl}_{6/2}\text{N}_{2/2}$] verwendet.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

- Name: Philipp Robert Matthes
- Staatsangehörigkeit: Deutsch



Ausbildung:

Promotion:

- Seit 09.2010 Beginn der Promotion im Arbeitskreis von Prof. K. Müller-Buschbaum an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- Seit 01.2012 Promotionsstipendiat des Evangelischen Studienwerks Villigst e.V.
- 09.2010 – 12.2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie (JMU Würzburg)

Studium:

- 12.2008 – 08.2010 Masterstudiengang Chemie an der Ludwigs-Maximilians-Universität München
- 10.2005 – 11.2008 Bachelorstudiengang Chemie/Biochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität

Schulbildung:

- 09.1995 – 07.2004 Ignaz-Kögler-Gymnasium in Landsberg am Lech
- 25.06.2004 Abschluss mit Abitur

Stipendien / Auszeichnungen / Preise:

- Römer Preis für die Masterabschlussarbeit an der LMU München 2010
- Volles Promotionsstipendium Evangelisches Studienwerk Villigst e.V.
- Vortragspreis: „Bestes Appetizerhäppchen“, Chem-SyStm, Würzburg 2012

Publikationsliste:

1. "Photoluminescent One-dimensional Coordination Polymers from Versatile Pyridine Antenna and LnCl_3 for Visible and NIR Emission"
P. R. Matthes, J. Eyley, J. H. Klein, A. Kuzmanoski, C. Lambert, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Chem.*, **2014**, Angenommen
2. "Synthesis and characterization of the Cerium(III) UV-Emitting 2D-coordination polymer ${}^2_2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-}4,4'\text{-bipyridine})_4\text{-py}]$ "
P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2014**, Angenommen
3. "The Series of Rare Earth Complexes $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})(\text{py})_6]$, $\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Sm-Yb}$ – A molecular model system for luminescence properties in MOFs based on LnCl_3 and 4,4'-bipyridine"
P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, A. Steffen, T. B. Marder, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17369-17378
4. "Metal–Organic Framework Luminescence in the Yellow Gap by Codoping of the Homoleptic Imidazolate ${}^3_3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ with Divalent Europium"

- J.-C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6896
5. "Antenna and metal-triggered luminescence in dense 1,3-benzodinitrile metal-organic frameworks $^3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ Ln = Eu, Tb"
C. J. Höller, P. R. Matthes, M. Adlung, C. Wickleder, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5479
 6. "Luminescence tuning of MOFs via ligand to metal and metal to metal energy transfer by co-doping of MOF- Conversion from $^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$ with europium and terbium"
P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179
 7. "Luminescence tuning in the MOF-series $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]2\text{bipy}$, Ln = Eu, Gd, Tb"
P. R. Matthes, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1581
 8. "Alkaline earth imidazolate coordination polymers by solvent free melt synthesis as potential host lattices for rare earth photoluminescence: $^x[\text{AE}(\text{Im})_2(\text{ImH})_{2-3}]$, Mg, Ca, Sr, Ba, x = 1-2"
A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, P. R. Matthes, V. Stepanenko, N. Dannenbauer, F. Würthner, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4067
 9. "Steps Towards MOF Based Sorption Sensors by Rare Earth Luminescence"
J.-C. Rybak, C. J. Höller, P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum, M. Mai, C. Feldmann, R. Köhn, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2099

Tagungen mit Fachbeiträgen:

1. "For a better understanding of intrinsic luminescence in lanthanide based MOFs – comparison of the MOF $^2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]:\text{Eu/Tb}$ with the molecular model system $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})(\text{py})_6]$, Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy" (Posterbeitrag)
P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Steffen, T. B. Marder, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, 14th European Conference on Solid State chemistry, Bordeaux, Frankreich, 07 – 10.07.2013
2. "Color Tuning of Luminescent Inorganic-Organic Hybrid Materials by Co-Doping of MOFs with Lanthanide Ions" (Posterbeitrag)
P. R. Matthes, L. V. Meyer, J.-C. Rybak, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, 2nd International Conference on Materials for Energy EnMat II, Karlsruhe, 12. – 16.5.2013
3. "Luminescence Tuning: From Complex Units to extended MOFs in the System $\text{RECl}_3/4,4'\text{-bipy}$ " (Posterbeitrag + Kurzvortrag)
P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum, Chem-SystM 2012, Würzburg, 04.12.2012
4. MOF Status Report Meeting 2012 (Teilnahme), Dresden, 28.11.2012
5. "Luminescence Tuning in the MOF Series $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$, Ln = Eu, Gd, Tb" (Posterbeitrag)
P. R. Matthes, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, 16. Vortragstagung der FG Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, 17. – 19. 9.2012
6. "Neue Ln-N-MOFs und Koordinationspolymere als Hybridmaterialien für effektive Lumineszenz, neuartige Phosphore und Sensoren" (Fachvortrag)
P. R. Matthes, Institutsseminar, Institut für anorganische Chemie, Würzburg, 11.01.2012

7. *“Efficient Tuning of Photoluminescence in the MOF series $^2_\infty[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3](\text{bipy})_2$ ” (Posterbeitrag)*
P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, European Conference on Solid State Chemistry ECSSC XIII, Lunds, Sweden, 25. – 28.09.**2011**

8. *“Systematische Untersuchungen zu Netzwerken aus Ln(III)-chloriden mit 4,4'-Bipyridin” (Fachvortrag)*
P. R. Matthes, Festkörperseminar Hirscheegg, Deutschland, 23.– 26.6.**2011**

9. *Vorstellung des Forschungsfeldes des AK Müller-Buschbaum (Posterbeitrag)*
P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum, Chem-SystM 2012, Würzburg, 07.12.**2010**

10. *“Investigation on the reversible formation of Ln-N-MOFs” (Posterbeitrag)*
P. R. Matthes, C. J. Höller, K. Müller Buschbaum, XXIII. Tage der Seltenen Erden, *Terrae rarae*, Bayreuth, 06. – 08.10.**2010**

11. *“Ln-N-MOFs as Novel Phosphors with Efficient Tunable Luminescence” (Posterbeitrag)*
K. Müller-Buschbaum, C. Höller, A. Zurawski, J.-C. Rybak, P. Matthes, F. Schönfeld, Brazilian-German Frontier of Science and Technology Symposia, Bento Goncales, Brazil, 16. – 19.09.**2010**

12. *“Lumineszenzeigenschaften der Mischkristallreihe $^2_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3](4,4'\text{-bipy})_2$ mit Ln = Eu, Gd, Tb” (Fachvortrag)*
P. R. Matthes, Seminar für anorganische und physikalische Festkörperchemie (WWU Münster), Rothenberge, Deutschland, 01. – 03.09.**2010**