

Koordinationspolymere
und -verbindungen
mit intrinsischer Lumineszenz
auf Basis von Selten-Erd-Chloriden,
Thiazol, Thiolaten und Amin-Co-Liganden

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

von Nicole Dannenbauer

aus Nürnberg

Würzburg 2015



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

*„Erfahrung nennt man die
Summe aller unserer Irrtümer“*

Thomas Alva Edison

Für meine Familie

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für die Möglichkeit, dass ich diese Dissertation unter seiner Anleitung anfertigen durfte sowie die Freiheit eigene Forschungsschwerpunkte zu setzen und seine fachliche Betreuung.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hertel für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie dem Drittprüfer für die Bereitschaft für diese Dissertation zur Verfügung zu stehen.

Für die Durchführung der Lebenszeitenmessungen danke ich Jörn Nitsch (AK Dr. A. Steffen, Uni Würzburg), für die Quantenausbeutemessungen Ana Kuzmanoski (AK Prof. Dr. C. Feldmann, KIT Karlsruhe), für *in-situ* IR-Spektroskopie-Messungen Philipp Constantinidis (AK Prof. Dr. I. Fischer, Uni Würzburg) und Herrn Prof. Dr. C. Lambert für die Bereitstellung des NIR-Spektrometers.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern des Anorganischen Instituts danken auf deren Hilfe immer Verlass war.

Für eine erfolgreiche Zusammenarbeit bedanke ich mich auch bei den Bachelor-bzw. Masterstudenten Jan Hertrampf, Thomas Scheller, Veronika Krämer und Simon Brand, ebenso bei unseren tatkräftigen Laboranten Bastian Halfter, Felix Weißenberger und Michael Fitzner.

Ein besonderer Dank geht an meine Kollegen Dr. Jens-Christoph Rybak, Dr. Fabian Schönfeld und Dr. Philipp Matthes, Larissa Meyer, Franziska Brede, Tobias Wehner, Sven Zottnick, Johannes Stangl und Thomas Schäfer...danke für eure Untersützung, ne Menge Spaß, Rat und Tat, die dafür gesorgt haben, dass es eine unvergessliche Zeit im Arbeitskreis war, die ich so nicht missen möchte.

Lari...dir möchte ich für sovieles danken, dass ich hier gar nicht alles aufzählen kann, du warst und bist mir eine unbeschreibliche Weggefährtin weit weit über die Arbeit hinaus.

Meinen Freunden, meinen Eltern und Geschwistern danke ich von ganzem Herzen, dass sie mich immer unterstützt haben egal wann und wo.

Jan....danke für deine unendliche Geduld und für einfach alles.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit konnten 69 neue und neuartige Koordinationspolymere sowie Komplexe mit schwefelhaltigen Liganden auf Selten-Erd-Chlorid-Basis synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Durch die Umsetzung der Chloride mit dem Liganden Thiazol konnten bei Raumtemperatur, abhängig vom Ionenradius und der eingesetzten Menge Thiazol, sowohl Koordinationspolymere wie $\frac{1}{3}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_6] \cdot \text{thz}$ (Ln = La, Ce), dimere Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd), $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ sowie monomere Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm, Eu, Tb, Ho) erhalten werden. Mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie und *in-situ* Infrarotspektroskopie sowie DTA/TG-Messungen konnte exemplarisch an $\frac{1}{3}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_6] \cdot \text{thz}$ und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ gezeigt werden, dass stufenweise thermisch bedingt Thiazolmoleküle aus den Strukturen abgegeben werden bis hin zur Rückbildung des eingesetzten LnCl_3 . Unter der Voraussetzung, dass die flüchtige Komponente Thiazol resorbiert wird, ist daher ein Kreisprozess denkbar. Ferner konnten zusätzlich wasserhaltige Phasen wie der vierkernige Cluster $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ erhalten werden.

Durch die Zugabe eines geeigneten Linkermoleküls in das Reaktionssystem aus trivalenten Lanthanidchloriden und Thiazol konnten unter solvothermalen Bedingungen eine Vielzahl an Koordinationspolymeren und Komplexen erhalten werden. Als Linker oder als end-on Liganden eigneten sich sowohl eine Reihe an ditopischer Pyridylliganden 4,4'-Bipyridin (bipy), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethen (dpe), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen (tppe), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethan (dpa), sowie die Diazine Pyrazin (pyz) und Pyrimidin (pym) oder auch Azole wie 1,2,4-Triazol (tzH) und Pyrazol (pzH). Mittels Einkristallstrukturanalyse und pulverdiffraktometrischer Methoden konnten die dreidimensionalen Gerüstverbindungen $\frac{3}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Ce - Sm, Gd - Lu), die Schichtstrukturen $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = La, Ce), $\frac{2}{3}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr, Sm - Gd) und die strangartigen Koordinationspolymere $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr, Nd), $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm, Eu - Er, Yb), $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (Ln = Ce, Nd), $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ (Ln = Sm, Gd - Dy, Er, Yb), $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$, $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$, $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr, Sm, Gd) sowie die Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (Ln = Nd, Tb, Ho, Er), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (Ln = Tb, Er), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (Ln = Tb, Er), $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr, Gd) charakterisiert werden.

Ferner konnten die erhaltenen Verbindungen weitestgehend auf ihre photolumineszenzspektroskopischen sowie thermischen Eigenschaften hin untersucht werden. Außerdem konnten auch durch direkte Schwefelkoordination an die Ln^{3+} -Zentren eindimensionale Koordinationspolymere $\infty[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ ($\text{amt}^- = 3\text{-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazolat}$), $[\text{HNEt}_3]_n[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er}$) und Komplexe $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Er}$; $\text{Mbim} = 2\text{-Mercaptobenzimidiazolat}$) generiert werden

Abstract

This thesis deals with the structural characterization of 69 novel coordination polymers and complexes synthesized with sulfur containing heterocyclic ligands and trivalent rare earth chlorides.

Depending on the ionic radii of the used lanthanide chloride and the amount of the ligand thiazole coordination polymers as $\infty[\text{LnCl}_3(\text{thz})_6]\cdot\text{thz}$ (Ln = La, Ce), dimeric compounds $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd), $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ and monomeric complexes $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]\cdot 2\text{thz}$ (Ln = Sm, Eu, Tb, Ho) were derived at room temperature. Using temperature-dependent powder diffraction methods, *in-situ* IR-spectroscopy and DTA/TG measurements it was demonstrated that there is a stepwise, thermal induced release of thiazole molecules out of the structures to back-formation of crystalline lanthanide chloride in the cases of the coordination polymer $\infty[\text{LaCl}_3(\text{thz})_6]\cdot\text{thz}$ and the dimer $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$. This could be a cyclic process requiring the elusive ligand thiazole to be reabsorbed. Furthermore, hydrous phases were also obtained like the tetranuclear cluster $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$.

It was possible to generate a series of various coordination polymers and complexes under solvothermal conditions adding suitable linker molecules into the reaction system of lanthanide chloride and thiazole. Suitable linkers or end-on ligands are a range of ditopic pyridyl ligands like 4,4'-bipyridine (bipy), 1,2-di-(4-pyridyl)ethene (dpe), *trans*-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylene (tppe), 1,2-di-(4-pyridyl)ethane (dpa), diazine as pyrazine (pyz) and pyrimidine (pym) as well as azole like 1,2,4-triazole (tzH) and pyrazole (pzH). By single-X-ray structure determination and powder diffraction it was possible to characterize three dimensional networks $\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce - Sm, Gd - Lu), layer structures $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La, Ce), $\infty[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr, Sm - Gd) and strand like coordination polymers $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr, Nd), $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm, Eu - Er, Yb), $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (Ln = Ce, Nd), $\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{thz})$ (Ln = Sm, Gd - Dy, Er, Yb), $\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$, $\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$, $\infty[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$, $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr, Sm, Gd) as well as the complexes $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (Ln = Nd, Tb, Ho, Er), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (Ln = Tb, Er), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (Ln = Tb, Er), $[\text{LnCl}_3(\text{pyr})_3(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr, Gd). Furthermore, nearly all of the generated structures were investigated with regards to their photoluminescent and thermal properties.

Moreover, one dimensional coordination polymers $\frac{1}{\infty}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (amt^- = 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazolate), $[\text{HNEt}_3]_{\frac{1}{\infty}}[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er}$) and complexes $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Er}$; $\text{Mbim} = 2\text{-mercaptobenzimidiazolate}$) were obtained by direct coordination of sulfur at Ln^{3+} -centers.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. ALLGEMEINER TEIL	5
2.1 Verwendete Liganden	5
2.2 Synthesemethoden zur Darstellung von Ln-Koordinationspolymeren	7
2.3 Grundlagen der photophysikalischen Prozesse in lanthanidhaltigen Koordinationspolymeren	9
2.4 Analytische Methoden	13
2.4.1 Einkristallstrukturanalyse	13
2.4.2 Pulverdiffraktometrie	14
2.4.3 Photolumineszenzspektroskopie	17
2.4.4 Bestimmung der Chromatizität nach CIE 1931	19
2.4.5 Differenzthermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie	20
2.4.6 Schwingungsspektroskopie	21
2.4.7 Elementaranalyse	22
3. SPEZIELLER TEIL	23
3.1 Strukturelle Charakterisierung von Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen ohne Brückenliganden	23
3.1.1 Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ mit Ln = La (1), Ce (2)	27
3.1.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ mit Ln = La (3), Ce (4), Pr (5), Nd (6) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (7)	30
3.1.3 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})$ (8)	35
3.1.4 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ mit Ln = Sm (9), Eu (10), Tb (11), Ho (12) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (13)	39
3.2 Strukturelle Charakterisierung von Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen mit ditopischen Pyridylliganden	45
3.2.1. Strukturelle Charakterisierung von $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = La (14), Ce (15)	51
3.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Pr (16), Nd (17)	56
3.2.3 Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Sm (18), Eu (19), Gd (20), Tb (21), Dy (22), Ho (23), Er (24), Yb (25)	59
3.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ mit Ln = Ce (26), Nd (27)	66
3.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ mit Ln = Sm (28), Gd (29), Tb (30), Dy (31), Er (32), Yb (33) sowie $^{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (34)	70
3.2.6 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ mit Ln = Nd (35), Tb (36), Ho (37), Er (38)	76
3.2.7 Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (39)	81
3.2.8 Strukturelle Charakterisierung von $^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Ce (40), Pr (41), Nd (42), Sm (43), Gd (44), Tb (45), Dy (46), Ho (47), Er (48), Yb (49), Lu (50)	85
3.3 Strukturelle Charakterisierung von Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen mit Diazinen und Azolen	94
3.3.1. Strukturelle Charakterisierung von $^{\infty}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (51) sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ mit Ln = Tb (52), Er (53)	99

3.3.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ mit Ln = Tb (54), Er (55)	105
3.3.3 $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ mit Ln = Pr (56), Gd (57)	108
3.3.4 Strukturelle Charakterisierung von ${}^1[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ mit Ln = Pr (58), Sm (59), Gd (60)	113
3.3.5 Strukturelle Charakterisierung von ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Pr (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64)	118
<hr/>	
3.4 Strukturelle Charakterisierung von Thiolatverbindungen mit 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol und 2-Mercaptobenzimidazol	123
3.4.1 Strukturelle Charakterisierung von ${}^1[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (65) und $[\text{HNEt}_3] {}^1[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ mit Ln = Ho (66), Er (67)	126
3.4.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ mit Ln = Y (68), Er (69)	135
3.5 Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften	139
3.5.1 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ mit Ln = Sm (9), Eu (10), Tb (11), Gd	142
3.5.2 Lumineszenzeigenschaften von ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Sm (18), Eu (19), Tb (21), Dy (22), Er (24), Yb (25), und ${}^1[\text{NdCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (17)	146
3.5.3 Lumineszenzeigenschaften von ${}^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ mit Ln = Gd (29), Tb (30), Er (32), Yb (33), ${}^1[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (34) und ${}^1[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (27)	150
3.5.4 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Nd (35), Er (38)	153
3.5.5 Lumineszenzeigenschaften von ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Ce (40) - Lu (50)	154
3.5.6 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (52) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ mit Ln = Tb (54), Er (55)	161
3.5.7 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (57)	163
3.6 Infrarotspektroskopische Eigenschaften	166
3.7 Thermische Eigenschaften	169
3.7.1 Thermische Eigenschaften von ${}^1[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ (1) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (7)	170
3.7.2 Thermische Eigenschaften von ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (15), ${}^1[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (16) und ${}^1[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (18)	174
3.7.3 Thermische Eigenschaften von ${}^1[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (27), ${}^1[\text{DyCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (31), ${}^1[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (34) und $[\text{HoCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (37)	177
3.7.4 Thermische Eigenschaften von ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Pr (41), Nd (42), Gd (44)	180
3.7.5 Thermische Eigenschaften von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (55)	182
3.7.6 Thermische Eigenschaften von $[\text{PrCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (56), ${}^1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (59) und ${}^2[\text{GdCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (64)	183
3.7.7 Thermische Eigenschaften von $[\text{ErCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ (69)	186
4. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	188
5. ANHANG	193
Anhang 1 - Experimentelle Methoden	193
Anhang 2 - Synthesevorschriften und Analyseergebnisse	196
Anhang 3 - CCDC-Nummern der Einkristallstrukturen	213
6. LITERATURVERZEICHNIS	215

1. Einleitung

Koordinationspolymere stehen im Trend der Forschung - das ist offenkundig anhand der stetig steigenden Publikationszahlen und einem immer größer werdenden Anwendungsbereich dieser anorganisch-organischen Hybridmaterialien.^[1-30] Diese Verbindungen sind aus einer anorganischen Baueinheit, die zumeist aus isolierten Metallkationen oder Clustern besteht, und einem organischen Linker, häufig mit einer Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Elektronendonorfunktion, aufgebaut.^[31-33] Daraus lässt sich eine Art Baukastenprinzip generieren, mit dem es möglich ist ein-, zwei oder dreidimensionale Strukturen zu modellieren (vgl. Abb. 1).

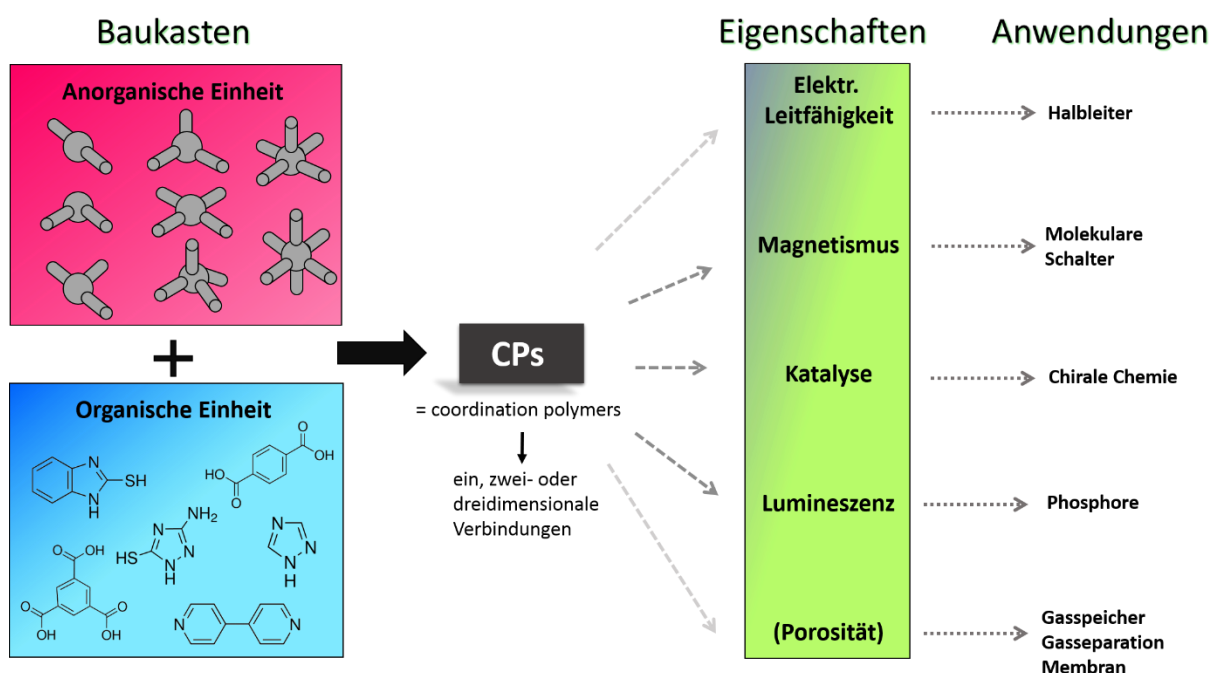


Abb. 1: Schema zur Darstellung von Koordinationspolymeren, ihren Eigenschaften und Anwendungen.

Bei diesen Strukturen wird zwischen porösen, die als metallorganische Gerüstverbindungen (*metal organic frameworks*, MOFs) bezeichnet werden, und dichten Strukturen, den Koordinationspolymeren (*coordination polymers*, CPs) unterschieden.^[34-35] Anhand der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten von Metallzentren und Linkern können die Eigenschaften der Strukturen spezifisch modifiziert werden, womit sich ein breites Feld an potenziellen Anwendungen eröffnet. Neben katalytischen,^[22] elektronischen,^[36-37] magnetischen,^[38] optischen^[39] und zahlreichen anderen Eigenschaften^[40-41] der Koordinationspolymere steht auch die Lumineszenz im Fokus bei lanthanidhaltigen Koordinationspolymeren. Im Vergleich zu den intrinsischen Lumineszenzeigenschaften der Übergangsmetallzentren,^[30] die meist breitbandig auftreten, ist die Lanthanidenemission aufgrund der schmalen Linienemission und der

daraus resultierenden Farbreinheit von Interesse hinsichtlich elektronischer und photonischer Anwendungen.^[41-42] Jedoch ist eine direkte Absorption von Licht durch trivalente Lanthanidionen - aufgrund der paritätsverbotenen intra-4f-Übergänge - kaum observierbar. Die geringen Absorptionskoeffizienten ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[43] können umgangen werden, indem ein Energietransfer eines (meist) organischen Chromophors, mit hohem Absorptionskoeffizienten, auf die Lanthanidionen erfolgt (Antenneneffekt).^[44] Einer ligandenzentrierten Absorption, die sowohl paritäts- als auch spinerlaubt ist, folgt innerhalb des Liganden eine Energieübertragung zwischen angeregten S_1 -Zuständen durch einen strahlungslosen und paritätserlaubten Übergang auf angeregte Triplettzustände (*ISC, intersystem crossing, $S_1 \rightarrow T_1$*), die in einer anschließenden Übertragung der Energie auf das entsprechende Ln^{3+} -Ion und somit in einer ligandenzentrierten Emission endet. Die Effektivität des Antenneneffekts hängt sowohl von der Lage der angeregten Singulett- und Triplettzustände des Liganden ab als auch von den angeregten Zuständen der Lanthanidionen. Idealerweise beträgt der Abstand zwischen Triplettniveau des Liganden und dem untersten emittierenden Lanthanidniveau etwa 3500 cm^{-1} , um einen Energierücktransfer zu vermeiden.^[45-46]

Die Bandbreite der Lanthanidenemission reicht vom UV (Gd^{3+}), über den sichtbaren (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) bis hin zum NIR-Bereich (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}).^[4] Verbindungen mit NIR-aktiven Lanthanidionen treten vermehrt ins Interesse der Forschung, da sie beispielsweise für biologische Analysen aufgrund ihrer transparenten Emission von Vorteil sind.^[47-50] Die Lumineszenz bei lanthanidhaltigen Verbindung kann stark beeinträchtigt werden durch die Co-Koordination von herkömmlich verwendeten Lösungsmitteln, die Hydroxy- oder Amingruppen enthalten. Die O-H- bzw. N-H-Schwingungen können dazu führen, dass die aufgenommene Anregungsenergie über alternative, nicht-radiative Wege wieder abgegeben wird, und somit ein Quenchen der Lumineszenz erfolgt.^[45] Um dies zu vermeiden wurde von Müller-Buschbaum *et al.*^[51] die solvensfreie Schmelzsynthese zur Darstellung lumineszenzaktiver Koordinationspolymere herangezogen. Ein Vorteil dieser Synthese ist, dass durch den Einsatz von vor allem aromatischen aminischen Liganden eine höhere thermische Stabilität der Verbindungen erreicht werden konnte im Vergleich zu den herkömmlichen Koordinationspolymeren auf Carboxylat-Basis, die bei Temperaturen $> 250^\circ\text{C}$ zur Decarboxylierung neigen.^[52-53] Mittels der solvensfreien Synthese können so dreidimensionale Gerüstverbindungen mit interessanten Lumineszenzeigenschaften dargestellt werden. Beispielsweise $\text{[Tb(Im)}_3\text{]} (\text{Im}^- =$

Imidazolanion), das durch die typischen intra-4*f*-Übergänge eine grüne Emission aufweist^[52] oder ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, das durch die 5*d*-4*f*-Übergänge des Eu^{2+} -Ions (und *vice versa*) ebenso im (türkis)grünen Bereich mit einer Quantenausbeute von 60 % emittiert.^[53-54] Durch die Synthese einer Mischkristallreihe ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ (mit $x = 0,01-1$), indem das Eu^{2+} -Ion in ein nicht lumineszenzaktives Wirtsgitter eingebracht wurde, konnten Quantenausbeuten von bis zu 93 % ($x = 0,05$) erreicht werden.^[53] Durch die Wahl eines weiteren nicht lumineszierenden Wirtsgitters ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ konnte mit Einbringen von Eu^{2+} zwar keine weitere Lumineszenzsteigerung erreicht werden, aber ein bathochromer Shift der Lumineszenz vom türkis-grünen in den gelben Emissionsbereich.^[55] Hohe Quantenausbeuten sowie Farbtuning können ebenso bei Verbindungen beobachtet werden, die durch Adduktbildung von wasserfreien Lanthanidchloriden und 4,4'-Bipyridin (bipy) basierend auf der solvensfreien Schmelzsynthese hervorgingen. Mit dem dinuklearen Komplex $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ konnte eine Quantenausbeute von 86 % erhalten werden,^[56] weiterhin gelang es mit der Mischkristallreihe ${}^2[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (mit $x, y = 0-1$) alle Farbnuancen von Rot über Orange nach Grün durchzustimmen.^[57]

Eine Lumineszenzsteigerung kann durch den Schweratomeffekt^[58] hervorgerufen werden, da dieser durch die direkte Koordination eines „schwereren“ Atoms eine Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht und somit eine Energieübertragung zwischen angeregten S_1 -Zuständen durch einen strahlungslosen und paritätserlaubten Übergang auf angeregte Triplettzustände (*ISC, intersystem crossing, $S_1 \rightarrow T_1$*) erleichtert. Daher was es von Interesse die ausschließlich stickstoffhaltigen, lumineszierenden Koordinationspolymere durch schwefelhaltige Verbindungen zu ergänzen, um verbesserte lumineszierende Materialien zu erhalten. Bei Raumtemperatur konnten mit dem Heterozyklus Thiazol die ersten Ln-Thiazolkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) sowie $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$)^[59-60] synthetisiert werden, die die typische Ln^{3+} -Emission im sichtbaren Bereich zeigen. Allerdings kann in diesen Verbindungen ausschließlich N-Koordination beobachtet werden.

Weiterhin gelang es mit dem Liganden 2-Mercaptobenzimidazol Koordinationspolymere ${}^1[\text{Ln}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ mit ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Mbim} = 2\text{-Mercaptobenimidazol-Anion}, \text{Bbim} = 2,2'\text{-Bisbenzimidazol-Dianion}$) sowie einen Komplex $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ ($\text{BimH}_2 = \text{Benzimidazolium-Kation}, \text{BbimH} = 2,2'\text{-Bisbenzimidazol-Anion}$) mit direkter Schwefelkoordination darzustellen.^[61] In den eindimensionalen Koordinationspolymeren fungiert 2-Mercaptoben-

imidazol als verbrückender sowie als 1,3-chelatisierender Ligand und bildet somit Doppelpolyeder aus. Durch die Zugabe von einer katalytischen Menge Quecksilber während der Synthese erfolgt eine Dimerisierung des 2-Mercaptobenzimidazols zu 2,2'-Bisbenzimidazol durch die Abspaltung der S-H-Funktion und Bildung von HgS. Der nun *in-situ* entstandene Ligand 2,2'-Bisbenzimidazol verknüpft die Doppelpolyeder zu Strängen. Der La-haltige monomere, ionische Komplex $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ wurde ebenso wie die eben beschriebenen Koordinationspolymere durch die solvensfreie Schmelzsynthese mit einer katalytischen Menge Quecksilber generiert. Durch erneute C-S-Bindungsspaltung und Bildung von HgS erfolgte eine *in-situ* Dimerisierung zu 2,2'-Bisbenzimidazol, das an das La-Ion koordiniert. Bei diesen Verbindungen mit direkter Schwefelkoordination wurden keine Untersuchungen bezüglich der Lumineszenz durchgeführt, da die Ln^{3+} -Ionen nicht im sichtbaren Bereich emittieren.

Anhand dieser beiden Ansätze zur Darstellung schwefelhaltiger Koordinationspolymere war es daher Zielsetzung und Motivation in dieser Arbeit weitere neuartige Koordinationspolymere auf der Basis von trivalenten, wasserfreien Lanthanidchloriden und schwefelhaltigen Liganden zu synthetisieren. Zum einen sollten die ausschließlich thiazolhaltigen Verbindungen anhand geeigneter Linkermoleküle wie ditopische Pyridyle, Diazine oder Azole unter Ausschluss von herkömmlichen Lösungsmitteln zu Koordinationspolymere verknüpft werden. Neben der Erweiterung des thiazolhaltigen Systems war es ferner Ziel dieser Arbeit, eine direkte Schwefelkoordination an die Lanthanidionen zu generieren. Dabei sollte durch die Wahl geeigneter Liganden ebenso eine Bildung von Koordinationspolymeren die Folge sein. Weiterhin war eine Klärung der Photolumineszenz- und thermischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen von Interesse. Hierbei sollten strukturelle Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Reaktionssystemen geklärt werden und ob und in welcher Weise die Linker die Lumineszenz der Lanthanidverbindungen beeinflussen. Hierfür wurden ausschließlich aromatische Liganden herangezogen, die potenziell die Lumineszenz der Lanthanide, durch eine geeignete energetische Lage des π -Systems, steigern. Neben den Verbindungen, die die typischen im VIS emittierenden Ionen wie Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} und Dy^{3+} aufweisen, wurden auch Verbindungen der NIR-aktiven Ionen Nd^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+} für photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen herangezogen, um den Spektralbereich möglicher Emissionen zu erweitern.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Verwendete Liganden

Ziel dieser Arbeit war es Koordinationspolymere auf Basis der Selten-Erd-Chloride mit schwefelhaltigen Liganden zu synthetisieren, die potenziell lumineszierende Eigenschaften mit sich bringen.

In vorangegangenen Arbeiten^[59] ist es gelungen, schwefelhaltige Selten-Erd-Chlorid Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) sowie $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$),^[59-60] die lumineszierende Eigenschaften aufweisen, mit dem Liganden Thiazol (thz) zu generieren. Der Heterozyklus Thiazol enthält sowohl ein Schwefel- als auch ein Stickstoffatom, um als Linkermolekül zu fungieren. Es zeigte sich, dass Thiazol ausschließlich über die Stickstofffunktion koordiniert. Daher wurden innerhalb dieser Arbeit, um Koordinationspolymere generieren zu können, zusätzliche Linkermoleküle gewählt, die bereits erfolgreich zur Darstellung von Koordinationspolymeren herangezogen wurden.^[62-65] Dies sind neben einer Reihe an ditopischen Pyridylliganden 4,4'-Bipyridin (bipy), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethen (dpe), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen (tppe), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethan (dpa), Diazine wie Pyrazin (pyz) und Pyrimidin (pym) aber auch Azole wie 1,2,4-Triazol (tzH) und Pyrazol (pzH). Die verwendeten Liganden sind in Abbildung 2 gezeigt.

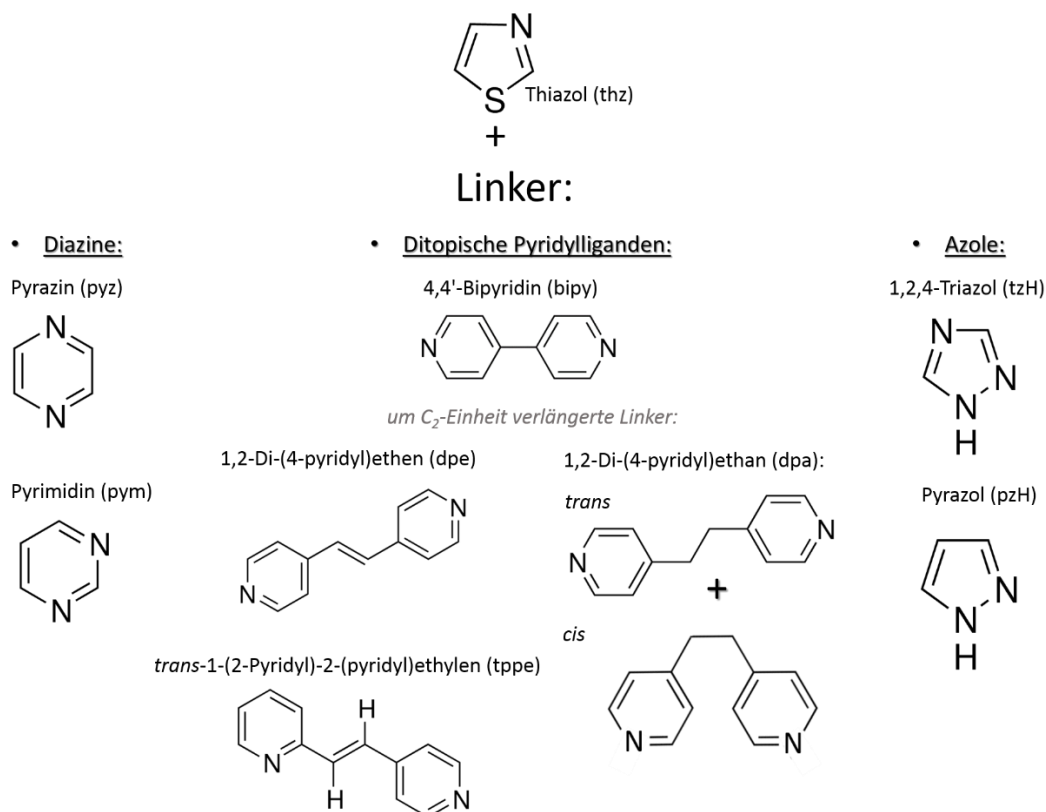


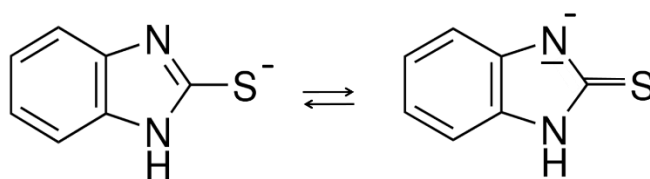
Abb. 2: Die in dieser Arbeit eingesetzten Linkermoleküle zur Darstellung der Koordinationspolymere.

Die bereits bei Raumtemperatur entstehenden Addukte von Lanthanidchloriden und Thiazol (Smp.: -31 °C, Sdp.: 117 °C)^[66] werden durch die Zugabe der in Abbildung 2 gezeigten Linkermoleküle unter solvothermalen Bedingungen zu Koordinationspolymeren verknüpft. Hingegen wurden mit den Liganden tpe, pym und pzH lediglich Komplexe erhalten. Bei den Liganden 4,4'-Bipyridin (bipy) und 1,2-Di-(4-pyridyl)ethen (dpe) ist aufgrund ihres strukturellen Aufbaus eine (nahezu) lineare Verknüpfung der Ln³⁺-Ionen zu erwarten. Hingegen ist der Ligand 1,2-Di-(4-pyridyl)ethan (dpa) durch die freie Drehbarkeit der verbrückten C-C-Einheit sowohl befähigt in *cis*- als auch in *trans*-Konformation an Lanthanidionen zu koordinieren (vgl. Abb. 2). Die Diazine Pyrazin (pyz) und Pyrimidin (pym) und die Azole 1,2,4-Triazol (tzH) und Pyrazol (pzH) können sowohl als *end-on* koordinierende als auch als lineare bzw. μ -verbrückende Liganden fungieren.

Neben einer geeigneten Funktion als Linker (Position der N-Atome, thermische Stabilität vgl. Kap. 2.2) wurde bei der Auswahl darauf geachtet, dass die Linker aus fünf- oder sechsgliedrig aromatischen Ringsystemen aufgebaut sind, um aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften als Lichtabsorber fungieren zu können. Neben hohen Absorptionskoeffizienten ist die Lage der Singulett S₁- und Triplettzustände T₁ des jeweiligen Liganden entscheidend hinsichtlich der Lumineszenzprozesse, die kombiniert mit denen der Lanthanide ablaufen, können. Die entsprechenden energetischen Zustände der Liganden und der Ln³⁺-Ionen werden bei den photolumineszierenden Eigenschaften der jeweiligen Ligandsysteme genauer erläutert (vgl. Kap. 3.5).

Weiterhin war es Ziel dieser Arbeit, durch direkte Schwefelkoordination Koordinationspolymere zu synthetisieren. Hierfür wurden die Thiole 2-Mercaptobenzimidazol (MbimH) und 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt) herangezogen, die mit NEt₃ deprotoniert werden mussten, um eine erfolgreiche Schwefelkoordination des Liganden an das Selten-Erd-Ion zu gewährleisten. Ferner enthalten beide endozyklische Stickstoffatome, die somit eine weitere freie Koordinationsstelle bieten, um zu einem Metallzentrum zu verknüpfen. Zudem wurden mit 2-Mercaptobenzimidazol bereits zwei Ln-Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ mit (Ln = Ho, Er, Mbim = 2-Mercaptobenimidazol-Anion, Bbim = 2,2'-Bisbenzimidazol-Dianion) erfolgreich dargestellt.^[61] Abbildung 3 zeigt zwei der möglichen mesomeren, ionischen Strukturen der beiden Thiolate.

2-Mercaptobenzimidazol-Anion



3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-Anion

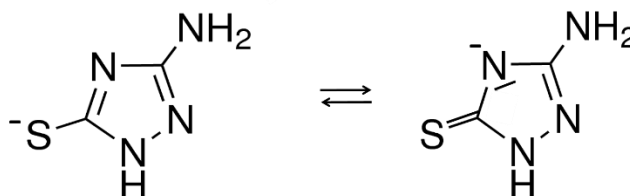


Abb. 3: Mesomere Grenzstrukturen der Thiolate von 2-Mercaptobenzimidazol (MbimH) und 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt).

2.2 Synthesemethoden zur Darstellung von Ln-Koordinationspolymeren

Die Darstellung homoleptischer Lanthanid-Stickstoff-Koordinationspolymere mit den herkömmlichen lösungsmitteltechnischen Verfahren ist aufgrund der hohen Affinität der Lanthanide zu Sauerstoff sowie den Halogenen schwierig zu bewerkstelligen, da die eingesetzten Lösungsmittel meist als Co-Liganden fungieren. Um diese Konkurrenzsituation zu umgehen, wurde eine aus der Festkörperchemie bekannte Synthesestrategie, die Methode der solvensfreien Schmelzsynthese, von Müller-Buschbaum *et al.* auf die Lanthanid-Stickstoff-Koordinationschemie übertragen.^[51] Diese Art der Synthese konnte erfolgreich mit Lanthanid-,^[67-70] Erdalkali-^[55, 71] sowie mit einigen Haupt- und Nebengruppenmetallen^[72-74] durchgeführt werden. Das Metall wird von einer sich gleichzeitig verbrauchenden Schmelze unter Wasserstoffbildung oxidiert, und die aminischen Protonen werden unter Bildung von elementarem Wasserstoff zu Amidanionen reduziert.^[51] Ln-S-N-Koordinationspolymere konnten mit 2-Mercaptobenzimidazol und den Lanthaniden Holmium und Ytterbium mit der Formel $\text{Ln}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})$ ebenso auf diesem Syntheseweg generiert werden.^[61] Ferner wurde diese solvensfreie Methode erfolgreich auf die Koordinationschemie von Metallsalzen und redoxinaktiven Liganden übertragen. Die Adduktbildung von Lewis-Säure und Base führte zu zahlreichen Koordinationspolymeren sowohl mit Haupt- und Nebengruppensalzen als ^[75-77] auch mit denen der Lanthaniden.^[78-81] Die eher extremen Bedingungen dieser Synthesen, die in geschlossenen Ampullen und bei Temperaturen zwischen 100 und 300 °C

durchgeführt werden, schränkt die Wahl der organischen Liganden ein. Es können nur Liganden herangezogen werden, die einen Schmelzpunkt bzw.-bereich aufweisen und keine Zersetzung bei höheren Temperaturen zeigen.

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass schwefelhaltige Liganden wie beispielsweise 5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol und 2-Aminothiazol unter diesen Bedingungen sowohl bei der Umsetzung mit den Metallen als auch mit den Chloriden, eher eine Tendenz zur Zersetzung aufweisen, im Vergleich zu rein stickstoffhaltigen Heterozyklen.^[59] Allerdings konnten bereits bei Raumtemperatur Koordinationsverbindungen mit Lanthanidchloriden und dem flüssigen Liganden 1,3-Thiazol erhalten werden.^[59-60, 82] Diese können als reaktive Zwischenprodukte bezeichnet werden, da bei Zugabe von ditopischen Pyridylliganden (bipy, dpe, tppe, dpa), Diazinen (pyz, pym) oder auch Azolen (tzH, pzH) und anschließendem Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 120 - 160 °C, die über dem Siedepunkt von Thiazol (117 °C)^[66] liegt, eine Substitutionsreaktion der koordinierenden Thiazolmoleküle durch die zugesetzten Linker eintritt. Tendenziell wird beobachtet, dass bei höheren Temperaturen vergleichsweise mehr Thiazol aus der Koordinationssphäre der Lanthanidionen durch die Linker verdrängt wird. Da Thiazol immer im leichten Überschuss eingesetzt wurde, ist ein Anlösen der Linker zu beobachten; dies erhöht die Mobilität der Liganden und erleichtert somit den Kontakt zwischen den Reaktionszentren, was zudem begünstigt wird durch solvothermale Reaktionsbedingungen.

Unter anderem war es Ziel dieser Arbeit Koordinationspolymere mit einer direkten Schwefelkoordination zu synthetisieren, dies konnte mit endozyklischen Schwefelatomen (z.B. in Thiazol) nicht bewerkstelligt werden, daher wurden auch Heterozyklen mit einer exozyklischen Schwefelfunktion herangezogen. Da die Strategie der solvensfreien Schmelzsynthese zur Darstellung von Ln-S-Verbindungen, wie bereits erwähnt, nicht geeignet ist, wurde auf solvothermale Synthesewege zurückgegriffen. Pyridin fungiert als Lösungsmittel und um *in-situ* eine Deprotonierung der SH-Funktion herbeizuführen wurde ein leichter Überschuss an Triethylamin hinzugegeben. Somit konnten eindimensionale Koordinationspolymere generiert werden.

2.3 Grundlagen der photophysikalischen Prozesse in lanthanidhaltigen Koordinationspolymeren

Das Interesse an lumineszierenden Materialien, die dreiwertige Lanthanidionen beinhalten, steigt stetig aufgrund der zahlreichen Anwendungen.^[3, 7, 45, 83] Die Konfiguration des elektronischen Grundzustands der Ln³⁺-Ionen ist [Xe]4fⁿ (n = 0 - 14),^[84] was folglich zu einer Vielzahl an elektronischen Zuständen führt. Diese haben diskrete energetische Niveaus,^[85] da die 4f-Orbitale durch die besetzten 5s²5p⁶-Schalen abgeschirmt werden.

Mit Ausnahme von La³⁺ und Lu³⁺ sind alle Ln³⁺-Ionen photolumineszenzaktiv, ihre charakteristischen 4f-4f-Übergänge decken den ganzen Spektralbereich von UV (Gd³⁺) zum sichtbaren (Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺) bis hin zum NIR-Bereich (Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺) ab.^[4]

Grundlegend beruht die Photolumineszenz der Lanthanide auf der Anregung von Elektronen durch UV-Strahlung aus dem Grundzustand in energetisch angeregte Zustände. Diese aufgenommene Energie kann innerhalb der angeregten Zustände durch Schwingungs- und Rotationsenergie an die chemische Umgebung abgegeben werden (strahlungslose Relaxation) oder die Energie wird durch radiative Prozesse (Emission) freigesetzt.

Nach der *Born-Oppenheimer-Näherung* verläuft die Anregung eines Elektrons weitaus schneller ($t < 10^{-15}$) als die Kernbewegungen und laut *Frank-Condon-Prinzip* erfolgt dieser Prozess vertikal.^[86] Das hat zur Folge, dass sich während der Promotion des Elektrons vom Grund- in den angeregten Zustand die Kern-Kern-Abstände (gleiches gilt für Metall-Ligand-Abstände in Koordinationsverbindungen) kaum ändern. Die Wahrscheinlichkeit einer Anregung und die Intensität sind abhängig vom Überlappintegral der Potentialkurven der elektronischen Zustände.

Sowohl für die Anregung als auch für die Emission sind die intrakonfiguralen 4f-4f-Übergänge sehr schmalbandig, da die Anregung eines Elektrons in ein höher energetisches 4f-Orbital keine Änderung der Bindung zwischen Ln³⁺-Ion und Ligand zur Folge hat (vgl. Abb. 4). Der nahezu gleichbleibende interatomare Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand und die direkte Anregung in die 4f-Orbitale führen nur zu einem kleinen *Stokes-Shift*. Weiterhin erfolgt die Anregung und Emission von Licht durch paritätserlaubte und paritätsverbotene elektrische und magnetische Dipolübergänge sowie durch elektrische Quadrupolübergänge, die bestimmten Auswahlregeln^[45-46, 86-87] unterliegen. Eine dieser ist die Laporte-Regel (oder Paritätsregel), die besagt, dass alle elektrischen Dipolübergänge gleicher Parität

quantenmechanisch verboten sind. Da dies auf die $4f-4f$ -Übergänge zutrifft, sind die Intensitäten der Übergänge sowohl in der Anregung als auch in der Emission intensitätsschwach. Neben den $4f-4f$ -Übergängen lassen sich auch interkonfigurale $4f-5d$ -Übergänge beobachten, die sich grundlegend in den photophysikalischen Eigenschaften der $4f-4f$ -Übergänge unterscheiden. Da diese Übergänge aufgrund der d -Orbitalbeteiligung nach der Laporte-Regel erlaubt sind, sind die Intensitäten dieser daher weitaus stärker. Die $5d$ -Orbitale sind im Vergleich zu den $4f$ -Orbitalen nicht abgeschirmt, was folglich dazu führt, dass sie durch ihre chemische Umgebung beeinflusst werden. Somit ist für $4f-5d$ -Übergänge ein größerer *Stokes-Shift* im Vergleich zu den $4f-4f$ -Übergängen zu beobachten. Ein Vergleich der unterschiedlichen Emissionsbanden der $4f-4f$ bzw. $4f-5d$ -Übergänge ist an den Ionen Eu^{3+} und Ce^{3+} in Abbildung 4 gezeigt.

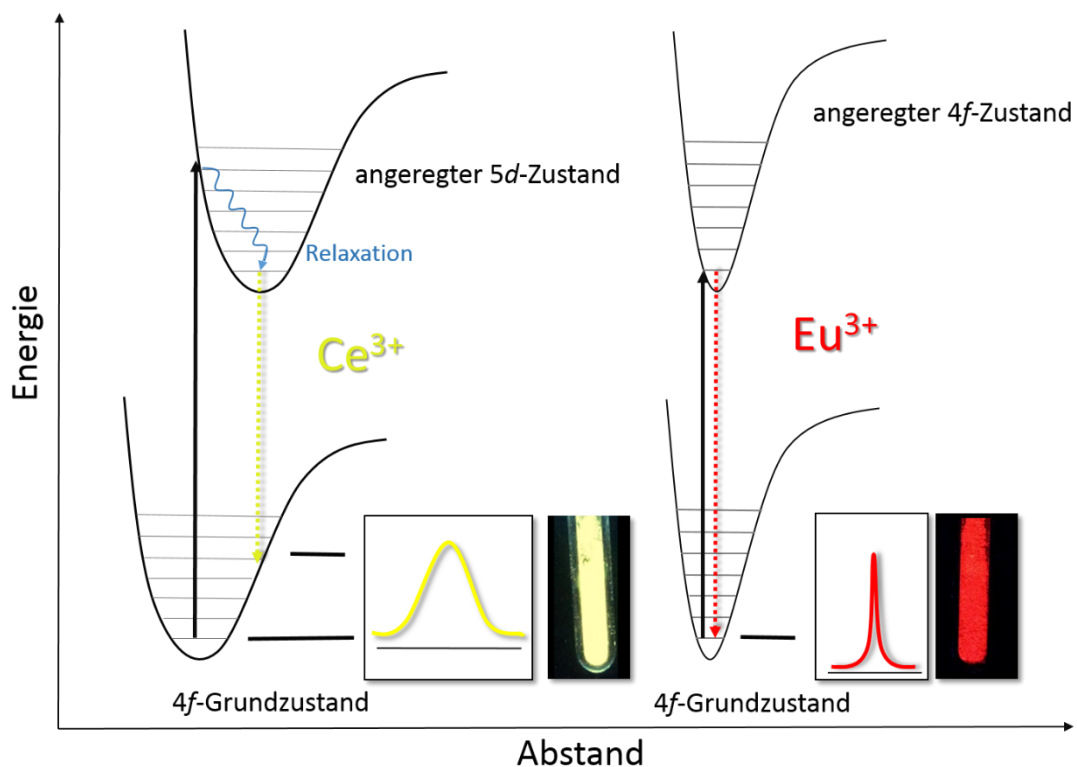


Abb. 4: Schematische Darstellung der Bandbreite der Emission der Lanthanidionen Ce^{3+} und Eu^{3+} aufgrund unterschiedlicher Metall-Ligand-Abstände zwischen Grund- und angeregten Zuständen.

Die spinerlaubten $4f-5d$ -Übergänge liegen im Allgemeinen bei sehr hohen Energien ($> 50000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda < 200 \text{ nm}$) mit Ausnahme von Ce^{3+} ($> 32000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda < 312 \text{ nm}$), Tb^{3+} und Pr^{3+} ($> 40000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda < 250 \text{ nm}$).^[88-89] Da die $5d$ -Orbitale jedoch durch Kristall- und Ligandenfeldaufspaltung beeinflusst werden, können diese energetisch abgesenkt und so in den sichtbaren Bereich verschoben werden. Beispiele für Ce^{3+} sind der im gelben emittierende YAG:Ce-Laser^[90] und

die Koordinationspolymere $3[\text{Ce}(\text{tz})_3]$ ^[67] und $3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$,^[69] die im blauen Bereich emittieren.

Wie bereits erwähnt sind die $4f$ - $4f$ -Übergänge paritätsverboten und daher als intensitätsschwach einzuordnen, eine Intensitätssteigerung kann durch einen sogenannten Antenneneffekt^[44] erfolgen. Durch die paritäts- und spinierlaubte Anregung eines Liganden und anschließender Energieübertragung zwischen angeregten S_1 -Zuständen durch einen strahlungslosen und paritätserlaubten Übergang auf angeregte Tripletzustände (*ISC, intersystem crossing*, $S_1 \rightarrow T_1$) wird die Energie auf angeregte Ln^{3+} -Zustände übertragen und anschließend durch metallzentrierte Emission wieder abgegeben. Voraussetzung für einen erfolgreichen Energietransfer sind die energetischen Lagen der Zustände der Liganden als auch der Ln^{3+} -Ionen zueinander, um einen Rücktransfer der Energie auf die Liganden zu unterbinden. Zum einen sollten die angeregten Zustände des Liganden über denen der Ln^{3+} -Ionen liegen, zum anderen kann ein effektives *intersystem crossing* (ISC) nur erfolgen, wenn der Abstand zwischen Triplet- und Singulettniveau ungefähr 5000 cm^{-1} beträgt.^[45] Weiterhin sollte der Abstand zwischen Triplettniveau und dem untersten emittierenden Ln^{3+} -Zustand ungefähr 3500 cm^{-1} aufweisen, da so ein Rücktransfer der Energie auf den Liganden vermieden werden kann. Treffen diese Bedingungen zu, und sind die nicht-radiativen Prozesse minimiert, können für Ln^{3+} -haltige Verbindungen, trotz der paritätsverbotenen $4f$ - $4f$ -Übergänge, hohe Quantenausbeuten erzielt werden. Neben dem Antenneneffekt, der allgemeiner auch als LMCT (Ligand-Metall-Energietransfer) bezeichnet wird, können zahlreiche andere Energietransferprozesse ablaufen, die schematisch in einem abgewandelten Jablonski-Diagramm in Abbildung 5 gezeigt sind.

Neben den ligandenzentrierten Prozessen wie Fluoreszenz, Phosphoreszenz und ILCT (inter-Ligand-Energietransfer) können ebenso metallzentrierte Übergänge beobachtet werden wie MLCT (Übergangsmetall-Ligand-Energietransfer)^[45] und MMET (Metall-Metall-Energietransfer).^[57] Letzteres führt bei geeigneter Lage der energetischen Zustände zu einem Energietransfer zwischen zwei unterschiedlichen Ln^{3+} -Ionen. Bei der Fluoreszenz erfolgt die Emission aus zumeist kurzlebigen S_1 -Zuständen, hingegen bei der Phosphoreszenz aus den langlebigeren Triplettniveaus. Bei beiden wird die Energie nach Relaxation aus dem untersten angeregten Niveau (nach der Kasha-Regel)^[91] radiativ in die angeregten Grundzustände abgegeben.

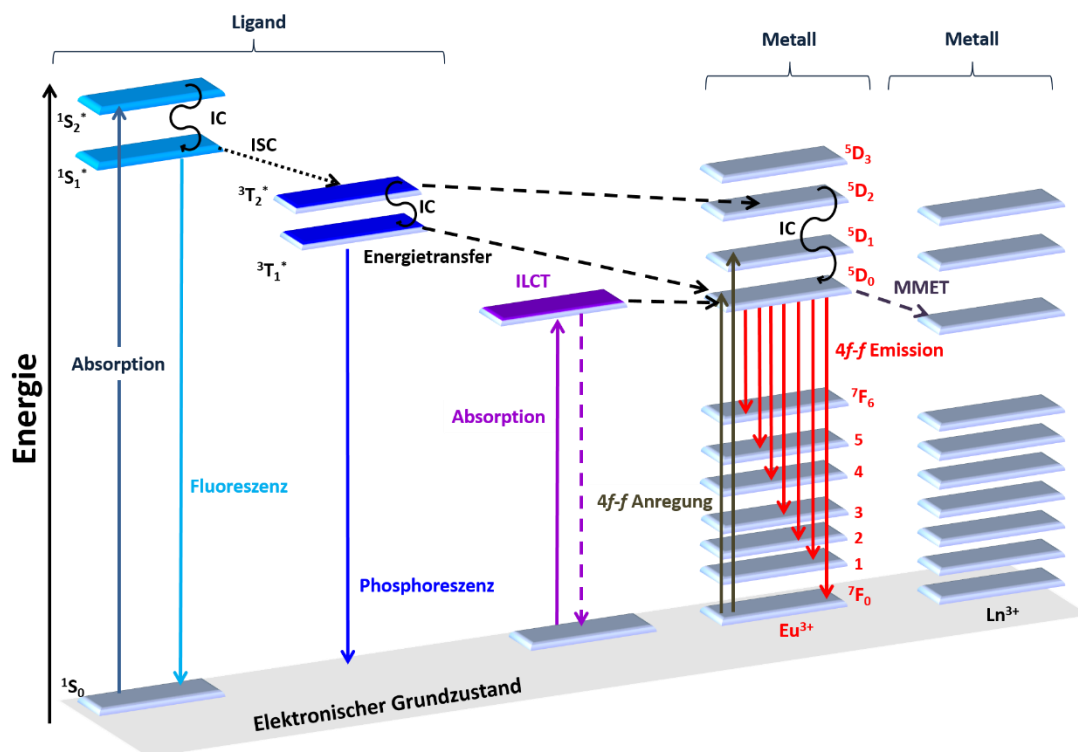


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Jablonski-Diagrammes der wichtigsten Übergänge und Energietransferprozesse in lanthanidhaltigen Verbindungen. S = Singulettzustände, T = Triplettzustände, IC = interne Konversion (nicht-radiativ), ISC = Intersystem-crossing (nicht-radiativ), ILCT = Intra-Ligand-Energieübertragung (nicht-radiativ). Energierückübertragungsprozesse sind nicht dargestellt (Schema mit Anpassung übernommen aus [7]).

Häufig auftretende Mechanismen wie der direkte Elektronenaustausch (Dexter-Mechanismus), Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor (Förster-Mechanismus oder Dipol-Multipol-Wechselwirkungen^[4, 45-46] konkurrieren mit den bereits vorgestellten Energietransfer-Mechanismen.

Ein weiteres Phänomen ist ein Reabsorptionsprozess der organischen Emission (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) durch Ln^{3+} -Ionen, der als Inner-Filter-Effekt bezeichnet wird. Dieser Effekt ist an scharfen Einschnitten in der breiten organischen Emissionsbande, die Übergänge in die angeregten $4f$ -Zuständen zugeordnet werden können, zu erkennen. Diese wurde zuerst bei Fluoreszenzspektren von Pyren beobachtet, die mit Natriumoxidiacetatoholmat vermengt wurden,^[92] aber in der Zwischenzeit auch bei Lanthanid-Triazolot-Koordinationspolymeren, die von *Rybak et al.*^[67] synthetisiert wurden.

2.4 Analytische Methoden

2.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die in dieser Arbeit gezeigten Verbindungen wurden mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie strukturell charakterisiert. Das Prinzip der Röntgeneinkristalldiffraktometrie basiert auf der Beugung monochromatisierter Röntgenstrahlung an einem periodisch geordneten, dreidimensionalen Kristallgitter. Durch das Beugungsbild können die Reflexe durch die Miller'schen Indizes hkl einer bestimmten Netzebenenschar des Kristallgitters zugeordnet werden. Die Intensität eines Reflexes hkl ist direkt proportional zum Quadrat des Betrages des Strukturformfaktors F_{hkl} , der wiederum mit realen Koordinaten xyz der Atome einer Elementarzelle korreliert.^[93]

Für die Einkristallstrukturanalysen standen die Diffraktometer BRUKER D8 SMART APEX I CCD und zwei BRUKER CCD APEX II FR591 - zum einen mit einem Graphit-Monochromator und zum anderen mit einer Fokussierungsoptik (sogenannte Helios-Spiegel) ausgestattet - zur Verfügung. Die Kristalle wurden mit Mo-K α Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) auf der Apex I bei einer Temperatur von 168 (3) K vermessen, während die Messtemperatur bei den Drehanoden 100 K betrug.

Die erhaltenen Datensätze wurde mit dem Software Paket Apex II Suite analysiert, das ebenso als Betriebssoftware der Diffraktometer diente. Für die Datenintegration wurde das Programm SAINTPLUS verwendet; anschließend wurde das Programm SADABS zur Durchführung einer Absorptionskorrektur mittels Multi-Scan Methode eingesetzt. Für Zwillingsrechnungen wurde Cell_now zur Zellindizierung der einzelnen Individuen und zur Integration herangezogen; die Absorptionskorrektur erfolgte mit TWINABS. Anschließend wurden mit XPREP an den erhaltenen Kristalldaten (sowohl für Einkristalle als auch für Zwillinge) anhand von Auslöschungsbedingungen das Kristallsystem und mögliche Raumgruppen bestimmt. Als graphische Oberfläche zur Strukturlösung bzw. -verfeinerung dienten die Programme X-SEED und OLEX2. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS mittels Direkten Methoden, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für alle unabhängigen Reflexe erfolgte mit SHELXL. Bei OLEX2 konnte ebenso eine Strukturlösung mittels *charge-flipping*-Methoden erfolgen. Weiterhin ermöglichte das Programm PLATON eine Überprüfung der vorhandenen Symmetrie des Kristallsystems bzw. der Raumgruppe.

Im Zuge der Strukturlösung wurden die erhaltenen Elektronendichtemaxima den entsprechenden Elementen zugeordnet. Die größte Elektronendichte wiesen die Ln^{3+} -Ionen auf, gefolgt von Schwefel und Chlor. Konnte ein plausibles Strukturmodell hinsichtlich der Zuordnung der Atompositionen erhalten werden, das auch dem chemischen Sachverstand entspricht, wurden alle Atome außer den Wasserstoffatomen anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der jeweiligen benachbarten C-Atome (AFIX43) berechnet.

Bei der Strukturverfeinerung stellte sich bei zahlreichen thiazolhaltigen Verbindungen heraus, dass die isotropen Temperaturfaktoren sowohl in den koordinierenden wie nicht-koordinierenden Thiazolmolekülen für die C-Atome zu niedrig und für S-Atome zu hoch waren. Daher wurde eine Mischbesetzung von C bzw. S auf die betroffenen Atome verfeinert. Somit konnte ein Besetzungsverhältnis der Mischbesetzungen berechnet werden und die bevorzugte Orientierung des Thiazolrings ermittelt werden, was wiederum eine verbesserte Strukturbeschreibung ermöglichte.

Mittels des Programms POVRAY wurden die graphischen Darstellungen der Einkristallstrukturen erstellt. Die fertiggestellten Kristalldatensätze wurden in Form einer *cif*-Datei im Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) hinterlegt. Für die Bestimmung der Netzwerktopologie wurde das Programm TOPOS herangezogen. Die Versionen der Programme sowie Hersteller finden sich im Anhang 1.4.

2.4.2 Pulverdiffraktometrie

Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie beruht ebenso wie die der Einkristallstrukturanalyse auf der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter von periodisch angeordneten Atomen. Mit Erfüllung der Bragg'schen Gleichung werden die Röntgenstrahlen an bestimmten Netzebenen gebeugt. Im Gegensatz zur Einkristalldiffraktometrie werden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an mikrokristallinen Proben durchgeführt, die aus vielen Kristallindividuen bestehen, die im Mittel alle makroskopischen Orientierungen abbilden, so dass eine Mittlung über alle Orientierungen entsteht. Durch die Rotation der Probe

erfolgt eine statistische Orientierung der Kristallite und die Anzahl an beugenden Netzebenen wird erhöht. Anhand der detektierten Positionen der Beugungsmaxima können so die Netzebenenabstände berechnet werden. Die Position der einzelnen Reflexe wird dabei von den Gitterkonstanten bestimmt, die relativen Reflexintensitäten jedoch von den Formfaktoren der einzelnen Atome.^[94]

Innerhalb dieser Arbeit wurde die Pulverdiffraktometrie herangezogen, um gemessene Proben durch Abgleich mit aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen auf Identität und Phasenreinheit zu überprüfen. Lagen nicht identifizierte Phasen vor, konnten diese mittels der pdf (*powder diffraction files*) -Datenbank abgeglichen werden und möglicherweise bekannten Strukturen zugeordnet werden. Die Bulksubstanzen der Verbindungen in dieser Arbeit wurden unter Inert-Atmosphäre in Markröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg, \varnothing 0,3 mm) überführt und mit Picein luftdicht verschlossen. Die Diffraktogramme wurden an einem Bruker D8 Discovery Pulverdiffraktometer mit *DaVinci-Design*, LynxEye-Detektor und fokussierendem Göbel-Spiegel in Transmissionsgeometrie mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,06$ pm) gemessen. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde mit dem Programmpaket DIFFRAC.SUITE (Fa. Bruker) ausgewertet, die graphischen Darstellungen mit dem Programm Origin v8.6 (Fa. OriginLab Corporation) erstellt. Im Folgenden wird das Verfahren der Zellindizierung sowie die anschließende Strukturverfeinerung aus Pulverdaten in Anlehnung an Arbeiten von *Rybak*^[95] beschrieben:

Indizierung

Um eine erfolgreiche Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten zu generieren, ist eine korrekte Indizierung des Diffraktogramms notwendig. Hier gilt es folgende Schritte zu beachten: Zum einen kann die Reflexauswahl bzw. Indizierung sowohl manuell als auch automatisch mit dem Programm TOPAS Academics^[96] durchgeführt werden. Ein von A. Coelho entwickeltes Verfahren zur Zellindizierung findet hier Anwendung, dies beruht auf einem SVD-Index genannten Algorithmus der mittels eines Monte-Carlo-Ansatzes Lösungen berechnet.^[97] Anschließend wird eine sinnvolle Zelle nach unterschiedlichen Kriterien wie dem *goodness of fit* (GOF) ausgewählt, dieser Gütefaktor sollte Werte über 10 aufweisen. Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass die Anzahl der nicht indizierten Reflexe möglichst gering ist bzw. alle ausgewählten Reflexe zur Indizierung herangezogen werden. Die nicht indizierten Re-

flexe sind vor allem auf ihre Intensität und ihr Reflexprofil hin zu überprüfen (bei der Indizierung können schwache Reflexe eher vernachlässigt werden). Berechnete Zellen mit einem hohen GOF-Wert, die weiterhin alle Reflexlagen beinhalten, sollten weder zu kleine noch zu große Gitterparameter aufweisen.

Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach Pawley

Nach der Indizierung wird nun die Methode zur Zellverfeinerung herangezogen, die im Programm Topas Academics^[96] implementiert ist. Diese ermöglicht die Verfeinerung der Gitterparameter durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate; hierbei werden die Reflexprofile über eine Gaußfunktion beschrieben (Pawley-Methode).^[98] Da zu diesem Zeitpunkt die Kristallstruktur der zu untersuchenden Probe noch nicht bekannt ist, ermöglicht dies, die Intensität eines Reflexes frei zu variieren und diesen unabhängig von den Intensitäten anderer Reflexe zu bestimmen. Ziel ist es, eine nahezu vollständige Anpassung der Reflexintensitäten an das gemessene Diffraktogramm durch die Anpassung des Untergrunds zu erreichen. Bei höheren Beugungswinkeln tritt verstärkt eine starke Abweichung zwischen der berechneten Basislinie und dem experimentellen Untergrund auf. Dies kann mit dem Programm TOPAS Academics^[96] durch die Ordnung des Tschebyscheff-Polynoms zur Beschreibung des Untergrunds solange angepasst werden, bis keine Abweichungen mehr zwischen Basislinie und Untergrund auftreten.

Strukturverfeinerung nach Rietveld

Die mathematische Grundlage der Rietveldmethode beruht auf der Methode der geringsten Fehlerquadrate.^[99] Eine Aussage über die Qualität der Verfeinerung kann neben dem graphischen Abgleich von gemessenem und berechneten Diffraktogramm durch verschiedene Gütefaktoren getroffen werden. Grundlegend ist es Ziel, durch analytische Funktionen alle Messpunkte des Diffraktogramms zu erfassen. Beginnend mit einem Strukturmodell, das durch *simulated annealing* oder mittels anderweitiger Strukturlösungsmethoden bereits bestehen kann, wird nun das vollständige Diffraktogramm, unter Berücksichtigung struktureller und instrumenteller Parameter, simuliert. Ist eine Korrektur des Strukturmodells von Nöten, kann dies in die nachfolgenden Verfeinerungen mit einfließen. Die Verfeinerungen werden solange wiederholt, bis ein Minimum der Differenz des simulierten und gemessenen Diffraktogramms vorliegt. Um die Reflexprofile zu beschreiben wurde der Fundamentalparameteransatz angewandt. Dieser wurde gewählt, um Überlagerungen zwischen Mikrostruktureffekten

der Kristallite und den Emissionsprofilen der Strahlquelle mit axialen Anteilen des Messinstruments zu berücksichtigen. Weiterhin wurden Kugelflächenfunktionen angewandt, um die Vorzugsrichtung der Kristallite zu beschreiben sowie Tschebyscheff Polynome zur Untergrundbeschreibung. Die Dichte der Pulverproben wurde hinsichtlich der Absorption auf 50 bis 70 % geschätzt, die Absorptionskorrektur erfolgte durch einen daraus berechneten linearen Absorptionskoeffizienten.^{[100],[101],[102]}

Vorgehen bei der Strukturverfeinerung innerhalb dieser Arbeit

Innerhalb dieser Arbeit wurde zur Strukturverfeinerung mittels Rietveldmethoden das Programm TOPAS 4.2. Academics^[96] verwendet. Die Verfeinerung erfolgte bei jeder betrachteten Struktur ausgehend von einem passenden Strukturmodell aus Einkristallstrukturdaten. Die Reflexprofile wurden durch den Fundamentalparameteransatz beschrieben. Mittels einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung wurde die bevorzugte Orientierung der Kristallite dargestellt. Die Lageparameter der Ln-Atome konnten frei verfeinert werden; die Temperaturfaktoren wurden nicht verfeinert. Abstände und Winkel innerhalb der eingesetzten Liganden wurden auf bekannte Werte gesetzt und durch *rigid body constraints* festgehalten, da aufgrund der geringen Streubeiträge eine freie Verfeinerung nicht möglich war. Gerechtfertigt wird dieses Vorgehen durch die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome der aromatischen, planaren Heterozyklen und der dadurch resultierenden Winkel. Um die Struktur korrekt zu beschreiben, war es notwendig, für die Ln-N-Abstände sowie die Ln-Cl-Abstände eine Einschränkung hinsichtlich des Mindestwertes zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte auszuschließen. Des Weiteren waren Einschränkungen bezüglich der H-H-Abstände innerhalb der Struktur notwendig. Durch die Verfeinerung von Position und Orientierung der in *rigid-body constraints* zusammengefassten Atomlagen konnten die Lageparameter der Liganden verfeinert werden.

2.4.3 Photolumineszenzspektroskopie

Um Informationen über die lumineszierenden Eigenschaften sowohl im sichtbaren als auch im NIR-Bereich zu erhalten, wurden alle thiazolhaltigen Komplexe und Koordinationspolymere dieser Arbeit mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Durch die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie können Rückschlüsse auf die elektronische Struktur einer Verbindung gezogen werden. Diese kann über Messungen der Energie in Form von Strahlung

erfolgen, die benötigt wird, um einen angeregten Zustand zu erreichen, sowie über die Rückkehr aus diesem durch Emission von Lichtquanten in den Grundzustand.^[103] Genauere Informationen zu Lanthanidenemission sowie weiterer Lumineszenzprozesse finden sich in Kapitel 2.3.

Die zu untersuchenden Proben wurden unter Inert-Atmosphäre in Quarzglasküvetten gefüllt und mit einem Teflondeckel und Parafilm luftdicht verschlossen. Mittels des Photolumineszenzspektrometers Jobin Yvon Horiba Fluorolog 3 wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einer 450 W Xenon-Lampe, Doppelmonochromatoren in Anregungs- und Emissionsstrahlengang und einem Photomultiplier als Detektor ausgestattet. Wenn benötigt, wurden Ordnungseffekte mit einem Kantenfilter (GG 400, Fa. Reichmann-Optik) unterdrückt. Im NIR-Bereich wurden die Photolumineszenzeigenschaften in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lambert vermessen. Dies erfolgte an einem Photolumineszenzspektrometer des Typs Quantamaster TM Model QM-2000-4 mit Einfachmonochromatoren nach Czerny-Turner Optik, InGaAs-NIR-Detektor und einer 75 W Xenon-Kurzbogen-Lampe. Durch zwei zusätzliche Bandpassfilter ($\lambda = 300$ und 350 nm) konnte eine zusätzliche Monochromatisierung der Anregungswellenlänge erreicht werden. Die Proben hierfür wurden unter Inert-Atmosphäre in Suprasil-Küvetten eingebracht und mit Parafilm verschlossen. Die Abklingzeiten, die anhand ihrer zeitlichen Dauer Rückschlüsse auf erlaubte und nicht erlaubte Übergänge zulassen, wurden von J. Nitsch aus dem Arbeitskreis Steffen, Anorganische Chemie, Universität Würzburg an einem Photolumineszenzspektrometer von Edinburgh Instruments FLSP920 mit einem gepulsten Pikosekunden-Laser oder einer Mikrosekunden Xe-Blitzlampe gemessen. Die Quantenausbeuten (QY), die bei einer Probe den Quotienten aus der Anzahl der emittierten Lichtphotonen durch die Anzahl der absorbierten Photonen angibt, wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Feldmann (KIT, Karlsruhe) von A. Kuzmanoski nach der Methode von Friend^[104] an einem Fluorolog 3 mit einer Ulbricht-Kugel ermittelt.

2.4.4 Bestimmung der Chromatizität nach CIE 1931

Die innerhalb dieser Arbeit bestimmten Farbpunkte der Lumineszenz mit den Koordinaten x und y beruhen auf dem Normvalenzsystem nach CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 1931. Die CIE legt drei Normalspektralwertfunktionen xyz fest, aus denen der CIE-XYZ-Farbraum resultiert. Diese zweidimensionale hufeisenförmige Fläche möglicher Farben basiert auf der menschlichen Farbwahrnehmung für Rot, Grün und Blau, den sogenannten Tristimuluswerten (vgl. Abb. 6). Die Berechnung der Farbpunkte x und y erfolgte durch Multiplikation der Emissionsspektren mit den Tristimuluswerten und anschließender Integration. Die Koordinaten x und y der Farbpunkte können direkt an dem um die Farbfläche aufgetragenem Koordinatensystem abgelesen werden. Aus den Koordinaten x und y können nur Information über den Farbton und deren Sättigung erhalten werden. Die dritte Koordinate z , die die Helligkeit einer Farbe wiedergibt, kann mittels dieser Farbraumdarstellung hingegen nicht erfasst werden. Der Sättigungsgrad der Farbtöne nimmt vom Rand der CIE-Farbtabelle zur Mitte hin ab. Die geringste Sättigung weist der sogenannte Weiß-Punkt mit den Koordinaten $x = y = 0,33$ auf.^[105]

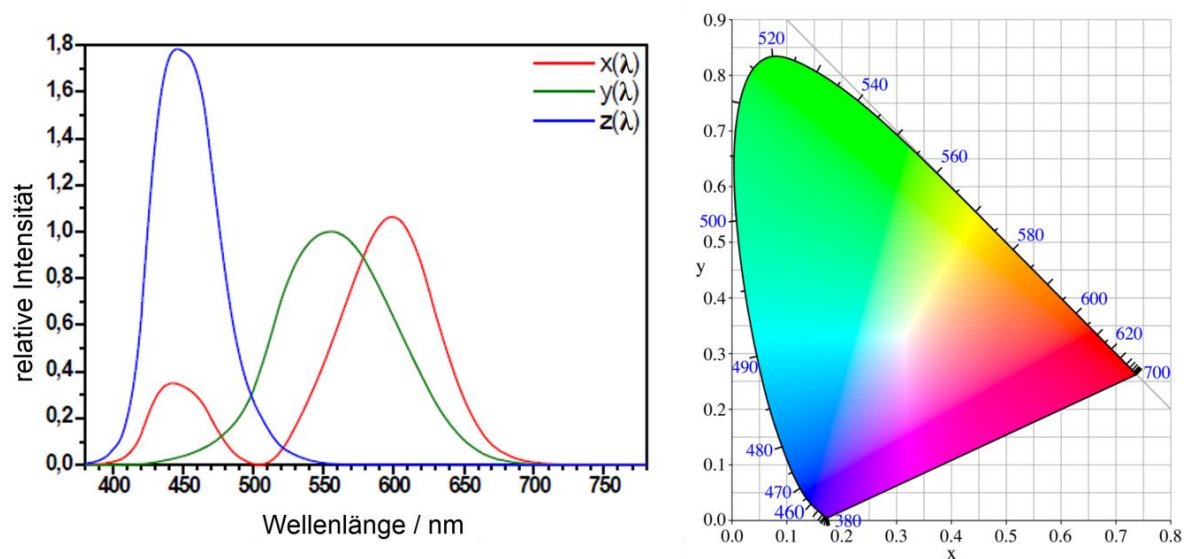


Abb. 6: Tristimuluswerte des menschlichen Auges (links) und Farbdreieck nach CIE-Norm von 1931 (rechts).

Am unteren linken Ecke der CIE-Farbtabelle findet sich das kurzwellige Ende des sichtbaren Spektrums mit 380 nm. Bei der Wellenlänge von 520 nm (grün) befindet sich der obere Scheitel des Diagramms und rechts außen liegt das langwellige Ende des Spektrums mit 780 nm (rot). Die Verbindungsgerade zwischen 380 nm und 700 nm wird als Purpurlinie bezeichnet,

entlang dieser sind die additiven Mischfarben aus Blau und Rot zu finden. Reflexionseffekte bei der Bestimmung des Farbpunktes nach CIE 1931 wurden innerhalb dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

2.4.5 Differenzthermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie

Um die thermischen Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen bestimmen zu können, wurden diese mittels simultaner differenzthermoanalytischer (DTA) und thermogravimetrischer (TG) Messungen untersucht. Das Verfahren der differenziellen Thermoanalyse ermöglicht die Detektion der in der Probe ablaufenden chemischen sowie physikalischen Prozesse und die daraus resultierenden Temperaturänderungen (Wärmefluss). Die Änderung des Aggregatzustands, Adsorption oder auch Desorption sind Beispiele für endotherme Prozesse, wohingegen Adsorption und Kristallisation exotherme Vorgänge physikalischer Natur sind. Zersetzung und Reduktion (endotherm) oder auch Polymerisation und Oxidation (exotherm) sind mögliche chemische Reaktionen, die auftreten können. Die thermische Zersetzung einer Verbindung kann mittels Thermogravimetrie verfolgt werden, da die Massenänderung der zu untersuchenden Probe bei steigender Temperatur in einer kontrollierten Atmosphäre direkt korreliert. Die Kopplung der Messung des Wärmeflusses mit der der Thermogravimetrie ermöglicht die Bestimmung des Verhaltens der Probe bei steigender Temperatur hinsichtlich einer Massenänderung und damit einhergehende exotherme oder endotherme Prozesse.^[103]

Um die thermischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen zu bestimmen, wurden Messungen mit einer kombinierten DTA-TG-Thermowaage STA409 (Fa. Netzsch) in einer Ar/N₂-Atmosphäre (1:1) mit einem Durchfluss von 50 ml/s durchgeführt. Dafür wurden unter Inert-Atmosphäre jeweils 30 - 50 mg der Proben in einen Korundtiegel mit Deckel eingewogen, der rasch in das Ofenrohr der kombinierten DTA/TG-Thermowaage eingebracht wurde. Anschließend wurde die Probe einem kontrollierten Aufheizen von 30 - 850 °C in 10 K-Schritten unterzogen. Unter den gleichen Messbedingungen wurden an der DTA/TG die Schmelzpunkte der Lanthanidchloride bestimmt, um eine korrekte Zuordnung zu gewährleisten.

2.4.6 Schwingungsspektroskopie

Mittels der aufgenommenen IR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe und Koordinationspolymere wurde eine erfolgreiche Koordination der eingesetzten Liganden an die Lanthanidionen nachgewiesen. Das Prinzip der IR-Spektroskopie beruht auf der Absorption von Strahlung des infraroten Bereichs des elektromagnetischen Spektrums, das wiederum zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen (z.B. Rotations-, Deformations- und Biegeschwingung usw.) führt. Die daraus resultierenden Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen angegeben; diese sind direkt proportional zur Frequenz sowie der Energie der absorbierten Strahlung. IR-Spektren können nur von Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment aufgenommen werden. Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment besitzen wie beispielsweise die homonuklearen Moleküle Stickstoff und Wasserstoff, werden als IR-inaktiv bezeichnet. Da die Lagen der Schwingungsbanden für alle organischen Moleküle mit funktionellen Gruppen charakteristisch sind, erleichtert dies eine entsprechende Zuordnung und kann somit als unterstützende Methode zur Charakterisierung von Verbindungen genutzt werden.^[106] Die Koordination eines organischen Moleküls an ein Metall resultiert in der Änderung der charakteristischen Schwingungsbanden, da Elektronendichte zwischen Metall und Ligand übertragen wird und es somit zur Änderung der Bindungsstärke kommt. Folglich kann eine Koordination der jeweiligen Liganden an ein Metallzentrum nachgewiesen werden.

Die Proben in dieser Arbeit wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo) in einem Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} untersucht. Entweder wurde die Probe direkt mittels eines ATR-Kristalls oder in Form einer Tablette vermessen. Für letzteres wurden unter Inertgas-Atmosphäre 2 mg des Analyten mit 300 mg getrocknetem KBr vermörsert und anschließend mit einer hydraulischen Presse (10 kN Druck) zu einer Tablette verdichtet.

Die temperaturabhängigen *in-situ*-Infrarotspektren wurden im Arbeitskreis von Prof. Fischer, Physikalische Chemie, Universität Würzburg, von P. Constantinidis an einem JASCO FT/IR-4100 und einem Bruker IFS 120 HR Spektrometer aufgenommen.

2.4.7 Elementaranalyse

Durch Verbrennungsanalyse konnte der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- sowie Schwefelgehalt der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen ermittelt werden. Dazu wurden 2 - 3 mg der zu untersuchenden Probe in Zinnschiffchen verpackt und bei Temperaturen bis zu 1800 °C in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Mittels eines Trägergases (Helium) werden die entstanden Verbrennungsabgase CO_2 , H_2O , NO_x und SO_x zum Reduktionsrohr aus Kupfer geleitet, wo Stickoxide zu elementarem Stickstoff und Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid reduziert sowie Kupfer zu Kupferoxid oxidiert werden. Dies führt in Folge zur Eliminierung des restlichen Sauerstoffs. Durch die gaschromatographische Auftrennung der Verbrennungsgase können diese mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektoren identifiziert und quantifiziert werden.^[103] Hierfür wurden die vollautomatischen Elementaranalysatoren Vario Micro Cube und Vario EL (Fa. ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH) genutzt.

3. Spezieller Teil

3.1 Strukturelle Charakterisierung von Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen ohne Brückenliganden

Inhalt dieses Kapitels ist die strukturchemische Aufklärung des Reaktionssystems Selten-Erd-Chlorid und 1,3-Thiazol (thz) in Anlehnung an die ersten, bereits synthetisierten, Selten-Erd-haltigen Thiazolkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Er}$) sowie $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$).^[59-60] Alle Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, darunter eindimensionale Koordinationspolymere ${}^1_\infty[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**)), dimere Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**), Ce (**4**), Pr (**5**), Nd (**6**)), $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**),^[82] monomere Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**))^[60] und die wasserhaltigen Phasen wie der Cluster $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})$ ^[107] (**8**) oder der Komplex $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**) wurden durch die Umsetzung von LnCl_3 und Thiazol bei Raumtemperatur erhalten (vgl. Abb. 7).

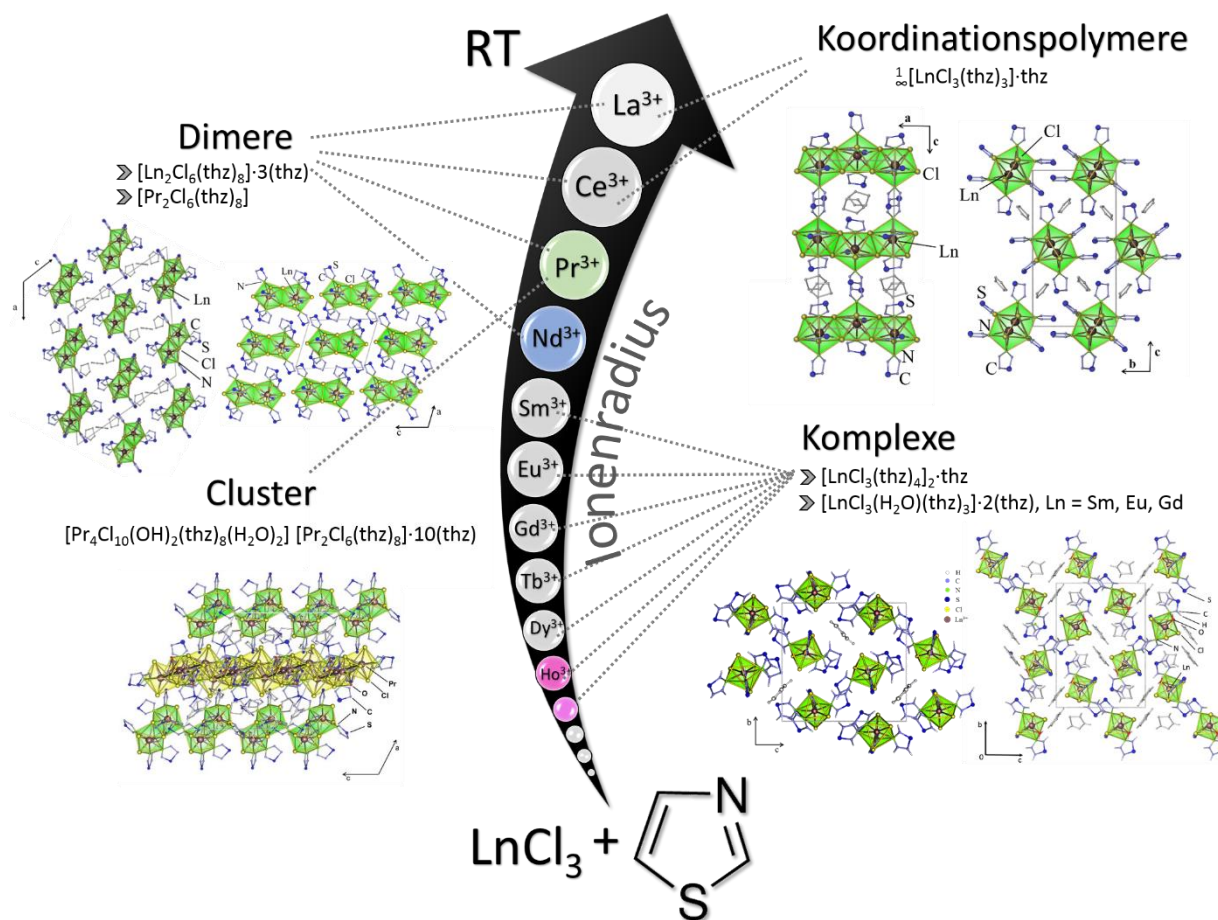


Abb. 7: Schematische Übersicht der erhaltenen Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidionen.

Im Folgenden wird die Vielfalt an Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen in Abhängigkeit der Ionenradien sowie des Verhältnisses von LnCl_3 zu Thiazol gezeigt (vgl. Abb. 7). Neben zahlreichen divalenten halogenhaltigen Thiazolkomplexen wie $[\text{M}(\text{thz})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pd},^{[108]} \text{Pt}^{[109]}$), $[\text{M}(\text{thz})_2\text{Br}_2]^{[108]}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), $[\text{Ni}(\text{thz})_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl},^{[110]} \text{Br}^{[108]}$) oder auch den eindimensionalen Strängen $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{thz})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Fe},^{[111]} \text{Cu},^{[112]} \text{Co}^{[113]}$) und $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{thz})_2\text{Br}_2]$ ($\text{M} = \text{Co},^{[113]} \text{Cu}^{[111]}$) sind als trivalente Beispiele Halogenid-Verbindungen mit dem Liganden 1,3-Thiazol für die Übergangsmetalle Molybdän $[\text{MoCl}_3(\text{thz})_3]^{[114]}$ und Ruthenium $[\text{RuCl}_3(\text{thz})_3]^{[115]}$ bekannt.

Somit sind bis dato die synthetisierten Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**))^[60], $\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}^{[59-60]}$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**)), und die Dimere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**) - Nd (**6**)), $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**),^[82] die einzigen bekannten dreiwertigen Selten-Erd-Chlorid-Thiazolverbindungen. Dies gilt ebenso für die halogenbasierten, wasserhaltigen Thiazolkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu},^{[59]} \text{Gd}$ (**13**)) und $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] [\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})$ (**8**).^[107] Die genannten wasserfreien Thiazolverbindungen sind strukturell sehr ähnlich zu Selten-Erd-Chlorid-Verbindungen mit Tetrahydrofuran (thf), einem ebenfalls fünfgliedrigen Heterozyklus. Für die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**)) findet sich nahezu das gleiche Strukturmotiv $[\dots \text{LnCl}(\mu\text{-Cl}_2)(\text{thz})_3 \text{LnCl}((\mu\text{-Cl}_2)(\text{thz})_3 \dots)]$ wie in $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thf})_2]^{[116]}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), mit dem Unterschied, dass pro Formeleinheit ein thf-Molekül weniger an das Lanthanidion koordiniert, und somit anstatt eines verzerrten trigonalen Dodekaeders eine verzerrt pentagonale Bipyramide als Koordinationspolyeder resultiert. Für die Dimere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**) - Nd (**6**)) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**),^[82] gibt es kein entsprechendes strukturelles Analogon, bei der Reaktion von Neodymchlorid mit thf entsteht beispielsweise zum einen ein Strang $\frac{1}{\infty}[\text{NdCl}_3(\text{thf})_2]^{[117]}$ zum anderen ein Monomer $[\text{NdCl}_3(\text{thf})_4]^{[118]}$. Die Konstitution der thf-Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Sm},^{[119]} \text{Eu},^{[120]} \text{Gd}^{[121]}$), die als Koordinationspolyeder pentagonale Bipyramiden aufweisen, stimmt mit den thz-Monomeren $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**)) überein.

Die wasserhaltigen Verbindungen **8** und **13** treten nur als Nebenphasen bei der Darstellung der Pr-haltigen Dimere **5** und **7** bzw. der Synthese des Gd-haltigen Komplexes $[\text{GdCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}^{[59-60]}$ auf und konnten daher analytisch nicht weiter charakterisiert werden. Da kein H_2O in die Reaktion eingebracht wurde, ist die Quelle vermutlich nicht vollständig getrocknetes

Thiazol. Hydroxide oder Halogenide bilden in Kombination mit organischen Liganden heteroleptische Komplexe mit der Tendenz zu clusterartigen Verbindungen. Kantenverknüpfte Dreiecke, Tetraeder, quadratisch planare Ringsysteme sowie Kettenfragmente bilden die Grundlage für tetramere Clusterverbindungen. ^[122-127] Durch Überkappen dieser Ringsysteme mit einer entsprechenden Donorgruppe wird die Stabilität erhöht und die Bildung von Clustern begünstigt. ^[128-139] Diese Stabilisierung erfolgt meist durch μ_3 -OH verbrückende Gruppen wie in $[\text{Er}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{mmc})_8]^{[130]}$ (mmc = (2-methoxyphenyl)-methylencyclopentanon), μ_3 -verbrückenden Sauerstoff in den Peroxoverbindungen $[\text{Ln}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{py})_{10}] \cdot \text{py}$, Ln = Sm, Eu, Gd^[140] oder auch durch μ_3 -verbrückende Halogenide.^{[133],[135-138]} Weiterhin gibt es Verbindungen, die sowohl eine Überkappung mit Sauerstoff als auch mit Halogeniden zeigen.^[141-143] Kantenverknüpfte Lanthaniddreiecke, die zum einem alternierend mit einer μ_3 -OH-Gruppe und zum anderen mit verbrückendem μ_2 -Bromid überkappt sind, wurden in $[\text{Ce}_4\text{Br}_{10}[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]_{10}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]$ beobachtet.^[144] In der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindung $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] [\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})^{[107]}$ (**8**) tritt in der tetrameren Einheit erstmals die Überkappung alternierend über und unterhalb des Pr-Dreiecks durch μ_3 -Sauerstoff (-OH) und μ_3 -Chlor auf. Die Einkristallstruktur von **8** setzt sich neben dem Tetramer aus einem Dimer zusammen. Die dimere Einheit $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, die durch zwei kantenverknüpfte verzerrte zweifach-überkappte trigonale Prismen entsteht, ist isostrukturell zu den Dimeren **3-7**.

Die frühen Lanthanide zeigen eine Tendenz zur Bildung von Strängen bzw. isolierten dimeren Komplexen mit Koordinationszahlen von acht; ab Samarium wurden ausschließlich monomere Komplexe mit der Koordinationszahl sieben erhalten. Dies zeigt, dass die leichteren Ln^{3+} -Ionen mit einem höheren koordinativen Anspruch zur Bildung von Polymeren bzw. Dimeren neigen. Hingegen bilden Ionen mit kleinerem Ionenradius und geringerem koordinativem Anspruch kleinere Einheiten aus. Zusätzlich kann durch das Verhältnis von LnCl_3 zu dem eingesetzten Liganden 1,3-Thiazol beeinflusst werden, ob beispielsweise die Dimere $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (**5**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) sowohl mit als auch ohne eingelagertem, also nicht-kordinierendem Thiazol vorliegen. In allen erhaltenen Verbindungen **1-13** koordiniert das 1,3-Thiazol ausschließlich über das Stickstoffatom, eine Koordination oder auch eine Verbrückung durch das Schwefelatom konnte nicht beobachtet werden. Zusätzlich fungiert das 1,3-Thiazol als chemische Schere, es reduziert die LnCl_3 Strukturen (Ln: La-Gd (UCl₃-Typ), Tb

(PuBr₃-Typ), Dy-Er (YCl₃-Typ))^[145] indem es selbst als Donor an das entsprechende Seltenerdion koordiniert. Im Fall der Verbindungen **1** und **2** wird die ursprüngliche LaCl₃ bzw. CeCl₃-Struktur (UCl₃-Typ), in der die Ionen mit einer Koordinationszahl von neun trigonal-prismatisch dreifach überkappt von Chloridionen umgeben sind, zu kantenverknüpften verzerrten Dodekaedern mit einer Koordinationszahl von acht, die durch fünf Chloridionen und drei Thiazolmoleküle zustande kommt, reduziert. Hingegen wird in dem Monomer [HoCl₃(thz)₄]₂·thz (**12**) die Koordinationszahl des Ho³⁺-Ions, das in der YCl₃-Struktur eine Koordinationszahl von sechs aufweist, durch Thiazolliganden auf sieben erhöht.

Um Informationen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erhalten, wurden die Verbindungen [LnCl₃(thz)₄]₂·thz (Ln = Sm (**9**), Eu (**10**), Gd, Tb (**11**)) photolumineszenzspektroskopisch untersucht (vgl. Kap. 3.5.1). Weiterhin wurden Untersuchungen zur thermischen Stabilität durch Differenzthermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie durchgeführt. Zur Klärung des genaueren thermischen Verhaltens wurden zusätzlich bei den Verbindungen **1** und **7** pulverdiffraktometrische Hochtemperaturmessungen sowie temperaturabhängige *in-situ* IR-Spektren aufgenommen, die in Kapitel 3.7.1 genauer beschrieben sind.

Die Synthesevorschriften sowie die analytische Charakterisierung (CHN, IR) der erhaltenen Produkte **1** - **13** befinden sich im Anhang 2. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstrukturen folgt hiernach, ein allgemeines Vorgehen bei der Datenanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung findet sich in Kapitel 2.4.1.

3.1.1 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ mit Ln = La (**1**), Ce (**2**)

Die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**1**), Ce (**2**)) konnten strukturell mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomare Abstände und Winkel der isotypen Verbindungen befinden sich in Tabelle 1 und 2.

Tab. 1: Kristallographische Daten der Einkristallstruktur $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**1**), Ce (**2**)).

	La (1)	Ce (2)
Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ LaN ₄ S ₄	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ CeN ₄ S ₄
Molare Masse/ g mol ⁻¹	585,78	586,99
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /pm	906,46(13)	902,7(2)
<i>b</i> /pm	1078,6(3)	1076,2(2)
<i>c</i> /pm	2087,3(3)	2087,4(4)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	2040,9(5)	2027,8(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} /g/cm ³	1,913	1,928
μ /cm ⁻¹	29,09	30,64
F(000)	1143,3	1146,9
Messtemperatur/K		173
Kristallgröße/mm ³	0,18 x 0,19 x 0,20	0,15 x 0,16 x 0,20
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm	
Messbereich/ $^{\circ}$	3,9 \leq 2 θ \leq 52,18	3,9 \leq 2 θ \leq 54,24
Diffraktometer	Apex I	
Zahl der gemessenen Reflexe	22525	37461
Zahl der unabhängigen Reflexe	4048	4458
Zahl der verfeinerten Parameter	222	222
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0183	0,0175
R_1 (alle) ^a	0,0192	0,0179
w R_2 (alle) ^b	0,0457	0,0467
<i>S</i>	1,049	1,033
χ (Flack)	0,017(11)	0,038(10)
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	0,92/-0,37	0,61/-0,37

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**1**), Ce (**2**)) kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Abbildung 8 zeigt die eindimensionalen Stränge aus zwei unterschiedlichen Perspektiven anhand der Elementarzelle. Die dreiwertigen Lanthanidionen La³⁺ und Ce³⁺ haben in **1** und **2** jeweils eine Koordinationszahl von acht und weisen eine verzerrt trigonal-dodekaedrische Koordinationssphäre auf. Diese besteht aus fünf Chloridanionen und drei Thiazol-Stickstoffatomen (vgl. Abb. 9).

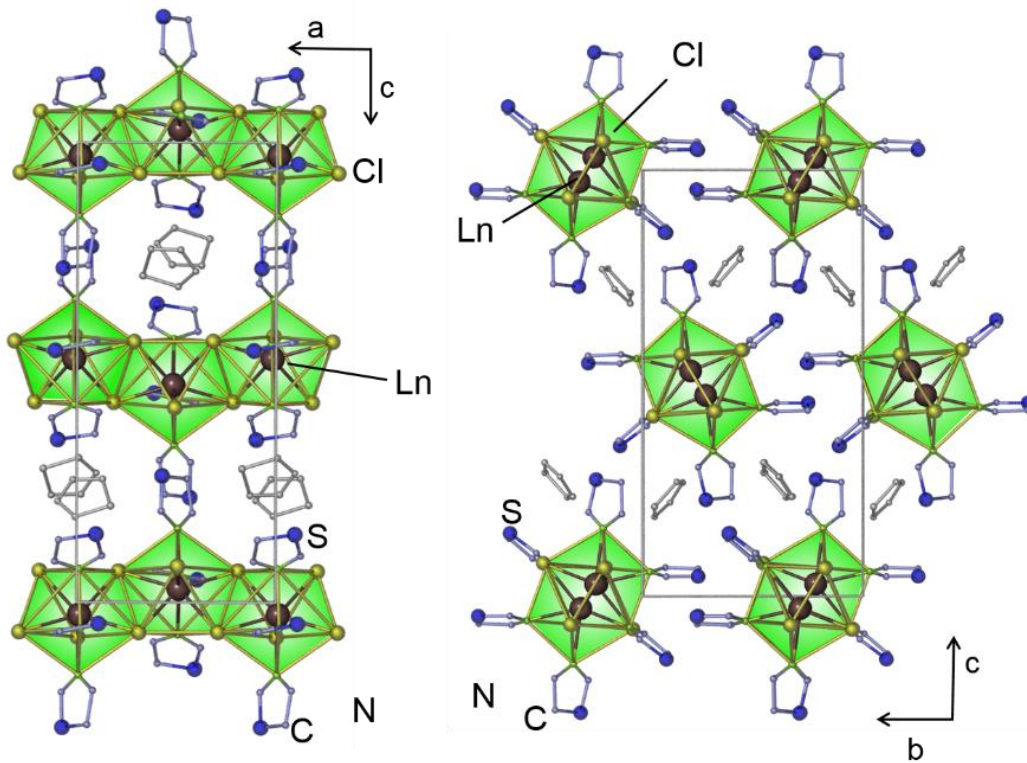


Abb. 8: Einkristallstruktur des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{3}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**), hier für $\text{Ln} = \text{La}$) aus zwei unterschiedlichen Perspektiven entlang $[010]$ und $[100]$. Die H-Atome wurden aus Überichtsgründen nicht dargestellt.

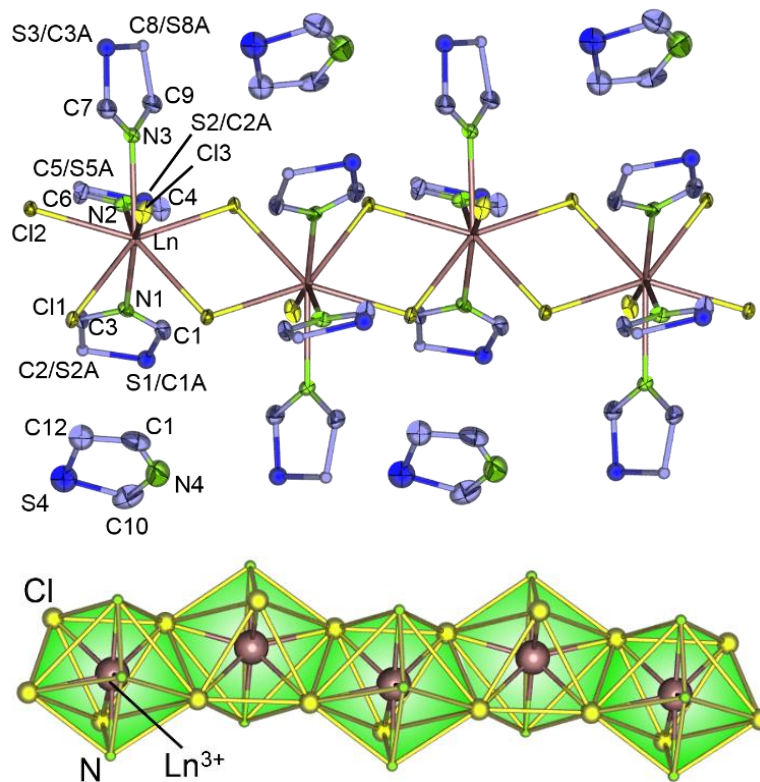


Abb. 9: Ausschnitt des Strangs $\frac{1}{3}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**), hier für $\text{Ln} = \text{La}$) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % (S1/C2 , S2/C5 und S3/C8 als Mischbesetzung, oben) sowie Darstellung der kantenverknüpften Dodekaeder (unten). Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

Die verzerrten Dodekaeder wiederum sind entlang der a -Achse zu linearen Ketten kantenverknüpft, was durch doppelt verbrückende Chloridionen in Form von $[\dots\text{LnCl}(\mu\text{-Cl}_2)(\text{thz})_3\text{LnCl}((\mu\text{-Cl}_2)(\text{thz})_3\dots)]$ gegeben ist (vgl. Abb. 9).

Zusätzlich findet sich pro $\text{LnCl}_3(\text{thz})_3$ -Einheit ein nicht-kordinierendes 1,3-Thiazol-Molekül in der Elementarzelle und vervollständigt somit die Konstitution.

Innerhalb der Stränge liegen die La-N-Abstände in einem Bereich von 268,2(2) bis 274,2(2) pm; dies liegt im erwarteten Bereich für La-N-Abstände wie beispielsweise in $[\text{LaCl}_3(\text{py})_4]_2$.^[146]

Tab. 2: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**1**), Ce (**2**)).

Abstände / pm		Winkel / $^\circ$	
$\frac{1}{2}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (1)			
La – Cl1	295,45(8)	Cl1 – La – Cl2	70,30(2)
La – Cl1 ¹	286,26(8)	Cl1 – La – Cl2 ¹	143,2(2)
La – Cl2	288,70(8)	Cl1 – La – Cl3	81,71(2)
La – Cl2 ¹	293,52(8)	Cl2 – La – Cl3	91,49(2)
La – Cl3	276,27(8)	N1 – La – N2	64,20(7)
La – N1	268,2(2)	N2 – La – N3	69,57(7)
La – N2	273,6(3)	N1 – La – Cl3	150,21(5)
La – N3	274,2(2)	N1 – La – Cl1	73,68(5)
C-(C=C/N)	129,4(6)-164,6(4)	N2 – La – Cl2	78,60(7)
C=S/C-S	151,2(5)-177,1(2)	N3 – La – Cl3	75,97(5)
$\frac{1}{2}[\text{CeCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (2)			
Ce – Cl1	294,19(8)	Cl1 – Ce – Cl2	70,05(2)
Ce – Cl1 ¹	284,47(8)	Cl1 – Ce – Cl2 ¹	143,51(2)
Ce – Cl2	287,17(8)	Cl1 – Ce – Cl3	81,62(2)
Ce – Cl2 ¹	292,07(8)	Cl2 – Ce – Cl3	91,43(2)
Ce – Cl3	274,13(8)	N1 – Ce – N2	64,35(7)
Ce – N1	265,4(2)	N2 – Ce – N3	69,57(7)
Ce – N2	271,6(2)	N1 – Ce – Cl3	149,98(5)
Ce – N3	272,0(2)	N1 – Ce – Cl1	73,57(5)
C-(C=C/N)	132,4(4)-165,3(4)	N2 – Ce – Cl2	78,89(6)
C=S/C-S	151,5(4)-176,5(2)	N3 – Ce – Cl3	76,05(5)

Symmetrieoperation: ¹ $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $1-z$.

Die entsprechenden Ce-N-Abstände reichen von 265,4(2) bis 272,0(2) pm und sind wie in $[\text{CeCl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{py}-(R,R)\text{-chxn})]_2$ mit $[\text{py}-(R,R)\text{-chxn}] = N,N'$ -bis(2-pyridyl-methyliden)-1,2-(R,R)-cyclohexandiamin^[147] ebenfalls im erwarteten Bereich für Ce-N-Abstände. Die terminalen La-Cl-Abstände sind mit 276,27(8) pm kürzer als die verbrückenden La-Cl-Abstände im Bereich von 268,26(8) bis 295,45(8) pm. Dies kann ebenso in der Koordinationsverbindung

$[\text{LaCl}_3(\text{dme})_2]_n$ ^[148] beobachtet werden. Das Ce-haltige Koordinationspolymer **2** weist erneut für die verbrückenden Chloridionen längere Ce-Cl-Abstände mit 284,47(8) bis 294,19(8) pm im Vergleich zu dem endständigen Ce-Cl-Abstand mit 274,13(8) pm auf. Dies lässt sich auch in den Verbindungen $[\text{CeCl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{py}-(R,R)\text{-chxn})]_2$ mit $[\text{py}-(R,R)\text{-chxn}] = N,N'$ -bis(2-pyridylmethyliden)-1,2-(*R,R*)-cyclohexandiamin)^[147] und $[\text{CeCl}_3(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ ^[149] beobachten.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden exemplarisch an $\frac{1}{3}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (**1**) durchgeführt, um eine Übereinstimmung der Struktur aus der Einkristallstrukturanalyse mit der Bulksubstanz zu überprüfen. In Abbildung 10 sind die zugehörigen Pulverdiffraktogramme gezeigt. Es ist ersichtlich, dass sowohl die Reflexlagen als auch deren Intensitäten im simulierten wie im gemessenen Diffraktogramm übereinstimmen. Daher ist anzunehmen, dass die aus der Einkristallstrukturanalyse berechnete Struktur korrekt beschrieben wurde.

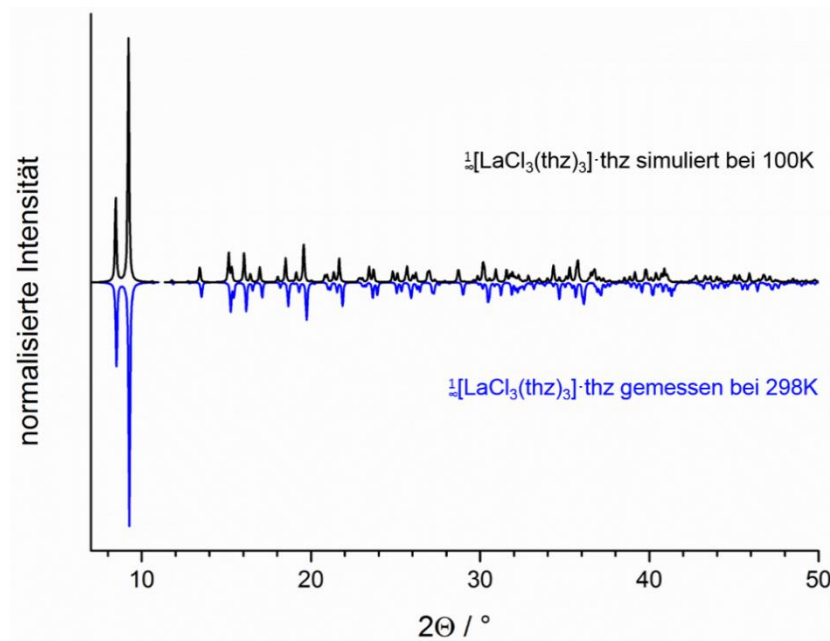


Abb. 10: Simuliertes und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\frac{1}{3}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (**1**).

3.1.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ mit Ln = La (**3**), Ce (**4**), Pr (**5**), Nd (**6**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**)

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten die Strukturen der Dimere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La (**3**), Pr (**5**)) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) bestimmt werden. Die erhalten kristallographischen Daten sowie die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet.

Tab. 3: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La (**3**), Pr (**5**)) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**).

	La (3)	Pr (5)	Pr (7)
Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_6\text{La}_2\text{N}_{11}\text{S}_{11}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_6\text{Pr}_2\text{N}_{11}\text{S}_{11}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{Pr}_2\text{N}_8\text{S}_8$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	1426,95	1430,96	1175,57
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /pm	2680,5(2)	2674,8(5)	909,0(2)
<i>b</i> /pm	937,78(9)	936,0(2)	1040,9(2)
<i>c</i> /pm	2505,2(2)	2496,7(5)	1265,4(3)
α /°	90	90	111,13(3)
β /°	120,99(10)	120,88	99,36(3)
γ /°	90	90	106,53(3)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	5398,3(9)	5365(2)	1022,5(6)
<i>Z</i>	4	4	1
ρ_{calc} /g/cm ³	1,767	1,928	1,914
μ /cm ⁻¹	23,23	30,64	32,01
<i>F</i> (000)	2770,8	2834,4	574,1
Messtemperatur/K		173	
Kristallgröße/mm ³	0,11 x 0,15 x 0,17	0,07 x 0,1 x 0,18	0,06 x 0,07 x 0,18
Röntgenstrahlung		Mo-K α , λ = 71,073 pm	
Messbereich/°	$3,8 \leq 2\theta \leq 53,78$	$3,54 \leq 2\theta \leq 54,16$	$3,62 \leq 2\theta \leq 54,12$
Diffraktometer		Apex I	
Zahl der gemessenen Reflexe	29749	31689	18465
Zahl der unabhängigen Reflexe	5779	5880	4485
Zahl der verfeinerten Parameter	274	279	222
<i>R</i> ₁ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0391	0,03885	0,0263
<i>R</i> ₁ (alle) ^a	0,0437	0,0514	0,0281
w <i>R</i> ₂ (alle) ^b	0,1039	0,0836	0,0603
<i>S</i>	1,030	1,048	1,067
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	4,32/-2,54	3,44/-1,42	1,44/-0,96

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 dimeren Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La (**3**), Pr (**5**)) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*, hingegen das Dimer $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) ohne nicht-koordinierendes Thiazol in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Die dimeren Einheiten der drei Komplexe sind isostrukturell. Die jeweiligen Lanthanidionen sind von vier Thiazol-Stickstoffatomen, zwei endständigen Chloridionen sowie von zwei verbrückenden Chloridionen umgeben und bilden mit der Koordinationszahl acht ein verzerrt zweifach-überkappedes trigonales Prisma aus (vgl. Abb. 11).

In $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (**3**) sind die endständigen La-Cl-Abstände mit 277,27(11) bis 280,07(11) pm kürzer als die verbrückenden La-Cl-Abstände mit 288,52(10) bis

290,95(10) pm. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Abstände in den Verbindungen $[\text{LaCl}_3(\text{py})_4]_2^{[146]}$ (La-Cl_{term.}: 277,78 - 278,59 pm) und $[\text{LaCl}_3(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_2]_n^{[116]}$ (La-Cl_{verbr.}: 287,3 - 296,8 pm). Die entsprechenden Pr-Cl-Abstände liegen, sowohl in $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (**5**) als auch in $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**), für die verbrückenden Pr-Cl-Abstände im Bereich von 286,02(14) bis 291,82(11) pm und etwas kürzer für die terminalen Pr-Cl-Abstände im Bereich von 273,16(12) bis 276,27(12) pm. Diese Abstände sind unter anderem im gleichen Bereich wie in der literaturbekannten Verbindung $[\text{PrCl}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2]_n^{[121]}$ (Pr-Cl_{verbr.}: 285,5 - 289,1 pm, Pr-Cl_{term.}: 266,8 pm).

Tab. 4: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La (**3**), Pr (**5**)) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**).

Abstände / pm		Winkel / °	
$[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (3)			
La – Cl1	277,27(11)	Cl1 – La – Cl2	101,56(4)
La – Cl2	280,07(11)	Cl1 – La – Cl3	83,97(3)
La – Cl3	288,52(10)	Cl2 – La – Cl3	145,45(3)
La – Cl3 ⁱ	290,95(10)	N1 – La – Cl2	74,50(8)
La – N1	273,6(4)	N1 – La – N2	70,12 (11)
La – N2	271,0(4)	N2 – La – N3	66,51(11)
La – N3	271,8(4)	N3 – La – N4	75,58(11)
La – N4	271,5(4)	N2 – La – Cl3	75,49(9)
C-(C=C/N)	127,1(1)-166,5(5)	N2 – La – Cl2	78,60(7)
C=S/C-S	135,6(8)-170,9(6)	N1 – La – Cl3	144,57(8)
$[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (5)			
Pr – Cl1	273,16(12)	Cl1 – Pr – Cl2	100,78(4)
Pr – Cl2	276,27(12)	Cl1 – Pr – Cl3	83,97(3)
Pr – Cl3	287,66(12)	Cl2 – Pr – Cl3	145,45(3)
Pr – Cl3 ⁱ	285,16(11)	N1 – Pr – Cl2	70,88(9)
Pr – N1	268,4(4)	N1 – Pr – N2	70,12(11)
Pr – N2	267,4(4)	N2 – Pr – N3	66,51(11)
Pr – N3	267,0(4)	N3 – Pr – N4	70,42(11)
Pr – N4	270,6(4)	N2 – Pr – Cl3	75,44(8)
C-(C=C/N)	128,1(9)-166,1(5)	N2 – Pr – Cl2	82,26(9)
C=S/C-S	151,8(6)-170,7(6)	N1 – Pr – Cl3	141,70(8)
$[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (7)			
Pr – Cl1	276,10(12)	Cl1 – Pr – Cl2	100,31(3)
Pr – Cl2	274,37(10)	Cl1 – Pr – Cl3	82,42(2)
Pr – Cl3	291,82(11)	Cl2 – Pr – Cl3	144,27(2)
Pr – Cl3 ⁱⁱ	286,02(14)	N1 – Pr – Cl2	72,74(6)
Pr – N1	270,1(3)	N1 – Pr – N2	70,95(8)
Pr – N2	263,6(3)	N2 – Pr – N3	65,87(9)
Pr – N3	267,2(3)	N3 – Pr – N4	75,50(9)
Pr – N4	267,8(3)	N2 – Pr – Cl3	73,47(6)
C-(C=C/N)	130,2(5)-171,1(4)	N2 – Pr – Cl2	84,46(6)
C=S/C-S	150,2(3)-179,8(3)	N1 – Pr – Cl3	143,70 (6)

Symmetrieeoperation: ⁱ 1-x, y, ½ -z, ⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Im Falle der La-haltigen Verbindung **3** liegen die La-N-Abstände im Bereich von 271,0(4) - 273,6(4) pm und sind somit stimmig mit den entsprechenden Abständen in $[\text{LaCl}_3(\text{py})_4]_2$.^[146] Weiterhin sind die Pr-N-Abstände (263,6(3) - 268,28(4) pm) in den Dimeren vergleichbar mit denen in $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ ^[81] (261,5 - 266,9 pm) und in $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})_3(\text{py})_6]$ (263,7 - 267,3 pm).^[56]

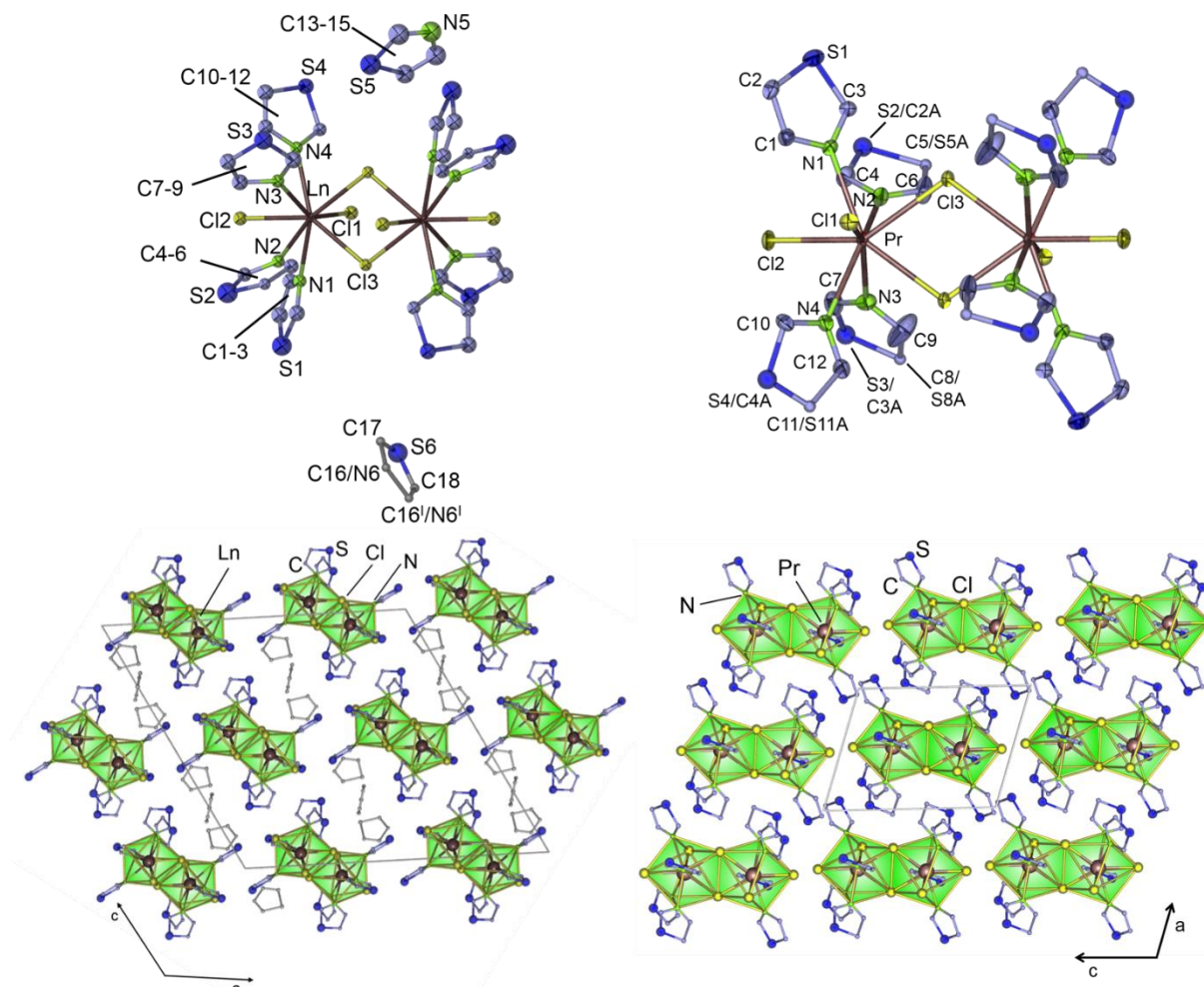


Abb. 11: Oben: Erweiterte Koordinationssphäre der Dimere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**), Pr (**5**), hier für $\text{Ln} = \text{Pr}$, links) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**, rechts) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % (rechts: S2/C5, S3/C8 und S4/C11 als Mischbesetzung). Unten: Einkristallstrukturen mit Polyedern von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**), Pr (**5**), hier für $\text{Ln} = \text{Pr}$, links) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**, rechts) jeweils entlang [010], die H-Atome wurden aus Übersichtgründen nicht dargestellt.

Innerhalb einer Elementarzelle der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**), Pr (**5**)) finden sich vier parallel ausgerichtete Dimere. Um die Konstitution zu vervollständigen sind pro dimerer Einheit drei weitere, nicht-kordinierende Thiazolmoleküle enthalten. Im Vergleich dazu enthält die Elementarzelle des Komplexes $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) nur eine dimere Einheit (vgl. Abb. 11).

Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Falle von $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (**5**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) die Struktur der Bulksubstanz mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm in den Reflexlagen sowie -intensitäten, übereinstimmt (vgl. Abb. 12 und 13).

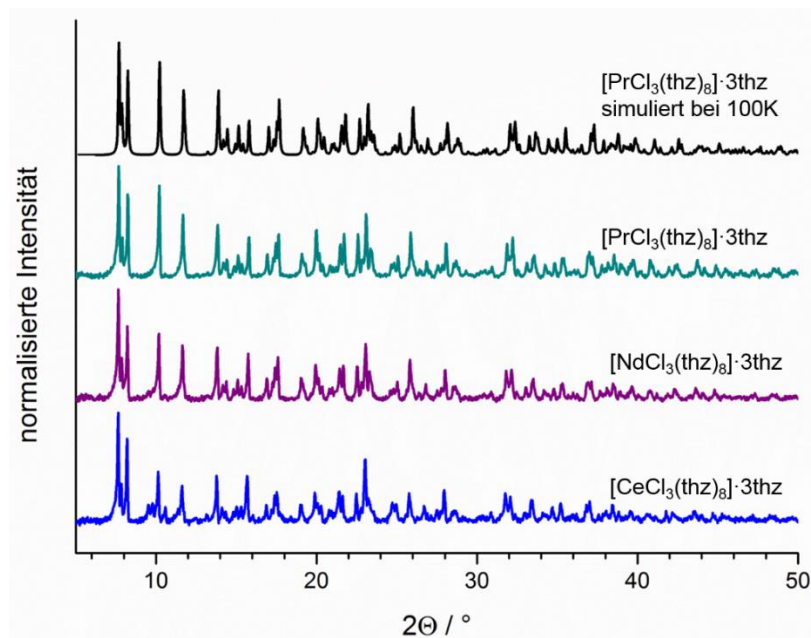


Abb. 12: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**5**), Nd (**6**) und Ce (**4**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (**5**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

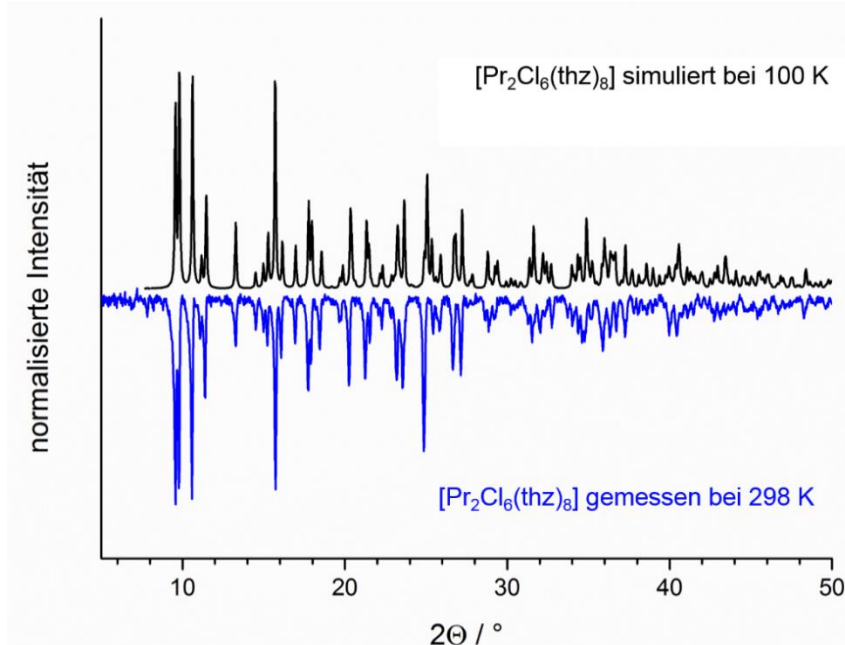


Abb. 13: Simuliertes und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**).

Das Dimer $[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (**3**) hat sich als Nebenphase erwiesen, da die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Bulkmaterials ausschließlich Reflexe des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{3}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ (**1**) zeigt (vgl. Abb. 10).

Weiterhin kann der isotype Charakter von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**3**), Nd (**6**)) zu den Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**3**), Pr (**5**)) gezeigt werden (vgl. Abb. 12). Diese Beobachtung wird durch erfolgreiches Indizieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und einer Verfeinerung der Gitterparameter bestätigt. Für $[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (**6**) konnten die verfeinerten Zellparameter $a = 2687,2(6)$ pm, $b = 941,7(6)$ pm, $c = 2501,9(3)$ pm und $\beta = 120,6(9)^\circ$ bestimmt werden.

3.1.3 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**)

Die aus der röntgenographischen Strukturbestimmung erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomaren Abstände und Winkel von $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**) sind in Tabelle 5 und 6 zusammengefasst.

Tab. 5: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**).

	Pr (8)
Summenformel	$\text{Pr}_6\text{Cl}_{16}\text{S}_{26}\text{N}_{26}\text{C}_{78}\text{H}_{84}\text{O}_4$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	3696,10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/pm	1576,2(2)
b/pm	2111,6(3)
c/pm	2276,4(3)
$\alpha/^\circ$	108,142(3)
$\beta/^\circ$	90,360(3)
$\gamma/^\circ$	111,488(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	6637(2)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,847
μ/cm^{-1}	29,47
F(000)	3598
Messtemperatur/K	168
Kristallgröße/ mm^3	0,12 x 0,13 x 0,16
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich/ $^\circ$	$1,90 \leq 2\theta \leq 54,64$
Diffraktometer	Apex I
Zahl der gemessenen Reflexe	75399
Zahl der unabhängigen Reflexe	29018
Zahl der verfeinerten Parameter	1374
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0959
R_1 (alle) ^a	0,0729
wR_2 (alle) ^b	0,1191
S	1,148
Max./Min. Restelektronendichte ($e^-/10^6$ pm)	1,33/-0,95

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

Tab. 6: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{Thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**)

Abstände / pm				Winkel / °			
Pr1 – Cl1	274,2(3)	Pr2 – O1	242,6(7)	Cl1 – Pr1 – Cl2	148,44(10)	O3 – Pr2 – Cl10	135,8(2)
Pr1 – Cl2	279,6(3)	Pr2 – O2	245,9(8)	Cl2 – Pr1 – Cl3	91,88(10)	N4 – Pr2 – O3	142,6(3)
Pr1 – Cl3	287,3(3)	Pr2 – O3	240,5(8)	Cl2 – Pr1 – Cl8	94,73(10)	N3 – Pr2 – Cl3	72,0(2)
Pr1 – Cl8	288,8(3)	Pr5 – Cl11	274,2(3)	Cl1 – Pr1 – N1	77,9(2)	Cl11 – Pr5 – Cl12	103,02(11)
Pr1 – N1	270,9(10)	Pr5 – Cl12	273,1(3)	Cl1 – Pr1 – N2	77,5(2)	Cl13 – Pr5 – Cl14	70,96(9)
Pr1 – N2	269,4(10)	Pr5 – Cl13	286,1(3)	Cl2 – Pr1 – O1	71,8(2)	Cl12 – Pr5 – Cl13	85,78(10)
Pr1 – O1	248,1(7)	Pr5 – Cl14	290,5(3)	Cl2 – Pr1 – Cl9	134,96(9)	N9 – Pr5 – N10	74,3(3)
Pr2 – Cl3	285,6(3)	Pr5 – N9	273,9(10)	N3 – Pr2 – N4	73,2(3)	N10 – Pr5 – N11	82,4(3)
Pr2 – Cl4	285,6(3)	Pr5 – N10	267,1(11)	Cl3 – Pr2 – Cl4	145,27(8)	N11 – Pr5 – N12	74,6(4)
Pr2 – Cl9	322,0(3)	Pr5 – N11	273,4(11)	O3 – Pr2 – O1	125,7(3)	N9 – Pr5 – N12	73,9(2)
Pr2 – Cl10	307,8(3)	Pr5 – N12	273,1(3)	O3 – Pr2 – O2	79,0(3)	N9 – Pr5 – N12	133,7(4)
Pr2 – N3	279,2(11)	C-(C=C/N)	126(2)-	N3 – Pr2 – O3	69,5(3)	C=S/C-S	148(3)-
Pr2 – N4	265,2(11)		165,4(14)	O3 – Pr2 – Cl9	87,5(2)		179,5(12)

Die erhaltene Verbindung $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Struktur enthält zwei unterschiedliche komplexe Einheiten, zum einen ein Tetramer, in dem die Pr^{3+} -Ionen vier unabhängige kristallographische Lagen besetzen, und zum anderen ein Dimer mit zwei unabhängigen kristallographischen Lagen des Zentralatoms Praseodym.

Das Tetramer ist aus zwei kantenverknüpften Praseodymdreiecken aufgebaut, die alternierend über und unterhalb des Dreiecks von Sauerstoff (-OH) und Chlor je μ_3 -überkappt sind (vgl. Abb. 14). Die Abstände für Pr-O und Pr-Cl liegen im Bereich von 242,6(7) - 249,3(7) pm und 290,0(3) - 322,0(3) pm und korrelieren mit den Abständen in strukturell ähnlichen Verbindungen wie $[\text{Pr}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$ (Ph_2acac = dibenzoylmethanid)^[150] (Pr-O: 243,0 - 248,7 pm) und $[(\text{PrCl}_3)_7(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{18}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^{[151]}$ (Pr-Cl: 293,8 - 306,3 pm). An die beiden Praseodymionen, die nicht an den Ecken der kantenverknüpften Dreiecke sitzen, koordinieren jeweils zwei terminale Chloridionen, zwei μ_2 -verbrückende Chloridionen und zwei Thiazolmoleküle. Mit einer Koordinationszahl von acht resultieren als Koordinationspolyeder verzerrt trigonale Dodekaeder. Hingegen sind die Praseodymionen, die die Ecken der kantenverknüpften Dreiecke einnehmen, ebenso von zwei μ_2 -Chloridionen, zwei Thiazolmolekülen und einem H_2O -Molekül anstatt des terminalen Chloridions umgeben. Dies führt mit einer Koordinationszahl von neun zu dreifach-überkappten trigonalen Prismen. Die interatomaren Abstände von verbrückenden Pr-Cl reichen von 284,9(3) bis 289,5(3) pm und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie bei der Verbindung $[(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{Pr}(\mu\text{-Cl})_2\text{PrCl}_2(\text{OH}_2)_2(\text{bipy})]^{[152]}$. Ebenso liegen die Pr-N und Pr-O-Abstände im erwarteten Bereich

mit 265,2(11) - 279,2(11) pm und 240,5(8) - 244,0(9) pm. ^[147, 153] Die Pr-Pr-Abstände mit 376,12(12) und 413,34(12) pm liegen nahe am van-der-Waals-Radius von Praseodym,^[154] aber aufgrund der Ladungsneutralität sind in Verbindung **8** keine Metall-Metall-Bindungen zu erwarten.

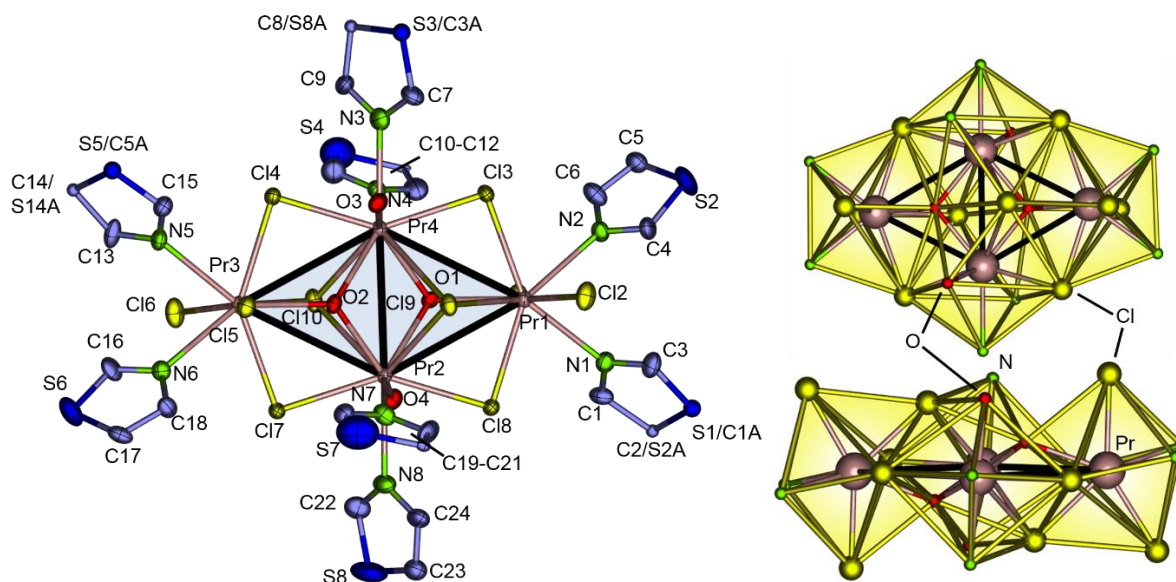


Abb. 14: Molekulare Struktur des Tetramers $[Pr_4Cl_{10}(OH)_2(thz)_8(H_2O)_2]$ mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet, die kantenverknüpften Dreiecke sind blau eingefärbt und die schwarzen Linien geben keine Bindungen wieder (links). Darstellung der Koordinationspolyeder des Tetramers, die Polyederkanten geben keine Bindungen wieder (rechts).

Das mit dem Tetramer co-kristallisierte Dimer $[Pr_2Cl_6(thz)_8]$ enthält keine -OH oder H_2O -Gruppen. Die dreiwertigen Praseodymionen sind mit einer Koordinationszahl von acht jeweils verzerrt zweifach-überkappt trigonal prismatisch von zwei terminalen Chloridionen, zwei verbrückenden Chloridionen und vier Thiazolmolekülen, die über das Stickstoffatom koordinieren, umgeben (vgl. Abb. 15). Wie zu erwarten sind die terminalen Pr-Cl-Abstände (273,1(3) - 275,7(3) pm) kürzer als die verbrückenden Pr-Cl-Abstände mit 286,1(3) - 290,5(3) pm. Diese korrelieren mit den entsprechenden Abständen in $[PrCl(\mu-Cl)_2(thf)_2]_n$ ^[121] (Pr-Cl_{term.}: 266,8 pm und Pr-Cl_{verbrück.}: 285,5-289,1 pm). Die Pr-N Abstände in dem kantenverknüpften Dimer liegen im Bereich von 267,1(11) bis 275,0(11) pm und stimmen mit literaturbekannten Abständen wie in $2[\Pr_2Cl_6(bipy)_3]$ (bipy)₂^[81] (261,5 - 266,9 pm) überein.

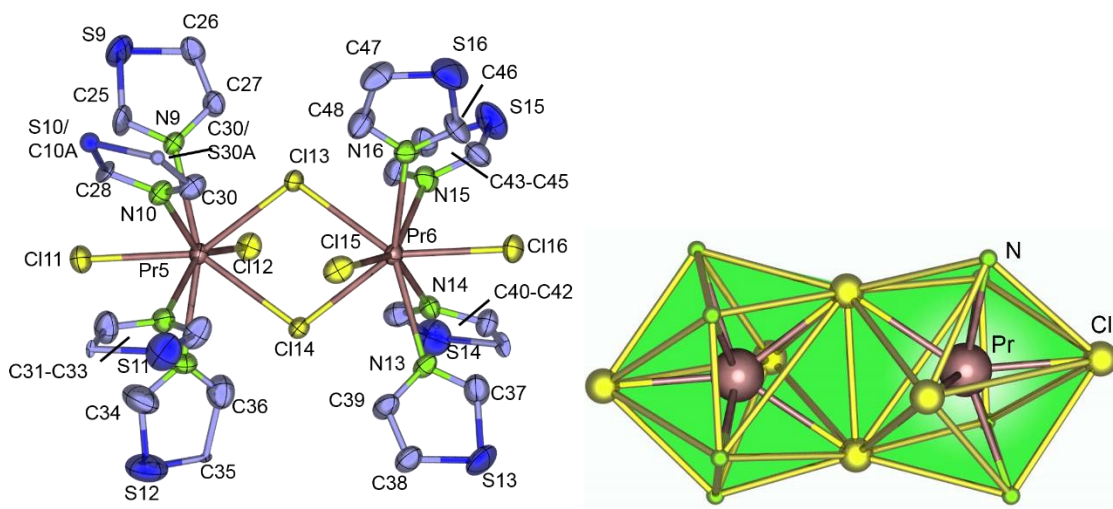


Abb. 15: Struktur des Dimers $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet (links). Die Koordinationspolyeder des Dimers (rechts).

Neben der dimeren und tetrameren Einheit sind pro Formeleinheit zehn nicht-koordinierende Thiazolmoleküle in der Kristallstruktur verteilt, somit liegt ein Co-Kristallisat aus drei verschiedenen ungeladenen Baueinheiten vor (vgl. Abb. 16). Die nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle bilden zum Teil Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen des Tetramers aus, diese N-O- Abstände in $R\text{-N}\cdots\text{H-O-H}\cdots\text{N-R}$ liegen im Bereich von 273,1 bis 284,1 pm.

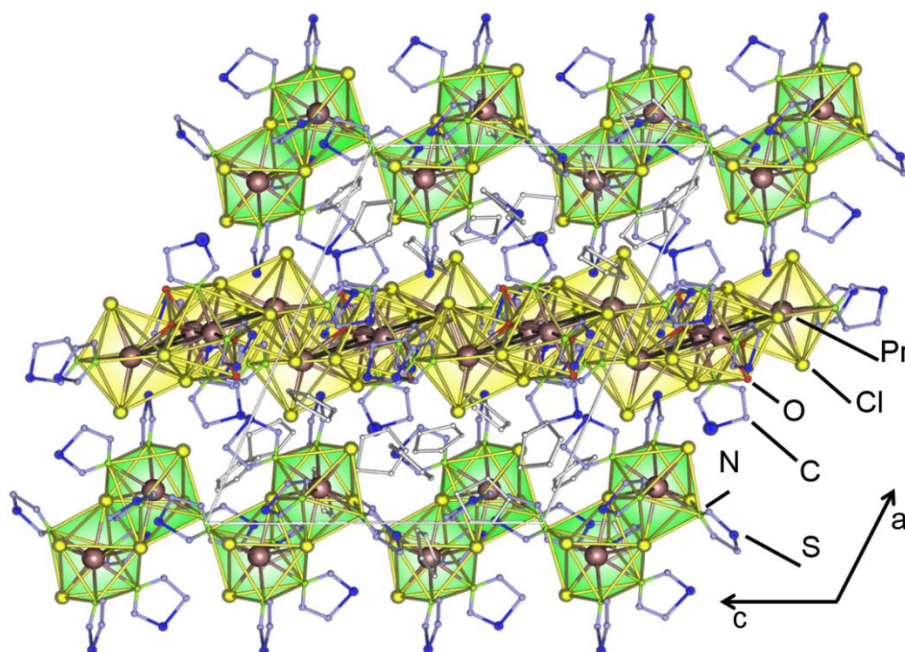


Abb. 16: Darstellung der Kristallstruktur $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**) entlang $[010]$ mit eingefärbten Polyedern. Die nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle sind grau dargestellt.

Innerhalb der Elementarzelle kristallisieren die Tetramere im Wechsel mit den Dimeren entlang der a -Achse (vgl. Abb. 16). Zwischen diesen Reihen befinden sich die nicht-kordinierenden Thiazolmoleküle.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der Bulksubstanz von $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 10(\text{thz})$ (**8**) und der erhaltenen Einkristallstruktur zu überprüfen, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial durchgeführt. Das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigt ausschließlich Reflexe der Verbindung $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]\cdot 3(\text{thz})$ (**5**) (vgl. Abb. 12). Die Verbindung **8** kann daher nur als geringe Nebenphase auftreten, die zu weniger als 10 % vorliegt, da hier die Nachweisgrenze der pulverdiffraktometrischen Methode liegt. Da kein H_2O zu der Synthese gegeben wurde, aber sowohl $-\text{OH}$ als auch H_2O -Gruppen in dem Tetramer vorhanden sind, kann die Quelle für die geringfügigen Spuren von H_2O in dem Edukt Thiazol (99%-ige Reinheit) oder im Chlorid liegen. Die wahrscheinlichste Quelle ist das Thiazol, da nach wiederholter Synthese mit vorheriger Trocknung des Liganden über Molsieb das wasserhaltige Tetramer nicht mehr beobachtet werden konnte.

3.1.4 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2\cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2\cdot 2(\text{thz})$ (**13**)

Im folgenden Abschnitt findet sich eine kurze strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2\cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2\cdot 2(\text{thz})$ (**13**) (vgl. Abb. 17). Hierbei ist anzumerken, dass in vorangegangenen Arbeiten ^[59-60] die Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2\cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (durch Einkristallstrukturanalyse), Gd , Dy , Tb (jeweils durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen)) und $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2\cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu (durch Einkristallstrukturanalyse)) bereits charakterisiert werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nun auch die Verbindung $[\text{TbCl}_3(\text{thz})_4]_2\cdot \text{thz}$ (**11**) durch Einkristalldata charakterisiert werden und kann daher jetzt mit besseren Daten beschrieben werden. Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2\cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2\cdot 2(\text{thz})$ (**13**) befinden sich Tabelle 7 und die dazugehörigen interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tab. 7: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturen von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**).

	Sm (9)	Tb (11)	Ho (12)	Gd (13)
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_6\text{Sm}_2\text{N}_9\text{S}_9$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_6\text{Tb}_2\text{N}_9\text{S}_9$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_6\text{Ho}_2\text{N}_9\text{S}_9$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{GdN}_5\text{S}_5\text{O}$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	1279,60	1296,73	1308,74	707,27
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>	<i>Pn</i>	<i>Pn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> /pm	900,78(6)	905,3(2)	900,4(2)	929,3(2)
<i>b</i> /pm	1539,72(10)	1558,1(3)	1552,7(3)	1962,0(4)
<i>c</i> /pm	1686,85(11)	1681,3(3)	1667,1(3)	1404,5(3)
β /°	102,40(2)	102,25(3)	102,26(3)	92,70(3)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	2285,0(3)	2317,6(8)	2277,5(8)	2557,9(9)
<i>Z</i>	2	2	2	4
ρ_{calc} / g/cm ³	1,86	1,86	1,91	1,84
μ /cm ⁻¹	33	38	42	33
<i>F</i> (000)	1251	1263	1260	1385
Messtemperatur/K	100	168	168	168
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm			
Messbereich/°	$2,64 \leq 2\theta \leq 61,02$	$2,62 \leq 2\theta \leq 54,54$	$2,62 \leq 2\theta \leq 54,30$	$4,08 \leq 2\theta \leq 54,18$
Diffraktometer	Apex II	Apex I	Apex I	Apex I
Zahl der gemessenen Reflexe	33657	34625	26871	30281
Zahl der unabhängigen Reflexe	11809	9749	9065	5608
Zahl der verfeinerten Parameter	484	484	483	278
<i>R</i> ₁ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0205	0,0319	0,0420	0,0370
<i>R</i> ₁ (alle) ^a	0,0226	0,0339	0,0475	0,0447
<i>wR</i> ₂ (alle) ^b	0,0421	0,0720	0,1034	0,0938
<i>S</i>	0,9707	1,0402	1,013	1,045
<i>X</i> (Flack, BASF)	0,088(4)	0,49(2)	0,30(13)	
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,63/-0,76	1,63/-0,53	1,60/-0,96	1,29/-0,67

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 isotype Reihe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pn* mit *Z* = 2. Die Einkristalle der Verbindungen **9**, **11** und **12** wurden aufgrund ihrer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe nach Flack als racemische Zwillinge verfeinert. Der Flack-Parameter *x* wird definiert als der Volumenanteil der invertierten Struktur.^[155] Bei Verbindung **9** ist *x* ~ 0, d.h. die absolute Struktur wurde richtig bestimmt, hingegen liegen **11** und **12** als Racemate vor. Die Struktur ist nicht-zentrosymmetrisch aufgrund der Orientierung der Komplexe innerhalb der Kristallstruktur.

Die Lanthanidionen sind verzerrt pentagonal-bipyramidal von jeweils vier N-Atomen von vier unterschiedlichen Thiazolmolekülen in der äquatorialen Ebene und drei Chloridionen umgeben, wovon zwei die axialen Positionen einnehmen. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders resultiert aus den unterschiedlichen Ln-N- und Ln-Cl-Abständen mit der größten Abweichung vom idealen Polyeder in dem axialen Winkel Cl-Ln-Cl (für Sm (**9**): 170,2(1)°, Tb (**11**): 171,3(1)°, Ho (**12**): 175,05(10)°) der im Idealfall 180° beträgt.

Tab. 8: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**).

	Sm (9)	Tb (11)	Ho (12)	Gd (13)
Abstände / pm				
Ln1 – Cl1	266,33(6)	262,60(14)	259,3(3)	263,10(12)
Ln1 – Cl2	266,91(7)	263,44(14)	259,6(3)	267,99(11)
Ln1 – Cl3	268,03(5)	265,58(12)	262,5(3)	265,28(12)
Ln1 – N1	254,9(2)	252,1(4)	251,9(9)	257,6(4)
Ln1 – N2	258,0(2)	254,9(4)	251,1(10)	262,2(2)
Ln1 – N3	258,5(2)	255,3(4)	251,0(10)	257,2(4)
Ln1 – N4	258,9(2)	255,7(4)	249,3(10)	-
Ln1 – O1	-	-	-	235,1(3)
C-(C=C/N)	130,1(4)-170,3(2)	129,2(7)-168,5(6)	128,1(2)-169(2)	128,5(8)-138,7(8)
C=S/C-S	141,3(3)-171,1(4)	143,8(6)-174,8(5)	156,3(2)-173,3(11)	168,1(6)-171,1(5)
Winkel / °				
Cl1 – Ln1 – Cl2	170,2(1)	171,3(1)	172,05(10)	93,79(4)
Cl1 – Ln1 – Cl3	91,18 (2)	90,37(4)	90,19(11)	169,39(4)
Cl2 – Ln1 – Cl3	97,29(2)	97,58(4)	97,11(11)	96,47(4)
N1 – Ln1 – Cl1	86,56(5)	88,52(11)	89,9(2)	91,09(9)
N1 – Ln1 – Cl2	86,27(5)	89,88(11)	84,8(2)	74,09(9)
N1 – Ln1 – Cl3	77,24(5)	76,62(10)	77,3(3)	89,14(9)
N1 – Ln1 – N2	68,88(6)	68,75(14)	70,4(3)	70,01(12)
N1 – Ln1 – N4	152,88(6)	152,27(13)	152,1(3)	-
N1 – Ln1 – O1	-	-	-	150,69(12)

Wie erwartet sind die axialen Sm-Cl-Abstände (266,3(1) - 266,9(1) pm) kürzer als der äquatoriale Sm-Cl-Anstand mit 268,0(1) pm. Dies korreliert mit Abständen in der Verbindung $[\text{Sm}(\text{ntb})\text{Cl}_3]$ (ntb = tris(benzimidazol-2-ylmethyl)amin), die im Bereich von 267,4 - 273,1 pm liegen.^[156] Die Sm-N-Abstände in den Monomeren von $[\text{SmCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (**9**) liegen im Bereich zwischen 254,9(2) - 258,9(2) pm und befinden sich somit im Bereich von literaturbekannten Sm-N-Abständen wie beispielsweise in $[\text{Sm}(\text{mtp})\text{Cl}_2(\text{N-MeIm})_2(\text{thf})] \cdot 2\text{PhMe}$ (mtp = 2,2',4,4,6,6-hexamethyl-*m*-terphenyl, N-MeIm = N-Methylimidazol, PhMe = Toluol)^[157] und $[\text{Sm}(\text{N-MeIm})_8]\text{I}_3$ ^[158] (250,5 - 259,6 pm). Die interatomaren Abstände im analogen Komplex

$[\text{TbCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (**11**) korrelieren ebenfalls mit Abständen in Verbindungen wie $[\text{Tb}(\text{tpa})\text{Cl}_3]$ (tpa = tris[(2-pyridyl)methyl]amin)^[159] und $[\text{((tp)}_2\text{Tb}(\mu\text{-N}_3))_4] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (tp = hydrotris(pyrazol-1-yl)borat)^[160] und reichen für Tb-Cl von 261,2(1) bis 267,6(1) pm, für Tb-N von 252,1(4) bis 257,5(4) pm. Für das Monomer $[\text{HoCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (**12**) stimmen die Abstände (Ho-N: 248,8(10) - 254,5(11) pm, Ho-Cl: 257,8(3) - 264,4(3) pm) wie bei den beiden vorangegangenen Komplexen **9** und **11**, gut mit Abständen in den bereits bekannten Verbindungen $3[\text{HoCl}_3(1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2)]$ ^[161] (mit Ho-N: 245,1 - 251,3 pm, Ho-Cl: 251,2 - 278,1 pm) und $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ ^[162] (mit Ho-N: 244,6 - 248,5 pm, Ho-Cl: 256,4 - 269,4 pm) überein.

Neben den wasserfreien Komplexen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) konnte ebenso eine wasserhaltige Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**) strukturell aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Ebenso wie die vorangegangenen Monomere ist das Lanthanidion Gadolinium verzerrt pentagonal bipyramidal von Chloridionen und Stickstoffatomen umgeben, wobei in dieser Verbindung eine Ecke der Bipyramide durch den Sauerstoff des Wassermoleküls besetzt ist, statt durch Stickstoff eines Thiazols wie in **9**, **11** und **12**. Die interatomaren Abstände in $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**) liegen im Bereich der Abstände der Verbindungen $[\text{GdCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{UCl}_4\text{O}_2] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ^[163] (Gd-Cl: 266,95 - 268,69 pm, Gd-N: 260,9 - 262,0 pm) und $[\text{Gd}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{py})_{10}] \cdot \text{py}$ ^[140] (Gd-Cl: 264,4 - 269,7 pm, Gd-N: 252,9 - 265,3 pm). Der Gd-OH₂-Abstand mit 235,1(3) pm ist sehr gut vergleichbar mit dem entsprechenden Abstand in der Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{OH}_2)_4 \cdot 2(1\text{-ethyl-3-methylimidazolium-chlorid})]$ ^[164] mit 236,8 pm.

In Abbildung 17 findet sich eine Darstellung der Einkristallstrukturen von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**). Die vollständige Kristallstruktur $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) enthält zusätzlich ein Äquivalent nicht-koordinierendes Thiazol, die wasserhaltige Struktur $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**) hingegen zwei Äquivalente Thiazol.

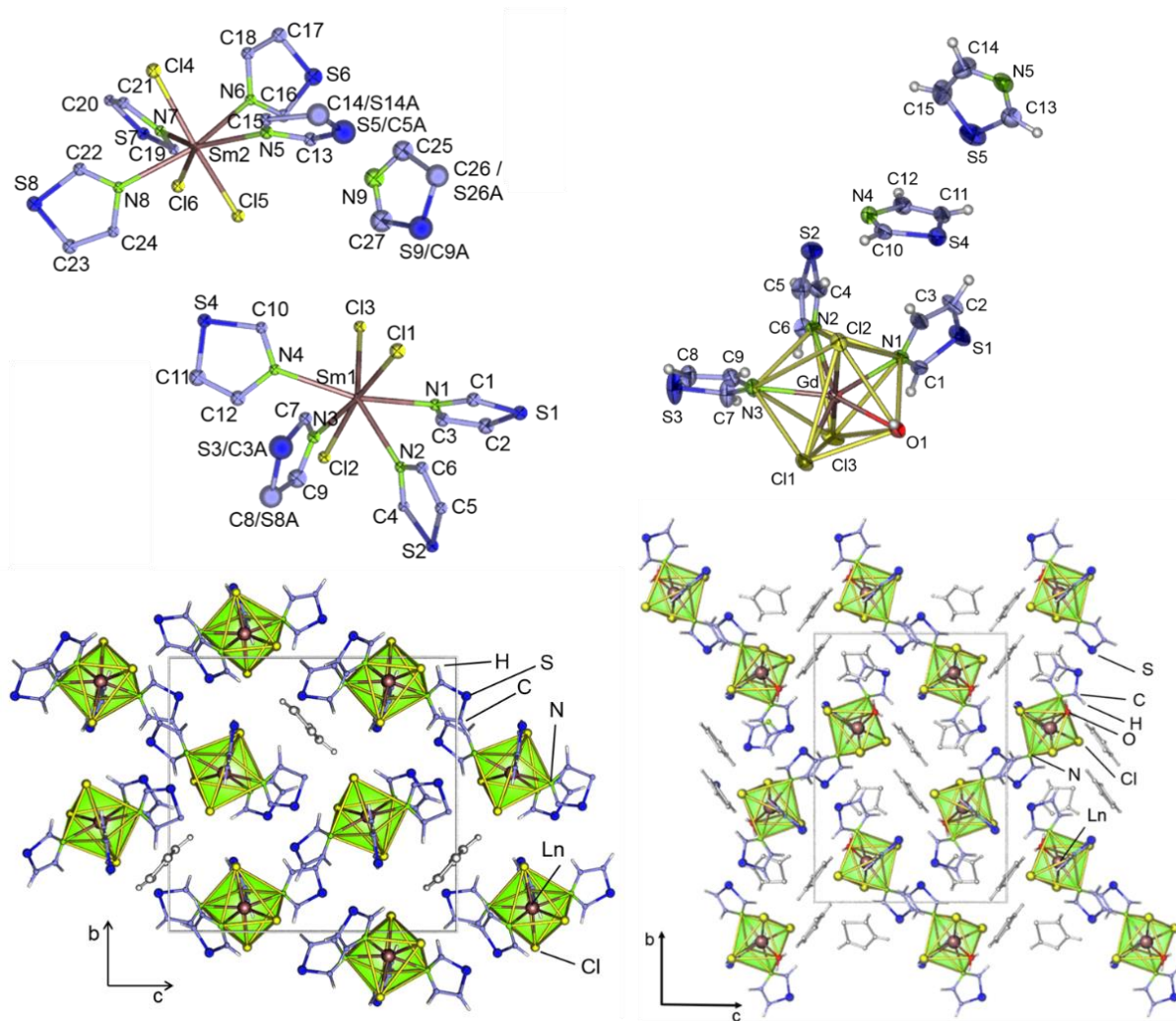


Abb. 17: Oben: Koordinationssphäre der Monomere und nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**), hier für $\text{Ln} = \text{Sm}$, links) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**, rechts) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % (links für Sm (**9**): S3/C8, S5/C14 und S9/C26 als Mischbesetzung); die H-Atome wurden aus Übersichtgründen nicht dargestellt. Unten: Einkristallstrukturen mit Polyedern von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**), hier für $\text{Ln} = \text{Sm}$, links) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**, rechts) jeweils entlang $[100]$, nicht-koordinierende Thiazolmoleküle sind grau dargestellt.

Zusätzlich zu den Einkristallstrukturanalysen wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**) durchgeführt (vgl. Abb. 18). Hierbei hat sich gezeigt, dass die Diffraktogramme der Bulksubstanz der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) mit den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogrammen in den Reflexlagen sowie -intensitäten übereinstimmen. Die Verbindungen sind damit röntgenographisch phasenrein. Zusätzlich konnte somit der isotype Charakter von $[\text{EuCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (**10**) zu $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) geklärt werden. Für die wasserhaltige Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**) kann anhand des Diffraktogramms in Abbildung 18

gezeigt werden, dass diese nur als Nebenphase auftritt bzw. nicht vorhanden ist und die Hauptphase strukturell der isotpyen Reihe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Tb (**11**), Ho (**12**)) zugeordnet werden kann.

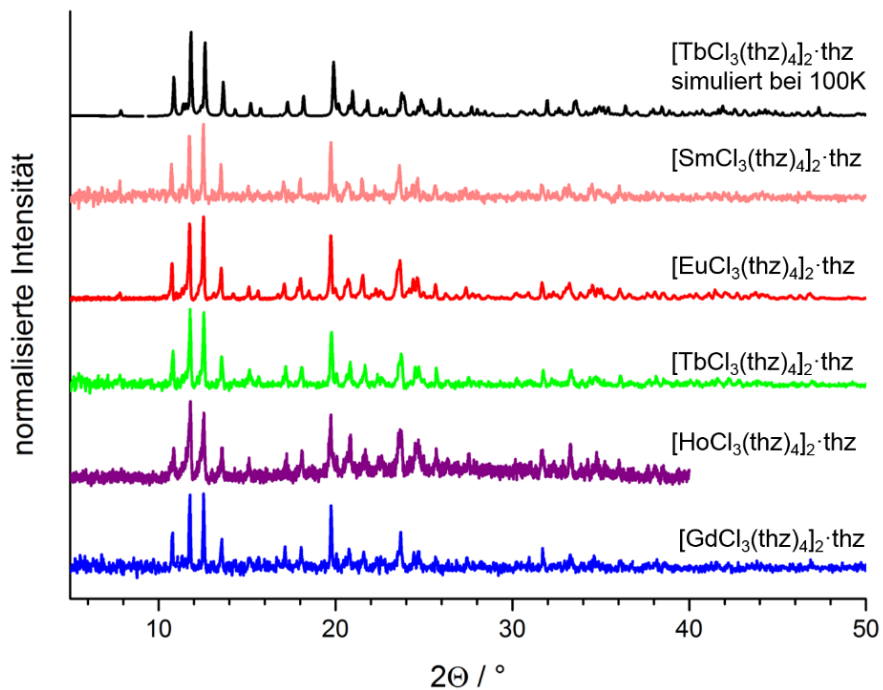
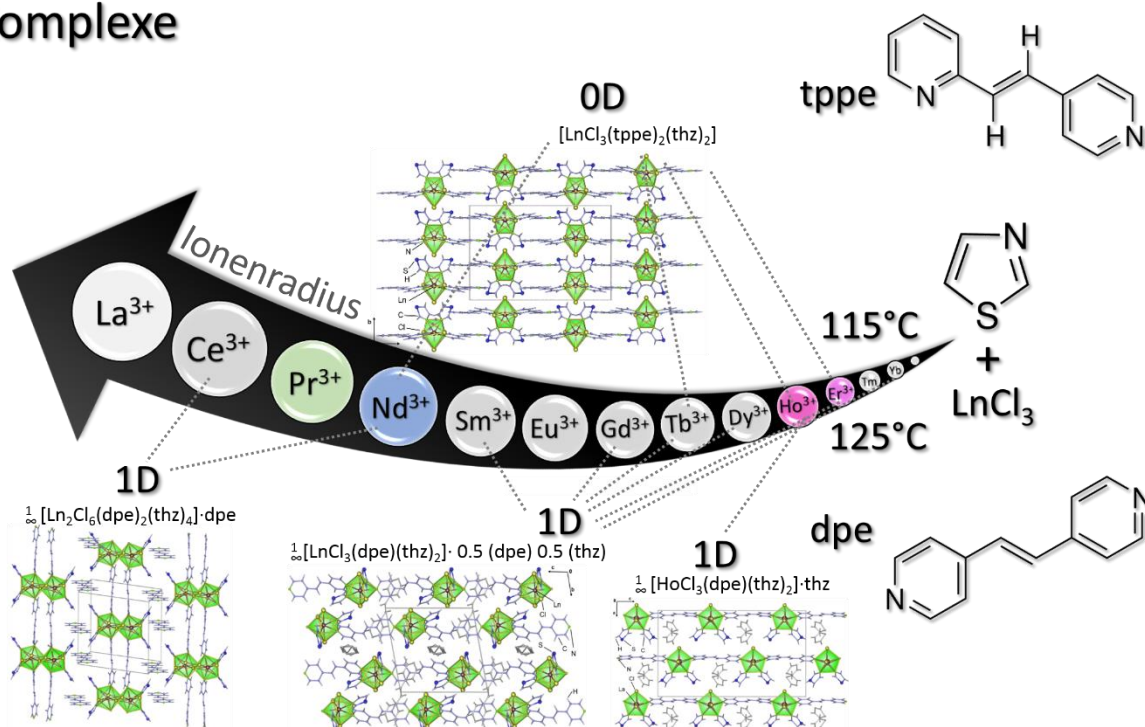


Abb. 18: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**) und Ho (**12**)) und $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$ (**13**). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{TbCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (**11**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

3.2 Strukturelle Charakterisierung von Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen mit ditopischen Pyridylliganden

Im folgenden Kapitel werden Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von Selten-Erd-Chloriden, Thiazol und ditopischen Pyridylliganden strukturell charakterisiert. Die ditopischen Pyridylliganden wurden herangezogen, um eine höhere Dimensionalität der Selten-Erd-Chlorid-Thiazolverbindungen zu erhalten, da eine Verbrückung des Schwefelatoms an ein weiteres Metallzentrum bis dato nicht beobachtet werden konnte. Hierfür wurden die Pyridylliganden 4,4'-Bipyridin (bipy), 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (dpe), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(pyridyl)ethylen (tppe), und 1,2-Di(4-pyridyl)ethan (dpa) herangezogen. Hiermit konnten unter solvothermalen Bedingungen die Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (Ln = Nd (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**), vgl. Abb. 19), die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)), $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**18**) - Er (**24**), Yb (**25**), vgl. Abb. 20)), $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (Ln = Ce (**26**), Nd (**27**)), $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5 (\text{dpe}) 0.5 (\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Gd (**29**) - Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**)),

Komplexe



Koordinationspolymere

Abb. 19: Übersicht der erhaltenen Thiazolverbindungen mit den ditopischen Pyridylliganden 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (dpe) und *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(pyridyl)ethylen (tppe) in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidchloride.

$\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2 \cdot \text{thz}$ (**34**, vgl. Abb. 19), $\frac{1}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**), Schichtstrukturen vom Typ $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**14**), Ce (**15**), vgl. Abb. 20), sowie dreidimensionale Gerüstverbindungen $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**40**) - Nd (**42**), Sm (**43**), Gd (**44**) - Er (**48**), Yb (**49**), Lu (**50**), vgl. Abb. 21)) erhalten werden.

Die grundlegende Baueinheit $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_2]$ wird durch die Linker bipy und dpe zu den strangförmigen Polymeren $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**16**), Nd (**17**)), $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**) - Er (**24**), Yb (**25**)), $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Gd (**29**), Tb (**30**), Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**)) und $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) verknüpft. Die Lanthanidionen in diesen Verbindungen sind alle verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert. In **28** - **33** sind die verknüpfenden Liganden (dpe) und die endständigen Thiazolliganden alternierend in der pentagonalen Ebene angeordnet, hingegen werden die Thiazole in **16** - **24** und **34** von bipy bzw. dpe flankiert. Letztere Anordnung findet sich ebenso in den Komplexen $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)), eine Verknüpfung zu einem linearen Strang wie mit dpe kann mit dem Liganden tppe hier aufgrund der Sterik nicht beobachtet werden.

Koordinationspolymere

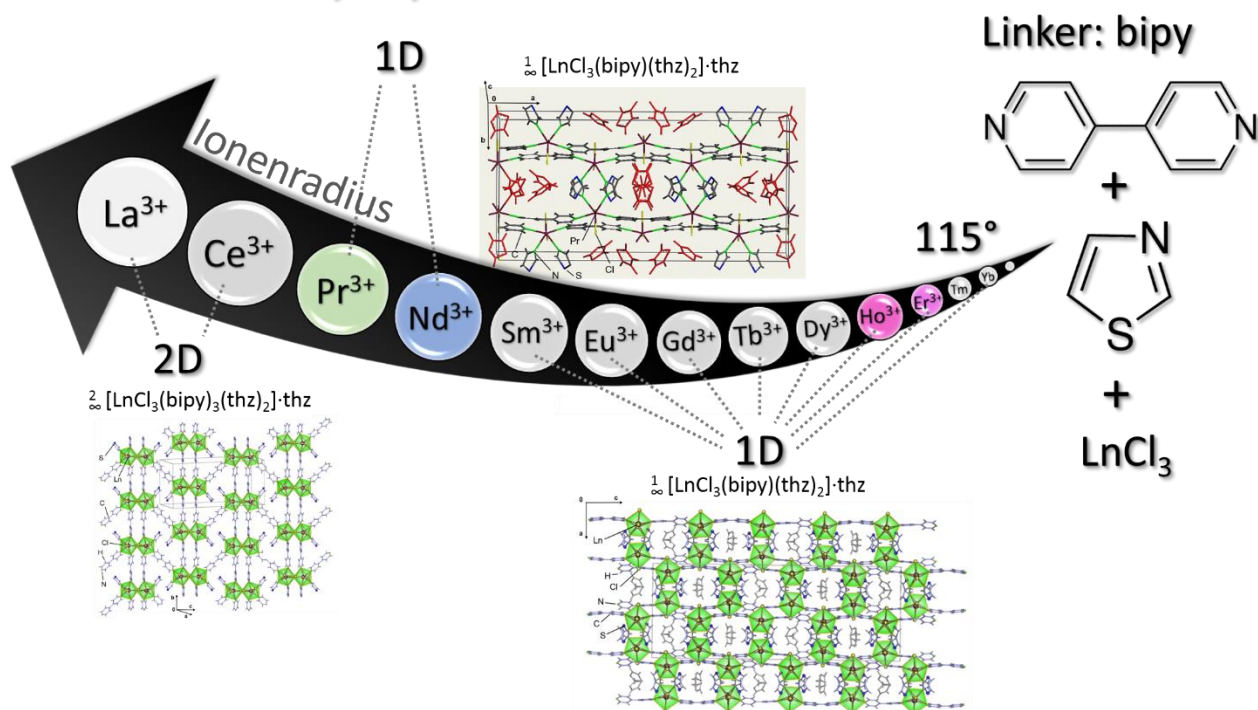


Abb. 20: Übersicht der erhaltenen Thiazolverbindungen mit dem ditopischen Pyridylliganden 4,4'-Bipyridin in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidchloride.

Mit dem Liganden dpa ist ein weiterer eindimensionaler Strang ${}^1_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) erhalten worden, der durch die alternierende Verknüpfung der dimeren Einheiten, die wiederum aus kantenverknüpften zweifach-überkappten Prismen aufgebaut sind, zustande kommt. Neben den Einzelsträngen konnten mit dem Linker dpe Doppelstränge der Formel ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**26**), Nd (**27**)), erhalten werden. Diese sind, wie der Strang **39**, aus dimeren Einheiten, die in diesem Fall durch kantenverknüpfte trigonale Dodekaeder entstehen, aufgebaut. Die leiterartige Struktur wird durch die Verknüpfung der Dimere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_4]$ durch parallel verlaufende dpe-Linker gebildet. Die Schichtstruktur ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**14**), Ce (**15**)) entsteht, wenn an dem gerade beschriebenen Doppelstrang zwei endständige Thiazolliganden an der dimeren Einheit durch zwei bipy-Linker ausgetauscht werden, die diagonal je zu einem weiteren Dimer verknüpfen. Die Topologie eines tetragonalen, planaren Shubnikov Netzwerks mit *sqI*-Typ ist bereits in den Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2](\text{dpa})_2 \cdot \text{dpa}$ ^[65] und ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$ ^[57, 81] aufgetreten.

Hingegen konnten bei höheren Synthesetemperaturen von 160°C im Vergleich zu den vorangegangenen Synthesen von **16** - **38** (Synthesetemp. 115 - 125°C) mit Ausnahme der Verbindung **39** mit dem Liganden dpa dreidimensionale Netzwerke ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**40**) - Nd (**42**), Sm (**43**), Gd (**44**) - Er (**48**), Yb (**49**), Lu (**50**)) erhalten werden (vgl. Abb. 21).

Koordinationspolymere

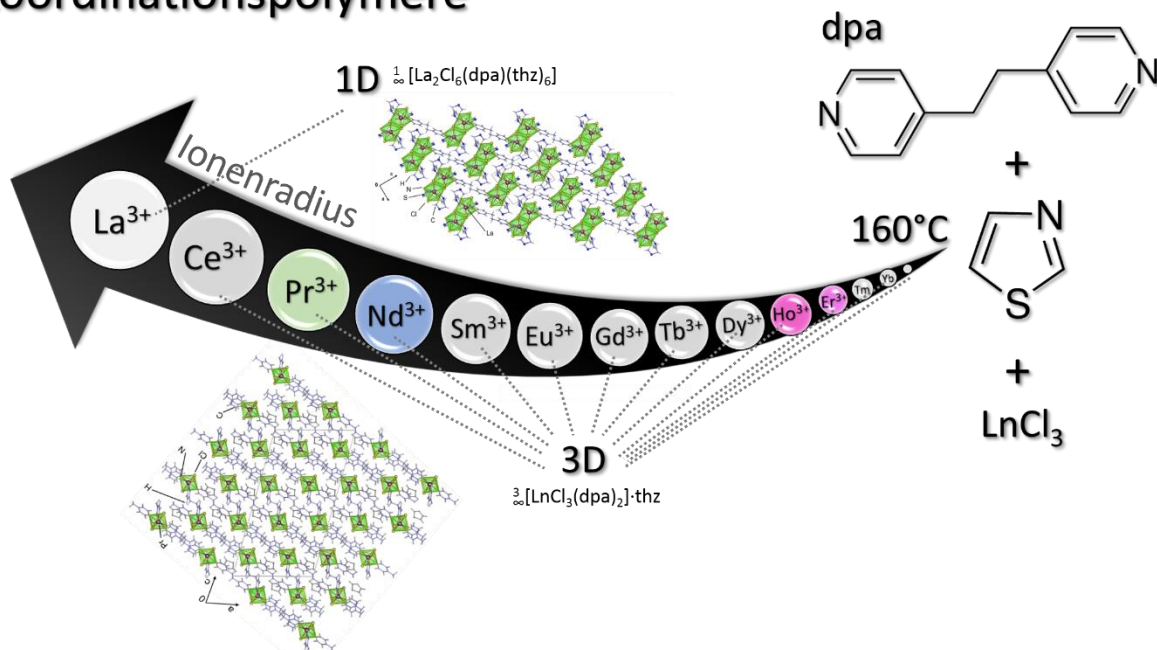


Abb. 21: Übersicht der erhaltenen Thiazolverbindungen mit dem ditopischen Pyridylliganden 1,2-Di(4-pyridyl)ethan (dpa) in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidchloride.

Die Schweratome weisen hier eine pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre auf, die im Vergleich zu allen vorangegangenen Verbindungen kein Thiazol enthält. Drei der vier koordinierenden dpa-Liganden verknüpfen in der pentagonalen Ebene zu je einem weiteren Metallzentrum, was letztendlich zur Ausbildung einer hexagonalen Struktur führt. Durch die freie Drehbarkeit der verbrückenden C₂-Einheit kann dpa zum einen in der *trans*-Form, die der Ligand in der Schichtstruktur einnimmt, und zum anderen in der *cis*-Form vorliegen. Letzteres führt zu einer Verknüpfung der hexagonalen Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit *dia*-Topologie. Thiazol liegt in diesen Verbindungen als nicht-koordinierendes Molekül in der Kristallstruktur vor.

Mit den Liganden bipy, dpe und dpa sind bisher zahlreiche Koordinationsverbindungen bekannt, mit einer direkten Koordination des Liganden an die Metallzentren sind diese hauptsächlich mit den Übergangsmetallchloriden bei dpe und dpa zu beobachten. Für die Liganden bipy, dpe und dpa finden sich unter anderem die eindimensionalen Verbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{ZnCl}_2(\text{dpe})]^{[165]}$ und $\overset{1}{\infty}[\text{MCl}_2(\text{dpa})]$ (M = Co,^[166] Ni,^[167] Zn,^[168]) in denen die Metallionen tetraedrisch koordiniert sind oder die Polymere $\overset{1}{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{dpa})(\text{dmp})_2]^{[169]}$ (dmp = 3,5-Dimethylpyridin) und $\overset{1}{\infty}[\text{CoCl}_2(\text{bipy})(\text{dmsO})_2]^{[170]}$ mit oktaedrischer Koordination des Metallzentrums. Höher kondensierte Netzwerke wie $\overset{2}{\infty}[(\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{dpe}))]^{[62]}$, $\overset{2}{\infty}[\text{CuCl}(\text{dpe})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[171]}$ $\overset{2}{\infty}[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})]^{[172]}$ die lumineszierende Schichtstruktur $\overset{2}{\infty}[\text{Ag}_3\text{Cl}_3(\text{dpa})_2]^{[62]}$ oder in Kombination mit den Carboxylliganden $\overset{3}{\infty}[\text{Zn}_2\text{Cl}(\text{dcb})(\text{dpa})]^{[173]}$ (dcb = 1,4-Dicarboxybenzen) wurden ebenso beobachtet.

Hingegen waren entsprechende polymere Lanthanidverbindungen mit dpe bis dato nicht bekannt. Mit einer direkten Koordination von dpe an das Metall traten bisher nur Komplexe auf, wie beispielsweise das photolumineszierende Diketonat $[\text{Eu}(\text{dpe})(\text{tta})_3(\text{MeOH})]^{[174]}$ (tta⁻ = Thenoyltrifluoroacetonato) oder $[\text{Ln}(\text{dpe})(\text{btfa})_3(\text{MeOH})]^{[63]}$ (btfa⁻ = 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butandion) (Ln = Eu, Gd); hier koordinieren neben dpe die stark elektronenziehenden Liganden tta⁻ und btfa⁻. Ebenso bekannt sind die wasserhaltigen Komplexe $[\text{LnX}_3(\text{dpe})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{[175]}$ (X = NO₃⁻, ClO₄⁻, NCS⁻, n = 2 - 3, m = 0, 6) oder die bimetallische Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Nd}_2\text{L}(\text{dpe})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[176]}$ (L = N,N'-Bis(3-methoxysalicyliden)ethylen-1,2-diamin). Lanthanidhaltige Koordinationspolymere wie $\overset{1}{\infty}[\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{bipy})]^{[27]}$ oder $\overset{3}{\infty}[\text{Ln}_2(\text{NDC})_3(\text{bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{bipy}^{[64]}$ (NDC = Naphthalendicarboxylat, Ln = Eu, Yb) mit bipy als Linker, in denen bipy neben sauerstoffhaltigen Liganden an das Metallzentrum koordiniert, sind bereits bekannt. Mit dem Linker dpa wurden dagegen nur der Komplex

$[\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{dpa})]^{[177]}$ (tta = Thenoyltrifluoroacetone) und ein Koordinationspolymer $[\text{Hdpa}]_{\infty}[\text{La}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4]^{[178]}$ strukturell aufgeklärt. Mit dem unsymmetrischen Linker tpe konnten zuvor weder lanthanidhaltige Komplexe noch Koordinationspolymere erhalten werden. Für die Übergangsmetalle Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Silber wurden vereinzelte Beispiele gefunden, in denen tpe als Coligand neben Thiocyanat oder auch Isophthalsäure und Terephthalsäure Polymere ausbildet.^[179-183]

Wasserfreie bzw. sauerstofffreie Koordinationspolymere, die auf einer ausschließlich halogenidhaltigen Selten-Erd-Stickstoffkoordination basieren, unter anderem die Verbindungen $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(1,3\text{-PhCN})_2]^{[161]}$ (Ln = Y, Dy, Ho, Er, Yb), $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(1,4\text{-PhCN})_2]^{[80]}$ (Ln = Sm, Gd, Tb), $\overset{3}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 5(\text{bipy})^{[79]}$ und $\overset{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})^{[81]}$ wurden durch die solvensfreie Schmelzsynthese^[51] erhalten. Die solvensfreien bipy-Reaktionssysteme konnten nun durch Zugabe der flüssigen Komponenten Thiazol oder Pyridin^[65] unter solvothormalen Bedingungen erweitert werden. In einem vergleichbaren Reaktionssystem aus Lanthanidchlorid, Pyridin und den Linkern bipy und dpe findet sich die baugleiche Einheit $[\text{LnCl}_3(\text{py})_2]$, die durch Verknüpfung der Linker zur Bildung von eindimensionalen Strängen mit pentagonalen bipyramidalen Koordinationssphären führt. Mit dem Liganden bipy wurden für eine Synthesetemperatur von 220 °C die Verbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ (Ln = Gd - Er, Yb)^[65, 78] beobachtet, die im Vergleich zu den thiazolhaltigen, linearen Polymeren **16** - **25** zick-zackförmige Stränge ausbilden.

Hingegen sind im Reaktionssystem mit dem Liganden dpe und Pyridin bzw. Thiazol isostrukturelle Verbindungen mit der Formel $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2/(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{py})/(\text{thz})$ zu beobachten. Die Schichtstruktur $\overset{2}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)) ist vergleichbar mit der ebenso bipy-haltigen Verbindung $\overset{2}{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot \text{py}$,^[65, 184] in der die dimeren Einheiten, die ebenfalls aus kantenverknüpften trigonalen Dodekaedern bestehen, durch parallel angeordnete bipy-Liganden zu Doppelsträngen verknüpft sind. Mittels vier weiterer bipy-Liganden, die diagonal zu je einem weiteren Dimer verknüpfen, entsteht so die Cer-haltige Schichtstruktur.

Um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu klären, wurden zusätzlich an den erhaltenen Verbindungen photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die sich in Kapitel 3.5 befinden. Weiterhin ist das thermische Verhalten bzw. die Stabilität der Strukturen von Interesse, daher wurden an den Verbindungen **15**, **16**, **18**, **27**, **31**, **34**, **37**, **41**, **42** und

44 simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 3.7.2.

Die Synthesvorschriften sowie die analytische Charakterisierung (IR, CHN) von **14** - **50** befinden sich im Anhang 2. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstrukturen folgt hiernach, ein allgemeines Vorgehen bei der Datenanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung findet sich in Kapitel 2.4.1.

3.2.1. Strukturelle Charakterisierung von $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = La (**14**), Ce (**15**)

Die Struktur der zweidimensionalen Koordinationspolymere $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)) konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomare Abstände und Winkel der isotypen Verbindungen **14** und **15** finden sich den Tabellen 9 und 10. Bei der Verfeinerung des nicht-koordinierenden Thiazolmoleküls stellte sich eine Fehlordnung heraus, die durch eine Verfeinerung, die zwei unterschiedliche Ausrichtungen der Ringe zueinander zuließ, behoben werden konnte.

Tab. 9: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)).

	La (14)	Ce (15)
Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Cl}_6\text{La}_2\text{N}_9\text{S}_3$	$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Cl}_6\text{Ce}_2\text{N}_9\text{S}_3$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	1214,48	1216,90
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /pm	1433,9(3)	1428,44(8)
<i>b</i> /pm	1222,9(2)	1215,99(7)
<i>c</i> /pm	2699,6(5)	2691,9(2)
β /°	97,92(3)	97,813(2)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	4688,4(2)	4632,3(5)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} /g/cm ³	1,696	1,7373
μ /cm ⁻¹	23,10	24,61
<i>F</i> (000)	2335	2372
Messtemperatur/K	100	
Kristallgröße/mm ³	0,26 x 0,29 x 0,38	0,07 x 0,14 x 0,31
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm	
Messbereich/°	3,04 \leq 2 θ \leq 60,10	3,06 \leq 2 θ \leq 56,74
Diffraktometer	Apex II	
Zahl der gemessenen Reflexe	35484	34774
Zahl der unabhängigen Reflexe	5860	5319
Zahl der verfeinerten Parameter	273	281
<i>R</i> ₁ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0258	0,0222
<i>R</i> ₁ (alle) ^a	0,0296	0,0256
w <i>R</i> ₂ (alle) ^b	0,0664	0,0512
<i>S</i>	1,077	1,0423
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,15/-0,87	0,84/-1,03

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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.

Tab. 10: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\overset{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)).

Abstände / pm		Winkel / °	
$\overset{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (14)			
La – Cl1	290,12(10)	Cl1 – La – Cl2	72,98(3)
La – Cl1 ¹	295,05(8)	Cl1 – La – Cl1 ¹	69,70(3)
La – Cl2	278,19(8)	Cl1 – La – Cl3	74,61(3)
La – Cl3	280,55(10)	Cl2 – La – Cl3	143,12(3)
La – N1	280,2(2)	N1 – La – N2	73,43(7)
La – N2	280,4(2)	N2 – La – N3	66,14(6)
La – N3	265,8(2)	N1 – La – Cl3	74,74(6)
La – N4	264,5(2)	N1 – La – Cl2	73,50(6)
C(C=C/N)	131,0(5)-148,8(4)	N2 – La – Cl2	75,13(5)
C=S/C-S	159,7(4)-176,0(3)	N3 – La – Cl3	104,07(5)
$\overset{2}{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (15)			
Ce – Cl1	292,42(5)	Cl1 – Ce – Cl2	72,92(2)
Ce – Cl1 ¹	287,90(5)	Cl1 – Ce – Cl1 ¹	69,54(2)
Ce – Cl2	275,73(6)	Cl1 – Ce – Cl3	74,32(2)
Ce – Cl3	278,01(6)	Cl2 – Ce – Cl3	143,64(2)
Ce – N1	277,3(2)	N1 – Ce – N2	72,86(6)
Ce – N2	278,2(2)	N2 – Ce – N3	66,42(6)
Ce – N3	265,7(2)	N1 – Ce – Cl3	74,99(5)
Ce – N4	261,3(2)	N1 – Ce – Cl2	73,89(5)
C(C=C/N)	131,5(4)-148,7(3)	N2 – Ce – Cl2	75,00(4)
C=S/C-S	159,3(4)-175,3(3)	N3 – Ce – Cl3	103,07(5)

Symmetrieeoperation: ¹-x, y, ¹/₂-z.

Bei der Struktur $\overset{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)), die in der monoklinen Raumgruppe C2/c kristallisiert, handelt es sich um ein zweidimensionales Netzwerk. Die Ln-Atome, die eine unabhängige kristallographische Lage besetzen, sind die Zentralatome einer dimeren Einheit aus zwei kantenverknüpften verzerrt trigonalen Dodekaedern, in denen die Ln-Atome jeweils von einem Thiazol, drei 4,4'-Bipyridinliganden, zwei terminalen Chloridionen sowie zwei verbrückenden μ_2 -Chloridionen umgeben sind (vgl. Abb. 22).

Die verbrückenden Ln-Cl-Abstände sind wie erwartet, um bis zu 17 pm länger als die terminalen Ln-Cl-Abstände (vgl. Tab. 10). Diese liegen im gleichen Bereich wie beispielsweise die La-Cl-Abstände in Verbindung $\overset{3}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5]\cdot 4(\text{bipy})$ mit Abständen von La-Cl_{endständ.} mit 276,0 - 280,6 pm und von La-Cl_{verbrück.} mit 288,7 - 296,4 pm. Vergleichbar sind ebenso die La-N-Abstände im Bereich von 264,5(2) bis 280,2(2) pm mit denen in Verbindung $\overset{2}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2]\cdot\text{dpe}$ ^[65] mit 264,3 - 283,1 pm. Die Abstände in der Cer-haltigen Verbindung **15** korrelieren mit den Abständen in der strukturell sehr ähnlichen Verbindung $\overset{2}{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4]\cdot\text{py}$.^[184] Hier liegen Abstände für Ce-Cl_{endständ.} mit 274,16 - 278,27 pm, Ce-Cl_{verbrück.} mit 286,64 - 295,25 pm und Ce-N mit 262,8 - 283,7 pm vor (vgl. Tab. 10).

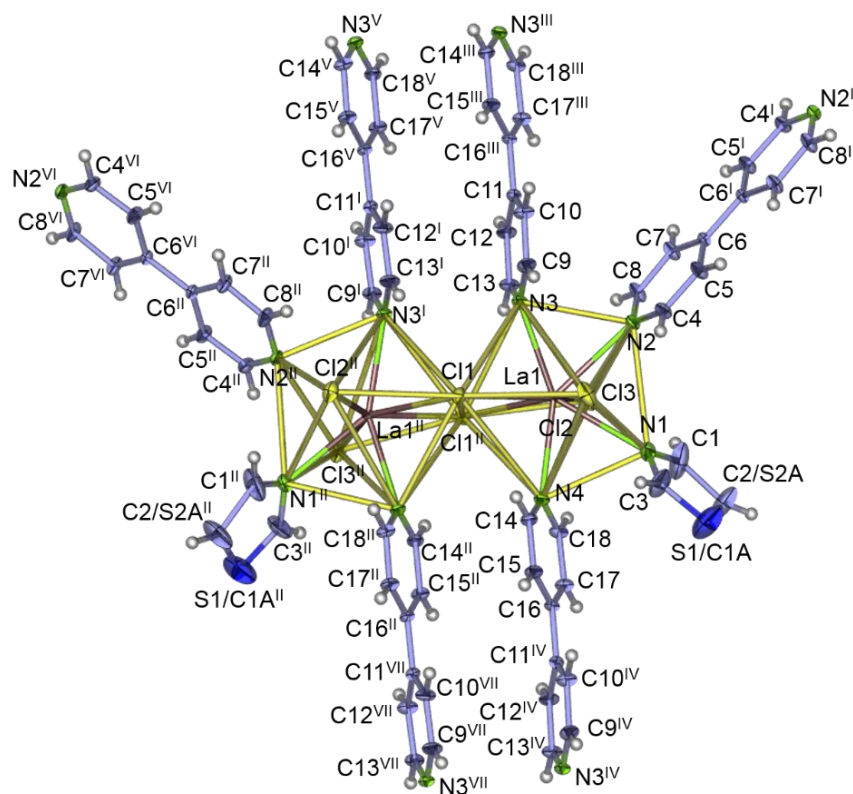


Abb. 22: Erweiterte Koordinationssphäre der Ln-Atome von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**), hier für Ln = La), mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieoperationen : ${}^{\text{I}}$ $1/2-x, 5/2-y, 1-z$, ${}^{\text{II}}$ $-x, y, 1/2-z$, ${}^{\text{III}}$ $x, 1+y, z$, ${}^{\text{IV}}$ $x, y-1, z$, ${}^{\text{V}}$ $-x, 1+y, 1/2-z$, ${}^{\text{VI}}$ $x-1/2, 5/2-y, z-1/2$, ${}^{\text{VII}}$ $-x, 1-y, 1/2-z$.

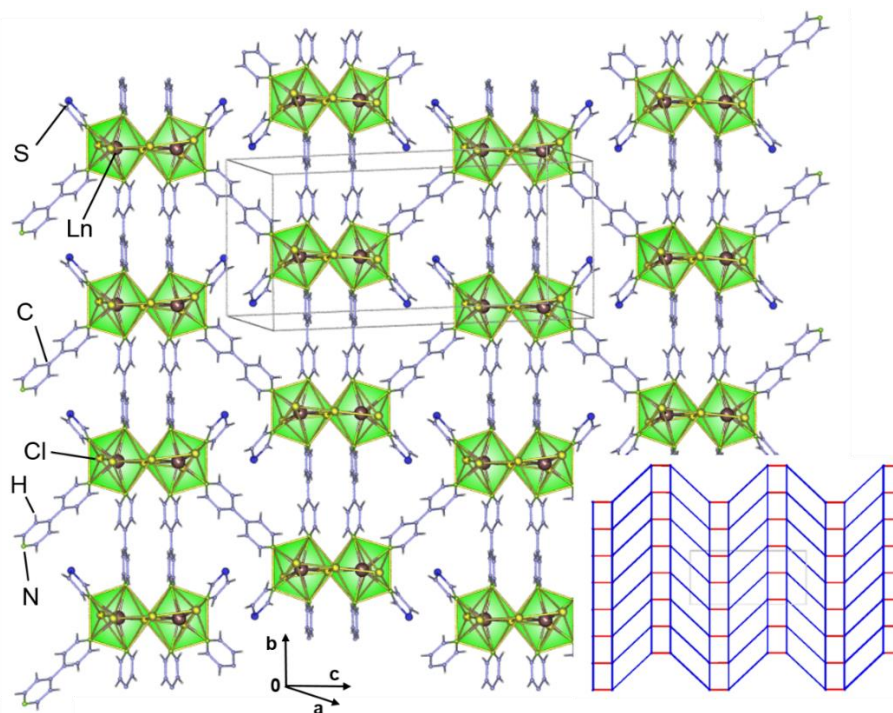


Abb. 23: Darstellung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**), hier für Ln = La) mit farbigen Polyedern. Die nicht-kordinierenden Thiazolmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht abgebildet. Die Graphik unten rechts stellt die Schicht topologisch dar (rote Linien: Doppelchloridbrücke, blaue Linien: verbundene 4,4'-Bipyridinliganden).

Alle sechs koordinierenden Bipyridinliganden der dimeren Einheit aus kantenverknüpften Dodekaedern verbrücken $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ an je ein weiteres Metallzentrum. Die leiterartigen Stränge, die durch die Verknüpfung der Dimere durch zwei parallel verlaufende Bipyridinliganden entlang der b -Achse entstehen, sind diagonal über zwei weitere Bipyridinliganden verknüpft, was wiederum zur Ausbildung einer zweidimensionalen Schichtstruktur führt (vgl. Abb. 23). Zwischen den Schichten, die parallel übereinander angeordnet sind, finden sich nicht-koordinierende Thiazolmoleküle (vgl. Abb. 24).

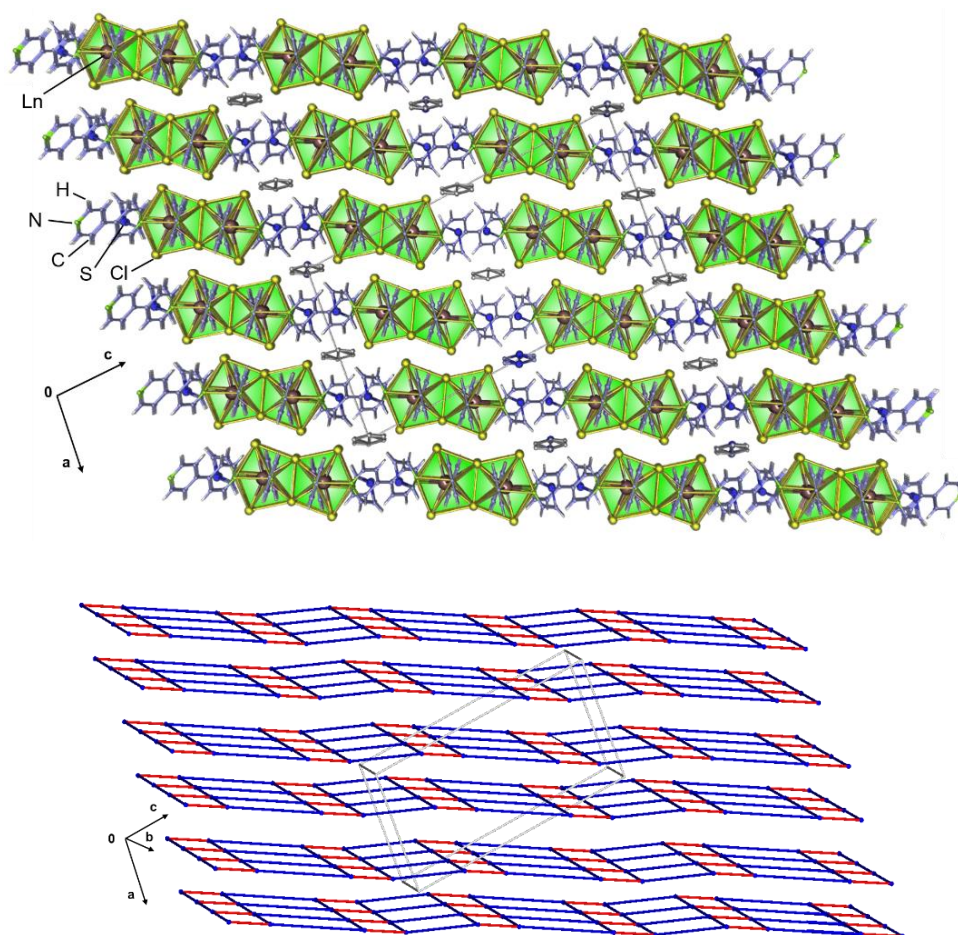


Abb. 24: Darstellung der Kristallstruktur von ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**14**), Ce (**15**), hier für $\text{Ln} = \text{La}$) entlang $[010]$ mit farbigen Polyedern (oben). Die nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle sind grau eingefärbt. Topologische Darstellung (rote Linien: Doppelchloridbrücke, blaue Linien: verbrückende Bipyridinliganden, unten).

Die topologische Betrachtung des zweidimensionalen Netzwerkes ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**14**), Ce (**15**)) mit dem Programm TOPOS^[185] ergab unter der Annahme, dass sowohl verbrückende Chloridionen wie Bipyridin als Linker topologisch gleichgestellt sind, zwei verschiedene Viererumläufe (vgl. Abb. 23/24). Einer davon entsteht durch die Verknüpfung der Ln^{3+} -Konnektivitätszentren mittels vier verbrückender Bipyridinliganden und der andere

durch die Verknüpfung von Ln^{3+} mittels zweier Doppelchloridbrücken und zweier Bipyridinliganden. Es handelt sich insgesamt betrachtet um ein uninodales 4-c Netz. Die Topologie wird weiterhin auch als tetragonales, planares Shubnikov Netzwerk mit *sq*-Typ beschrieben. Dieser Netzwerktyp lässt sich analog in den Verbindungen $\infty[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2](\text{dpa})_2 \cdot \text{dpa}$,^[65] $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]$,^[57, 81] $\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$ ^[65] und $\infty[\text{M}(\text{tris}(\text{nicotinoyl-}N\text{-oxid})(\text{cyclotri-guaiacylen})_2(\text{dmf})_2) \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 8(\text{dmf})$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}$)^[186] finden.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur aus der Einkristallstrukturanalyse und der Struktur der Bulkmaterialien zu überprüfen, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial der Verbindungen $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**14**), Ce (**15**)) durchgeführt. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Strukturen der Bulksubstanz von **14** und **15** mit den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm in den Reflexlagen sowie -intensitäten übereinstimmen. Zusätzlich findet sich eine Nebenphase in **14**, die auf nicht abregiertes Edukt LaCl_3 (pdf: 01-073-0725) zurückzuführen ist, welches laut quantitativer Rietveldanalyse noch zu mindestens 4 % im Produkt enthalten ist. Da die Ergebnisse der Elementaranalyse (vgl. Anhang 2) auf einen höheren Anteil von LaCl_3 schließen lassen und das zugrundeliegende Pulverdiffraktogramm der Bulksubstanz (vgl. Abb. 25) einen großen amorphen Anteil aufweist, kann die quantitative Menge LaCl_3 höher liegen, da die Pulverdiffraktometrie nur kristalline Anteile erfasst.

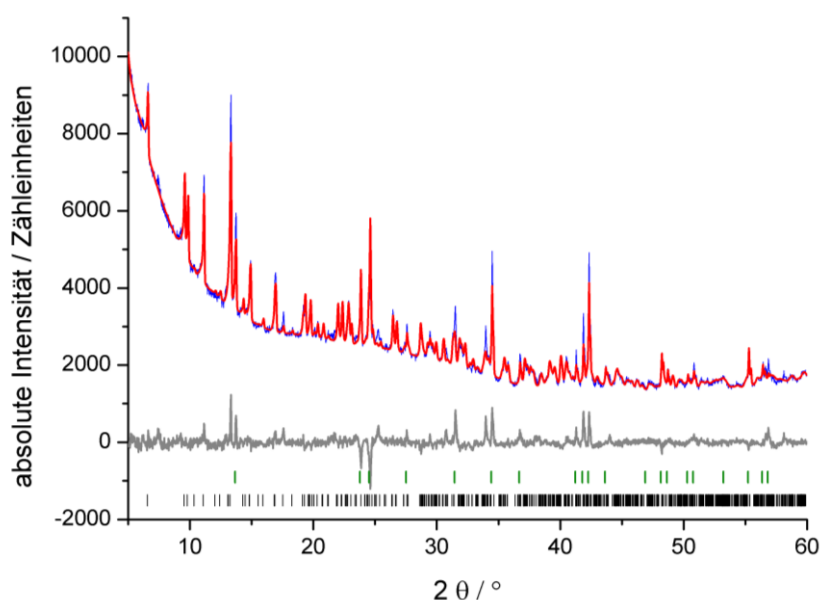


Abb. 25: Rietveldplot der pulverdiffraktometrischen Untersuchung der Verbindung $\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**14**). Das blaue Pulverdiffraktogramm ist das gemessene, das rote das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm. Die graue Linie gibt den Differenzplot an, die grünen Striche die Reflexpositionen von LaCl_3 (pdf: 01-073-0725) und die schwarzen Striche die von $\infty[\text{LaCl}_3(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**14**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

3.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)

Ein Strukturmodell für die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)) konnte mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Für die Pr-haltige Verbindung **16** wurden ein leicht grünliches, transparentes Blöckchen ($0,07 \times 0,09 \times 0,19 \text{ mm}^3$) und für Verbindung **17** ein violett-blaues, transparentes Blöckchen ($0,06 \times 0,18 \times 0,21 \text{ mm}^3$) auf einer Apex II bei 100 K vermessen. Im Rahmen der Strukturverfeinerung traten sowohl ein koordinierendes sowie nicht-koordinierende Thiazolmoleküle stark fehlgeordnet auf. Dies zeigte sich in einer massiven Verzerrung der erwarteten Atomanordnungen der planaren Heterozyklen. Zudem konnte die genaue Position des nicht-koordinierenden Thiazolmoleküls nicht bestimmt werden. Trotz verschiedener Fehlordnungsansätze inklusive Überprüfung des Kristallsystems und der Raumgruppe konnte keine physikalisch sinnvolle Lösung erhalten werden. Durch das Programm Materials Studio^[187] wurden die fehlgeordneten Thiazolmoleküle in das aus Einkristallstrukturdaten erhaltene Modell modelliert und nachfolgend wurde das Modell geometrieoptimiert. Anschließend wurde dieses Strukturmodell mit dem Programm TOPAS^[96] als Startpunkt für eine Rietveldverfeinerung an einem an der Bulksubstanz gemessenem Pulverdiffraktogramm genutzt (vgl. Abb. 26).

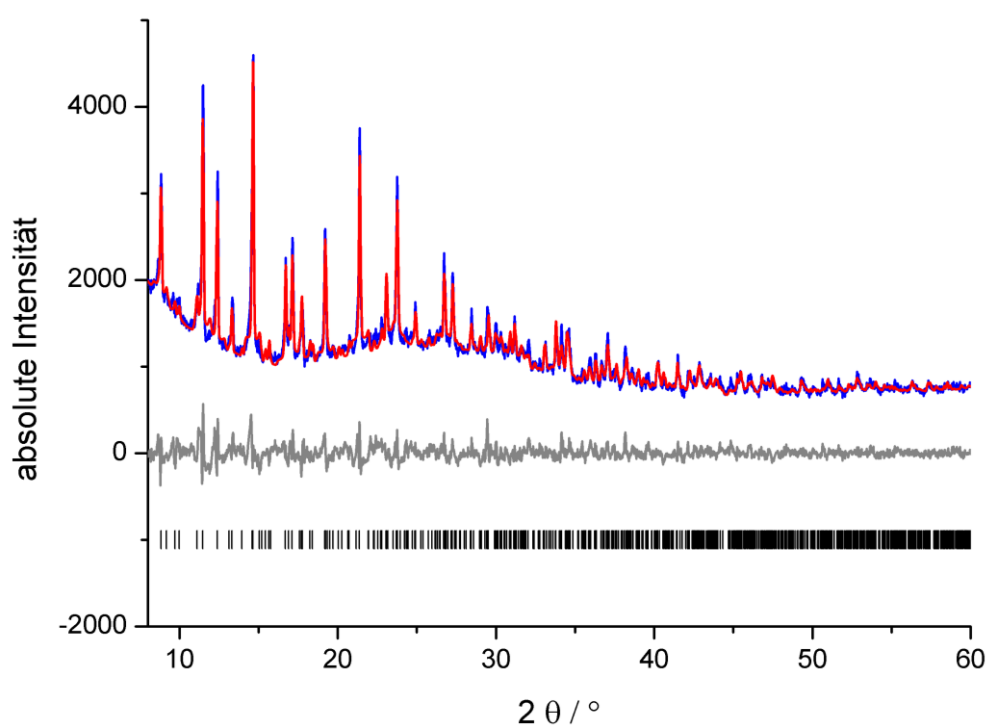


Abb. 26: Gemessenes (blau) sowie berechnetes Diffraktogramm (rot) von $\frac{1}{\infty}[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**). Der Differenzplot ist in grau, mögliche Reflexpositionen in schwarz (Cu-K α = 154,06 pm).

Die Reflexprofile wurden durch den Fundamentalparameteransatz beschrieben, die bevorzugte Orientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung beschrieben. Die Lageparameter der Pr und Cl-Atome konnten frei verfeinert werden bis auf Pr-Atompositionen mit speziellen Lagen, die Temperaturfaktoren wurden nicht verfeinert. Durch das vorliegende Einkristallstrukturmodell von $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**) wurden die Abstände und Winkel der nicht fehlgeordneten 4,4'-Bipyridin- und Thiazol-Liganden auf sinnvolle Werte gesetzt und durch *rigid body constraints* festgehalten; gerechtfertigt wird dieses Vorgehen durch die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome der aromatischen, planaren Heterozyklen und den dadurch resultierenden Winkel.

Um die Struktur korrekt zu beschreiben, war es notwendig für die Pr-N-Abstände sowie die Pr-Cl-Abstände eine Einschränkung hinsichtlich des Mindestwertes zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte auszuschließen. Des Weiteren waren Einschränkungen bezüglich der H-H-Abstände innerhalb der Struktur notwendig. Durch die Verfeinerung von Position und Orientierung der in *rigid body constraints* zusammengefassten Atomlagen konnten die Lageparameter des 4,4'-Bipyridin- und Thiazol-Liganden verfeinert werden. Abbildung 26 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve. Trotz Einschränkungen in der Kristallinität des Bulkproduktes konnte somit ein vollständiges, sinnvolles chemisches Bild der Struktur erhalten und verfeinert werden (vgl. Abb. 27).

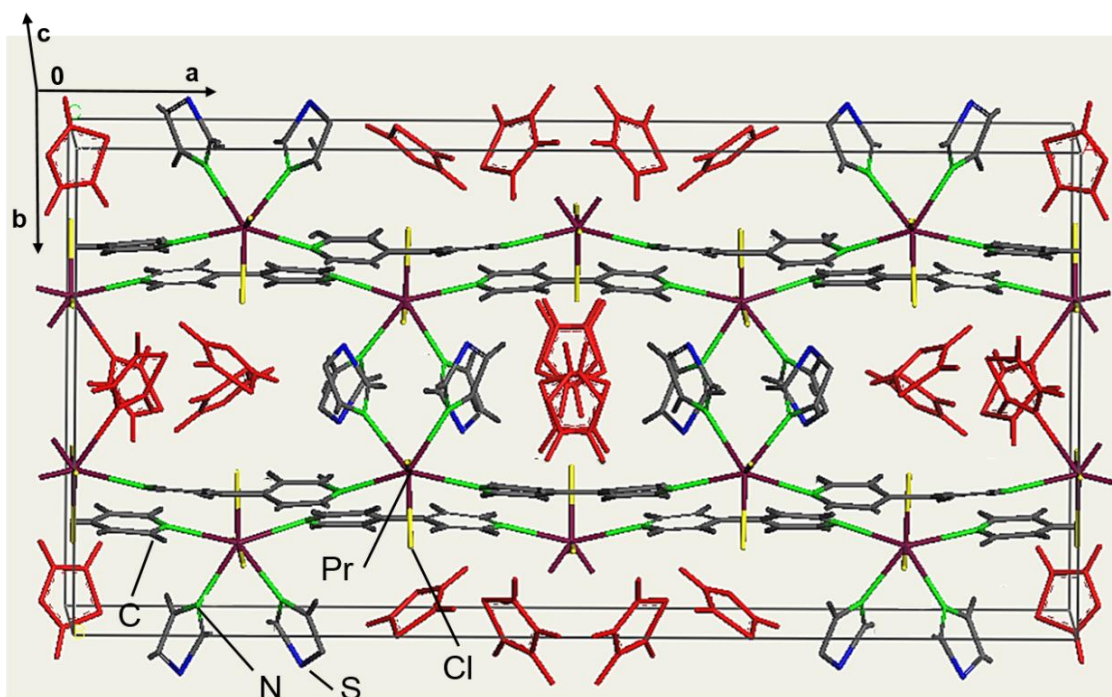


Abb. 27: Darstellung der mit TOPAS Academic modellierten Kristallstruktur $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**). Die nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle sind rot eingefärbt.

Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Ausgewählte kristallographische Daten, Standardabweichungen in Klammern und Angaben zur Verfeinerung der Struktur von ${}^1\text{PrCl}_3(\text{bipy})_2(\text{thz})_2 \cdot \text{thz}$ (**16**).

Pr (16)	
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{PrN}_5\text{S}_3$
Molare Masse/ g mol^{-1}	668,29
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Cmc}2_1$
a/pm	3639,74(7)
b/pm	1769,70(6)
c/pm	1209,75(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	7575(3)
Z	12
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1,607(3)
μ/cm^{-1}	17,10(3)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Messtyp	Transmission
Messtemperatur/K	297
Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,060$)
Messbereich/ $^\circ$	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Zahl der gemessenen Reflexe	542
Gemessene Datenpunkte	2175
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von ${}^1\text{PrCl}_3(\text{bipy})_3(\text{thz})_2 \cdot \text{thz}$ (16) verwendet
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[96]
Zahl verfeinerter Parameter	95 (12 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,028$, $wR_p = 0,058$ $R_{\text{Bragg}} = 0,016$ $\chi^2 = 2,076$ Weighted Durbin Watson = 0,640

Die Verbindung ${}^1\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2 \cdot \text{thz}$ (**16**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ und bildet eindimensionale Stränge, bei denen die Praseodym Schweratome verzerrt pentagonal-bipyramidal von vier Stickstoffatomen (je zwei von thz und verknüpfendem bipy) und drei Chloridionen umgeben sind (vgl. Abb. 27).

Da während der Strukturverfeinerung durch Rietveldmethoden Einschränkungen bezüglich der Atomabstände vorgenommen werden mussten, ist eine Abstands- und Winkeldiskussion nicht legitim. Anhand von Abbildung 27 ist zu sehen, dass die Rietveldverfeinerung zwar noch Modellcharakter hat, dennoch kann diese im Rahmen der Arbeit zur Strukturbeschreibung sinnvoll herangezogen werden. Ferner kann die Verfeinerung mit der Zusammensetzung

$\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)) auch durch die Bestimmungen der Zusammensetzung mittels Elementaranalysen untermauert werden (vgl. Anhang 2).

Für die Verbindung $\infty[\text{NdCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**17**) konnte weiterhin der isotype Charakter zu $\infty[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**) (vgl. Abb. 28) durch erfolgreiches Indizieren in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ und einer Verfeinerung der Gitterparameter bestätigt werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 3628,02(7)$ pm, $b = 1767,11(4)$ pm und $c = 1207,16(6)$ pm.

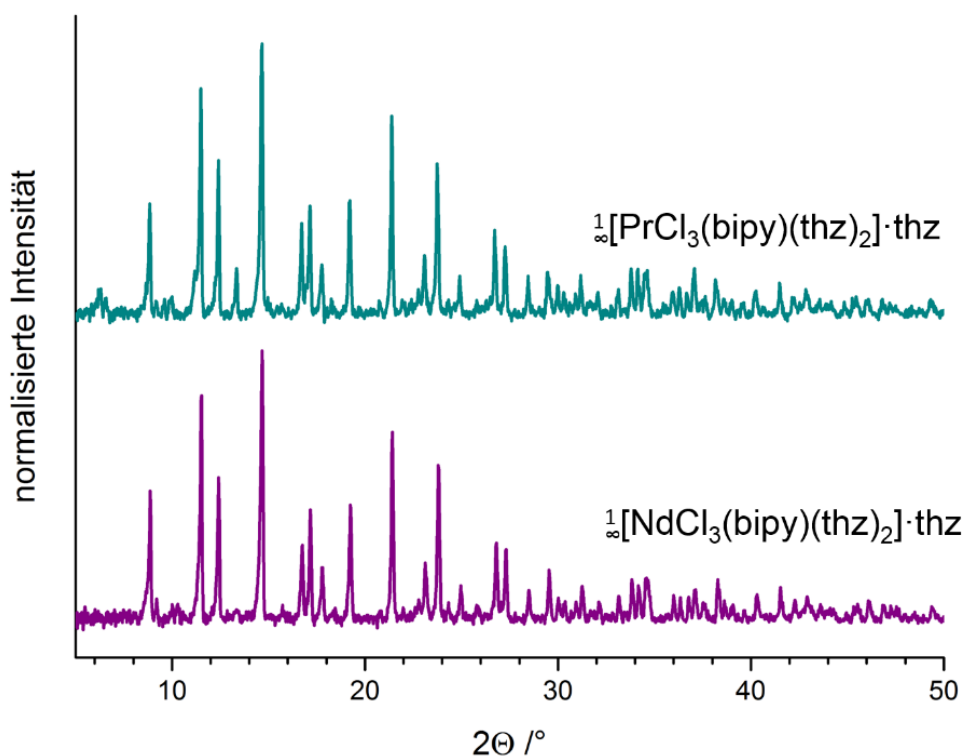


Abb. 28: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)).

3.2.3 Strukturelle Charakterisierung von $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Sm (**18**), Eu (**19**), Gd (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Ho (**23**), Er (**24**), Yb (**25**)

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten die Strukturen der eindimensionalen Koordinationspolymere $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**18**), Er (**24**)) bestimmt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel von **18** und **24** sind in den Tabellen 12 und 13 aufgelistet.

Tab. 12: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**18**), Er (**24**)).

	Sm (18)	Er (24)
Summenformel	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ SmN ₅ S ₃	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ ErN ₅ S ₃
Molare Masse/ g mol ⁻¹	668,29	685,19
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	Pbca
a/pm	1753,1(4)	3477,0(7)
b/pm	1185,8(2)	1184,0(2)
c/pm	4817,8(10)	4768,8(10)
V/10 ⁶ pm ³	10016(3)	19631(7)
Z	16	32
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,774	1,858
μ/cm^{-1}	29,35	40,24
F(000)	5237	10672
Messtemperatur/K	168	100
Kristallgröße/mm ³	0,07 x 0,09 x 0,19	0,08 x 0,09 x 0,11
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm	
Messbereich/ $^\circ$	2,86 $\leq 2\theta \leq 60,16$	1,70 $\leq 2\theta \leq 56,66$
Diffraktometer	Apex I	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	99097	125840
Zahl der unabhängigen Reflexe	10171	14215
Zahl der verfeinerten Parameter	561	1129
R ₁ für Reflexe mit F ₀ >2 σ (F ₀) ^a	0,0430	0,0410
R ₁ (alle) ^a	0,0573	0,0859
wR ₂ (alle) ^b	0,1071	0,0840
S	1,271	1,005
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,41/-2,29	0,97/-1,06

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

Die Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**18**), Er (**24**)) kristallisieren nicht isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca. Die *a*-Achse der Elementarzelle der Er-haltigen Verbindung (**24**) ist doppelt so lang wie die der Sm-haltigen Verbindung. Eine Halbierung der *a*-Achse von **24** wie in **18** führt zu einer nicht zulässigen Verkürzung der H-H-Abstände zwischen den eindimensionalen Strängen, daher wurde mittels cell_now und Platon (s. Kap. 2.4.1) eine Verdoppelung der *a*-Axe vorgenommen, um ausreichende H-H-Abstände der koordinierenden Thiazolliganden eines eindimensionalen Strangs zu dem parallel verlaufenden Strang zu gewährleisten. Die beiden Strukturen unterscheiden sich lediglich in der Länge ihrer *a*-Achse. Das dreiwertige Samariumion nimmt zwei unabhängige kristallographische Lagen ein, das dreiwertige Erbiumion hingegen vier; die Ln-Ionen sind alle jeweils mit einer Koordinationszahl von sieben verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben. Die pentagonale, äquatoriale Ebene wird durch ein Chloridion und vier Stickstoffatome aufgespannt, zwei Chloridionen

befinden sich in axialer Position über- und unterhalb der Ebene. Zwei der vier Stickstoffatome können zwei Thiazolmolekülen zugeordnet werden, die zwei anderen jeweils einem Bipyridinliganden. Die beiden Bipyridinmoleküle flankieren die beiden direkt nebeneinander positionierten, koordinierenden Thiazolmoleküle (vgl. Abb. 29).

Tab. 13: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**18**), Er (**24**)).

Abstände / pm		Winkel / °	
$^1[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (18)			
Sm1 – Cl1	265,68(12)	Cl1 – Sm1 – Cl2	87,26(4)
Sm1 – Cl2	268,27(12)	Cl2 – Sm1 – C3	105,47(4)
Sm1 – Cl3	265,72(12)	Cl1 – Sm1 – Cl3	166,92(4)
Sm1 – N1	259,9(4)	N1 – Sm1 – N2	70,96(13)
Sm1 – N2	259,6(4)	N2 – Sm1 – N3	69,59(12)
Sm1 – N3	257,6(4)	N1 – Sm1 – N8'	69,70(12)
Sm1 – N8'	257,6(4)	N1 – Sm1 – Cl1	80,58(9)
C-(C=C/N)	127,7(8)-156,7(6)	N1 – Sm1 – Cl2	141,57(9)
C=S/C-S	162,6(5)-176,6(4)	N1 – Sm1 – Cl3	90,85(9)
$^1[\text{ErCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (24)			
Er1 – Cl1	259,08(13)	Cl1 – Er1 – Cl2	106,25(5)
Er1 – Cl2	261,5(2)	Cl2 – Er1 – C3	85,95(4)
Er1 – Cl3	259,02(13)	Cl1 – Er1 – Cl3	167,79(5)
Er1 – N1	255,1(4)	N1 – Er1 – N2	70,38(13)
Er1 – N2	254,0(4)	N2 – Er1 – N3	70,13(14)
Er1 – N3	250,1(4)	N1 – Er1 – N8'	69,82(14)
Er1 – N8'	251,7(4)	N1 – Er1 – Cl1	86,50(10)
C-(C=C/N)	127,6(8)-151,3(7)	N1 – Er1 – Cl2	142,77(11)
C=S/C-S	163,5(6)-175,1(4)	N1 – Er1 – Cl3	83,38(10)

Symmetrieeoperation: $^1x, ^3/2 - y, ^1/2 + z$.

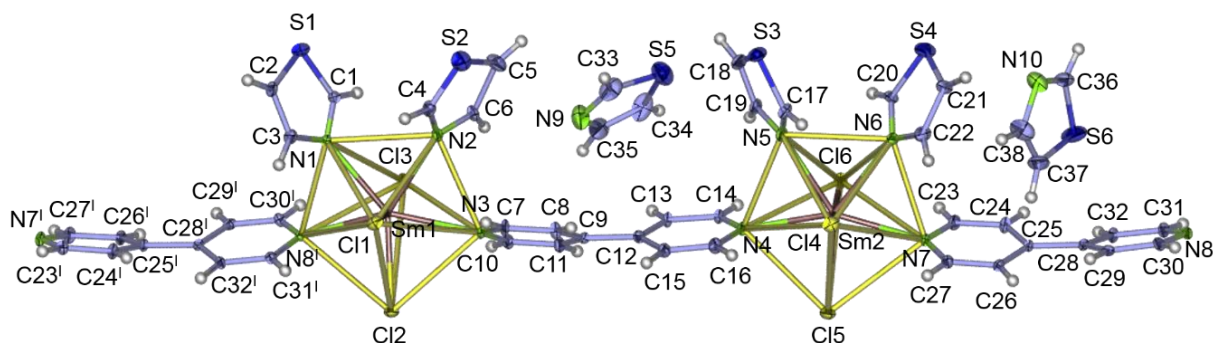


Abb. 29: Struktureller Ausschnitt aus der Struktur des 1D-Strangs $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**18**), Er (**24**), hier mit Ln = Sm), mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperation: $^1x, ^3/2 - y, ^1/2 + z$.

Die Verzerrung der Bipyramide, die durch die unterschiedlich großen Ln-N- und Ln-Cl-Abstände entsteht, ist vor allem am axialen Winkel Cl1-Ln-Cl3 (Cl1-Sm1-Cl3: 166,92(4) °, Cl1-Er1-Cl3: 167,79(5) °), der im Idealfall 180 ° betragen sollte, deutlich zu erkennen. Die Sm-N- sowie Er-N-Abstände (vgl. Tab. 13) korrelieren mit entsprechenden Abständen in strukturell ähnlichen Verbindungen wie ∞ [Sm₂Cl₆(bipy)₃]·2(bipy)^[81] (257,9 - 262,7 pm) und [Er₂Cl₆(μ₂-bipy)(py)₆]^[56] (248,07 - 257,6 pm). Die Ln-Cl-Abstände der axial angeordneten Chloridionen sind in beiden Verbindungen **18** und **24** wie erwartet, um 2 bis 4 pm kürzer als die der äquatorial angeordneten Chloridionen (vgl. Tab. 13). Zudem liegen die Ln-Cl-Abstände im gleichen Bereich wie die entsprechenden Abstände in den Verbindungen [Sm₂Cl₆(μ₂-bipy)(py)₆]^[56] (Sm-Cl: 265,35 - 269,48 pm) und ∞ [ErCl₃(dpa)(py)₂]·0.5(dpa)0.5(py)^[65] (Er-Cl: 258,22 - 264,60 pm).

Die [LnCl₃(thz)₂]-Einheiten werden durch Bipyridinliganden entlang der *c*-Achse zu nahezu linearen eindimensionalen Strängen verknüpft, diese Stränge sind entlang [001], um die Hälfte der Länge eines Bipyridinliganden gegeneinander verschoben.

Die Stränge sind innerhalb der *ab*-Ebene alternierend um 180 ° gedreht zueinander angeordnet (vgl. Abb. 30). Zusätzlich finden sich in den Kavitäten zwischen den Strängen zwei nicht-kordinierende Thiazolmoleküle pro Formeleinheit.

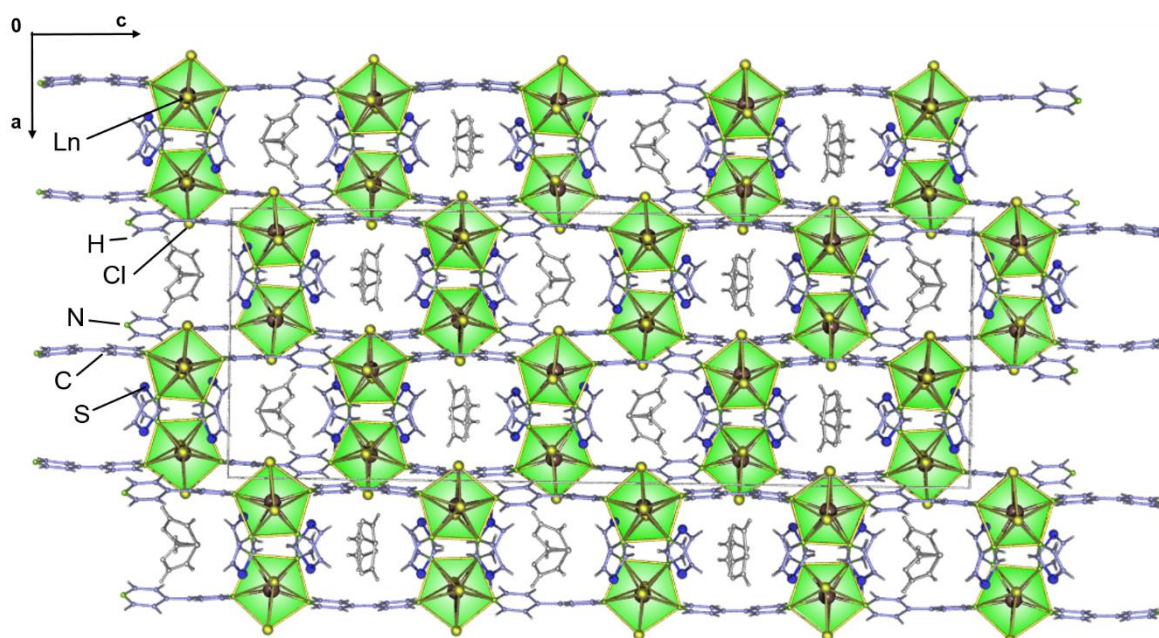


Abb. 30: Darstellung der Kristallstruktur von ∞ [LnCl₃(bipy)(thz)₂]·thz (Ln = Sm (**18**), Er (**24**), hier mit Ln = Sm) mit farbigen Polyedern entlang [010]. Die nicht-kordinierenden Thiazolmoleküle sind grau eingefärbt.

Um eine Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Einkristallstrukturen von ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**), Er (**24**)) und der Struktur der Bulksubstanzen zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am jeweiligen Bulkmaterial durchgeführt. Abbildung 31 zeigt, dass sich in den gemessenen und simulierten Pulverdiffraktogrammen die Lage sowie die Intensität der Reflexe decken. Daher kann röntgenographisch von einer vollständigen Umsetzung zu den erhaltenen Produkten ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**), Er (**24**)) ausgegangen werden.

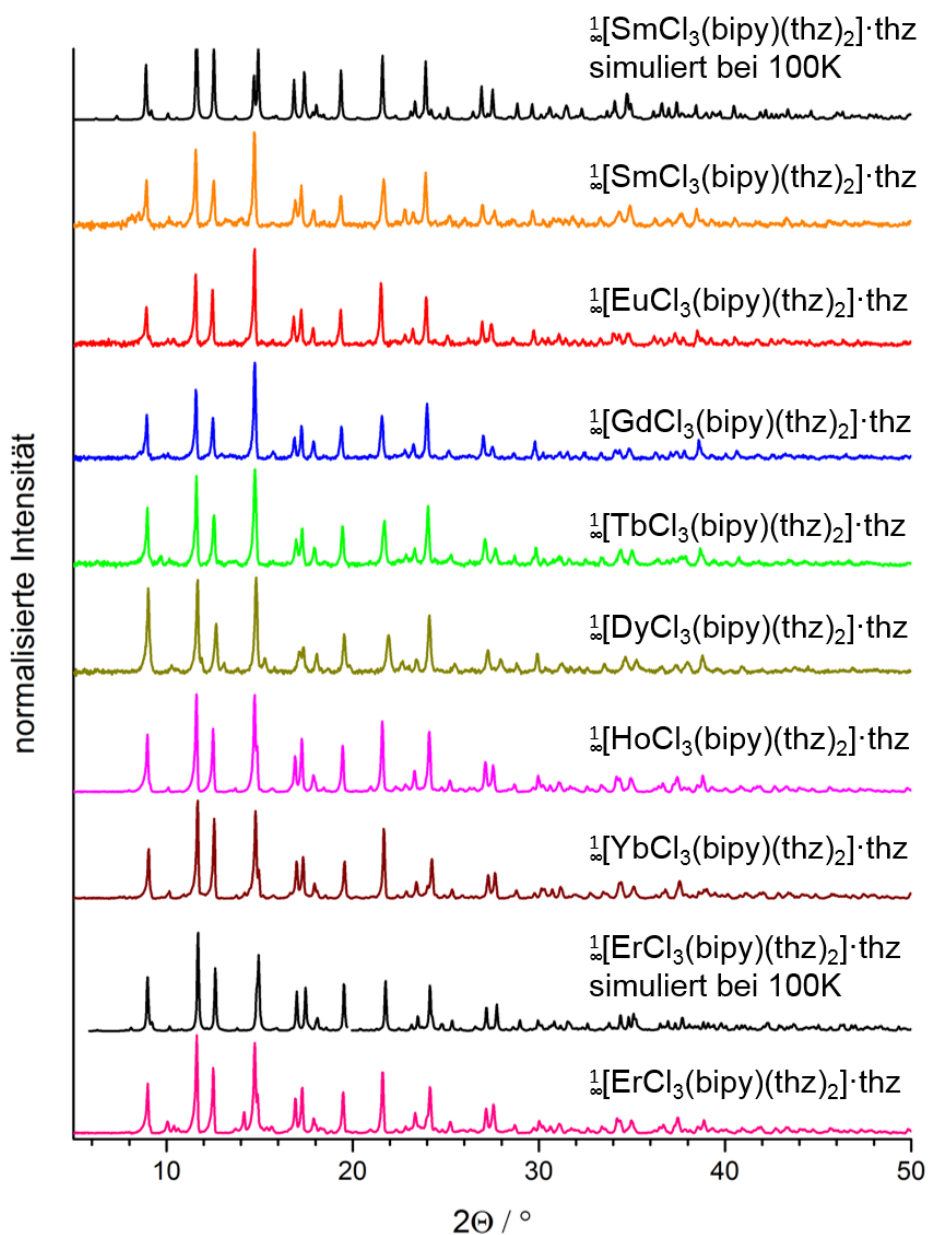


Abb. 31: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**), Eu (**19**), Gd (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Ho (**23**), Er (**24**), Yb (**25**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von ${}^1\infty[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**18**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

Weiterhin konnte der isotype Charakter von $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Eu (**19**), Gd (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Ho (**23**), Yb (**25**)) zu der Verbindung **18** gezeigt werden (vgl. Abb. 31). Diese Beobachtung wird durch erfolgreiches Indizieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und einer Verfeinerung der Gitterparameter bestätigt. Die verfeinerten Gitterparameter der Verbindungen **19**, **20**, **21**, **22**, und **25** finden sich in Tabelle 14.

Tab. 14 Aus der Zellindizierung erhaltene Gitterparameter von $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Eu (**19**), Gd (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Yb (**25**)).

Lanthanid	Eu (19)	Gd (20)	Tb (21)	Dy (22)	Yb (25)
Raumgruppe	<i>Pbca</i>				
Zellparameter / pm	a = 1741,66(2) b = 1194,48(1) c = 4793,14(4)	a = 1749,64(9) b = 1196,03(1) c = 4801,64(8)	a = 1743,59(3) b = 1197,92(8) c = 4804,06(6)	a = 1726,03(8) b = 1195,68(4) c = 4790,30(1)	a = 1746,33(1) b = 1186,53(5) c = 4799,14(2)

Zusätzlich wurde für $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**23**) eine Strukturverfeinerung nach der Rietveldmethode ausgehend vom Strukturmodell von $\frac{1}{\infty}[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**18**) durchgeführt, um die Isotypie noch zu bekräftigen. Das genaue Vorgehen hierfür ist in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Abbildung 32 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve.

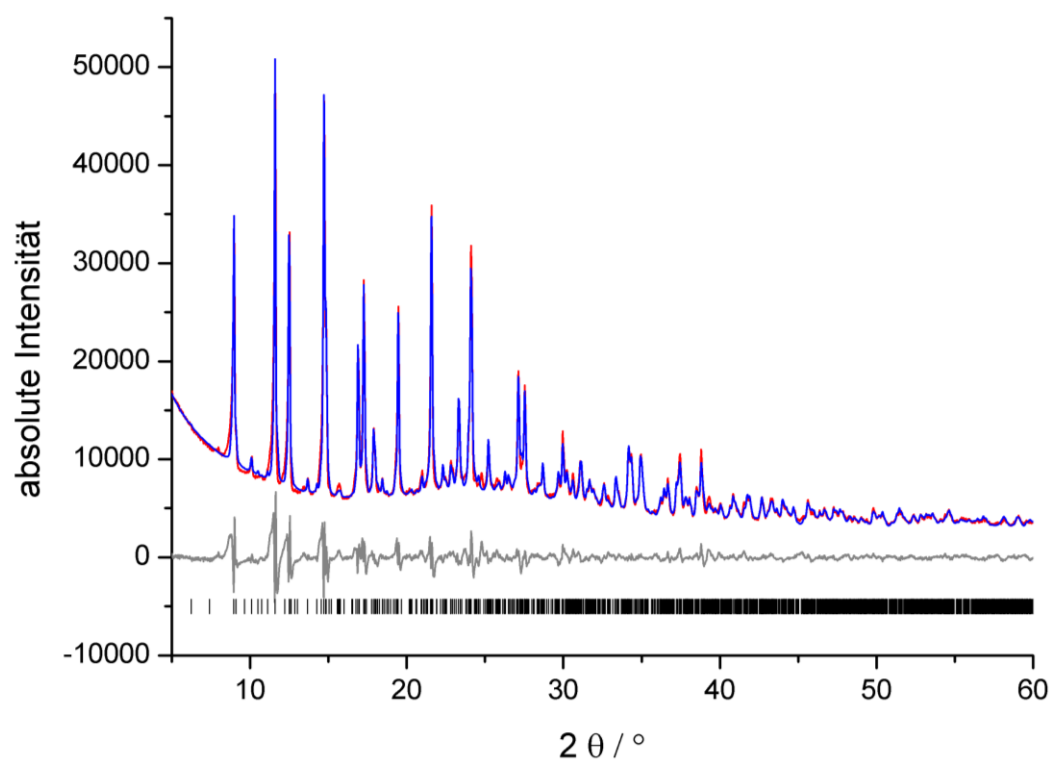


Abb. 32: Rietveldplot der Verbindung $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})_2(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**23**). Das rote Pulverdiffraktogramm ist das gemessene, das blaue das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm. Die graue Linie gibt den Differenzplot an und die schwarzen Striche die Reflexpositionen $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})_2(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**23**) (Cu-K α = 154,06 pm).

Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Verbindung $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**23**) kristallisiert wie $\frac{1}{\infty}[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**18**) in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Anhand von Abbildung 32 ist zu sehen, dass die Rietveldverfeinerung zwar noch Modellcharakter hat, dennoch kann diese im Rahmen der Arbeit zur Strukturbeschreibung bzw. Verfeinerung sinnvoll herangezogen werden.

Tab. 15: Ausgewählte kristallographische Daten, Standardabweichungen in Klammern und Angaben zur Verfeinerung der Struktur von $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{bipy})_2(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**23**).

	Ho (23)
Summenformel	$\text{HoCl}_3\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}_3$
Molare Masse/ g mol^{-1}	682,86
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /pm	1752,05(1)
<i>b</i> /pm	1202,86(1)
<i>c</i> /pm	4769,63(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	10051,8(2)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1,55(1)
μ/cm^{-1}	1,3350(1)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Messtyp	Transmission
Messtemperatur/K	297
Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,060$)
Messbereich/ $^\circ$	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Zahl der gemessenen Reflexe	1462
Gemessene Datenpunkte	2176
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{\infty}[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (18) verwendet
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[96]
Zahl verfeinerter Parameter	93 (12 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,047$, $wR_p = 0,067$
	$R_{\text{Bragg}} = 1,899$ $\chi^2 = 5,806$
	Weighted Durbin Watson = 0,315

3.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ mit Ln = Ce (26), Nd (27)

Die Strukturbestimmung von $\frac{1}{\infty}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (27) erfolgte röntgenographisch, die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 16 zusammengefasst, zusätzlich finden sich interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 17. Bei der Verfeinerung stellte sich eine Fehlordnung der Ringe des dpe-Liganden heraus, da die Doppelbindung zwischen den Pyridylringen zwei Positionen annehmen kann. Die Fehlordnung des Liganden, konnte durch zwei unabhängige Ausrichtungen des dpe-Liganden mittels einer Fehlordnungsrechnung korrekt beschrieben werden.

Tab. 16: Kristallographische Daten der Einkristallstruktur $\frac{1}{\infty}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (27).

	Nd (27)
Summenformel	C ₂₄ H ₂₁ Cl ₃ NdN ₅ S ₂
Molare Masse/ g mol ⁻¹	694,14
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
a/pm	1242,6(3)
b/pm	1444,3(3)
c/pm	1644,3(3)
$\beta/^\circ$	111,44(3)
V/10 ⁶ pm ³	2746,9(11)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,679
μ/cm^{-1}	23,57
F(000)	1372
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/mm ³	0,08 x 0,09 x 0,23
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich/ $^\circ$	$2,66 \leq 2\theta \leq 60,10$
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	20736
Zahl der unabhängigen Reflexe	3878
Zahl der verfeinerten Parameter	229
R ₁ für Reflexe mit F ₀ >2 σ (F ₀) ^a	0,0441
R ₁ (alle) ^a	0,0784
wR ₂ (alle) ^b	0,0979
S	1,051
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,62/-1,85

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

Das Doppelstrangpolymer $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Das dreiwertige Nd-Ion besetzt eine kristallographisch unabhängige Lage und weist ein verzerrt trigonales Dodekaeder als Koordinationspolyeder auf.

Tab. 17: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**).

Abstände / pm		Winkel / $^\circ$	
Nd1 – Cl1	286,6(2)	Cl1 – Nd1 – Cl2	142,66(2)
Nd1 – Cl2	272,5(2)	Cl1 – Nd1 – Cl3	94,05(2)
Nd1 – Cl3	273,8(2)	Cl2 – Nd1 – Cl3	143,19(5)
Nd1 – Cl3'	293,7(2)	N1 – Nd1 – Cl1	130,73(9)
Nd1 – N1	267,9(4)	N1 – Nd1 – Cl2	76,09(9)
Nd1 – N2	260,6(4)	N1 – Nd1 – Cl3	74,73(9)
C-C	147,2(8)-148,4(13)	N2 – Nd1 – Cl2	89,13(8)
C=S/C/N	123,7(11)-171,6(6)	N2 – Nd1 – Cl3	99,09(8)

Symmetrieoperation: $^I-x, y, 1-z$.

Dieses wird von vier N-Atomen, davon zwei aus zwei dpe-Liganden und zwei von zwei Thiazolmolekülen, sowie vier Chloridionen gebildet (vgl. Abb. 33). Zwei der Chloridionen sind terminal angeordnet, die zwei anderen Chloridionen verknüpfen zu einem weiteren Nd-Zentrum und bilden somit eine dimere Einheit aus.

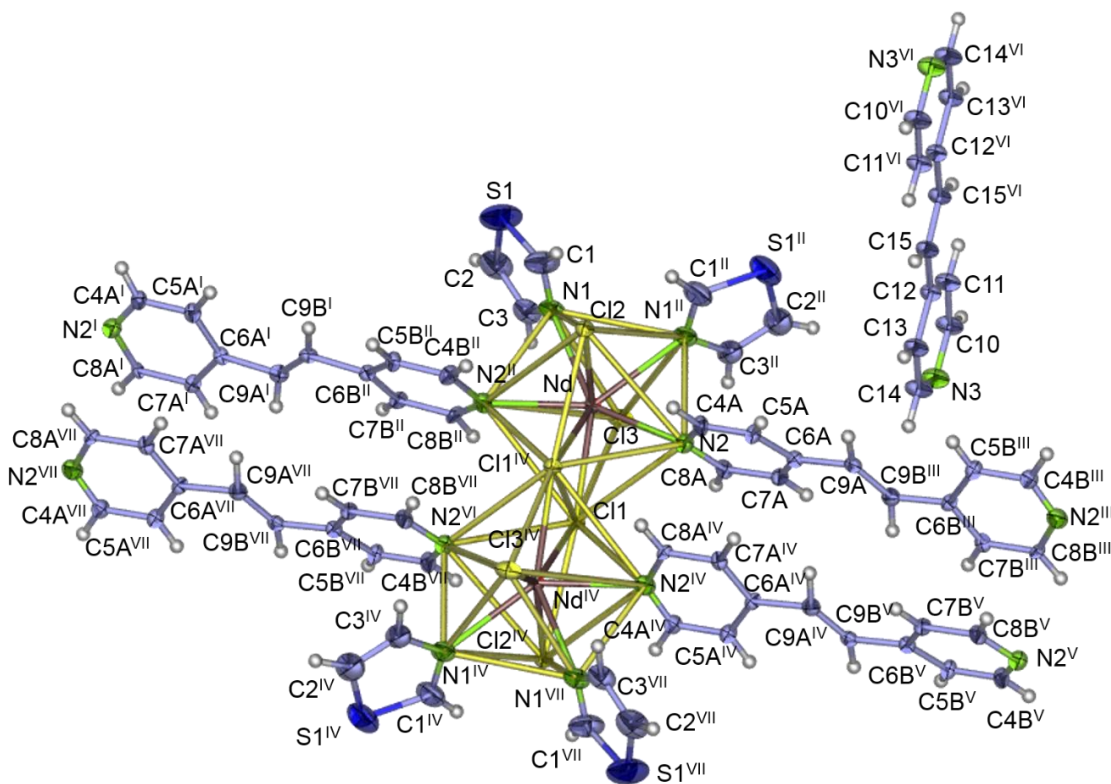


Abb. 33: Erweiterte Koordinationssphäre von Nd^{3+} im Doppelstrang von $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieoperationen : $^I-x, 1+y, z$; $^{II}x, -y, z$; $^{III}x, -y-1, z$; $^{IV}-x, y, 1-z$; $^V-x, -y-1, 1-z$; $^{VI}-x, y, 2-z$; $^{VII}-x, -y, 1-z, -x$; $^{VIII}1+y, 1-z$.

Die interatomaren Abstände der Liganden liegen für die terminalen Nd-Cl-Abstände im Bereich von 272,4(2) bis 279,3(2) pm, für die verbrückenden Nd-Cl-Abstände von 286,6(2) bis 293,7(2) pm und für die Nd-N-Abstände von 260,8(5) bis 267,7(6) pm. Diese korrelieren mit entsprechenden interatomaren Abständen in den Verbindungen $[\text{NdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{[188]}$ (terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) (Nd-Cl_{term.}: 274,6 - 278,7 pm, Nd-Cl_{verbrück.}: 291,7 - 292,9 pm, Nd-N: 259,2 - 261,5 pm) und $[\text{NdCl}_3(\text{phen})_2]^{[189]}$ (phen = Phenanthrolin) (Nd-Cl_{term.}: 274,1 - 274,2 pm, Nd-Cl_{verbrück.}: 285,9 - 288,4 pm, Nd - N: 263,4 - 266,1 pm).

Die Nd_2Cl_6 -Einheit, die durch die Kantenverknüpfung der Doppelchloridbrücke gebildet wird, ist entlang der *b*-Achse zu zwei weiteren dimeren Einheiten durch zwei parallel verlaufende dpe-Liganden verknüpft und resultiert somit in einer leiterartigen Struktur. Zwischen den Doppelsträngen befindet sich zusätzlich ein nicht-kordinierendes dpe-Molekül (vgl. Abb. 34). Entlang ihrer Längsachse sind die Doppelstränge um eine halbe dpe-Einheit gegenüber den Nachbarsträngen verschoben.

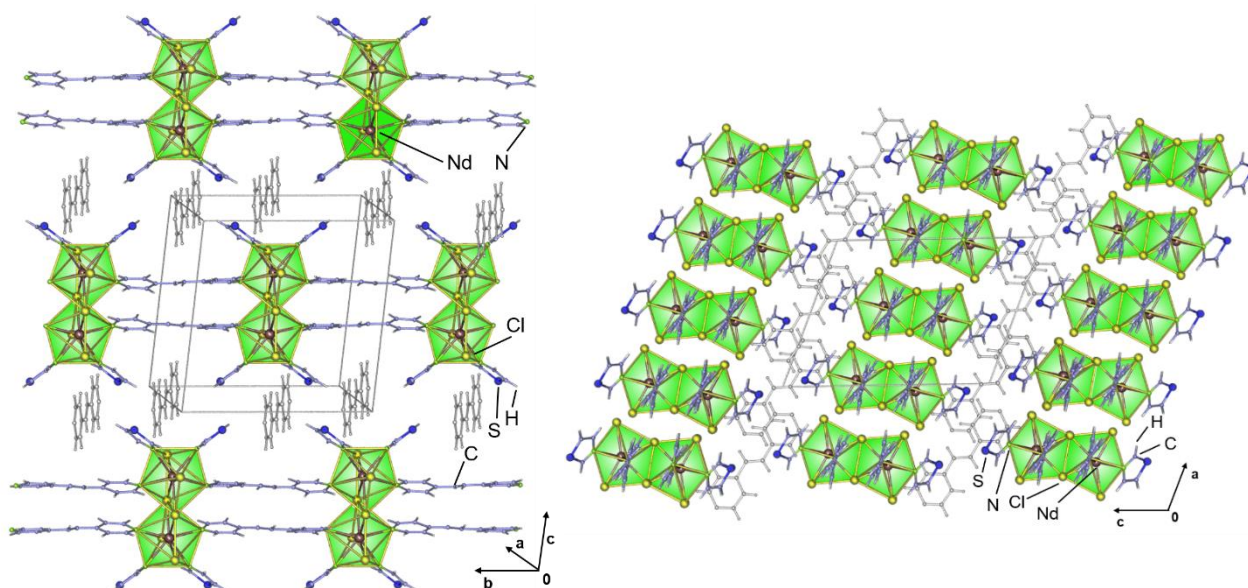


Abb. 34: Darstellung der Kristallstruktur von $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (**27**) aus zwei Perspektiven (rechts: entlang [010]) mit farbigen Polyedern. Die eingelagerten dpe-Moleküle sind grau eingefärbt.

Des Weiteren konnte mittels des Programms TOPOS^[185] eine Topologiebestimmung durchgeführt werden. Wie in Abbildung 35 gezeigt, liegt ein Viererumlauf zwischen den Nd^{3+} -Konnektivitätszentren zweier Doppelchloridbrücken und zweier dpe-Liganden vor. Die Leiterstruktur bildet ein uninodales 3-c Netzwerk mit dem Netztopologietyp SP-1, das beispielsweise ebenfalls in den Verbindungen $[\text{Fe}_2\text{L}(\text{dpa})_2] \cdot x(\text{MeOH})$ (L = Tetraethyl-[2,2',2'',2''']-

[1,2,4,5-phenyltetra-(iminomethylidyn)]tetra(3-oxobutanato)]^[190] und ∞ [Bi₂Cl₆(bipy)₂]^[191] auftritt.

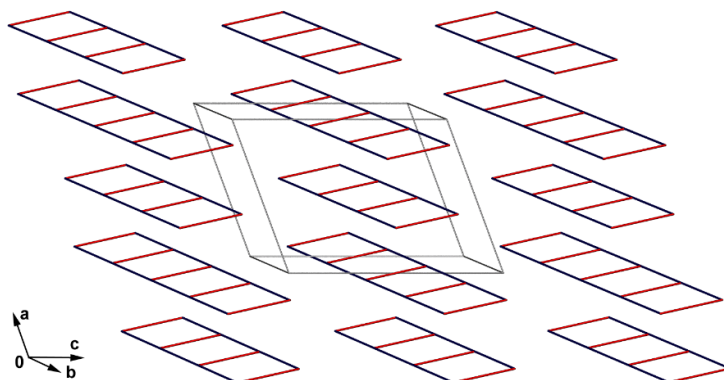


Abb. 35: Topologische Darstellung der Kristallstruktur von $\frac{1}{2}$ [Nd₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (**27**). Die roten Linien stellen die Chloridverbrückung dar, die blauen Linien die vernetzenden dpe-Linker.

Um die Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen, violett-blauen Bulksubstanz und der erhaltenen Einkristallstruktur von $\frac{1}{2}$ [Nd₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (**27**) zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial durchgeführt. Das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm korreliert mit dem des Bulkmaterials in den Reflexlagen sowie -intensitäten. (vgl. Abb. 36). Weiterhin kann der isotype Charakter von $\frac{1}{2}$ [Ce₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (**26**) zu der Verbindung $\frac{1}{2}$ [Nd₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (**27**) gezeigt werden (vgl. Abb. 36). Diese Beobachtung wird durch erfolgreiches Indizieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c und einer Verfeinerung der Gitterparameter bestätigt. Für $\frac{1}{2}$ [Ce₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (**26**) konnten die Gitterparameter a = 1262,4(6), b = 1443,7(5), c = 1660,3(5) pm und β = 112,9(9)° verfeinert werden.

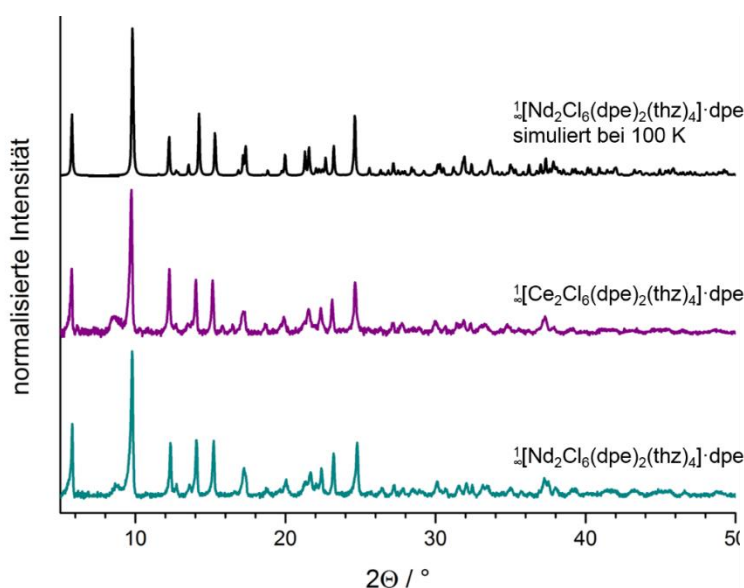


Abb. 36: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\frac{1}{2}$ [Ln₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (Ln = Ce (**26**) Nd (**27**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\frac{1}{2}$ [Nd₂Cl₆(dpe)₂(thz)₄]·dpe (**27**) ist zum Vergleich mit abgebildet.

3.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5 (\text{dpe}) 0.5 (\text{thz})$ mit Ln = Sm (**28**), Gd (**29**), Tb (**30**), Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**) sowie $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**)

Die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5 (\text{dpe}) 0.5 (\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**)) und $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) konnten strukturell mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (vgl. Abb. 37). Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomare Abstände und Winkel befinden sich in den Tabellen 18 und 19.

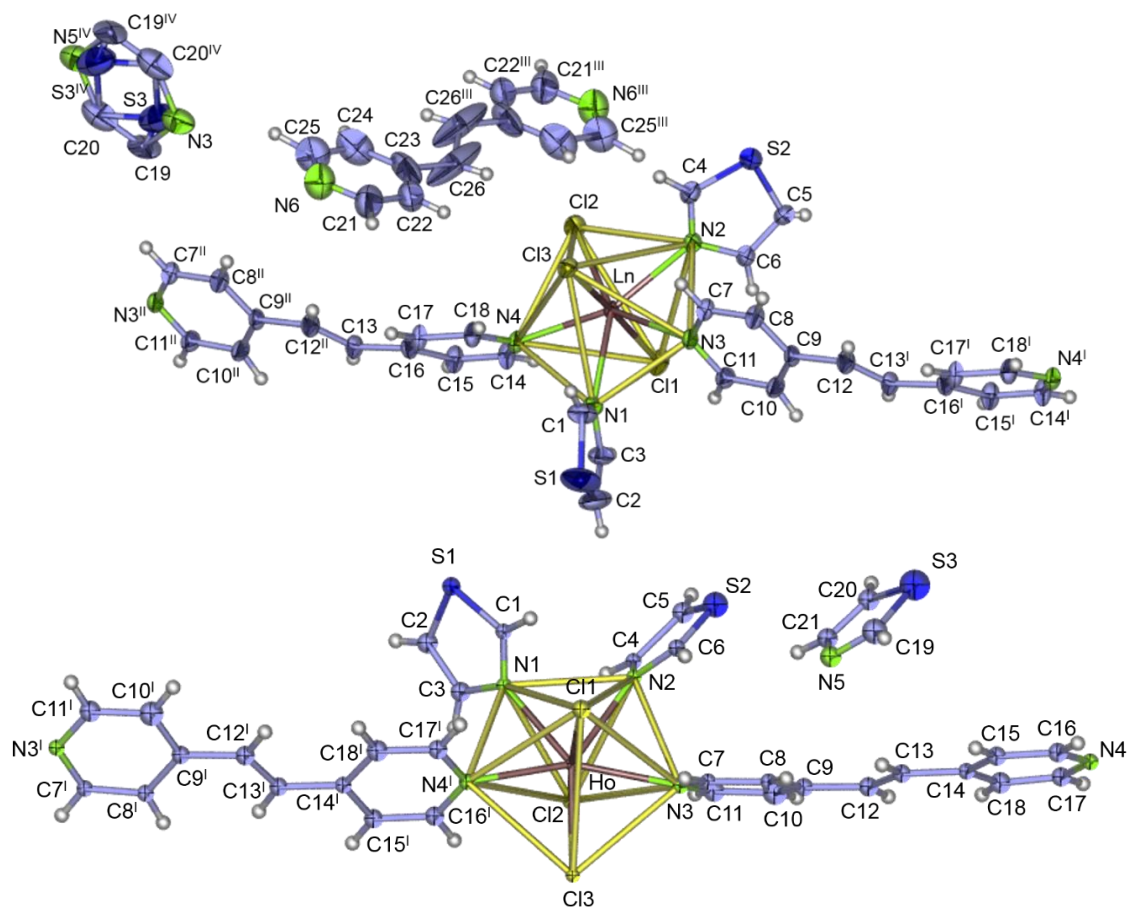


Abb. 37: Erweiterte Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Zentren im Strang von $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5 (\text{dpe}) 0.5 (\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**), hier für Ln = Sm gezeigt (oben) sowie $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) (unten) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperationen für **28**, **31**, **33**: ^I $x, y, z-1$; ^{II} $x, y, z+1$; ^{III} $-x-1, -y, 2-z$; ^{IV} $-x-1, 1-y, 3-z$, Symmetrieeoperation für **34**: ^I $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$.

Zusätzlich stellte sich in **28**, **31** und **33** bei der Verfeinerung des nicht-kordinierenden Thiazolmoleküls eine Fehlordnung heraus, die durch zwei unterschiedliche Ausrichtungen der Ringe zueinander, behoben werden konnte. Die Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5 (\text{dpe}) 0.5 (\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**)) kristallisieren isotyp in der triklinen Raumgruppe

$P\bar{1}$, der Strang ${}^1\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**34**) hingegen im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbca*.

Tab. 18: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturen von ${}^1\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{thz})$ (*Ln* = *Sm* (**28**), *Dy* (**31**), *Yb* (**33**)) sowie ${}^1\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**34**).

	Sm (28)	Dy (31)	Yb (33)	Ho (34)
Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{Cl}_6\text{Sm}_2\text{N}_{11}\text{S}_5$	$\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{Cl}_6\text{Dy}_2\text{N}_{11}\text{S}_5$	$\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{Cl}_6\text{Yb}_2\text{N}_{11}\text{S}_5$	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{HoN}_5\text{S}_3$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	1485,76	1510,04	1531,12	708,90
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /pm	899,6(2)	894,6(2)	890,3(3)	1670,9(3)
<i>b</i> /pm	1261,6(3)	1256,6(3)	1252,6(4)	1136,5(2)
<i>c</i> /pm	1414,5(3)	1402,3(3)	1390,6(4)	2825,5(6)
α /°	97,33(3)	97,65(3)	97,829(8)	90
β /°	107,53(3)	107,16(3)	107,184(8)	90
γ /°	99,84(3)	99,81(3)	99,906(8)	90
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	1480,6(7)	1455,8(7)	1429,0(1)	5365,7(2)
<i>Z</i>	1	1	1	8
ρ_{calc} /g/cm ³	1,66	1,72	1,78	1,76
μ /cm ⁻¹	24,56	30,47	37,60	35,05
<i>F</i> (000)	732,82	740,49	748,67	2778,9
Messtemperatur/K	167	167	100	100
Kristallgröße/mm ³	0,08 x 0,11 x 0,19	0,12 x 0,15 x 0,27	0,19 x 0,20 x 0,22	0,07 x 0,8 x 0,18
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm			
Messbereich/°	4,08 ≤ 2 θ ≤ 53,72	6,58 ≤ 2 θ ≤ 54,04	3,12 ≤ 2 θ ≤ 56,68	2,88 ≤ 2 θ ≤ 60,10
Diffraktometer	Apex I	Apex I	Apex II	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	14888	17808	21313	80904
Zahl der unabhängigen Reflexe	6184	6367	7081	7747
Zahl der verfeinerten Parameter	415	351	353	307
<i>R</i> ₁ für Reflexe mit <i>F</i> ₀ >2 σ (<i>F</i> ₀) ^a	0,0432	0,0285	0,0262	0,0216
<i>R</i> ₁ (alle) ^a	0,0461	0,0315	0,0295	0,0354
w <i>R</i> ₂ (alle) ^b	0,0952	0,0724	0,0622	0,0787
<i>S</i>	1,036	1,047	1,031	1,017
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,70/-1,67	1,65/-0,89	1,94/-1,23	1,02/-0,86

^a $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$ ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w[F_o^4]^{1/2}$ mit *F*₀ = beobachteter Strukturfaktor, *F*_c = berechneter Strukturfaktor.

Die dreiwertigen Lanthanidionen der Verbindungen **28**, **31**, **33** und **34**, die eine unabhängige kristallographische Lage haben, weisen alle eine Koordinationszahl von sieben auf und sind verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben. Die pentagonale, äquatoriale Ebene wird von vier Stickstoffatomen aufgespannt, zwei von je zwei Thiazolmolekülen und zwei von je zwei dpe-Liganden, und einem Chloridion, darüber und darunter befinden sich die axialen Chloridionen (vgl. Abb. 37).

Tab. 19: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\frac{1}{2}[LnCl_3(dpe)(thz)_2] \cdot 0.5 (dpe) 0.5 (thz)$ (Ln = Sm (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**)) sowie $\frac{1}{2}[HoCl_3(dpe)(thz)_2] \cdot thz$ (**34**).

	Sm (28)	Dy (31)	Yb (33)	Ho (34)
Abstände / pm				
Ln1 – Cl1	264,3(2)	259,11(11)	256,30(10)	259,7(7)
Ln1 – Cl2	270,2(2)	265,31(12)	263,05(10)	257,5(7)
Ln1 – Cl3	268,7(2)	262,83(10)	260,29(10)	264,8(7)
Ln1 – N1	258,4(2)	251,6(3)	248,2(3)	253,5(3)
Ln1 – N2	254,8(2)	252,1(3)	248,6(3)	254,6(3)
Ln1 – N3	259,0(3)	256,4(3)	253,0(3)	251,2(3)
Ln1 – N4	256,6(4)	251,4(3)	247,9(3)	-
C-C	143(2)-147,8(7)	142(2)-148,0(5)	145,7(11)-148,1(4)	146,0(3)-146,7(3)
C=S/C/N	127,8(9)-173,4(6)	128,1(6)-172,6(4)	132,1(4)-174,8(3)	128,5(4)-178,7(2)
Winkel / °				
Cl1 – Ln1 – Cl2	94,44(5)	93,71(3)	93,51(3)	169,23(2)
Cl1 – Ln1 – Cl3	171,82 (5)	172,90(3)	173,89(2)	100,64(2)
Cl2 – Ln1 – Cl3	93,74(5)	93,38(3)	92,56(3)	89,11(2)
N1 – Ln1 – Cl1	84,81(13)	85,39(8)	85,68(7)	92,39(5)
N1 – Ln1 – Cl2	147,27(11)	147,02(7)	146,75(6)	82,48(5)
N1 – Ln1 – Cl3	88,31(12)	88,83(8)	89,59(7)	142,12(5)
N1 – Ln1 – N2	135,64(14)	136,12(10)	136,37(8)	70,90(7)
N1 – Ln1 – N4	71,07(14)	70,96(10)	70,93(8)	-

Die axialen Ln-Cl-Abstände sind, wie erwartet, im Schnitt um 2 - 6 pm kürzer als die äquatorialen Ln-Cl-Abstände (vgl. Tab. 19). Mit dem axialen Cl1-Ln-Cl3 (bzw. Cl1-Ho-Cl2) Winkel (Sm (**28**): 171,82 (5) °, Dy (**31**): 172,90(3) °, Yb (**33**): 173,89(2) °, Ho (**34**): 169,23(2)°) wird die Verzerrung des Koordinationspolyeders noch verdeutlicht, da dieser in einer idealen Bipyramide 180 ° beträgt. Dieser Winkel wird entsprechend der Lanthanidenkontraktion zu den schweren Lanthanidionen hin größer. Des Weiteren kann ebenso der erwartete Trend bei den Ln-N bzw. Ln-Cl-Abständen entlang der Lanthanidenreihe zu kürzeren Abständen hin, beobachtet werden (vgl. Tab. 19). Beginnend bei Sm-N (254,8(2) - 259,0(3) pm) mit den längsten Abständen hin zu Yb-N (247,9(3) - 253,0(3) pm) mit den kürzesten Ln-N-Abständen. Dies ist ebenso ersichtlich bei den Ln-Cl-Abständen, die für das leichtere Lanthanid Samarium zwischen 264,3(2) und 270,2(2) pm liegen, hingegen für das schwerere Ytterbium zwischen 256,30(10) und 263,05(10) pm. Diese gefundenen interatomaren Abstände sind vergleichbar mit entsprechenden Abständen in strukturell ähnlichen Verbindungen wie $[Sm(ntb)Cl_3]^{[156]}$ (ntb = tris(benzimidazol-2-ylmethyl)amin, Sm - Cl 267,4 - 271,3 pm) oder in $[YbCl_3(py)_4]^{[192]}$ (Yb - Cl = 255,9 - 257,1 pm).

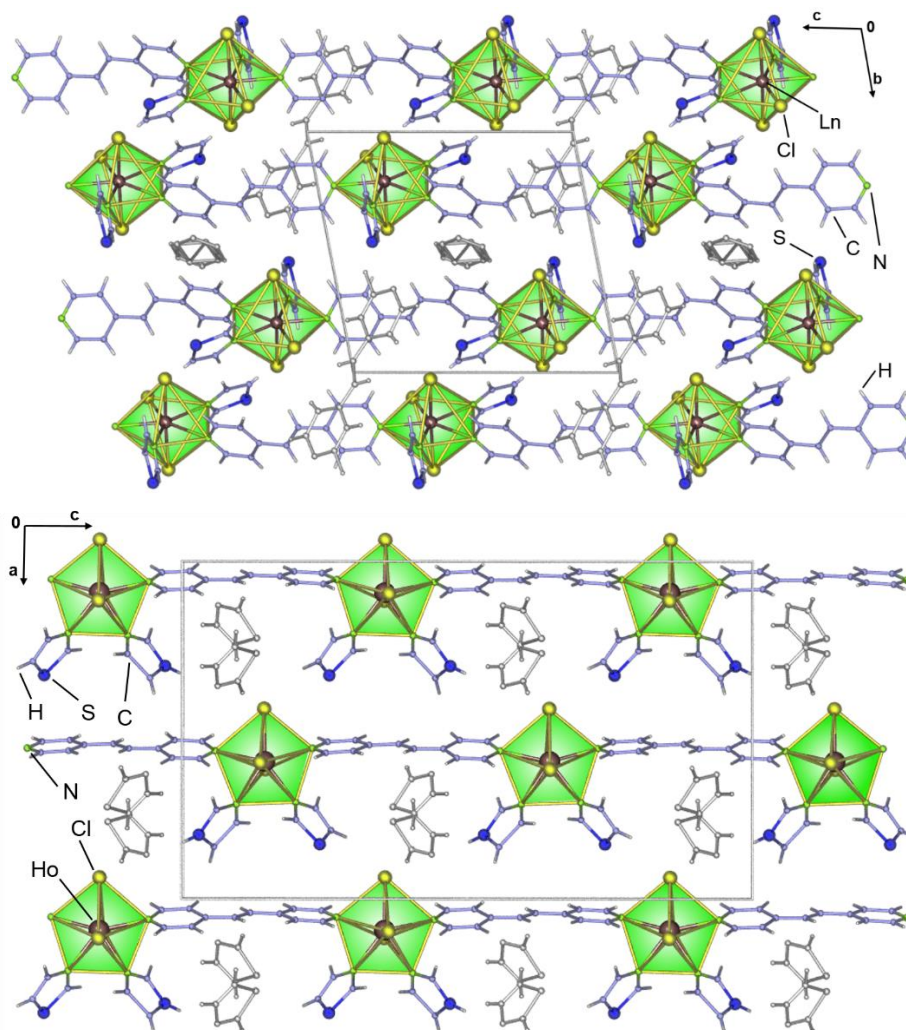


Abb. 38: Kristallstrukturen der Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**), hier für $\text{Ln} = \text{Sm}$ gezeigt) entlang $[100]$ (oben) und $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) entlang $[010]$ (unten). Die nicht-koordinierenden Liganden thz und dpe sind grau eingefärbt.

In den Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**)) und $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) sind die zuvor beschriebenen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_2]$ -Einheiten in der äquatorialen Ebene durch den Liganden dpe zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer verknüpft. Allerdings unterscheiden sich die Stränge **28**, **31** und **33** zu **34** durch die Anordnung der Liganden an das Zentralatom in der äquatorialen Ebene. In **28**, **31** und **33** sind Thiazol und dpe alternierend angeordnet, in **34** hingegen sind die Thiazolliganden direkt nebeneinander, flankiert von je einem dpe , angeordnet (vgl. Abb. 37, 38). Innerhalb der ab -Ebene sind die Stränge **28**, **31** und **33** alternierend um 180° gedreht zueinander angeordnet und entlang $[001]$ um die Hälfte der c -Achse verschoben.

Im Vergleich dazu liegen die Ho^{3+} -Ionen im Strang der Verbindung **34** entlang der c -Achse nicht in einer Ebene, sondern befinden sich leicht versetzt über- und unterhalb der Ebene,

was zu einer Art Zick-Zack-Kette führt (vgl. Abb. 39). Zudem sind die Stränge um die Länge eines dpe-Moleküls entlang der *c*-Achse gegeneinander verschoben (vgl. Abb. 38).

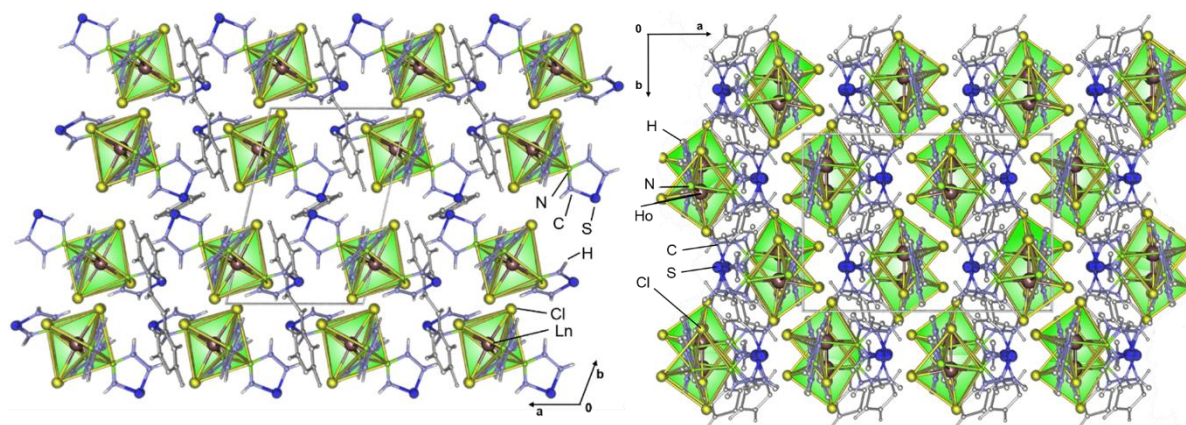


Abb. 39: Einkristallstrukturen der Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**), hier für $\text{Ln} = \text{Sm}$ gezeigt) entlang $[001]$ (links) und $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) entlang $[010]$ (rechts). Die nicht-kordinierenden Liganden thz und dpe sind grau eingefärbt.

Zusätzlich enthält die Einkristallstruktur der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**)) ein nicht-kordinierendes Thiazol sowie ein nicht-kordinierendes dpe-Molekül, hingegen liegt in $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) nur ein nicht-kordinierendes Thiazolmolekül vor.

Um eine Übereinstimmung zwischen den Strukturen der Bulksubstanzen von $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Dy (**31**), Yb (**33**)) sowie $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) und der jeweiligen erhaltenen Einkristallstruktur von **31** bzw. **34** zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien durchgeführt. Abbildungen 40 und 41 zeigen, dass sich die Lage sowie die Intensität der Reflexe in den gemessenen und simulierten Pulverdiffraktogrammen decken. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Umsetzung zu den erhaltenen Produkten sowie röntgenographische Phasenreinheit vorliegt. Zusätzlich konnte der isotype Charakter von $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**29**), Tb (**30**), Er (**32**)) zu den Verbindungen **28**, **31** und **33** gezeigt werden (vgl. Abb. 40). Um diese Beobachtung zusätzlich zu bekräftigen, wurden Zellindizierungen an den erhaltenen Diffraktogrammen durchgeführt. Die nach der Zellverfeinerung erhaltenen Zellparameter sind in Tabelle 20 aufgeführt, eine Beschreibung des Vorgehens befindet sich in Kapitel 2.4.2.

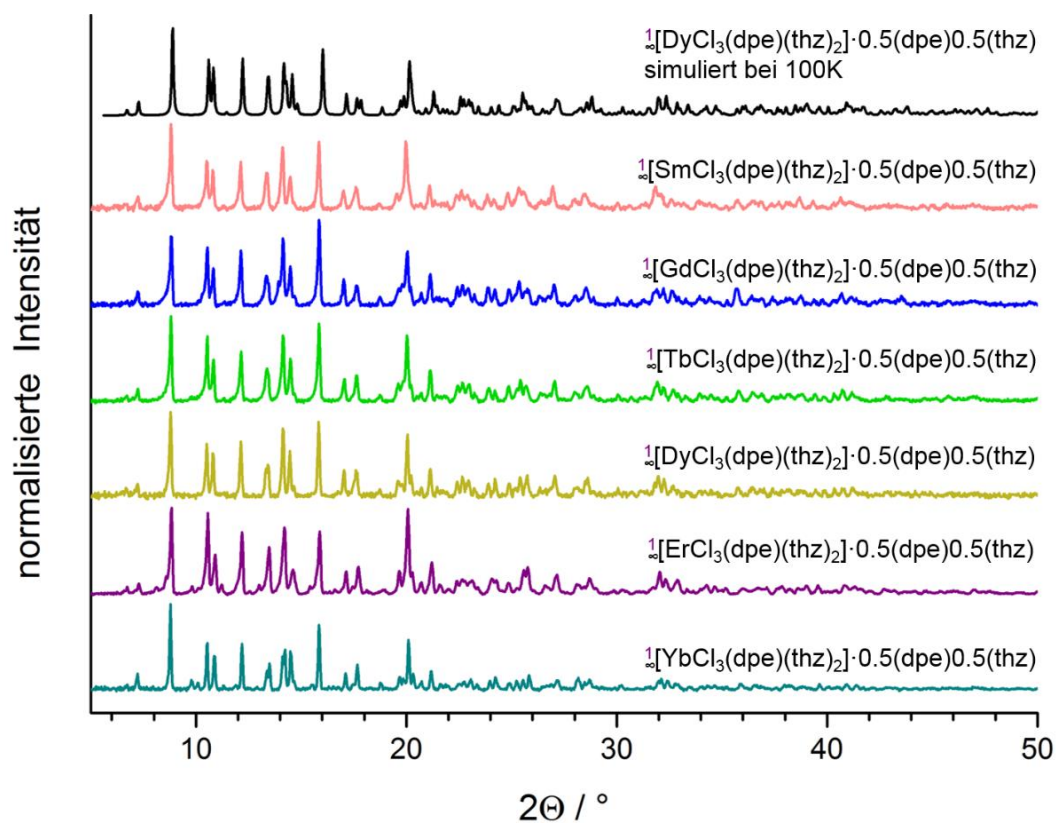


Abb. 40: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Gd (**29**), Tb (**30**), Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $1[\text{DyCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (**31**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

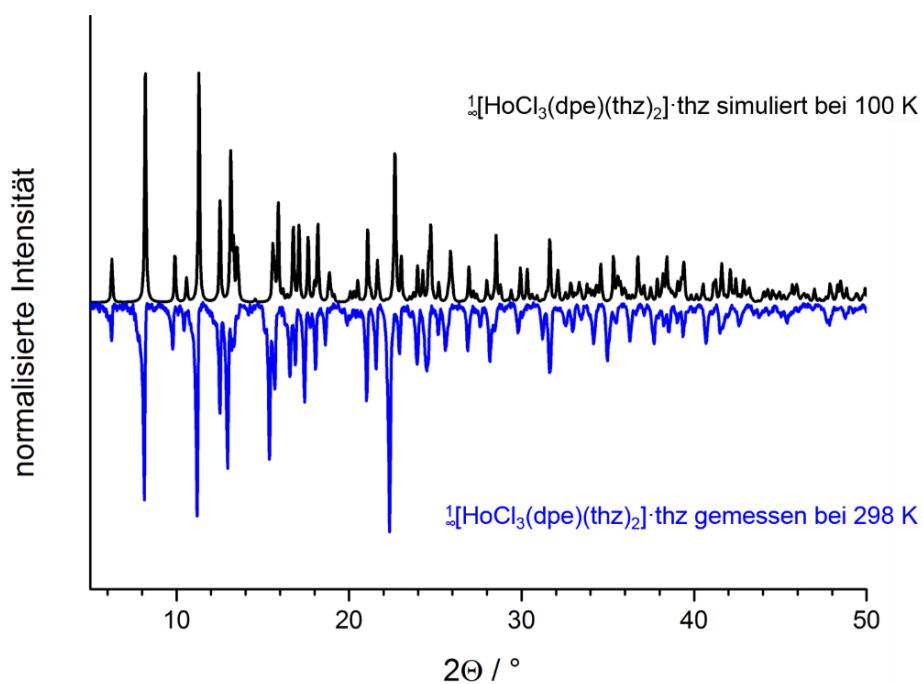


Abb. 41: Simuliertes und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $1[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**).

Tab. 20 Aus der Zellindizierung erhaltene Gitterparameter von $\frac{1}{3}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (Ln = Gd (**29**), Tb (**30**), Er (**32**)).

Lanthanid	Gd (29)	Tb (30)	Er (32)
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Zellparameter / pm	a = 904,14(2) b = 1270,51(2) c = 1408,96(4) $\alpha = 97,9(1)$ $\beta = 107,0(1)$ $\gamma = 100,1(9)$	a = 901,7(2) b = 1267,76(3) c = 1405,59(5) $\alpha = 98,1(1)$ $\beta = 106,9(2)$ $\gamma = 100,2(1)$	a = 899,27(3) b = 1260,88(4) c = 1400,46(6) $\alpha = 98,3(2)$ $\beta = 106,6(4)$ $\gamma = 100,6(3)$

3.2.6 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ mit Ln = Nd (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)

Zur Bestimmung der Struktur von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (Ln = Nd (**35**), Er (**38**)) erfolgte eine Einkristallstrukturanalyse, die daraus erhaltenen kristallographischen Daten und interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in den Tabellen 21 und 22.

Tab. 21: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (Ln = Nd (**35**), Er (**38**)).

	Nd (35)	Er (38)
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NdN}_6\text{S}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{ErN}_6\text{S}_2$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	785,31	808,33
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
a/pm	984,5(2)	965,7(2)
b/pm	1482,0(3)	1488,8(3)
c/pm	2321,1(5)	2314,5(5)
$\beta/^\circ$	95,69(3)	95,29(3)
V/10 ⁶ pm ³	3370,2(12)	3313,4(12)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,548	1,6203
μ/cm^{-1}	19,32	29,31
F(000)	1567,4	1598,7
Messtemperatur/K	100	
Kristallgröße/mm ³	0,08 x 0,1 x 0,16	0,14 x 0,20 x 0,22
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm	
Messbereich/ $^\circ$	$4,98 \leq 2\theta \leq 60,20$	$5,04 \leq 2\theta \leq 60,18$
Diffraktometer	Apex II	
Zahl der gemessenen Reflexe	25801	25389
Zahl der unabhängigen Reflexe	4344	4452
Zahl der verfeinerten Parameter	190	190
R_1 für Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ ^a	0,0216	0,0171
R_1 (alle) ^a	0,0240	0,0179
wR ₂ (alle) ^b	0,0665	0,0431
S	1,324	1,052
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	0,58/-0,42	0,74/-0,72

^a $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$ ^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 Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**)) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$. Die dreiwertigen Lanthanidionen besetzten eine kristallographische Lage und sind verzerrt pentagonal-bipyramidal von drei Chloridionen umgeben, die T-förmig angeordnet sind, und vier Stickstoffatomen, wobei zwei von je einem Thiazolmolekül und zwei von je einem tppe-Liganden stammen (vgl. Abb. 42). Die Stickstoffatome sind alle mit einem Chloridion in einer äquatorialen Ebene angeordnet, darüber und darunter finden sich die beiden anderen Chloridionen.

Tab. 22: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**)).

Abstände / pm		Winkel / $^\circ$	
$[\text{NdCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (35)			
Nd – Cl1	270,39(9)	Cl1 – Nd – Cl2	93,267(12)
Nd – Cl2	268,08(9)	Cl1 – Nd – Cl1 ¹	173,47(2)
Nd – N1	262,7(2)	N1 – Nd – Cl1	79,36(4)
Nd – N2	260,7(2)	N1 – Nd – Cl2	146,25(4)
C-(C=C/N)	131,1(3)-146,6(3)	N2 – Nd – Cl1	86,23(5)
C=S/C-S	170,0(2)-170,3(3)	N1 – Nd – N1 ¹	67,51(8)
		N1 – Nd – N2	131,06(6)
		N2 – Nd – N2 ¹	160,90(9)
		N2 – Nd – Cl2	80,45(5)
$[\text{ErCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (38)			
Er – Cl1	259,98(8)	Cl1 – Er – Cl2	92,231(9)
Er – Cl2	259,85(7)	Cl1 – Er – Cl1 ¹	175,54(2)
Er – N1	252,30(14)	N1 – Er – Cl1	81,20(3)
Er – N2	249,6(2)	N1 – Er – Cl2	146,04(3)
C-(C=C/N)	130,9(2)-146,8(2)	N2 – Er – Cl1	86,77(3)
C=S/C-S	169,9(2)-170,1(2)	N1 – Er – N1 ¹	67,93(6)
		N1 – Er – N2	133,21(4)
		N2 – Er – N2 ¹	158,03(7)
		N2 – Er – Cl2	79,02(3)

Symmetrieoperation: ¹-x, y, ³/2 - z.

Der Winkel Cl1-Ln-Cl1¹, der bei einer idealen Bipyramide 180 $^\circ$ beträgt, liegt in den Verbindungen **35** und **38** durch die Verzerrung des Koordinationspolyeders bei 173,47(2) $^\circ$ beziehungsweise 175,54(2) $^\circ$. Die axialen Nd-Cl bzw. Er-Cl-Abstände (Nd (**35**): 270,39(9) pm, Er (**38**): 259,98(8) pm) sind wie erwartet kürzer als der entsprechende äquatoriale Nd-Cl bzw. Er-Cl-Abstand (Nd (**35**): 268,08(9) pm, Er (**38**): 259,85(7) pm). Diese Beobachtung korreliert beispielsweise mit Abständen im dinuklearen Komplex $[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]^{[56]}$ (Nd-Cl_{ax.} : 268,66 - 269,35 pm, Nd-Cl_{äquat.}: 273,02 pm).

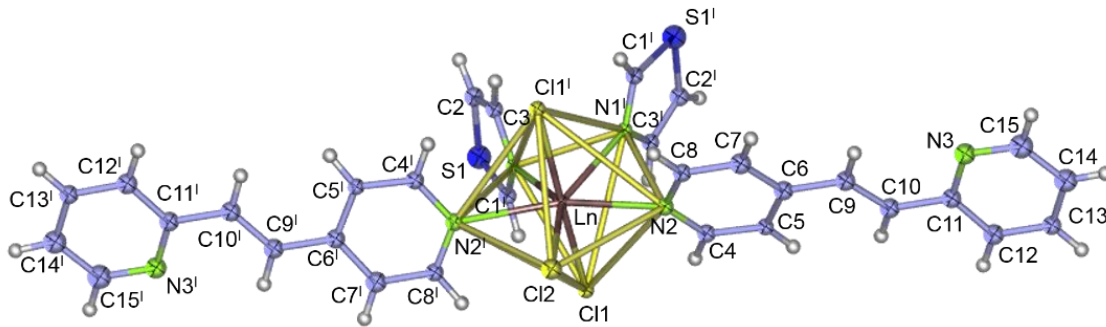


Abb. 42: Erweiterte Koordinationssphäre des Ln^{3+} -Ions in $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**), hier mit $\text{Ln} = \text{Er}$). Die thermischen Auslenkungsparameter weisen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %, auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieoperation: $' -x, y, 3/2 - z$.

Die Nd-N-Abstände liegen, wie in der Verbindung $[\text{NdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{[188]}$ ($\text{terpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin) (Nd-N: 259,2 - 261,5 pm), im Bereich von 260,7(2) bis 262,7(2) pm. Für die Er-haltige Verbindung **38** finden sich die entsprechenden Er-N-Abstände von 249,6(2) bis 252,30(14) pm. Dies ist vergleichbar mit Er-N-Abständen in $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]^{[56]}$ (Er-N: 248,07- 257,6 pm) und $[\text{Hpy}]_2[\text{ErCl}_5(\text{Ppy})]^{[193]}$ (Er-N: 248,4 pm).

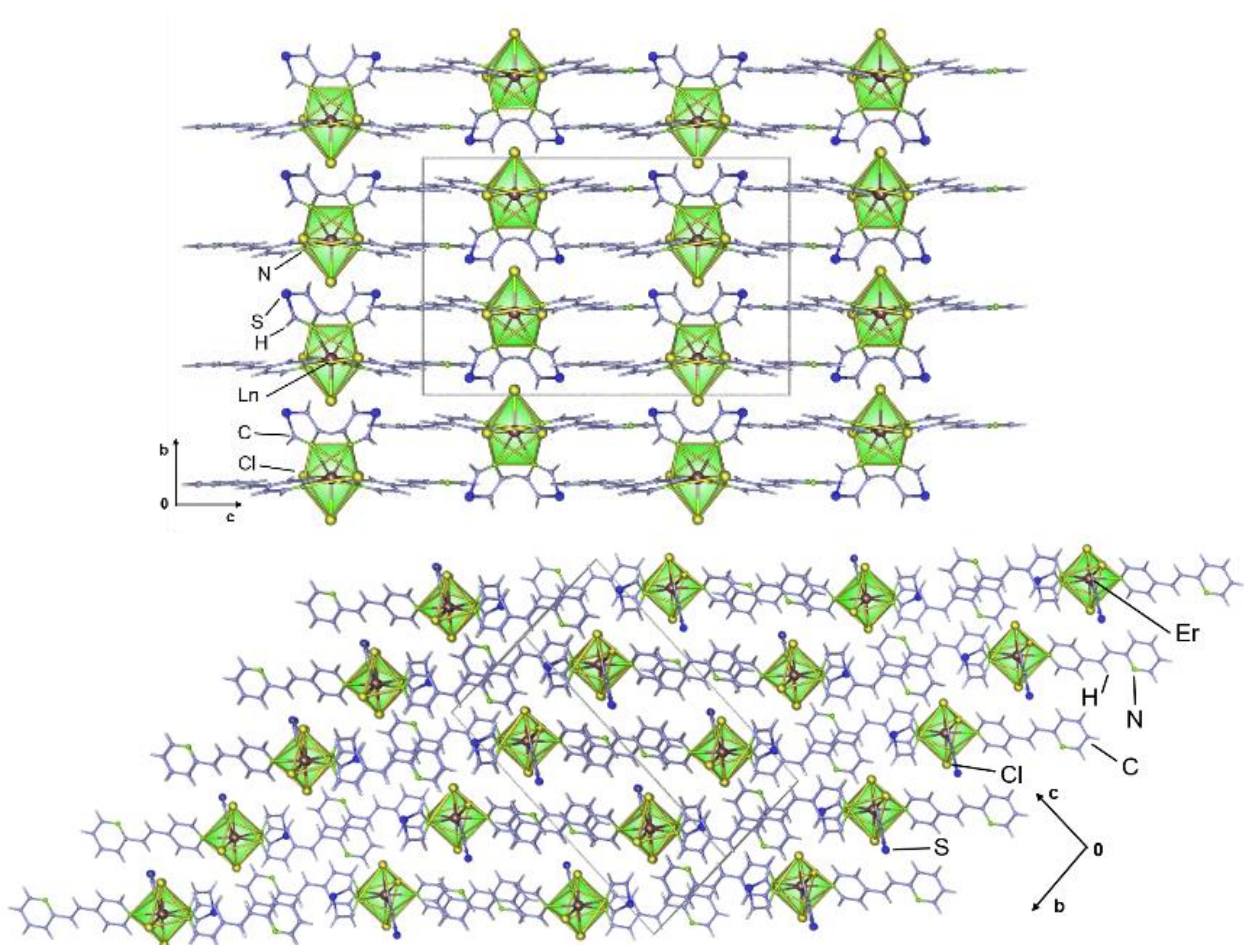


Abb. 43: Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**), hier mit $\text{Ln} = \text{Er}$) aus zwei verschiedenen Blickrichtungen, oben entlang der a -Achse und unten auf die Ebene $[100]$.

Innerhalb der Elementarzelle gibt es zwei entgegengesetzt zueinander ausgerichtete Komplexe, die bei Ausbreitung in alle drei Raumrichtungen jeweils alternierend zur Deckung gebracht werden können. Diese beiden Komplexe, die entlang der *b*-Achse parallel angeordnet sind, sind entlang der *c*-Achse jeweils um 180 ° zueinander verdreht angeordnet (vgl. Abb. 43).

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der Bulksubstanzen und der erhaltenen Einkristallstrukturen von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**)) zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien durchgeführt. Abbildung 44 zeigt, dass sich die Lage sowie die Intensität der Reflexe in den gemessenen und simulierten Pulverdiffraktogrammen decken. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Umsetzung zu dem erhaltenen Produkt $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**)) erfolgte. Zusätzlich konnte der isotype Charakter von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**36**), Ho (**37**)) zu den Verbindungen **35** und **38** gezeigt werden (vgl. Abb. 44). Diese Beobachtung wird durch erfolgreiches Indizieren von **37** in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* und einer Verfeinerung der Gitterparameter mit $a = 986,93(1)$ pm, $b = 1467,93(1)$ pm, $c = 2315,29(5)$ pm und $\beta = 95,3(1)^\circ$ bestätigt.

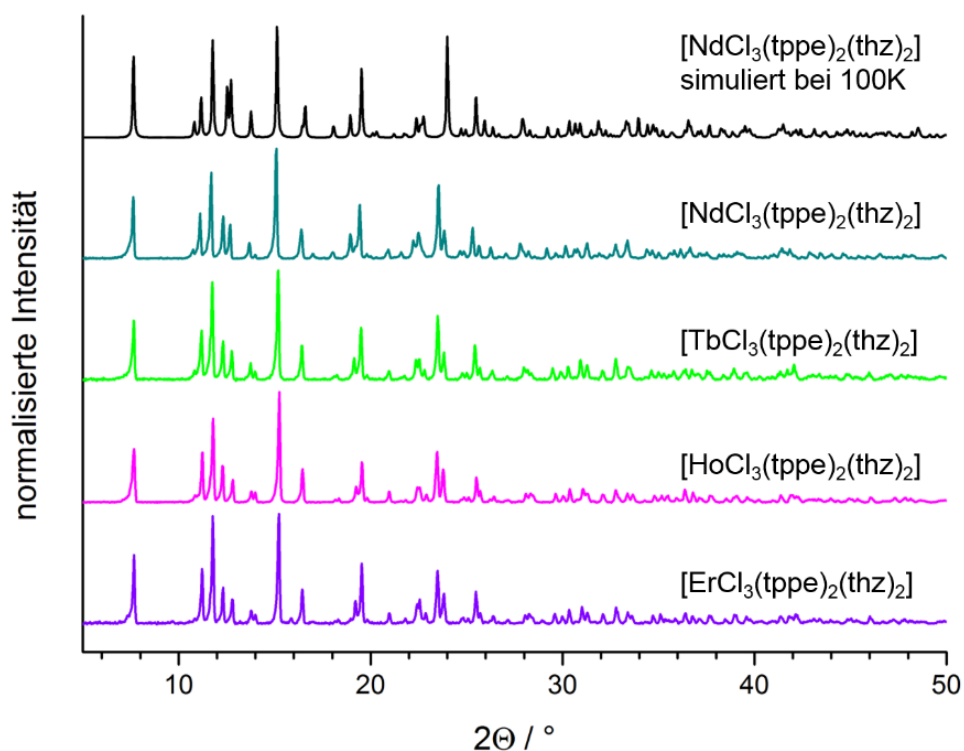


Abb. 44: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{NdCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**35**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

Zusätzlich wurde für $[\text{TbCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**36**) die Struktur ausgehend vom Strukturmodell von $[\text{ErCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**38**) mittels Rietveldmethode verfeinert. Das genaue Vorgehen befindet sich in Kapitel 2.4.2. Abbildung 45 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve. Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Die Verbindung $[\text{TbCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**36**) kristallisiert wie $[\text{ErCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**38**) in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$.

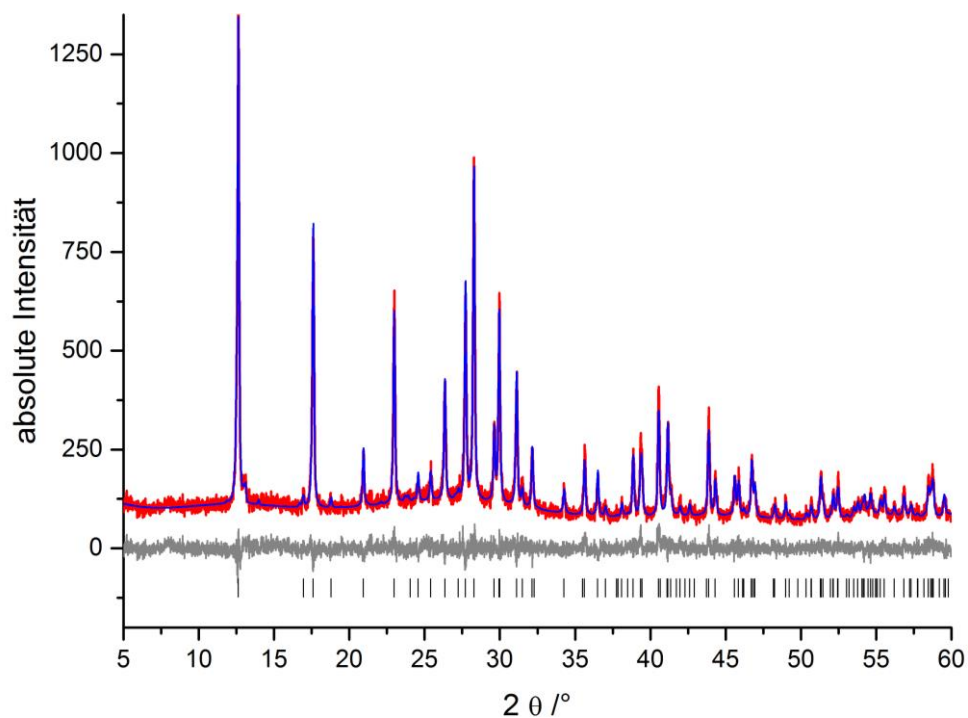


Abb. 45: Rietveldplot der Verbindung $[\text{TbCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**36**). Das rote Pulverdiffraktogramm ist das gemessene, das blaue das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm. Die graue Linie gibt den Differenzplot an und die schwarzen Striche die Reflexpositionen $[\text{TbCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**36**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Tab. 23: Ausgewählte kristallographische Daten, Standardabweichungen in Klammern und Angaben zur Verfeinerung der Struktur von $[\text{TbCl}_3(\text{tpe})_2(\text{thz})_2]$ (**36**).

	Tb (36)
Summenformel	$\text{TbCl}_3\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{S}_2$
Molare Masse/ g mol^{-1}	799,99
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a/pm	976,46(1)
b/pm	1514,23(1)
c/pm	2318,53(2)
$\beta/^\circ$	95.3(4)
$V/10^6\text{pm}^3$	3413,(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,56(1)
μ/cm^{-1}	1,3349(2)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Messtyp	Transmission
Messtemperatur/K	297
Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,060$)
Messbereich/ $^\circ$	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Zahl der gemessenen Reflexe	499
Gemessene Datenpunkte	2176
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{ErCl}_3(\text{tpe})_2(\text{thz})_2]$ (38) verwendet
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[96]
Zahl verfeinerter Parameter	67 (13 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,039$, $wR_p = 0,059$
	$R_{\text{Bragg}} = 1,182$ $\chi^2 = 2,7040$
	Weighted Durbin Watson = 0,551

3.2.7 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**)

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur von $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) bestimmt werden. Die kristallographischen Daten, die bei der Messung erhalten werden konnten, finden sich in Tabelle 24 und die dazugehörigen interatomaren Abstände sowie Winkel finden sich in Tabelle 25.

Tab. 24: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**).

La (39)	
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{LaN}_4\text{S}_3$
Molare Masse/ g mol^{-1}	593,18
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/pm	919,8(2)
b/pm	972,7(2)
c/pm	1242,5(3)
$\alpha/^\circ$	77,92(3)
$\beta/^\circ$	111,44(3)
$\gamma/^\circ$	79,08(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	1056,3(4)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,865
μ/cm^{-1}	27,08
F(000)	578
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/ mm^3	0,14 x 0,20 x 0,43
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich/ $^\circ$	$3,38 \leq 2\theta \leq 56,76$
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	15684
Zahl der unabhängigen Reflexe	5201
Zahl der verfeinerten Parameter	238
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0230
R_1 (alle) ^a	0,0252
wR_2 (alle) ^b	0,0573
S	1,028
Max./Min. Restelektronendichte ($e^-/10^6$ pm)	1,04/-0,52

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 Verbindung $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ als eindimensionales Koordinationspolymer. Das dreiwertige Lanthanion, welches eine kristallographisch unabhängige Lage aufweist, ist verzerrt zweifach-überkappt trigonal prismatisch von vier Chloridionen sowie vier Stickstoffatomen, wobei drei zu je einem Thiazolmolekül und eines zu einem dpa-Liganden zugeordnet werden können, umgeben. Zwei der Chloridionen verbrücken benachbarte La-Zentren und bilden somit eine dimere Einheit aus (vgl. Abb. 46).

Die interatomaren Abstände liegen für La-Cl im Bereich von 282,12(11) bis 292,63(11) pm und für La-N zwischen 271,0(2) und 281,6(2) pm. Diese Abstände korrelieren mit den ent-

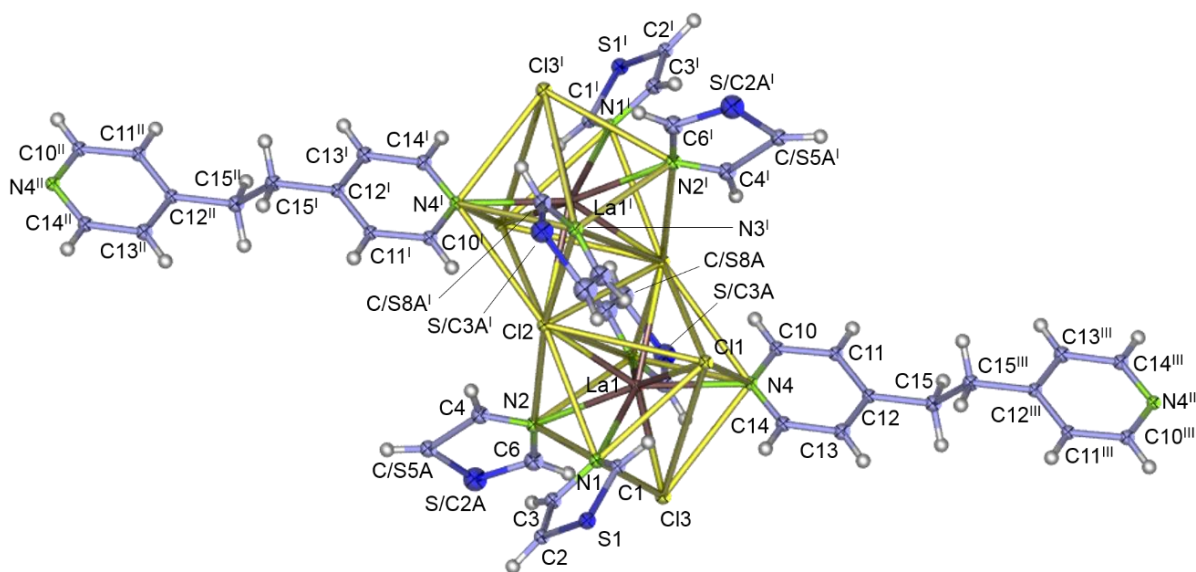


Abb. 46: Erweiterte Koordinationssphäre der La^{3+} -Ionen im Strang $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperationen : ^I $1-x, 2-y, -z$; ^{II} $x-1, 1+y, z-1$, ^{III} $2-x, -1-y, 1-z$.

sprechenden Abständen beispielsweise in dem MOF $\frac{3}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$ ^[79] (La-Cl_{endständ.}: 276,0 - 280,6 pm, La-Cl_{verbrück.}: 288,7 - 296,4 pm, La-N: 275,0 - 281,8 pm) oder in dem Komplex $[\text{La}_2(\mu\text{-C})\text{I}_2\text{Cl}_4(\text{py})_8]$ ^[146] (La-Cl_{endständ.}: 277,8 - 278,6 pm, La-Cl_{verbrück.}: 291,7 - 292,9 pm, La-N 272,2 - 278,9 pm).

Tab. 25: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**).

Abstände / pm		Winkel / °	
La1 – Cl1	282,12(11)	Cl1 – La1 – Cl2	87,3(2)
La1 – Cl2	286,85(9)	Cl1 – La1 – Cl3	110,76(2)
La1 – Cl3	282,21(10)	Cl2 – La1 – Cl3	140,45(2)
La1 – Cl2 ^I	292,63(12)	N1 – La1 – Cl1	75,70(4)
La1 – N1	272,8(2)	N1 – La1 – Cl2	74,43(4)
La1 – N2	281,6(2)	N1 – La1 – Cl3	76,40(4)
La1 – N3	270,1(2)	N1 – La1 – N2	79,42(5)
La1 – N4	274,2(2)	N2 – La1 – Cl1	152,08(4)
C-C	151,0(3)-153,7(5)	N2 – La1 – Cl2	74,39(4)
C=S/C/N	131,1(3)-171,9(3)	N2 – La1 – Cl3	74,24(4)

Symmetrieeoperation: ^I $x, y, 1+z$.

Die dimere Einheit La_2Cl_6 wird beidseitig durch ein verbrückendes dpa-Molekül zu je einem weiteren Dimer verknüpft und es ergibt sich letztendlich ein eindimensionaler Strang. Aufgrund der alternierenden Koordination des dpa-Linkers innerhalb der dimeren Einheit resultiert ein zick-zack-förmiger Verlauf des Strangs. Diese Ketten wiederum sind in der *ac*-Ebene um ein halbes dpa-Molekül gegeneinander verschoben (vgl. Abb. 47).

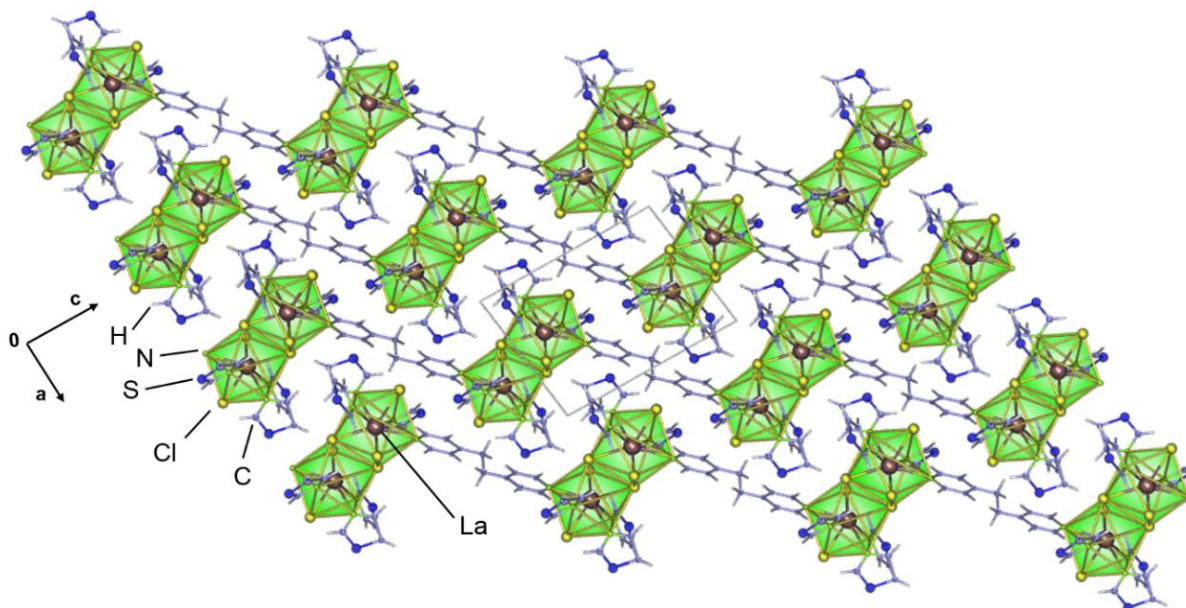


Abb. 47: Darstellung der Kristallstruktur von $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) entlang $[010]$ mit farbigen Polyedern.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen, farblosen Bulksubstanz und der erhaltenen Einkristallstruktur von $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial durchgeführt. Das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm korreliert mit dem aus dem Bulkmaterial erhaltenen Diffraktogramm in den Reflexlagen sowie -intensitäten (vgl. Abb. 48). Dies lässt auf eine korrekte Strukturbeschreibung schließen.

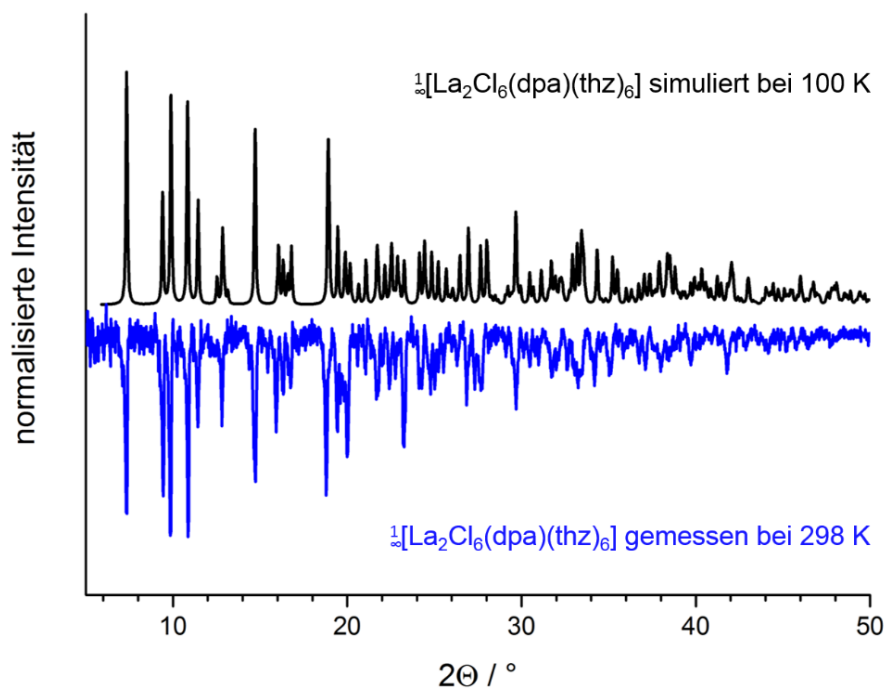


Abb. 48: Simuliertes und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**).

3.2.8 Strukturelle Charakterisierung von $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ mit Ln = Ce (40), Pr (41), Nd (42), Sm (43), Gd (44), Tb (45), Dy (46), Ho (47), Er (48), Yb (49), Lu (50)

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten die dreidimensionalen Koordinationspolymere $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (40), Pr (41), Dy (46), Yb (49)) bestimmt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabellen 26 und 27 aufgelistet.

Tab. 26: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalysen von $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (40), Pr (41), Dy (46), Yb (49)).

	Ce(40)	Pr (41)	Dy (46)	Yb (49)
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{CeN}_5\text{S}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{PrN}_5\text{S}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{DyN}_5\text{S}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{YbN}_5\text{S}$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	700,09	700,88	722,90	733,01
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
a/pm	3603,2(7)	3582,8(2)	3564,2(2)	3564,1(8)
b/pm	926,0(2)	923,97(4)	924,16(6)	925,7(2)
c/pm	1868,8(4)	1861,55(9)	1850,76(11)	1851,2(4)
$\beta/^\circ$	108,34(3)	108,312(1)	109,0580(10)	109,781(7)
V/10 ⁶ pm ³	5919(2)	5850,5(5)	5762,1(6)	5747(2)
Z	8	8	8	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,5711	1,5913	1,657	1,6908
μ/cm^{-1}	19,05	20,36	29,69	36,31
F(000)	7296	2804	2840	2887
Messtemperatur/K	100			
Kristallgröße/mm ³	0,10 x 0,18 x 0,23	0,15 x 0,17 x 0,21	0,16 x 0,18 x 0,23	0,15 x 0,17 x 0,20
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm			
Messbereich/ $^\circ$	$2,38 \leq 2\theta \leq 56,70$	$4,48 \leq 2\theta \leq 56,64$	$4,50 \leq 2\theta \leq 56,68$	$2,42 \leq 2\theta \leq 56,58$
Diffraktometer	Apex II			
Zahl der gemessenen Reflexe	43306	38871	42289	41295
Zahl der unabhängigen Reflexe	7360	7282	7149	7146
Zahl der verfeinerten Parameter	333	333	449	357
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0,0219	0,0274	0,0332	0,0338
R_1 (alle) ^a	0,0320	0,0456	0,0584	0,0583
w R_2 (alle) ^b	0,0518	0,0664	0,0750	0,0813
S	1,029	1,051	1,030	1,046
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	0,79/-0,54	0,83/-1,15	1,13/-2,30	1,96/-2,15

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 dreidimensionale Gerüststruktur $\frac{3}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Dy (**46**), Yb (**49**)) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Mit einer kristallographischen Lage und einer Koordinationszahl von sieben sind die dreiwertigen Lanthanidionen verzerrt pentagonal-bipyramidal von drei Chloridionen sowie vier Stickstoffatomen umgeben. Die Stickstoffatome, die je einem dpa-Molekül zugeordnet werden können, spannen mit einem Chloridion die pentagonale Ebene auf, über und unter dieser befinden sich axial die zwei anderen Chloridionen (vgl. Abb. 49).

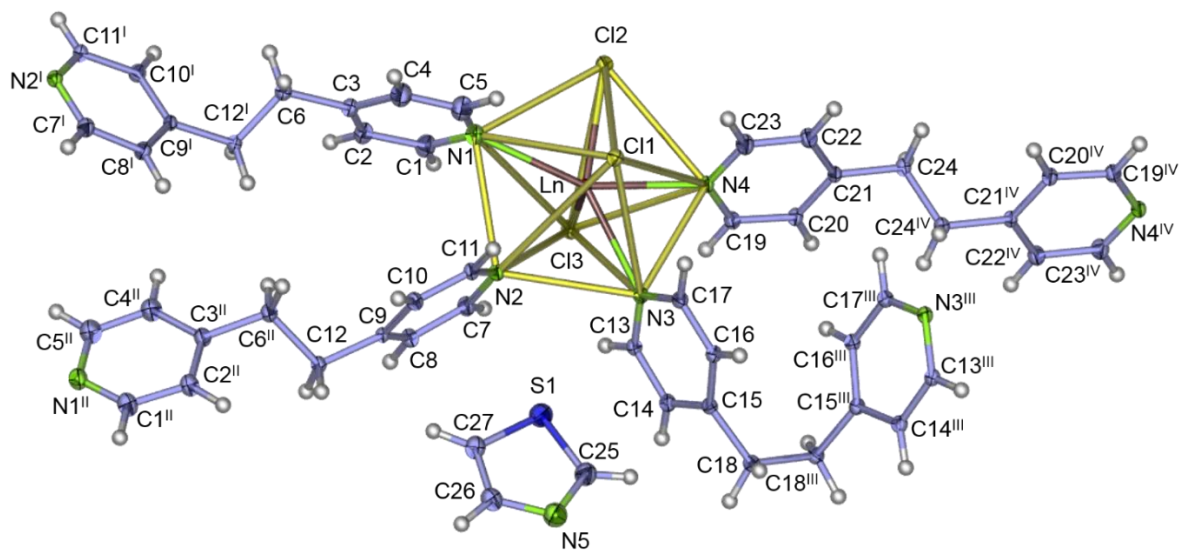


Abb. 49: Erweiterte Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen im Netzwerk $\frac{3}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Dy (**46**), Yb (**49**), hier für Ln = Pr) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperationen: $\text{I}^{\text{I}} \frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; $\text{II}^{\text{II}} \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; $\text{III}^{\text{III}} -x, y, \frac{1}{2} - z$; $\text{IV}^{\text{IV}} -x, 1 - y, -z$.

Die interatomaren Abstände für Ce-Cl im Bereich von 273,73(7) bis 274,4(7) pm und für Yb-Cl von 256,09(11) bis 260,02(13) pm liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Abstände in den Verbindungen $[\text{CeCl}_2(\mu\text{-Cl})(\text{py}-(R,R)\text{-chxn})_2]$ mit $(\text{py}-(R,R)\text{-chxn}) = \text{N}, \text{N}'\text{-bis}(2\text{-pyridyl-methyliden})\text{-}1,2\text{-(R,R)\text{-cyclohexandiamin}}$,^[147] $[\text{CeCl}_3(\text{CH}_3\text{OH})_4]$,^[149] $[\text{YbCl}_3(\text{py})_4]$,^[193] und $[\text{Yb}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$.^[56] Die Ln-N-Abstände liegen ebenso im gleichen Bereich wie entsprechenden Abstände in literaturbekannten Verbindungen.^[147, 161, 193] Diese Abstände korrelieren mit der Lanthanidenkontraktion, beginnend mit dem kürzesten Abstand von Yb-N (247,3(3) - 250,9(3) pm, dazwischen mit Dy-N (252,2(3) - 257,1(4) pm), und schließlich mit dem längsten Abstand Ce-N (265,3(2) - 269,3(2) pm).

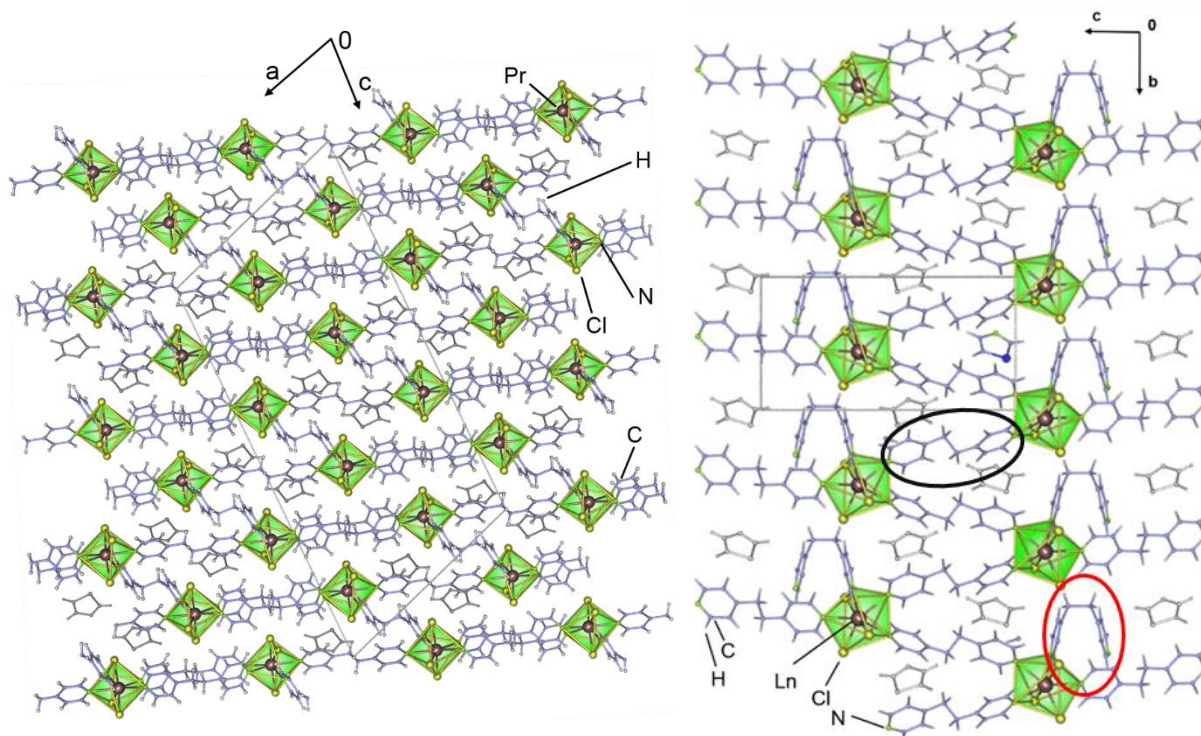


Abb. 50: Darstellung der Kristallstruktur des dreidimensionalen Koordinationspolymers $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (40), Pr (41), Dy (46), Yb (49), hier für $\text{Ln} = \text{Pr}$) aus zwei Perspektiven (rechts: entlang [100], links: [010]) mit farbigen Polyedern. Rotes Ellipsoid: *cis*-Konformation von *dpa*, schwarzes Ellipsoid: *trans*-Konformation von *dpa*. Die nicht-kordinierenden *thz*-Moleküle sind grau eingefärbt.

Die Einkristallstrukturanalyse hat eine zweidimensionale honigwabenartige Topologie ergeben, die wiederum zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit *dia*-Topologie durch weitere *dpa*-Linker verknüpft wird (vgl. Abb. 50, 51). Die honigwabenartigen Schichten, die an den jeweils gegenüberliegenden Ecken einer Wabe durch *dpa*-Liganden in *cis*-Konformation nach oben bzw. unten mit je einer weiteren Schicht verknüpft werden, sind innerhalb der *ac*-Ebene um eine halbe Honigwabe verschoben. Eine Honigwabe wird durch sechs *dpa*-Liganden in *trans*-Konformation gebildet.

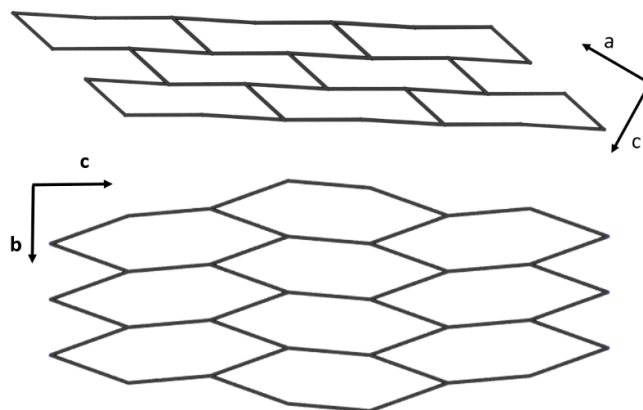


Abb. 51: Topologische Darstellung der hexagonalen Schichten sowie deren Verknüpfung zur Kristallstruktur $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (40), Pr (41), Dy (46), Yb (49)).

Um die Konstitution der Verbindungen $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Dy (**46**), Yb (**49**)) zu vervollständigen ist zusätzlich pro Formeleinheit ein nicht-kordinierendes Thiazolmolekül enthalten (vgl. Abb. 50).

Tab. 27: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) von $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Dy (**46**), Yb (**49**)).

	Ce (40)	Pr (41)	Dy (46)	Yb (49)
Abstände / pm				
Ln1 – Cl1	274,44(7)	272,06(7)	263,32(9)	259,28(12)
Ln1 – Cl2	274,15(7)	271,42(7)	260,05(11)	260,02(13)
Ln1 – Cl3	273,73(7)	271,27(7)	263,09(11)	256,09(13)
Ln1 – N1	267,0(2)	264,3(2)	252,2(3)	247,5(4)
Ln1 – N2	269,3(2)	267,0(2)	253,3(3)	250,9(3)
Ln1 – N3	268,3(2)	266,1(2)	257,1(4)	252,6(4)
Ln1 – N4	265,3(2)	263,0(2)	252,4(3)	247,3(3)
C-C	150,8(3)-153,3(3)	150,7(4)-153,1(4)	150,7(5)-154(2)	150,9(5)-154,8(8)
C=S/C/N	133,2(2)-171,5(2)	129,6(4)-170,8(3)	125,7(14)-187,7(7)	132,3(7)-183,2(11)
Winkel / °				
Cl1 – Ln1 – Cl2	92,25(2)	92,20(2)	89,70(3)	89,73(4)
Cl1 – Ln1 – Cl3	170,13 (2)	170,57(2)	174,32(4)	174,85(4)
Cl2 – Ln1 – Cl3	93,94(2)	93,65 (2)	95,53(4)	95,05(4)
N1 – Ln1 – Cl1	84,29(5)	84,47(7)	89,80(10)	89,73(11)
N1 – Ln1 – Cl2	79,24(4)	79,08 (6)	76,42(8)	76,09(9)
N1 – Ln1 – Cl3	104,42(5)	103,90(7)	93,59(10)	93,28(11)
N1 – Ln1 – N2	67,41(5)	67,43(7)	67,94(10)	68,24(12)
N1 – Ln1 – N4	155,40(6)	155,18(8)	152,28(12)	151,40(13)

Zusätzlich zu den Einkristallstrukturanalysen wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial der Verbindungen $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Dy (**46**), Yb (**49**)) durchgeführt (vgl. Abb. 52). Hierbei fiel auf, dass die Strukturen der Bulksubstanz sich untereinander zwar sehr ähnlich sind, aber mit den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm von **41** in den Reflexlagen sowie -intensitäten nicht vollständig übereinstimmen. Dies kann vor allem bei den ersten drei Reflexen sowie für die Reflexe zwischen 15 und 17° in 2°θ beobachtet werden, was auf einen strukturellen Unterschied bei der bei 100 K bestimmten Einkristallstruktur und den bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogrammen hinweist.

Zusätzlich wurden Pulverdiffraktogramme von weiteren Bulkmaterialien erhalten, die in den Reflexlagen sowie -intensitäten mit den vorangegangenen Bulkmaterialien **40**, **41**, **46** und **49** übereinstimmen, womit der isotype Charakter von $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Nd (**42**), Sm (**43**),

Gd (**44**), Tb (**45**), Ho (**47**), Er (**48**), Lu (**50**)) zu $\text{}^3\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Dy (**46**), Yb (**49**)) gezeigt werden kann (vgl. Abb. 52).

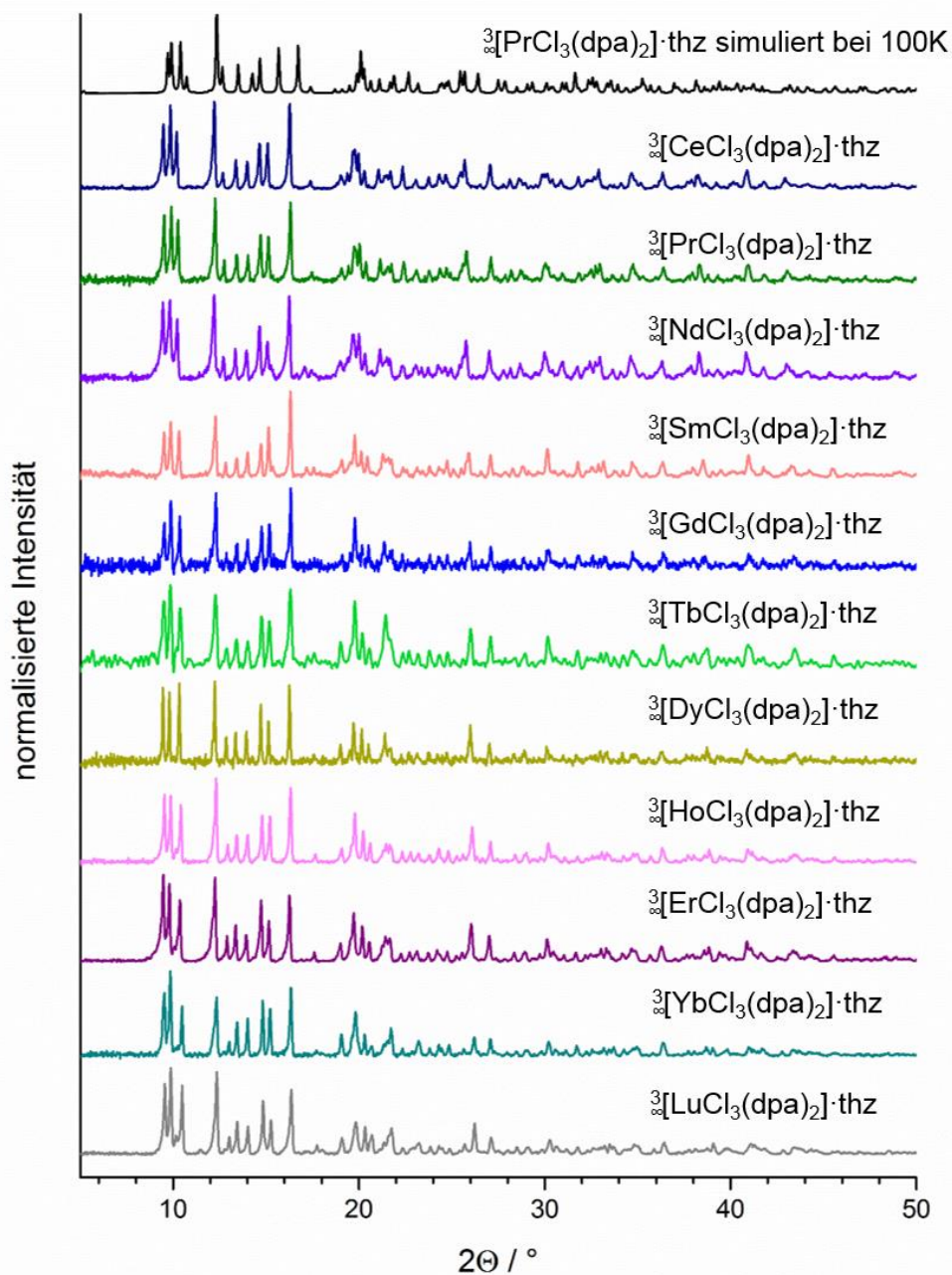


Abb. 52: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{}^3\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Nd (**42**), Sm (**43**), Gd (**44**), Tb (**45**), Dy (**46**), Ho (**47**), Er (**48**), Yb (**49**), Lu (**50**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{}^3\text{[PrCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (**41**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

Um Hinweise auf die Ursache des strukturellen Unterschieds zwischen Pulverdiffraktogramm und Einkristallstruktur zu klären, da eine fehlerhafte Einkristallstrukturbestimmung ausgeschlossen werden konnte, wurde zunächst eine Indizierung und anschließender Zellverfeinerung nach Pawley des gemessenen Pulverdiffraktogramms von Dy (**46**) durchgeführt. Die aus der Einkristallstruktur ermittelte Raumgruppe $C2/c$ sowie die Gitterparameter konnten bei

der Indizierung/Zellverfeinerung mit guten GOF-Werten erhalten werden. Somit lag die Vermutung nahe, dass die beiden Strukturen bei Raum- bzw. Tieftemperatur in Korrelation zueinander stehen. Daher wurde ausgehend von der Einkristallstruktur von $\text{}^3[\text{CeCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**40**) eine Rietveldverfeinerung am gemessenen Pulverdiffraktogramm von Dy (**46**) durchgeführt (vgl. Abb. 53).

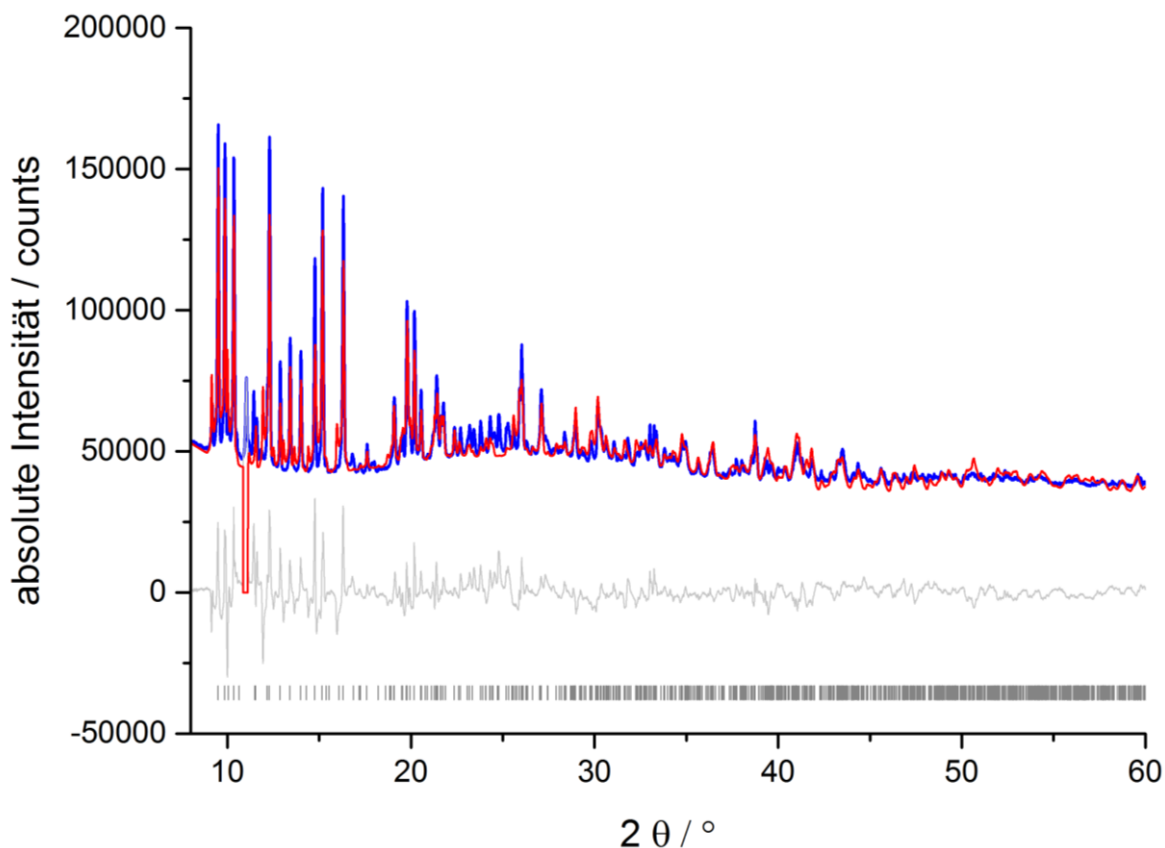


Abb. 53: Rietveldplot der Verbindung $\text{}^3[\text{DyCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**46**) Das blaue Pulverdiffraktogramm ist das gemessene, das rote das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm. Die graue Linie gibt den Differenzplot an und die schwarzen Striche die Reflexpositionen $\text{}^3[\text{DyCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**46**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$, der rote „Balken“ nach unten wurde bei der Rietveldverfeinerung nicht in Betracht gezogen).

Die Strukturverfeinerung von $\text{}^3[\text{DyCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**46**) mittels Rietveldmethoden beruht auf den in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Grundlagen und wurde mit dem Programm TOPAS 4.2. Academics^[96] durchgeführt. Die Reflexprofile wurden durch den Fundamentalparameteransatz beschrieben. Mittels einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung wurde die bevorzugte Orientierung der Kristallite dargestellt. Die Lageparameter der Dy- und Cl-Atome konnten frei verfeinert werden; die Temperaturfaktoren wurden nicht verfeinert. Die Abstände und Winkel innerhalb der eingesetzten Liganden Thiazol und dpa wurden auf bekannte Werte gesetzt und durch *rigid body constraints* festgehalten; gerechtfertigt wird dieses Vorgehen durch die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome der aromatischen, planaren Heterozyklen und der

dadurch resultierenden Winkel. Die Lageparameter der CNH-Atome der in *trans*-Konformation vorliegenden Ringe sowie die Atome des eingelagerten Thiazols konnten bezüglich ihrer Rotationsfreiheitsgrade freigegeben werden. Hingegen konnte der in *cis*-Konformation vorliegende Ring, der ebenso in einem *rigid body constraint* zusammengefasst wurde, nur in y und z-Richtung bezüglich der Rotationsfreiheitsgrade verfeinert werden. Um die Struktur korrekt zu beschreiben, war es notwendig, für die Dy-N-Abstände sowie die Dy-Cl-Abstände eine Einschränkung hinsichtlich des Mindestwertes zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte auszuschließen. Des Weiteren waren Einschränkungen bezüglich der H-H-Abstände innerhalb der Struktur notwendig. Eine Abstandsdiskussion dieses hier gezeigten Modells ist daher nicht zulässig.

Durch das in Abbildung 54 gezeigte Modell ist ersichtlich, dass die Struktur bei Raumtemperatur der dpa-haltigen Verbindungen **40** - **50** mit einer Rietveldverfeinerung von ∞ [DyCl₃(dpa)₂]-thz (**46**) in Einklang steht, zumindest in Bezug auf die Reflexlagen, auch wenn es merkliche Intensitätsabweichungen gibt.

Anhand der in Abbildung 54 gezeigten Strukturmodelle kann gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur im Vergleich zu einer Temperatur von 100 K eine Aufweitung der Struktur erfolgt, die sich in einer „Entdrehung“ des in *cis*-Konformation vorliegenden dpa-Rings hin zur *trans*-Konformation zeigt. Dies führt zu geringfügig vergrößerten Gitterparametern aus der pulverdiffraktometrischen Verfeinerung im Vergleich zu den aus der Einkristallstruktur erhaltenen Werten bei 100 K (vgl. Tab. 26 und 28). Die Grenze dieser Rietveldverfeinerung zeigt sich letztlich im Bindungsbruch des in *cis*-Konformation vorliegenden Rings, der durch weiteres „entdrehen“ anhand der Rotationsfreigabe in x-Richtung erfolgt (vgl. Abbildung 54, unteres Bild). Ein Bindungsbruch ist chemisch nicht sinnvoll. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der in *cis*-Konformation vorliegende Ring in der Struktur bei Raumtemperatur in eine Konformation übergeht, die eher einer *trans* als einer *cis*-Anordnung entspricht.

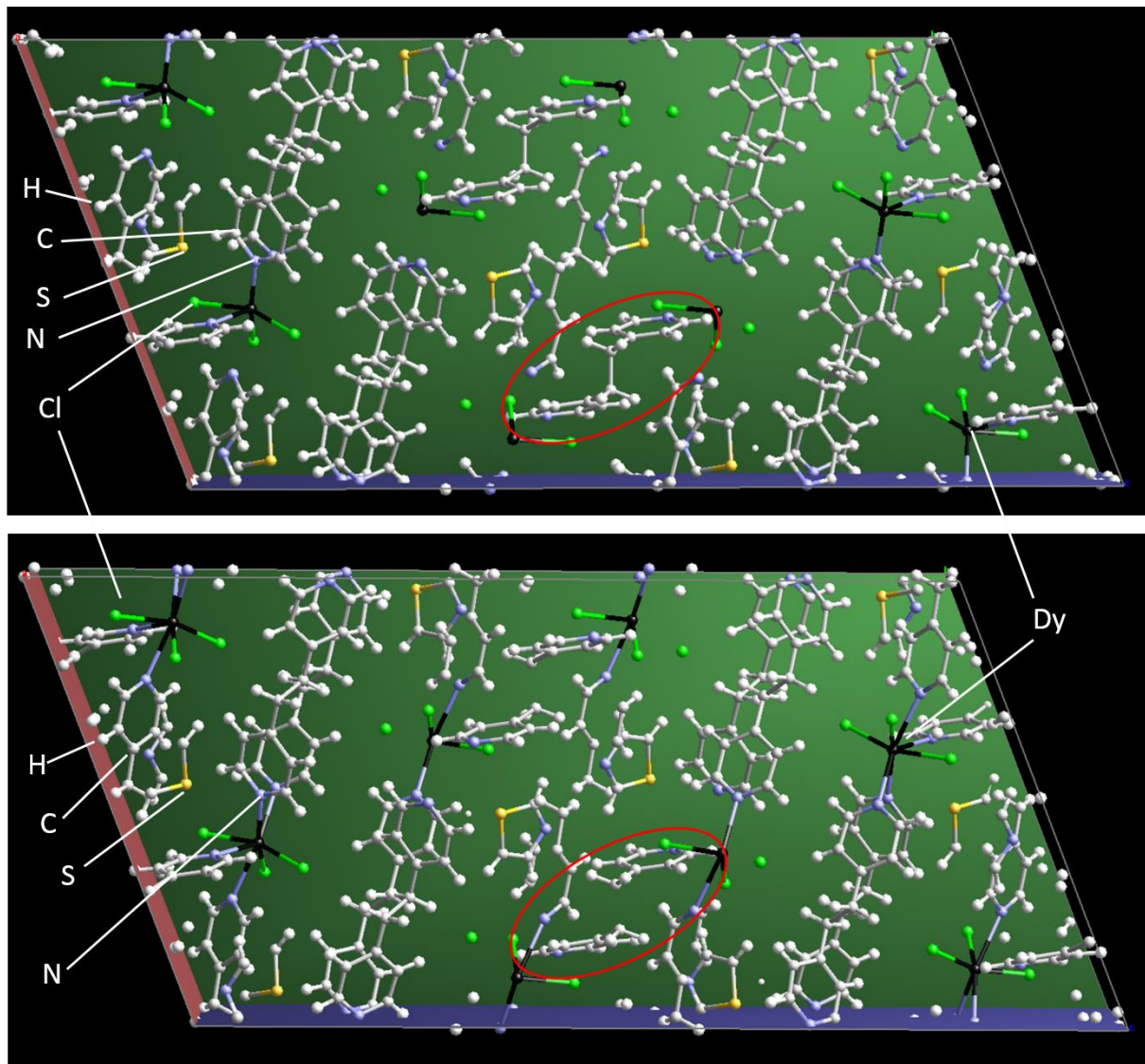


Abb. 54: Cis-Konformation des dpa-Rings (in roter Ellipsoide) in der Struktur von ${}^3[\text{DyCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**46**) bei 100 K (oben) im Vergleich zu der durch Rietveldmethoden verfeinerten Struktur bei Raumtemperatur (unten), bei der ein Bindungsbruch des Rings in cis-Konformation durch Freigabe aller Freiheitsgrade erfolgt.

Anhand dieser Beobachtungen kann von einer displaziven Phasenumwandlung, die keinen Bindungsbruch beinhaltet, zwischen zweier temperaturabhängiger Polymorphe in der gleichen Raumgruppe $C2/c$ mit einem eher geringfügigeren strukturellen Unterschied bei den Verbindungen ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**40**) - (**50**)) ausgegangen werden.

Tab. 28: Ausgewählte kristallographische Daten, Standardabweichungen in Klammern und Angaben zur Verfeinerung der Struktur von ${}^3_2[\text{DyCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**46**).

	Dy (46)
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{DyN}_5\text{S}$
Molare Masse/ g mol^{-1}	722,90
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a/pm	3664,72(1)
b/pm	992,86(1)
c/pm	4769,56(7)
$V/10^6\text{pm}^3$	5992,9(9)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1,60(1)
μ/cm^{-1}	1,52(1)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Messtyp	Transmission
Messtemperatur/K	297
Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,060$)
Messbereich/ $^\circ$	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Zahl der gemessenen Reflexe	875
Gemessene Datenpunkte	5435
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von ${}^3_2[\text{CeCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (40) verwendet
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[96]
Zahl verfeinerter Parameter	67 (6 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,045$, $wR_p = 0,074$
	$R_{\text{Bragg}} = 3,714$ $\chi^2 = 16,614$
	Weighted Durbin Watson = 0,046

3.3 Strukturelle Charakterisierung von Selten-Erd-Chlorid-Thiazol-Verbindungen mit Diazinen und Azolen

Im folgenden Kapitel werden Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von Selten-Erd-Chloriden, Thiazol und Diazinen bzw. Azolen strukturell charakterisiert. Die Diazine und Azole wurden ebenfalls herangezogen, um eine höhere Dimensionalität im Vergleich zu Selten-Erd-Chlorid-Thiazolverbindungen ohne Co-Liganden zu erhalten, da eine Verbrückung des Thiazol-Schwefelatoms an ein weiteres Metallzentrum bis dato nicht beobachtet werden konnte. Hierfür wurden die Diazine Pyrazin (pyz) und Pyrimidin (pym) sowie die Azole Pyrazol (pzH) und 1,2,4-Triazol (tzH) herangezogen. Insgesamt konnten unter solvothermalen Bedingungen die Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (Ln = Tb (**52**), Er (**53**)), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (Ln = Tb (**54**), Er (**55**)), $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**56**), Gd (**57**)), sowie die eindimensionalen und zweidimensionalen Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**), $^1_\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Sm (**59**), Gd (**60**)) und $^2_\infty[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**61**), Sm (**62**), Eu (**63**), Gd (**64**)) erhalten werden.

Mit den Diazinliganden Pyrazin und Pyrimidin sind zahlreiche Koordinationsverbindungen auf der Basis von Metallchloriden sowohl der Hauptgruppen als auch der Nebengruppen bekannt. Neben monomeren Komplexen wie $[\text{GaCl}_3(\text{pyz})]$,^[194] $[\text{PtCl}_2(\text{pym})_2]$,^[195] $[\text{ReCl}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)(\text{pym}) \cdot (\text{MeCN})]$ ^[196] sind Dimere $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})]$,^[194] $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6(\text{pym})]$,^[197] Trimere $[\text{Ru}_3\text{Cl}_6(\text{pyz})_3(\text{DMSO})_6] \cdot (\text{HCCl}_3)$ ^[198] oder auch der vierkernige Komplex $[\text{Re}_4\text{Cl}_4(\text{CO})_{12}(\text{pyz})_4] \cdot (\text{Me}_2\text{CO})$ ^[199] beschrieben worden. Eindimensionale Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{SnCl}_2(\text{Ph})_2(\text{pyz})] \cdot (\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{Ph})_4(\text{pyz}))$ ^[200] und höher kondensierte Verbindungen wie $^2_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pyz})]$,^[201] $^2_\infty[\text{CuCl}(\text{pym})]$, $^2_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pym})]$,^[202] $^2_\infty[\text{ZnCl}_2(\text{pym})]$,^[203] die Schichtstrukturen bilden, sind ebenso erhalten worden wie die dreidimensionalen Gerüstverbindungen $^3_\infty[\text{MCl}_2(\text{pym})]$,^[204] in denen die Metallionen M = Co, Fe oktaedrisch koordiniert sind. Im Bereich der Lanthanide waren vor diesen Arbeiten hingegen nur wenige Koordinationsverbindungen bekannt. Im Wesentlichen wurden einige heteroleptische Komplexe wie $[\text{Ce}(\text{pym})(\text{Cp-}^t\text{Bu})_3] \cdot (\text{pym})$, $[\text{Ce}(\text{pym})(\text{Cp-SiMe}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{pyz})(\text{Cp-}^t\text{Bu})_3]$ ^[205] und die dinuklearen Verbindungen $[\text{Yb}_2(\text{pyz})(\text{Cp})_6]$,^[206] $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})] \cdot 2(\text{pyz})$ ^[207] (hfac = Hexafluoroacetylacetonat) sowie die dreidimensionalen bimetalischen Koordinationspolymere mit Wolframcyaniden $^3_\infty[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pyz})\text{W}_2(\text{CN})_{16}]$ (Ln = Nd^[208], Tb^[209]) beschrieben.

Innerhalb dieser Arbeit wurde das Reaktionssystem aus Lanthanidchlorid, Thiazol und einem entsprechenden Co-Liganden herangezogen. Unter Verwendung eines vergleichbaren Reaktionssystems konnten mit Pyridin und Pyrazin die Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$ ^[65] ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$) mit Thiazol hingegen die dazu baugleichen dimeren Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**52**), Er (**53**)) erhalten werden. Diese dinuklearen Komplexe entstehen alle durch die Verknüpfung zweier verzerrt pentagonal-bipyramidaler Koordinationspolyeder der Ln^{3+} -Ionen mit dem Linker Pyrazin. Diese Art von Verbrückung von Ln^{3+} -Baueinheiten findet sich auch mit dem Linker bipy in den dinuklearen Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ ^{[56],[65]} ($\text{Ln} = \text{Y} - \text{Yb}$) wieder. In dem angesprochenen Reaktionssystem mit Pyridin konnte weiterhin eine dreidimensionale Gerüstverbindung $\overset{3}{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$ ^[65] erhalten werden, in der das Co-Solvens Pyridin nicht als Ligand auftritt.

Eine höher kondensierte Verbindung konnte jetzt durch das thiazolhaltige System in Form eines eindimensionalen Koordinationspolymers $\overset{1}{\infty}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**) erhalten werden. Dieser Strang entsteht durch die alternierende Verknüpfung von dimeren Einheiten, die aus kantenverknüpften zweifach-überkappten trigonalen Prismen aufgebaut ist, mit dem Diazinliganden Pyrazin. Dieser Verknüpfungsmodus tritt ebenso mit dem ditopischen Pyridylliganden dpa in $\overset{1}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) auf.

Komplexe Koordinationspolymere

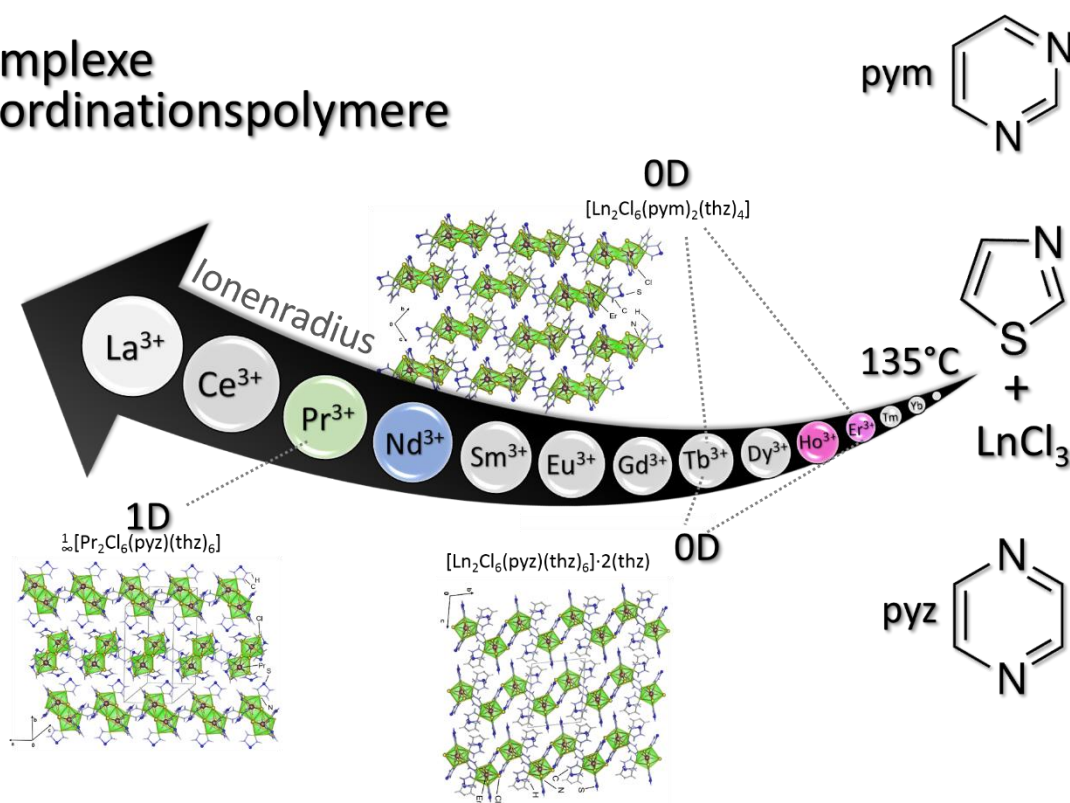


Abb. 55: Übersicht der erhaltenen Thiazolverbindungen mit den Diazinen Pyrazin (pyz) und Pyrimidin (pym) in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidchloride.

In vorangegangenen Arbeiten konnten für Pyrimidin durch direkte Umsetzung mit LnCl_3 der Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ und das leiterartige Koordinationspolymer ${}^{\infty}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3]\cdot\text{pym}$ erhalten werden.^[65] Durch das in dieser Arbeit verwendete thiazolhaltige Reaktionssystem mit Pyrimidin als Co-Ligand konnten die Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**54**), Er (**55**)) synthetisiert werden (vgl. Abb. 55). Diese dinuklearen Komplexe sind aus kantenverknüpften pentagonalen Bipyramiden aufgebaut und zeigen die gleiche dimere Baueinheit wie in dem zuvor beschriebenen Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ ^[65] oder auch in dem bipy-haltigen MOF ${}^{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2(\text{bipy})$.^[57]

Komplexe sowie Koordinationspolymere mit den Azolliganden Pyrazol und 1,2,4-Triazol sowie Chloriden sind hauptsächlich mit Übergangsmetallen bekannt. Neben zahlreichen divalenten und trivalenten Pyrazolkomplexen $[\text{MCl}_2(\text{pyr})_4]$ ^[210] ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$), $[\text{FeCl}_3(\text{pyr})_3]$ ^[211-212] oder $[\text{MCl}_3(\text{pyr})_4]$ ^[210] ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) sind eindimensionale Koordinationspolymere, die durch Chloridbrücken entstehen, ${}^{\infty}[\text{MCl}_2(\text{pyr})_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}$,^[213] Mn ,^[214] Fe ,^[215] Co , Cu ^[216], Ni ^[217]) beobachtet worden. Innerhalb der Gruppe um Müller-Buschbaum *et al.* konnten mittels der bereits erwähnten solvensfreien Schmelzsynthese^[51] Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{tzH})_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$) dargestellt werden, die durch erneutes Heizen zu eindimensionalen Koordinationspolymeren ${}^{\infty}[\text{FeCl}_2\text{tzH}]$ kondensieren, und für Eisen eine intermediäre Phase der Zusammensetzung ${}^{\infty}[\text{FeCl}(\text{tzH})_2]\text{Cl}$ ergaben. Ebenso wurden ein zinkhaltiger tetraedrischer Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{tzH})_2]$ und ein manganhaltiges, dreidimensionales Netzwerk ${}^{\infty}[\text{MnCl}(\text{tz})(\text{tzH})_3]$, gebildet aus Triazol- sowie Triazolatlignanden, erhalten.

Mit Lanthanidchloriden und Pyrazol sind bis dato die beiden Koordinationsverbindungen $[\text{LnCl}(\text{BHpyr}_3)_2(\text{pyr})]$ ^[218] ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Lu}$), $\text{BHpyr} = 1\text{-Pyrazolyhydroborat}$) bekannt, diese gehören zu der Verbindungsklasse der Polypyrazolborate.^[219-221] Hingegen konnten mit dem Liganden Triazol noch keine lanthanidchloridhaltigen Koordinationsverbindungen erhalten werden.

Innerhalb dieser Arbeit konnten nun die Koordinationsverbindungen der Lanthanidchloride mit Pyrazol als Liganden um die beiden Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**56**), Gd (**57**)) erweitert werden (vgl. Abb. 56). Diese monomeren Komplexe sind verzerrt zweifach-überkappt trigonal prismatisch koordiniert und weisen im Vergleich zu den reinen Thiazolverbindungen keine nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle auf. Durch die Anordnung der Stickstoffatome innerhalb des Fünfrings in 1,2,4-Triazol im Vergleich zu Pyrazol sind potenziell

höher kondensierte Verbindungen möglich. Dies konnte jetzt durch den Erhalt der eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Sm (**59**), Gd (**60**)) und der Schichten $\frac{2}{3}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**61**), Sm (**62**), Eu (**63**), Gd (**64**)) bestätigt werden (vgl. Abb. 56).

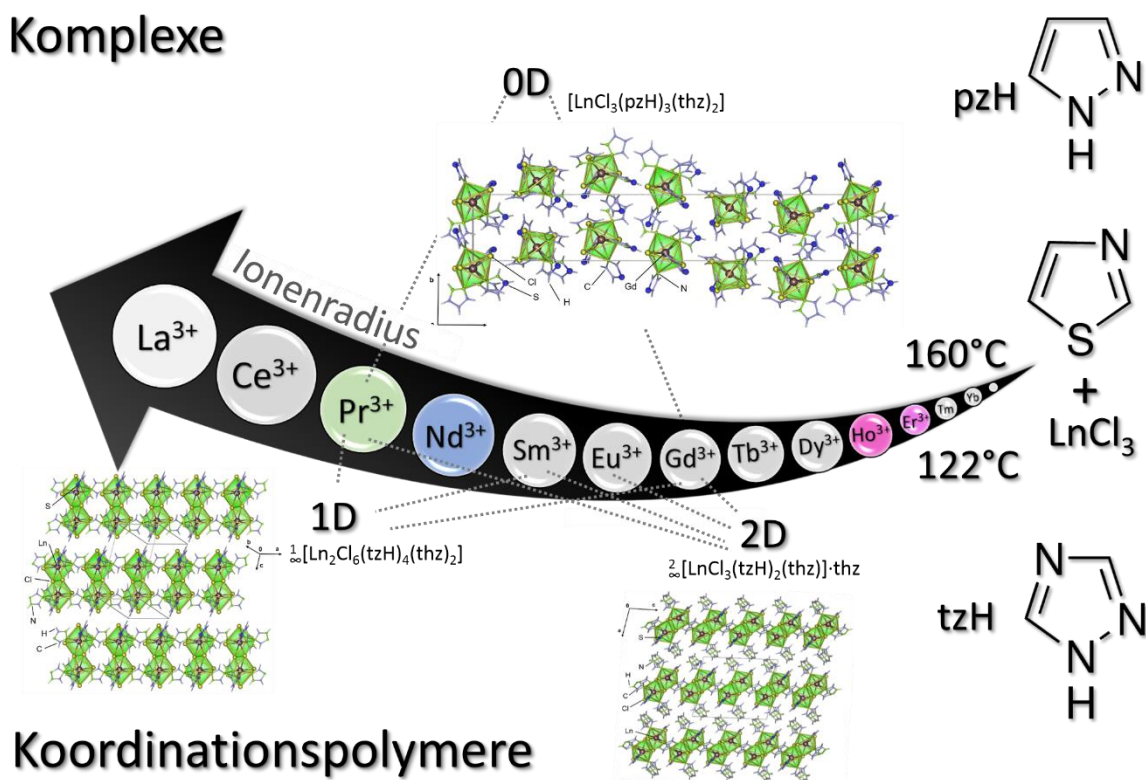


Abb. 56: Übersicht der erhaltenen Thiazolverbindungen mit den Azolen Pyrazol (pzH) und 1,2,4-Triazol (tzH) in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidchloride.

Beide Strukturen sind aus kantenverknüpften verzerrt zweifach-überkappten trigonalen Prismen aufgebaut, die eine dimere Einheit bilden. Durch die Verknüpfung der dimeren Einheiten mittels zweier parallel verlaufenden Triazolliganden, die um 180° gedreht zueinander stehen, ergibt sich ein leiterartiger Strang. Die Schichten $\frac{2}{3}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**61**), Sm (**62**), Eu (**63**), Gd (**64**)) hingegen werden durch die Koordination von vier Triazoliganden einer dimeren Einheit an je ein Metallzentrum einer weiteren dimeren Einheit gebildet. Die dadurch entstandene Schicht aus sesselförmigen Sechsringen kann topologisch somit als hexagonales Shubnikov Netzwerk mit *hcb*-Typ beschrieben werden.

Zusätzlich wurden an den erhaltenen Verbindungen photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu klären. Die Ergebnisse befinden sich in Kapitel 3.7. An den Verbindungen **55**, **56**, **59** und **64** wurden weiterhin simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messungen

durchgeführt, um Aufschluss über das thermische Verhalten bzw. die Stabilität der Strukturen zu erhalten (vgl. Kapitel 3.5).

Die Synthesevorschriften sowie die analytische Charakterisierung (IR, CHN) der erhaltenen Produkte **51** - **64** befinden sich im Anhang 2. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstrukturen folgt hiernach, ein allgemeines Vorgehen bei der Datenanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung findet sich in Kapitel 2.4.1.

3.3.1. Strukturelle Charakterisierung von ${}^1[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (51) sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ mit Ln = Tb (52), Er (53)

Die kristallographischen Daten und interatomaren Abstände und Winkel der bestimmten Einkristallstruktur von ${}^1[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (51) befinden sich in den Tabellen 29 und 30.

Tab. 29: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von ${}^1[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (51).

	Pr (51)
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{Pr}_2\text{N}_8\text{S}_6$
Molare Masse/ g mol^{-1}	563,25
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a/pm	9452,6(10)
b/pm	2039,1(2)
c/pm	1054,50(12)
$\beta/^\circ$	114,585(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	1848,3(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1,952
μ/cm^{-1}	34,09
F(000)	1055,8
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/ mm^3	0,05 x 0,05 x 0,10
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm
Messbereich/ $^\circ$	$4,00 \leq 2\theta \leq 60,20$
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	29341
Zahl der unabhängigen Reflexe	4487
Zahl der verfeinerten Parameter	200
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0234
R_1 (alle) ^a	0,0329
wR_2 (alle) ^b	0,0495
S	1,035
Max./Min. Restelektronendichte ($e^-/10^6$ pm)	0,88/-0,75

^a $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$ ^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 Verbindung ${}^1[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (51) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, und das dreiwertige Lanthanidion Praseodym bildet mit einer Koordinationszahl von acht ein zweifach-überkapptes trigonales Prisma aus. Auf nur einer unabhängigen kristallographischen Lage ist Pr^{3+} von vier N-Atomen und vier Chloridionen umgeben. Drei der koordinierenden N-Atome können drei Thiazolmolekülen sowie einem Pyrazinliganden zugeordnet werden (vgl. Abb. 57). N1 und N2 der Thiazolmoleküle überkappen die Rechteckflächen, N3 sowie N4 befinden sich an der Basis des Prismas. Die entsprechenden Atomabstände von 265,9(2) bis 274,7(4) pm sind in Korrelation mit Pr-N-Abständen in $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ ^[56]

von 263,7 bis 267,7 pm oder in $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ ^[81] von 261,5 bis 266,9 pm. Die endständigen Pr-Cl-Abstände liegen im Bereich von 272,95(6) bis 273,08(6) pm und sind somit kürzer als der verbrückende Pr-Cl-Abstand mit 286,31(6) pm. Diese sind vergleichbar mit den Pr-Cl-Abständen in $[\text{PrCl}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2]_n$ ^[121] (Pr-Cl_{verbr.}: 285,5 - 289,1 pm, Pr-Cl_{verbrück.}: 266,8 pm).

Tab. 30: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**).

Abstände / pm		Winkel / °	
Pr1 – Cl1	273,08(6)	Cl1 – Pr1 – Cl2	104,8(2)
Pr1 – Cl2	272,95(6)	Cl2 – Pr1 – Cl3	81,8(2)
Pr1 – Cl3	286,31(6)	Cl1 – Pr1 – Cl3	144,02(2)
Pr1 – Cl3 ^I	286,94(6)	Pr1 – Cl3 – Pr1 ^I	109,07(1)
Pr1 – N1	270,1(2)	N1 – Pr1 – N2	133,25(6)
Pr1 – N2	265,9(2)	N2 – Pr1 – N3	76,74(6)
Pr1 – N3	269,2(2)	N3 – Pr1 – N4	65,58(6)
Pr1 – N4	274,7(2)	N4 – Pr1 – Cl3	71,97(4)
C-(C=C/N)	129,9(3)-151,0(3)	N4 – Pr1 – Cl2	142,50(4)
C=S/C-S	151,0(3)-170,1(3)	Cl3 – Pr1 – Cl3 ^I	70,92(9)

Symmetrieeoperationen: ^I 1-x, 1-y, -z

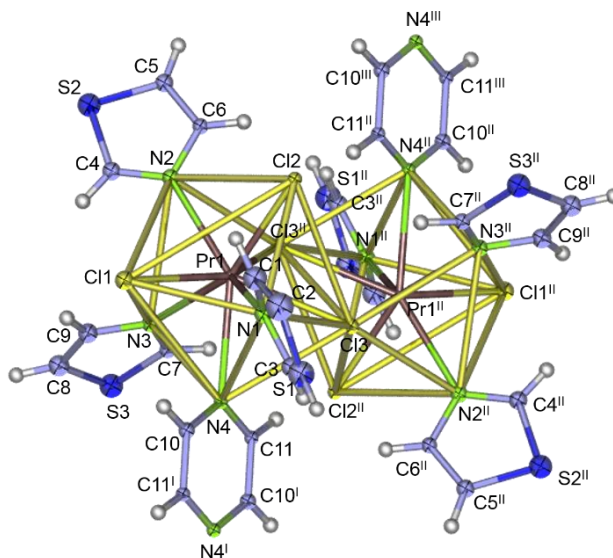


Abb. 57: Darstellung der erweiterten Koordinationssphäre des Pr^{3+} -Ions in dem eindimensionalen Strang $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**) mit thermischen Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Übersichtsgründen nicht beschriftet. Symmetrieeoperationen: ^I -x, 1-y, -z, ^{II} 1-x, 1-y, -z, ^{III} 1+x, y, z.

Durch die Kantenverknüpfung der Doppelchloridbrücke bildet sich eine dimere Einheit aus, die wiederum durch jeweils einen Pyrazinliganden zu zwei weiteren Dimeren verknüpft. Aufgrund der alternierenden Koordination des Pyrazinliganden innerhalb der dimeren Einheit wird eine Art Zick-Zack-Kette ausgebildet. Diese Ketten sind wiederum übereinandergestapelt, wobei die Ausrichtung der Dimere im Strang entlang der a -Achse, dem darunter bzw. darüber liegenden Strang entgegengesetzt ist (vgl. Abb. 58).

Das Strukturmotiv der alternierend verknüpften Dimere aus kantenverknüpften trigonalen Prismen tritt ebenso mit dem ditopischen Liganden dpa in der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) auf (vgl. Abb. 47).

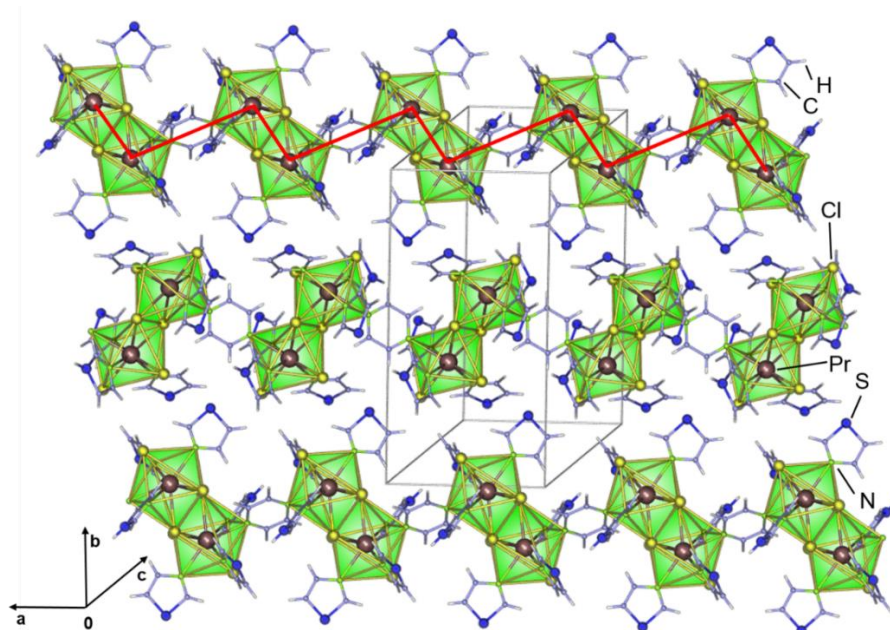


Abb. 58: Einkristallstruktur des eindimensionalen Strangs $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**) mit eingefärbten Polyedern. Der eindimensionale Strangverlauf ist rot dargestellt.

Zusätzlich wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an der leicht grünen Bulksubstanz durchgeführt, um eine Übereinstimmung mit der erhaltenen Einkristallstruktur $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**) zu überprüfen. In Abbildung 59 ist gezeigt, dass sowohl die Lage als auch die Intensität der Reflexe im gemessenen sowie im simulierten Pulverdiffraktogramm kongruent sind. Daraus lässt sich eine korrekte Strukturbestimmung sowie Phasenreinheit schließen.

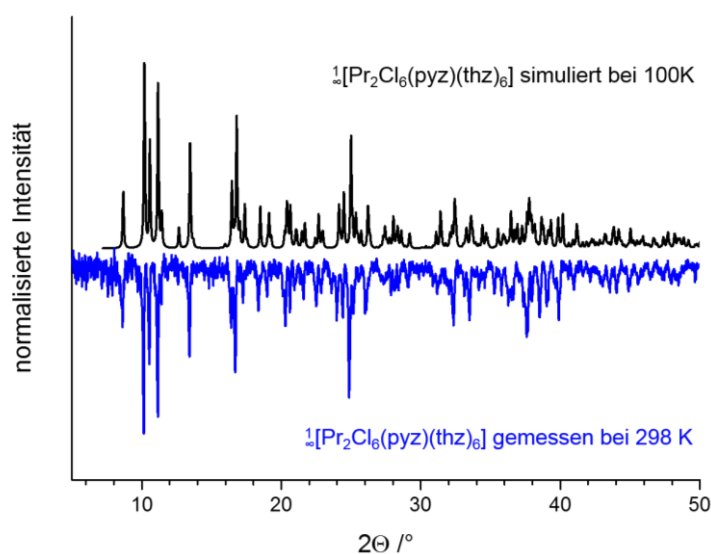


Abb. 59: Simuliertes und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**).

Die kristallographischen Daten sowie die dazugehörigen interatomaren Abstände und Winkel der Einkristallstrukturanalyse des Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) befinden sich in Tabelle 31 und 32.

Tab. 31: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**).

Er (53)	
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{Er}_2\text{N}_{10}\text{S}_8$
Molare Masse/ g mol^{-1}	1308,36
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/pm	818,0(2)
b/pm	1091,2(2)
c/pm	1299,9(3)
$\alpha/^\circ$	97,91(3)
$\beta/^\circ$	104,13(3)
$\gamma/^\circ$	96,14(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	1102,5(4)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1,969
μ/cm^{-1}	45,55
F(000)	633,2
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/ mm^3	0,07 x 0,14 x 0,22
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich/ $^\circ$	$4,58 \leq 2\theta \leq 60,04$
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	17078
Zahl der unabhängigen Reflexe	5533
Zahl der verfeinerten Parameter	245
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0,0305
R_1 (alle) ^a	0,0324
wR_2 (alle) ^b	0,0776
S	1,028
Max./Min. Restelektronendichte ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	3,99/-3,12

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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.

Tab. 32: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**).

Abstände / pm		Winkel / $^\circ$	
Er1 – Cl1	258,52(11)	Cl1 – Er1 – Cl2	173,75(3)
Er1 – Cl2	259,25(11)	Cl2 – Er1 – Cl3	92,49(3)
Er1 – Cl3	263,66(11)	Cl1 – Er1 – Cl3	93,48(3)
Er1 – N1	249,2(3)	N1 – Er1 – N2	154,50(10)
Er1 – N2	249,1(3)	N2 – Er1 – N3	71,88(10)
Er1 – N3	250,7(3)	N3 – Er1 – N4	66,55(10)
Er1 – N4	258,4(3)	N4 – Er1 – Cl3	146,83(7)
C-(C=C/N)	130,5(6)-171,2(5)	N4 – Er1 – Cl2	82,58(8)
C=S/C-S	143,3(7)-180,8(9)	N4 – Er1 – Cl1	93,40(8)

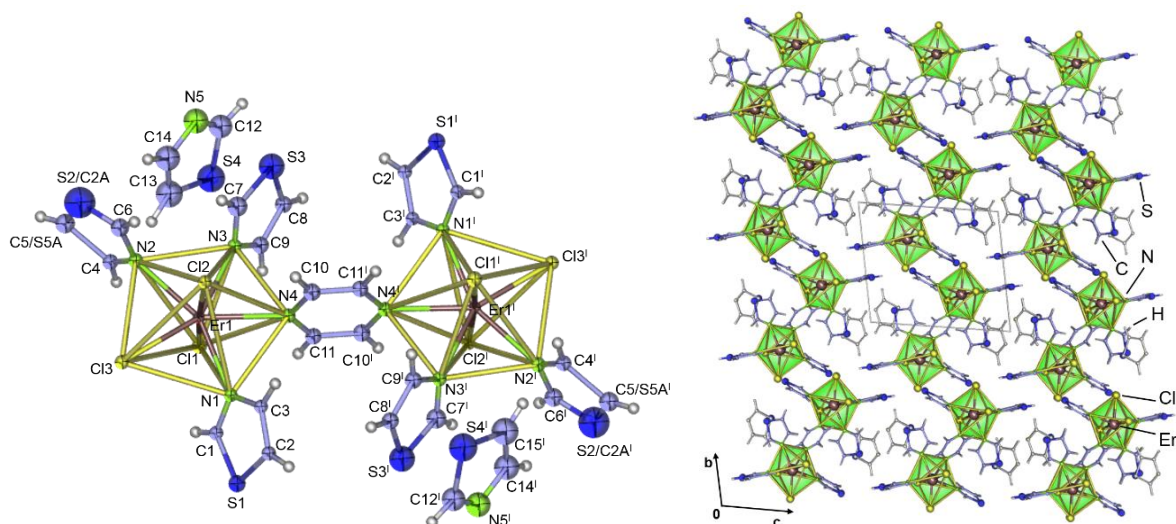


Abb. 60: Der dinukleare Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) dargestellt mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieoperation: $1-x, -y, 1-z$ (links). Einkristallstruktur von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**), die nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle sind grau abgebildet (rechts).

Die Verbindung $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, und das enthaltene Er^{3+} -Ion weist eine unabhängige kristallographische Lage auf. Das Er-Atom ist von drei Chloridionen und vier N-Atomen verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben (s. Abb. 60). Drei der vier N-Atome können 1,3-Thiazol, das vierte einem verbrückenden Pyrazinmolekül zugeordnet werden. Diese spannen zusammen mit einem Chloridion die äquatoriale Ebene auf, dazu senkrecht stehen zwei weitere Chloridionen. Der Vergleich der Er-Cl-Abstände in $[(\text{Nqhc})\text{ErCl}_3]\cdot \text{MeOH}$ ($\text{Nqhc} = 2-[(8\text{-Hydroxyquinoliny})\text{methyl}] \text{hydrazin-carboxamid-H}$) von 255,83 bis 263,75 pm^[222] zeigt eine Übereinstimmung mit den Gemessenen in $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) von 258,52(11) bis 263,66(11) pm. Ebenso trifft diese Beobachtung auf die Er-N-Atomabstände zu, die sich im Bereich von 249,1(3) bis 258,4(3) pm befinden und in Korrelation zu bringen sind mit entsprechenden interatomaren Er-N-Abständen in ${}^3[\text{ErCl}_3(1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2)]$ ^[161] von 243,2 bis 250,0 pm. Anhand der in Tabelle 32 aufgelisteten interatomaren Winkel ist ersichtlich, dass es sich um eine verzerrte pentagonale Bipyramide handelt. Am deutlichsten kann dies gezeigt werden an dem Winkel Cl1-Er1-Cl2 mit 173,75(3)°, dieser sollte in einer regulären Bipyramide 180° betragen.

Der dinukleare Komplex wird durch das Pyrazinmolekül gebildet, welches zwei pentagonal-bipyramidal umgebene Er^{3+} -Ionen miteinander verknüpft. Wie in Abbildung 60 gezeigt, kristallisiert innerhalb der Elementarzelle eine dimere Einheit $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) mit dem Schwerpunkt, der sich im Zentroid des verbrückenden Pyrazinliganden befindet, in der Mitte der ac -Ebene. Zusätzlich umgeben zwei eingelagerte, zueinander parallel verschobene

Thiazolmoleküle den dinuklearen Komplex. Diese wiederum werden von sechs Dimeren umgeben, die alle entlang ihrer Längsachse parallel in der Zelle ausgerichtet sind.

Um eine Übereinstimmung der Einkristallstruktur mit der Bulksubstanz zu überprüfen, wurden zusätzlich pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt (s. Abb. 61). Anhand des Abgleichs des erhaltenen Diffraktogramms mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten hat sich gezeigt, dass die Verbindung $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) nicht als Hauptphase, sondern nur als geringe Nebenphase vorliegt, zudem ist keine Übereinstimmung der Hauptphase mit bereits bekannten Verbindungen wie beispielsweise dem reinen Thiazolkomplex mit der Zusammensetzung $[\text{ErCl}_3(\text{thz})_4]_2\cdot\text{thz}$ ^[59] oder auch den Edukten zu finden. Dagegen konnte bei der Umsetzung von Terbiumchlorid, Thiazol und Pyrazin bei gleicher Einwaage und gleichem Temperaturprogramm als Hauptphase das zu **53** isotype $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**52**) gefunden werden (s. Abb. 61).

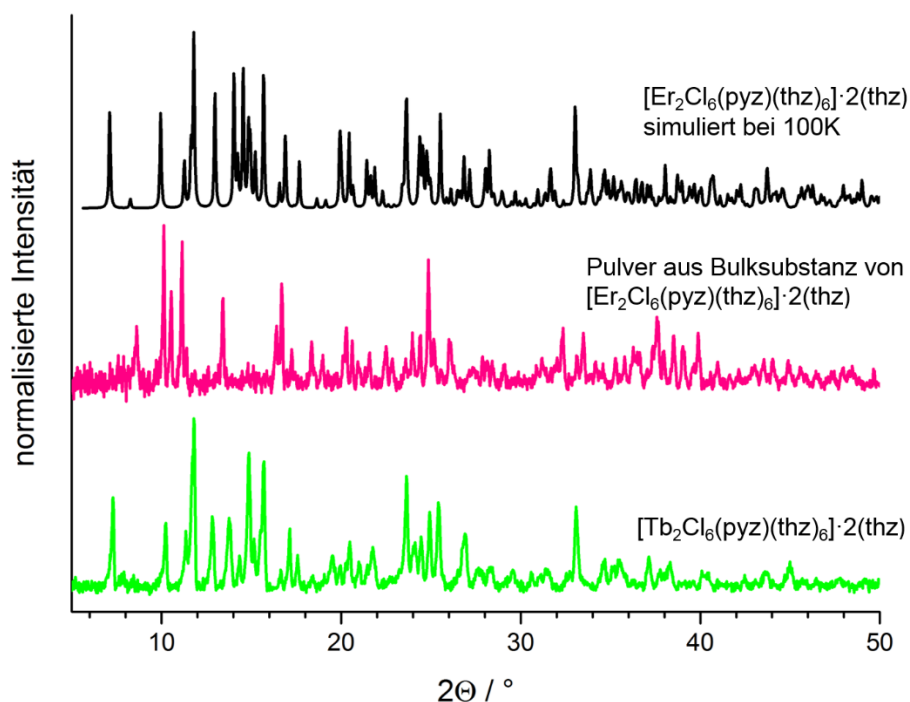


Abb. 61: Pulverdiffraktogramme aus den Bulkmaterialien der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**52**), Er (**53**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (**53**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

3.3.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ mit Ln = Tb (54), Er (55)

Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse des Komplexes $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (55) sind in Tabelle 33 zusammengefasst, zusätzlich finden sich interatomare Abstände und Winkel in der Tabelle 34.

Tab. 33: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (55).

	Er (55)
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{Er}_2\text{N}_{10}\text{S}_8$
Molare Masse/ g mol^{-1}	1047,93
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/pm	894,2(2)
b/pm	1018,0(2)
c/pm	1056,9(2)
$\alpha/^\circ$	95,08(3)
$\beta/^\circ$	102,84(3)
$\gamma/^\circ$	116,03(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	823,6(4)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	2,108
μ/cm^{-1}	58,20
F(000)	498,2
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/ mm^3	0,09 x 0,09 x 0,14
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich/ $^\circ$	$4,56 \leq 2\theta \leq 60,04$
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	12869
Zahl der unabhängigen Reflexe	4231
Zahl der verfeinerten Parameter	182
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0,0202
R_1 (alle) ^a	0,0211
wR_2 (alle) ^b	0,0505
S	1,032
Max./Min. Restelektronendichte ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	1,17/-1,15

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 Verbindung $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (55) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und weist eine unabhängige kristallographische Lage für das Lanthanidion auf. Das Er^{3+} -Ion ist verzerrt pentagonal-bipyramidal von drei Stickstoffatomen umgeben, zwei davon stammen aus Thiazolmolekülen und ein weiteres aus einem Pyrimidinmolekül, sowie von vier Chloridionen. Zwei der Chloridionen sind axial-terminal angeordnet, die zwei äquatorialen Chloridionen verknüpfen zu einem weiteren Lanthanidzentrum und bilden somit eine dimere, kantenverknüpfte Einheit (vgl. Abb. 62).

Tab. 34: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[Er_2Cl_6(pym)_2(thz)_4]$ (**55**).

Abstände / pm		Winkel / °	
Er1 – Cl1	256,01(10)	Cl1 – Er1 – Cl2	172,17(2)
Er1 – Cl2	258,66(10)	Cl1 – Er1 – Cl3	94,05(2)
Er1 – Cl3	271,50(9)	Cl3 – Er1 – Cl3'	73,20(4)
Er1 – Cl3'	271,4(2)	N1 – Er1 – N2	73,86(8)
Er1 – N1	247,7(2)	N2 – Er1 – N3	69,86(3)
Er1 – N2	250,7(3)	N3 – Er1 – Cl3	71,66(5)
Er1 – N3	250,9(3)	N1 – Er1 – Cl3'	72,32(5)
C–(C=C/N)	130,9(4)-163,6(4)	Er1 – Cl3 – Er1'	106,79(6)
C=S/C-S	159,8(5)-171,1(3)		

Symmetrieoperation: 1 1-x, 1-y, 2-z.

Die verbrückenden Chloridionen in $[Er_2Cl_6(pym)_2(thz)_4]$ weisen einen Atomabstand zwischen 271,4(2) und 271,50(9) pm auf. Erwartungsgemäß finden sich für die endständigen Chloridionen kürzere Atomabstände von 250,01(10) und 258,66(10) pm. Diese stimmen gut mit den entsprechenden Abständen in $[Er_2Cl_6(pym)_6]$ (Er-Cl_{verbrück.}: 255,20 - 258,30 pm, Er-Cl_{term.}: 270,49 - 271,48 pm) überein. Der Vergleich mit Er-N-Abständen von 247,7(2) bis 250,9(3) pm zeigt, dass auch hier mit Werten in $\frac{1}{2}[ErCl_3(bipy)(py)_2] \cdot py$ ^[78] von 247,3 bis 254,1 pm die gleiche Größenordnung der Er-N-Abstände vorliegt. Anhand der interatomaren Winkel in Tabelle 34 ist ersichtlich, dass es sich bei dem beschriebenen Polyeder um eine verzerrte pentagonale Bipyramide handelt. Dies zeigt sich unter anderem, dass der Winkel, der bei einer regulären Bipyramide 180° beträgt, mit 172,17(2)° in $[Er_2Cl_6(pym)_2(thz)_4]$ (**55**) kleiner ist und somit zu einer Verzerrung der pentagonalen Bipyramide führt.

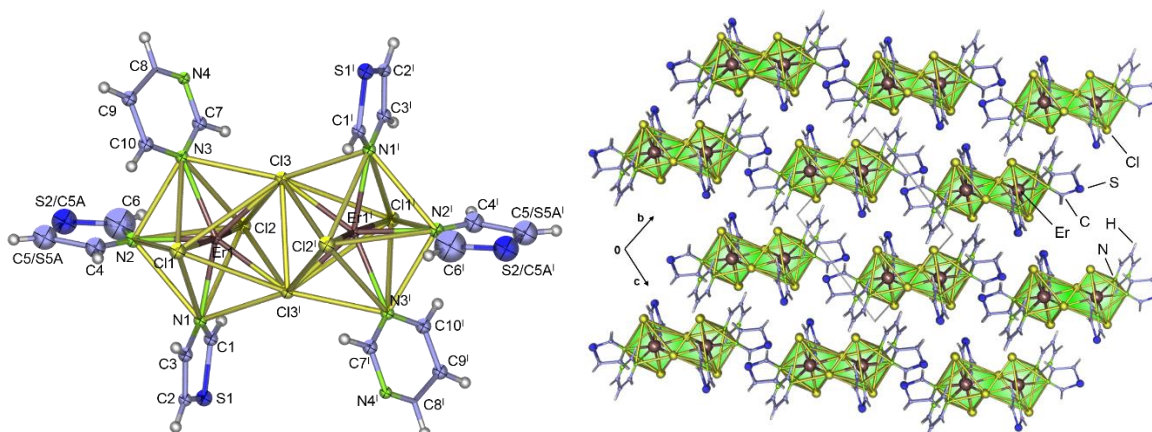


Abb. 62: Die erweiterte Koordinationssphäre des Er^{3+} -Ions in $[Er_2Cl_6(pym)_2(thz)_4]$ (**55**) mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieoperation: 1 1-x, 1-y, 2-z (links). Darstellung der Kristallstruktur $[Er_2Cl_6(pym)_2(thz)_4]$ (**55**) entlang der a-Achse (rechts).

Diese aus kantenverknüpften pentagonalen Bipyramiden aufgebauten dinuklearen Komplexe zeigen die gleiche dimere Baueinheit wie in dem zuvor beschriebenen Komplex $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ ^[65] oder auch in dem bipy-haltigen MOF $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$.^[57] Eine Elementarzelle innerhalb der Einkristallstruktur von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**) enthält einen Komplex, dessen Schwerpunkt in der Mitte der *ab*-Ebene liegt. Die entsprechende Einkristallstruktur ist in Abbildung 62 dargestellt.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen, rosa Bulksubstanz und der erhaltenen Einkristallstruktur von **55** zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial durchgeführt. Abbildung 63 zeigt, dass sich die Lage sowie die Intensität der Reflexe im gemessenen und simulierten Pulverdiffraktogramm decken. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Umsetzung zu dem erhaltenen Produkt $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**) erfolgte. Zusätzlich konnte der isotype Charakter von $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**54**) zu der Verbindung **55** gezeigt werden (vgl. Abb. 63). Allerdings konnte bei dieser Verbindung, ein nicht vollständig phasenreines Produkt isoliert werden. Die enthaltene Fremdphase kann nicht genauer definiert werden, da die Fremdreﬂexe keinen Edukten oder anderen bereits bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten.

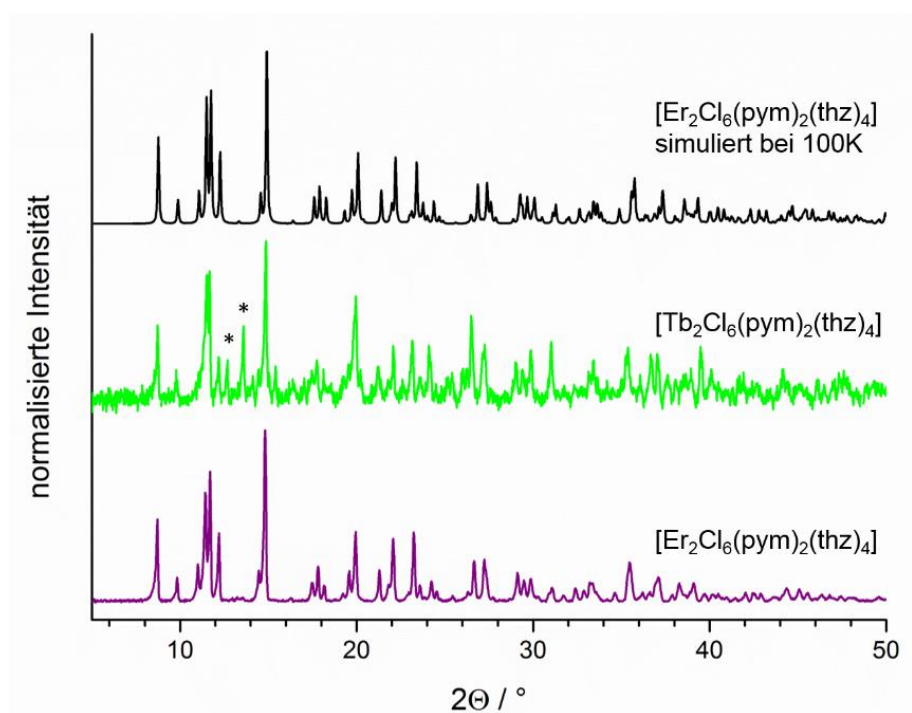


Abb. 63: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**54**), Er (**55**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

3.3.3 [LnCl₃(pzH)₃(thz)₂] mit Ln =Pr (56), Gd (57)

Der Komplex [GdCl₃(pzH)₃(thz)₂] (**57**) konnte strukturell mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomare Abstände und Winkel finden sich in den Tabellen 35 und 36. Bei der Strukturverfeinerung stellte sich heraus, dass einer der koordinierenden Ringe nicht eindeutig Pyrazol bzw. Thiazol zugeordnet werden kann. Es wurde versucht eine Fehlorderungsrechnung anzuwenden, daraus ergab sich eine Besetzung des Ringes von 80 % für Pyrazol und 20 % für Thiazol, allerdings kann aufgrund der Elementaranalyse von der folgenden Zusammensetzung ausgegangen werden: [GdCl₃(pzH)₃(thz)₂] (**57**) (vgl. Anhang 2).

Tab. 35: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturen [GdCl₃(pzH)₃(thz)₂] (**57**).

	Gd (57)
Summenformel	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ GdN ₈ S ₂
Molare Masse/ g mol ⁻¹	638,10
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₅
a/pm	914,97(13)
b/pm	914,97(13)
c/pm	4618,1(9)
V/10 ⁶ pm ³	3348,2(10)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1,8628
μ/cm ⁻¹	34,79
F(000)	1837
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/mm ³	0,07 x 0,07 x 0,11
Röntgenstrahlung	Mo-Kα, λ = 71,073 pm
Messbereich/°	5,14 ≤ 2θ ≤ 60,04
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	36967
Zahl der unabhängigen Reflexe	5568
Zahl der verfeinerten Parameter	267
R ₁ für Reflexe mit F ₀ >2σ (F ₀) ^a	0,0246
R ₁ (alle) ^a	0,0272
wR ₂ (alle) ^b	0,0518
S	0,9887
χ (Flack)	0,048(9)
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	0,82/-1,24

^a R₁ = Σ[|F_o| - |F_c|] / Σ[|F_o|] ^b wR₂ = [Σ w F_o² - F_c²]² / Σ w [F_o⁴]^{1/2} mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tab. 36: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**).

Abstände / pm		Winkel / °	
$[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (57)			
Gd – Cl1	273,70(10)	Cl1 – Gd – Cl2	95,66(3)
Gd – Cl2	269,33(10)	Cl2 – Gd – Cl3	98,89(3)
Gd – Cl3	272,77(9)	Cl1 – Gd – Cl3	142,43(3)
Gd – N1	259,8(3)	N1 – Gd – N2	75,18(10)
Gd – N2	267,9(3)	N2 – Gd – N3	67,32(10)
Gd – N3	256,4(3)	N3 – Gd – N5	78,49(10)
Gd – N5	264,3(3)	N3 – Gd – N7	70,75(11)
Gd – N7	261,6(3)	N1 – Gd – N3	132,27 (10)
C-(C=C/N)	133,6(5)-158,7(4)	N5 – Gd – N7	71,10(10)
C=S/C-S	139,1(5)-166,6(4)	N1 – Gd – Cl2	73,93(8)

Die Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_5$. Das trivalente Lanthanidion Gadolinium weist mit einer Koordinationszahl von acht ein verzerrtes trigonales zweifach-überkapptes Prisma auf (vgl. Abb. 64). Mit einer unabhängigen kristallographischen Lage ist das Zentralatom von drei Chloridionen, zwei Thiazolmolekülen und drei Pyrazolmolekülen umgeben. Die Basis des Prismas wird von einem Chloridion und drei Stickstoffatomen aufgespannt, die Seitenflächen werden von zwei weiteren Stickstoffatomen von je einem Thiazol bzw. Pyrazol überkappt. Die Verzerrung des Prismas wird neben den unterschiedlichen Ln-Cl und Ln-N-Abständen an dem Winkel der überkappenden Stickstoffatome mit 132,27(10) ° für **57** verdeutlicht, der im Idealfall 120 ° betragen sollte.

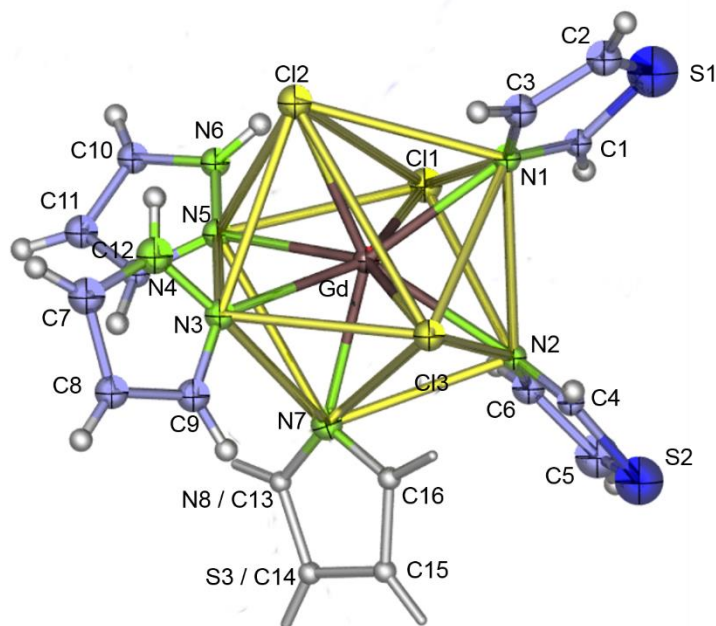


Abb. 64: Darstellung der Koordinationssphäre des Gd^{3+} -Ions im Komplex $[GdCl_3(pzH)_3(thz)_2]$ (**57**) gezeigt mit thermischen Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der grau eingefärbte Ring liegt sowohl als Pyrazin als auch Thiazol vor (~80:20). Die H-Atome wurden aus Übersichtsgründen nicht beschriftet.

Die Gd-N-Abstände liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Abstände in $[GdCl_2(C_{12}H_{17}NO_2)_2(C_5H_5N)_2][UCl_4O_2] \cdot 4C_5H_5N$ ^[163] (260,9 - 262,0 pm). Ebenso korrelieren die Gd-Cl-Abstände mit ähnlichen Verbindungen wie beispielsweise in $[Gd_2Cl_6(\mu-bipy)(py)_6]$ ^[56] (263,2 - 267,85 pm). Die Einkristallstruktur ist in Abbildung 65 gezeigt.

Im Vergleich zu den ausschließlich thiazolhaltigen Komplexen $[LnCl_3(thz)_4]_2 \cdot thz$ (Ln = Sm (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**)) ^[60] liegt bei dem Komplex $[GdCl_3(pzH)_3(thz)_2]$ (**57**) eine um einen Liganden erweiterte Koordinationssphäre vor. Grund hierfür könnte die hohe Synthesetemperatur von 160 °C sein, die eine weitere Reduzierung der $LnCl_3$ -Struktur zur Folge hat. Die Komplexe **9** - **12** wurden hingegen bei Raumtemperatur erhalten.

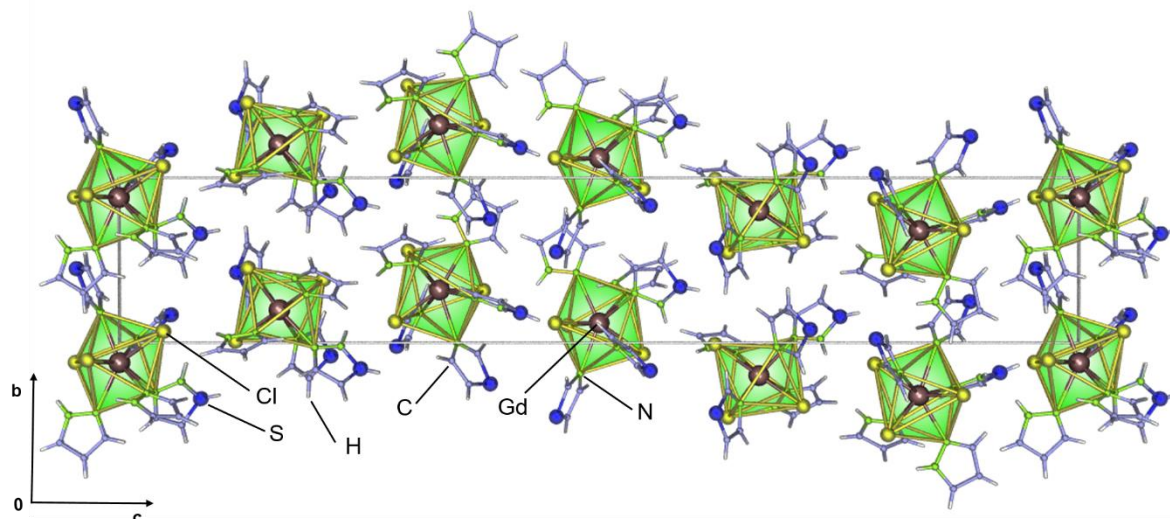


Abb. 65: Einkristallstruktur des Komplexes $[GdCl_3(pzH)_3(thz)_2]$ (**57**) entlang $[100]$ mit grün eingefärbten Koordinationspolyedern. Die Polyederkanten stellen keine Bindungen dar.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen, grünlichen bzw. farblosen Bulksubstanzen von $[LnCl_3(pzH)_3(thz)_2]$ ($Ln = Pr$ (**56**), Gd (**57**)) und der erhaltenen Einkristallstruktur von **57** zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien durchgeführt. Das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm korreliert mit den aus den Bulkmaterialien erhalten Diffraktogrammen in den Reflexlagen sowie -intensitäten. (vgl. Abb. 66). Dies lässt auf eine korrekte Strukturbeschreibung schließen ebenso wie auf röntgenographische Phasenreinheit der Produkte.

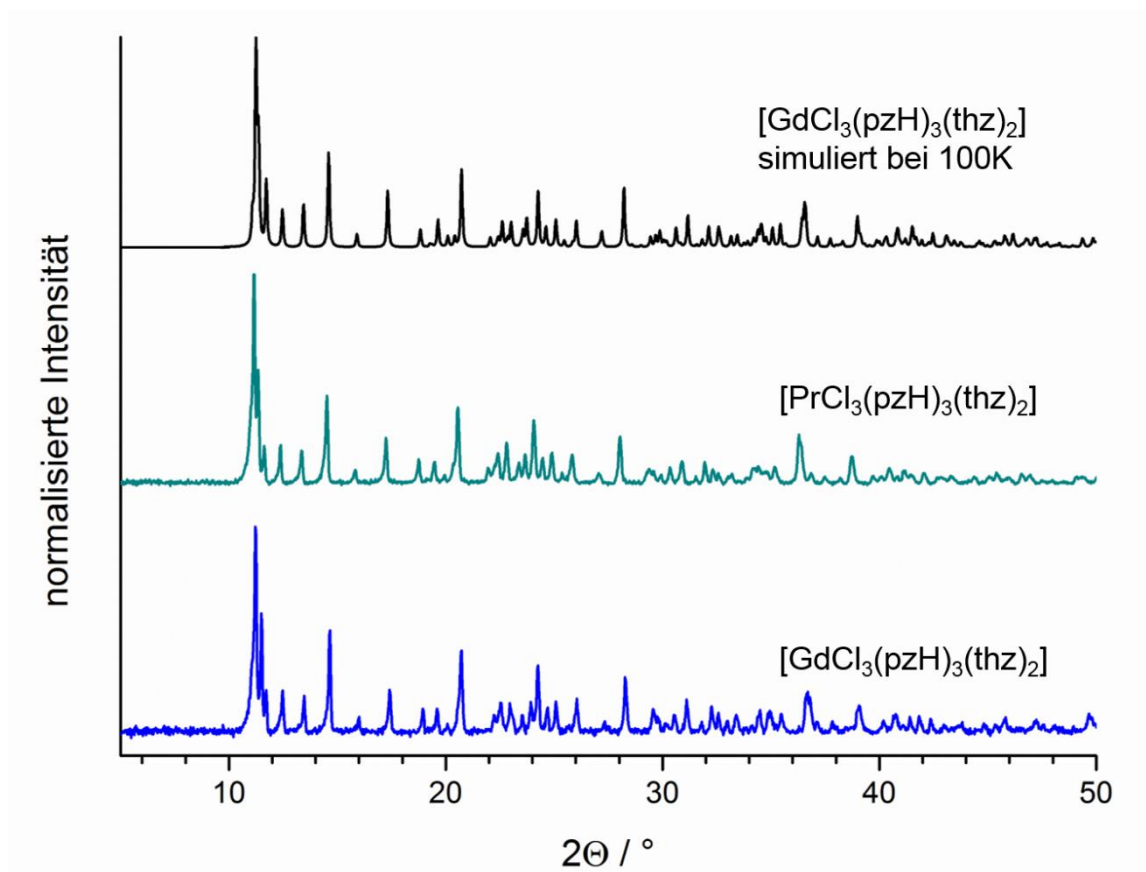


Abb. 66: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**56**), Gd (**57**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

3.3.4 Strukturelle Charakterisierung von $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ mit Ln = Pr (**58**), Sm (**59**), Gd (**60**)

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten die eindimensionalen Koordinationspolymere $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) bestimmt werden. Die erhalten kristallographischen Daten sowie die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabellen 37 und 38 aufgelistet.

Tab. 37: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)).

	Pr (58)	Gd (60)
Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{PrN}_7\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GdN}_7\text{S}$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	470,53	486,87
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> /pm	727,7(2)	717,31(14)
<i>b</i> /pm	859,9(2)	862,2(2)
<i>c</i> /pm	1261,9(3)	1254,1(3)
α /°	105,02(3)	105,78(3)
β /°	103,14(3)	103,98(3)
γ /°	102,28(3)	100,85(3)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	711,0(3)	697,0(3)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calc} /g/cm ³	2,157	2,303
μ /cm ⁻¹	40,70	54,50
<i>F</i> (000)	444	460
Messtemperatur/K		100
Kristallgröße/mm ³	0,17 x 0,19 x 0,22	0,09 x 0,15 x 0,20
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm	
Messbereich/°	$3,50 \leq 2\theta \leq 60,58$	$3,54 \leq 2\theta \leq 56,61$
Diffraktometer	Apex II	
Zahl der gemessenen Reflexe	10399	10324
Zahl der unabhängigen Reflexe	3415	3222
Zahl der verfeinerten Parameter	173	173
<i>R</i> ₁ für Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ ^a	0,0125	0,0195
<i>R</i> ₁ (alle) ^a	0,0131	0,0211
<i>wR</i> ₂ (alle) ^b	0,0337	0,0490
<i>S</i>	1,0459	1,0125
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	0,61/-0,49	1,19/-0,66

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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 Verbindungen $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, in der die trivalenten Lanthanidionen eine kristallographisch unabhängige Lage aufweisen. Das Zentralatom ist von vier Stickstoffatomen, wovon drei zu je einem Triazol und eins einem Thiazol zugeordnet werden können, und vier Chloridionen, zwei terminale

Tab. 38: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)).

Abstände / pm		Winkel / °	
$\frac{1}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (58)			
Pr – Cl1	286,31(14)	Cl1 – Pr – Cl2	83,231(12)
Pr – Cl1 ¹	287,30(8)	Cl1 – Pr – Cl1 ¹	72,46(9)
Pr – Cl2	272,75(9)	Cl1 ¹ – Pr – Cl2	85,123(12)
Pr – Cl3	270,00(8)	Cl1 – Pr – Cl3	147,339(12)
Pr – N1	267,8(2)	N1 – Pr – Cl1	74,69(3)
Pr – N2	263,9(2)	N1 – Pr – Cl2	75,57(3)
Pr – N5	263,1(2)	N2 – Pr – Cl1	76,58(3)
Pr – N4 ¹	271,7(2)	N1 – Pr – N4 ¹	129,22(4)
C(C=C/N)	132,1(2)-137,9(3)	N1 – Pr – N2	70,01(4)
C=S/C-S	137,9(3)-152,7(2)	N2 – Pr – N4 ¹	139,55(4)
$\frac{1}{2}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (60)			
Gd – Cl1	278,31(14)	Cl1 – Gd – Cl2	84,50(2)
Gd – Cl1 ¹	282,07(9)	Cl1 – Gd – Cl1 ¹	71,04(2)
Gd – Cl2	267,07(10)	Cl1 ¹ – Gd – Cl2	84,44(2)
Gd – Cl3	268,98(9)	Cl1 – Gd – Cl3	148,35(2)
Gd – N1	262,6(2)	N1 – Gd – Cl1	74,97(5)
Gd – N2	258,7(2)	N1 – Gd – Cl2	75,15(5)
Gd – N5	255,4(2)	N2 – Gd – Cl1	77,12(5)
Gd – N4 ¹	266,7(2)	N1 – Gd – N4 ¹	130,03(7)
C(C=C/N)	131,7(3)-143,8(3)	N1 – Gd – N2	69,71(7)
C=S/C-S	161,9(3)-164,9(2)	N2 – Gd – N4 ¹	139,37(6)

Symmetrieoperation: ¹1+x, y, z.

und zwei μ_2 -verbrückende, umgeben. Daraus resultiert als Koordinationspolyeder ein verzerrt trigonales zweifach-überkapptes Prisma mit der Koordinationszahl acht. Zwei Stickstoffatome (N2 und N5) sowie zwei Chloridionen (Cl1 und Cl1¹) bilden die Basis, die Rechteckflächen des Prismas werden von zwei weiteren Stickstoffatomen (N1 und N4¹) überkappt (vgl. Abb. 67). Durch die Ausbildung einer Doppelchloridbrücke zu einem weiteren Lanthanid-Zentrum entsteht eine dimere Einheit. Die verbrückenden Ln-Cl-Abstände sind bis zu 15 pm länger als die terminalen Ln-Cl-Abstände (vgl. Tab. 38). Dies kann auch in der strukturell ähnlichen Verbindung $[\text{LaCl}_3(\text{py})_4]_2$ ^[146] (La-Cl_{endständ.}: 277,8 pm, La-Cl_{verbrück.}: 292,87 pm), die ebenso eine dimere Einheit aus zwei kantenverknüpften verzerrten trigonalen zweifach-überkappten Prismen aufweist, gezeigt werden. Die terminalen Ln-Cl- sowie die Ln-N-Abstände in den Strukturen $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) korrelieren mit den entsprechenden Abständen in den Verbindungen $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (Pr-Cl: 269,35 - 273,02 pm, Pr-N: 263,7 - 267,3 pm) und $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (Gd-Cl: 263,26 - 267,85 pm, Gd-N: 255,8 - 261,6 pm).^[56] Die Verzerrung des Koordinationspolyeders ist neben den unterschiedlichen interatomaren Abständen auch an den Winkeln zu erkennen. Beispielsweise sollte der

Winkel zwischen den Stickstoffen N1 und N4^{II}, die die Rechteckflächen im Prisma überkapern, im Idealfall 120 ° betragen, dieser weicht in **58** und **60** um etwa 10 ° ab (vgl. Tab. 38).

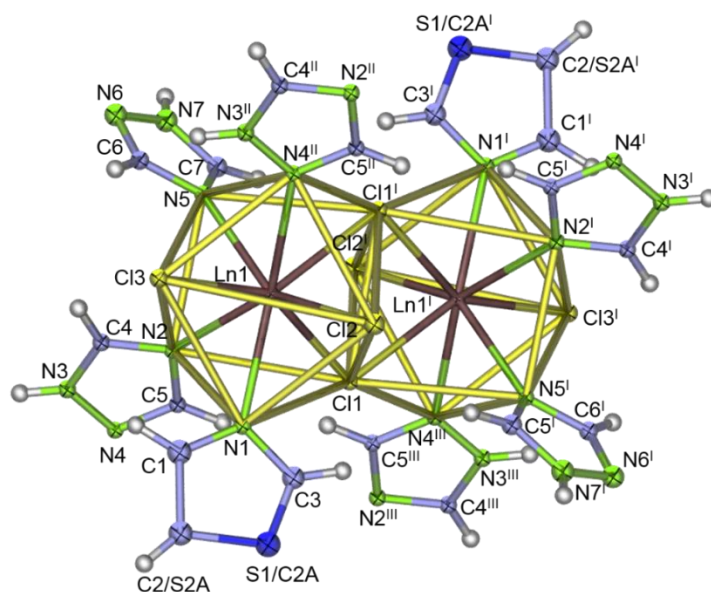


Abb. 67: Darstellung der erweiterten Koordinationssphäre des Ln^{3+} -Ions in dem eindimensionalen Doppelstrang $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**58**), Gd (**60**), hier mit $\text{Ln} = \text{Gd}$) mit thermischen Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Übersichtsgründen nicht beschriftet. Symmetrieeoperationen: ^I $-x, -y, 1-z$, ^{II} $1+x, y, z$, ^{III} $-1-x, -y, 1-z$.

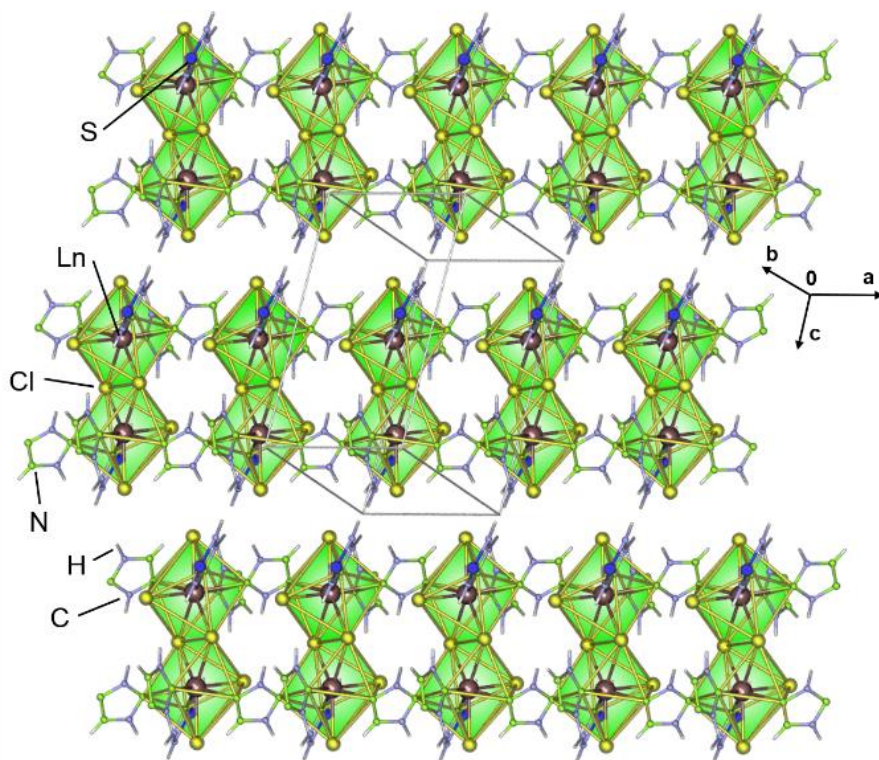


Abb. 68: Einkristallstruktur des Doppelstrangs $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**58**), Gd (**60**), hier für $\text{Ln} = \text{Gd}$) mit eingefärbten Koordinationpolyedern. Die Polyederkanten stellen keine Bindungen dar.

Die dimere Einheit enthält zwei endständige Thiazol- und zwei Triazolliganden, die vier anderen koordinierenden Triazolliganden verknüpfen $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ an je ein weiteres Metallzentrum und bilden somit einen Doppelstrang aus (vgl. Abb. 68). Diese leiterartigen Stränge verlaufen sowohl entlang der *b*- als auch der *c*-Achse parallel zueinander.

Die aus kantenverknüpften trigonalen zweifach-überkappten Prismen entstehenden dimeren Einheiten sind ebenso in den Verbindungen $\overset{\infty}{\text{[La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6\text{]}$ (**39**) und $\overset{\infty}{\text{[Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6\text{]}$ (**51**) zu finden, diese hingegen bilden durch alternierende Verknüpfung der dimeren Einheiten eindimensionale Stränge anstatt wie in $\overset{\infty}{\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2\text{]}$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) leiterartige Doppelstränge.

Hingegen die Topologie der Leiterstruktur, ein uninodales 3-c Netzwerk mit dem Netztopologietyp SP-1, ist bereits in den Verbindungen $\overset{\infty}{\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4\text{]}\cdot\text{dpe}$ (Ln = Ce (**26**), Nd (**27**)) beobachtet worden (vgl. Abb. 34).

Zusätzlich wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien von $\overset{\infty}{\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2\text{]}$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) durchgeführt, um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der Bulksubstanzen und der erhaltenen Einkristallstruktur von **60** zu klären. Das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm korreliert nicht mit den aus den Bulkmaterialien erhaltenen Diffraktogrammen in den Reflexlagen sowie -intensitäten. (vgl. Abb. 69). Allerdings konnte der isotype Charakter von $\overset{\infty}{\text{[Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2\text{]}$ (**59**) zu den Einkristallstrukturen von $\overset{\infty}{\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2\text{]}$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen belegt werden. Diese Beobachtung wird durch erfolgreiches Indizieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und einer Verfeinerung der Gitterparameter bestätigt (Sm (**59**): $a = 722,5(7)$, $b = 861,7(1)$, $c = 1256,7(2)$ pm, $\alpha = 105,46(9)$, $\beta = 97,66(2)$, $\gamma = 101,75(8)$ °). Daher kann von einer korrekten Strukturbestimmung ausgegangen werden. Die Struktur der Bulkmaterialien von $\overset{\infty}{\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2\text{]}$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) konnte hingegen durch den Abgleich mit der simulierten Einkristallstruktur von $\overset{\infty}{\text{[LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})\text{]}\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**62**), Eu (**63**)) geklärt werden, da die erhaltenen Diffraktogramme mit dem simulierten Diffraktogramm in den Reflexlagen sowie -intensitäten übereinstimmen.

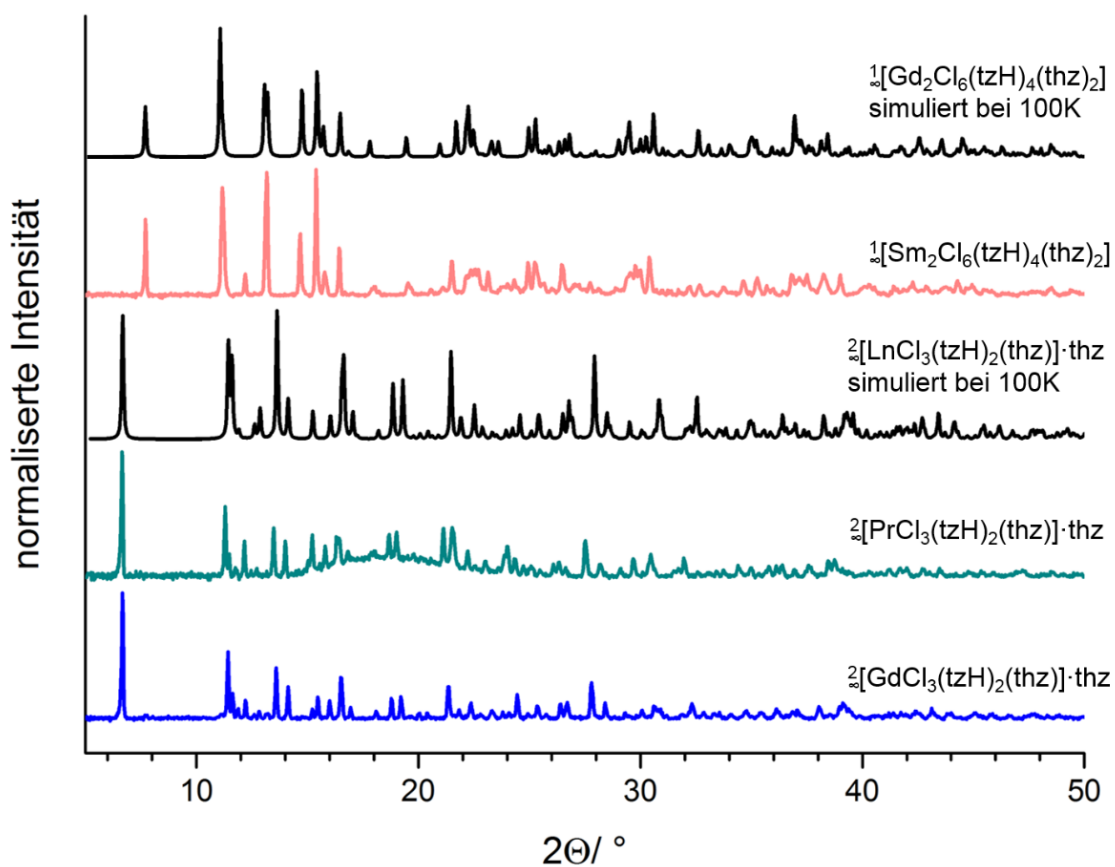


Abb. 69: Gemessene Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $1[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (**59**) und $2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**61**), Gd (**64**)) im Vergleich zu den entsprechenden simulierten Diffraktogrammen.

3.3.5 Strukturelle Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Pr (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64)

Um die Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (62), Eu (63)) bestimmen zu können, wurden diese röntgenographisch anhand von Einkristallstrukturanalysen charakterisiert. Die kristallographischen Daten, die bei der Messung erhalten werden konnten, finden sich in Tabelle 39 und die dazugehörigen interatomaren Abstände sowie Winkel finden sich in Tabelle 40. Die nicht-koordinierenden Thiazolmoleküle weisen zudem eine Fehlordnung auf. Diese konnte durch zwei unterschiedliche Ringpositionen mittels einer Fehlordnungsrechnung adäquat beschrieben werden.

Tab. 39: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (62), Eu (63)).

	Sm (62)	Eu (63)
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{SmN}_8\text{S}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{EuN}_8\text{S}_2$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	565,11	566,71
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> /pm	1338,1(3)	1334,3(2)
<i>b</i> /pm	902,6(2)	896,68(10)
<i>c</i> /pm	1548,9(3)	1536,9(2)
β /°	97,603(6)	97,457(3)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	1854,2(6)	1823,3(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} /g/cm ³	2,025	2,063
μ /cm ⁻¹	38,37	41,17
<i>F</i> (000)	1093	1095
Messtemperatur/K		100
Kristallgröße/mm ³	0,07 x 0,12 x 0,25	0,06 x 0,11 x 0,19
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm	
Messbereich/°	$3,06 \leq 2\theta \leq 50,48$	$3,08 \leq 2\theta \leq 56,66$
Diffraktometer	Apex II	
Zahl der gemessenen Reflexe	26823	24487
Zahl der unabhängigen Reflexe	4074	3531
Zahl der verfeinerten Parameter	246	246
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0200	0,0289
R_1 (alle) ^a	0,0255	0,0464
w R_2 (alle) ^b	0,0489	0,0671
<i>S</i>	1,023	1,022
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,01/-0,82	1,07/-0,89

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

Tab. 40: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\overset{\infty}{\text{[LnCl}_3\text{(tzH)}_2\text{(thz)]}\cdot\text{thz}}$ (Ln = Sm (**62**), Eu (**63**)).

Abstände / pm		Winkel / °	
$\overset{\infty}{\text{[SmCl}_3\text{(tzH)}_2\text{(thz)]}\cdot\text{thz}$ (62)			
Sm – Cl1	281,37(8)	Cl1 – Sm – Cl2	140,52(2)
Sm – Cl1 ¹	281,08(7)	Cl1 – Sm – Cl1 ¹	71,30(2)
Sm – Cl2	272,75(7)	Cl1 ¹ – Sm – Cl2	147,71(2)
Sm – Cl3	270,67(7)	Cl1 – Sm – Cl3	83,36(2)
Sm – N1	257,5(2)	N1 – Sm – Cl1	139,24(5)
Sm – N2	262,9(2)	N1 – Sm – Cl2	78,42(5)
Sm – N3	259,9(2)	N2 – Sm – Cl1	114,59(5)
Sm – N4	269,3(2)	N1 – Sm – N4	131,65(7)
C-(C=C/N)	128,8(2)-143,7(2)	N1 – Sm – N2	75,24(7)
C=S/C-S	165(2)-173,2(2)	N2 – Sm – N4	134,10(7)
$\overset{\infty}{\text{[EuCl}_3\text{(tzH)}_2\text{(thz)]}\cdot\text{thz}$ (63)			
Eu – Cl1	279,79(10)	Cl1 – Eu – Cl2	140,78(3)
Eu – Cl1 ¹	278,61(10)	Cl1 – Eu – Cl1 ¹	71,07(3)
Eu – Cl2	270,64(10)	Cl1 ¹ – Eu – Cl2	147,70(3)
Eu – Cl3	268,37(9)	Cl1 – Eu – Cl3	85,90(3)
Eu – N1	255,8(3)	N1 – Eu – Cl1	139,08(8)
Eu – N2	260,9(3)	N1 – Eu – Cl2	78,30(8)
Eu – N3	258,0(3)	N2 – Eu – Cl1	114,54(8)
Eu – N4	267,7(3)	N1 – Eu – N4	131,88(10)
C-(C=C/N)	125(3)-138,6(5)	N1 – Eu – N2	75,18(10)
C=S/C-S	162(3)-171(3)	N2 – Eu – N4	134,23(10)

Symmetrieoperation: ¹ 1-x, 1-y, 1-z.

Die zweidimensionale Struktur $\overset{\infty}{\text{[LnCl}_3\text{(tzH)}_2\text{(thz)]}\cdot\text{thz}}$ (Ln = Sm (**62**), Eu (**63**)) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, in der die dreiwertigen Lanthanidionen nur eine unabhängige kristallographische Lage aufweisen. Mit einer Koordinationszahl von acht ist das jeweilige Lanthanidion von vier Stickstoffatomen, drei von Triazol und eins von Thiazol, und vier Chloridionen, zwei terminale und zwei verbrückende, umgeben und bildet als Koordinationspolyeder ein verzerrt zweifach-überkapptes trigonales Prisma aus. Die Basis des Prismas wird von den beiden μ_2 -verbrückenden Chloridionen und zwei Stickstoffatomen aufgespannt, die Seitenflächen werden von zwei weiteren Stickstoffatomen, die je einem Triazol zugeordnet werden können, überkappt (vgl. Abb. 70). Der Winkel zwischen den beiden überkappenden Stickstoffatomen mit $134,10(7)^\circ$ in **62** und $134,23(10)^\circ$ in **63**, der im Idealfall 120° beträgt, verdeutlicht die Verzerrung des Prismas.

Die Ln-N-Abstände (vgl. Tab. 40) in der dimeren Einheit, die durch Ausbildung einer Doppelchloridbrücke zu einem weiteren Lanthanidion gebildet wird, liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Abstände in den Verbindungen $[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6]\cdot 2(\text{pyz})$ ^[65] (257,3 -

268,5 pm) und $[\text{Eu}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{py})_{10}] \cdot \text{py}$ (253,8 - 265,7 pm).^[140] Mit bis zu 11 pm sind die verbückenden Ln-Cl-Abstände länger als die terminalen Ln-Cl-Abstände wie auch in den Verbindungen ${}^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (Ln = Sm, Eu)^[81] zu beobachten ist.

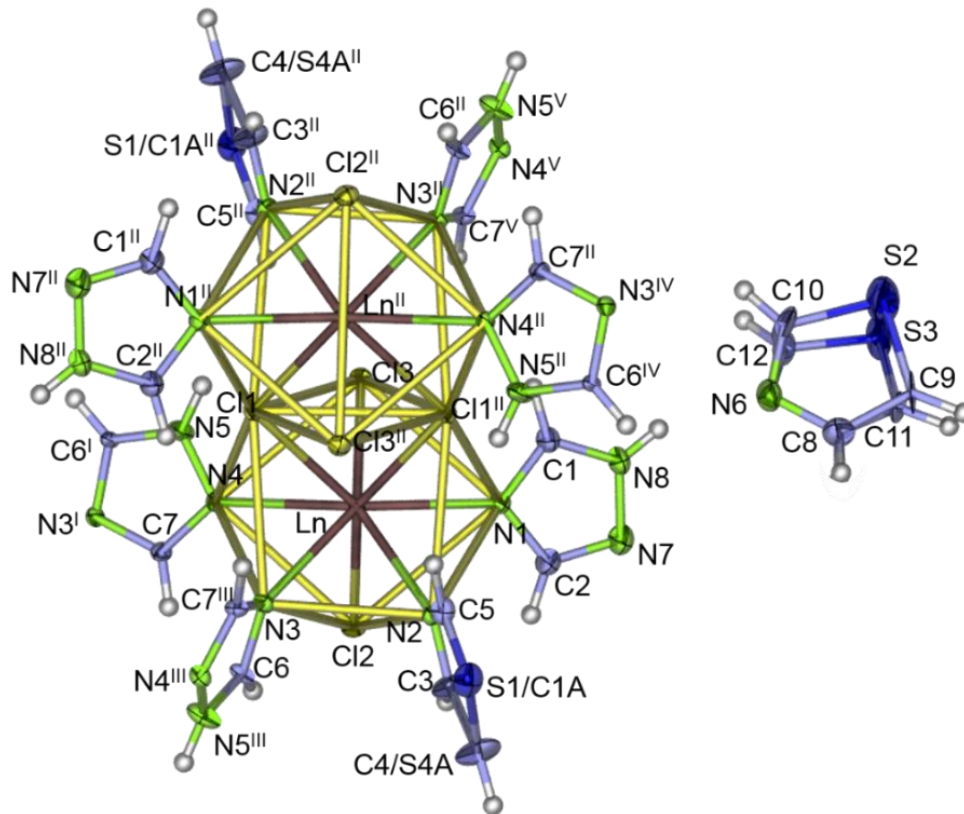


Abb. 70: Darstellung der erweiterten Koordinationssphäre des Ln^{3+} -Ions im 2D-Netzwerk ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**62**), Eu (**63**), hier für Ln = Sm) mit thermischen Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Übersichtsgründen nicht beschriftet. Symmetrieeoperationen: ^I $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, ^{II} $1-x, 1-y, 1-z$, ^{III} $1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$, ^{IV} $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$, ^V $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

An die dimere Einheit, die aus zwei kantenverknüpften, verzerrt zweifach-überkappten trigonalen Prismen besteht, koordinieren zwei endständige Thiazolmoleküle sowie zwei endständige Triazolmoleküle. Die anderen vier Triazolmoleküle verbrücken $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ an je ein weiteres Metallzentrum und bilden somit sechsgliedrige Ringe in Sesselkonformation, die eine zweidimensionale Schicht ergeben (vgl. Abb. 71, 72). Die Ausbildung der kantenverknüpften, verzerrt zweifach-überkappten trigonalen Prismen ist ebenso in den triazolhaltigen Verbindungen ${}^1[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)) zu beobachten.

Zwischen den entlang der *c*-Achse parallel verlaufenden Schichten findet sich pro dimerer Einheit ein nicht-koordinierendes Thiazolmolekül (vgl. Abb. 72). Dieses Thiazolmolekül ist so ausgerichtet, dass sich eine Wasserstoffbrücke zwischen dessen Stickstoffatom

und der N-H-Funktion des endständigen Triazol ausbildet. Diese Wasserstoffbrücken entsprechen mit 199,4 pm in **62** und mit 196,2 pm in **63** N-H···N-Brücken, die durchschnittlich bei Werten von 200 pm liegen.^[223]

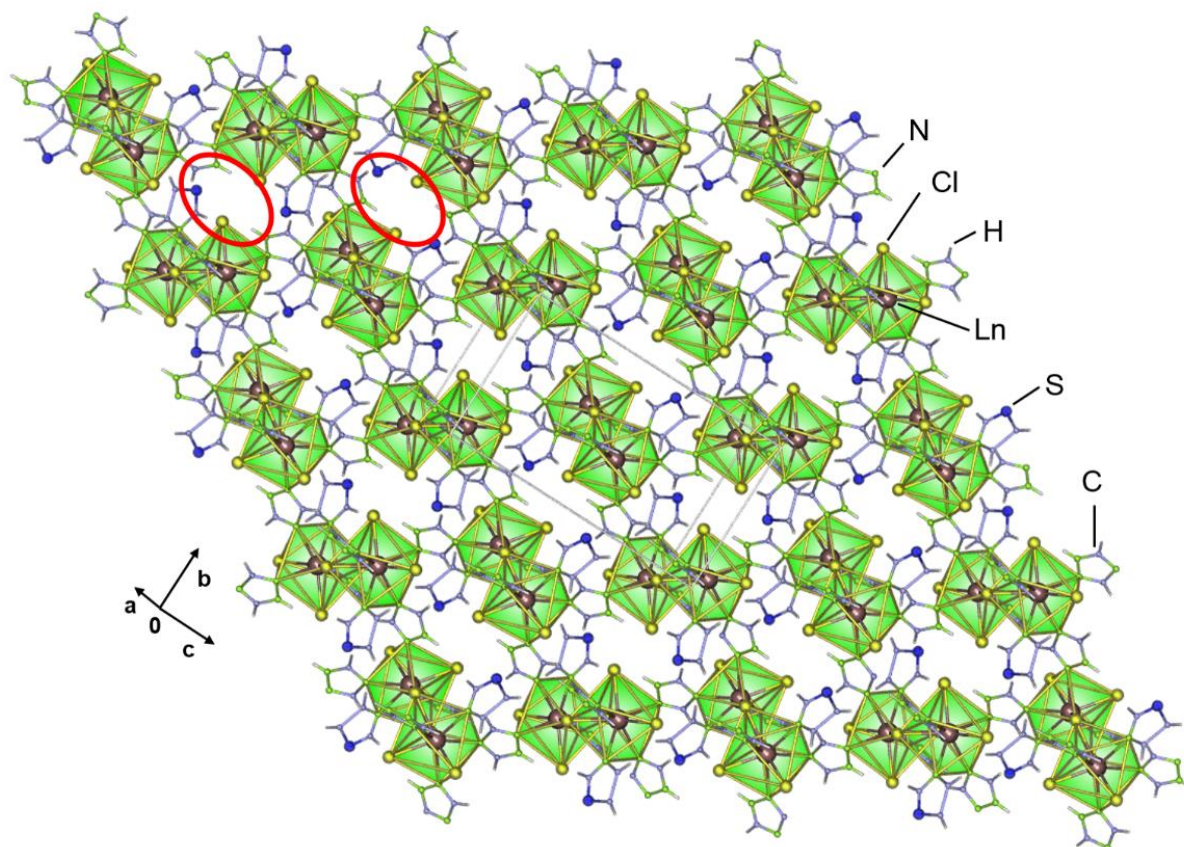


Abb. 71: Einkristallstruktur des Netzwerks $\infty[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**62**), Eu (**63**), hier für Ln = Sm) mit farbigen Koordinationspolyedern. Die gelben Linien stellen keine Bindungen dar. Die roten Ellipsoide zeigen exemplarisch die Kavitäten in denen die nicht-koordinierenden Thiazolringe liegen.

Die topologische Betrachtung des zweidimensionalen $\infty[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**62**), Eu (**63**)) mit dem Programm TOPOS^[185] ergab unter der Annahme, dass sowohl verbrückende Chloridionen wie auch Triazol als Linker gleichgestellt sind, einen Sechserumlauf (vgl. Abb. 72). Dieser entsteht durch die Verknüpfung der Ln^{3+} -Konnektivitätszentren durch vier verbrückende Triazoliganden und zwei Doppelchloridbrücken. Es handelt sich somit um ein uninodales 3-c Netz. Die Topologie wird weiterhin als hexagonales, planares Shubnikov Netzwerk mit *hcb*-Typ beschrieben. Dieser Netzwerktyp lässt sich analog in den Verbindungen $\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2]\cdot\text{bipy}$ (qtpy = 4,4':2',2'':4'',4'''-Quaterpyridin)^[65] oder in $\infty[\text{Ni}(\text{deen})(\text{N}_3)_2]$ ^[224] (deen = *N,N'*-diethylethylendiamin) beobachten.

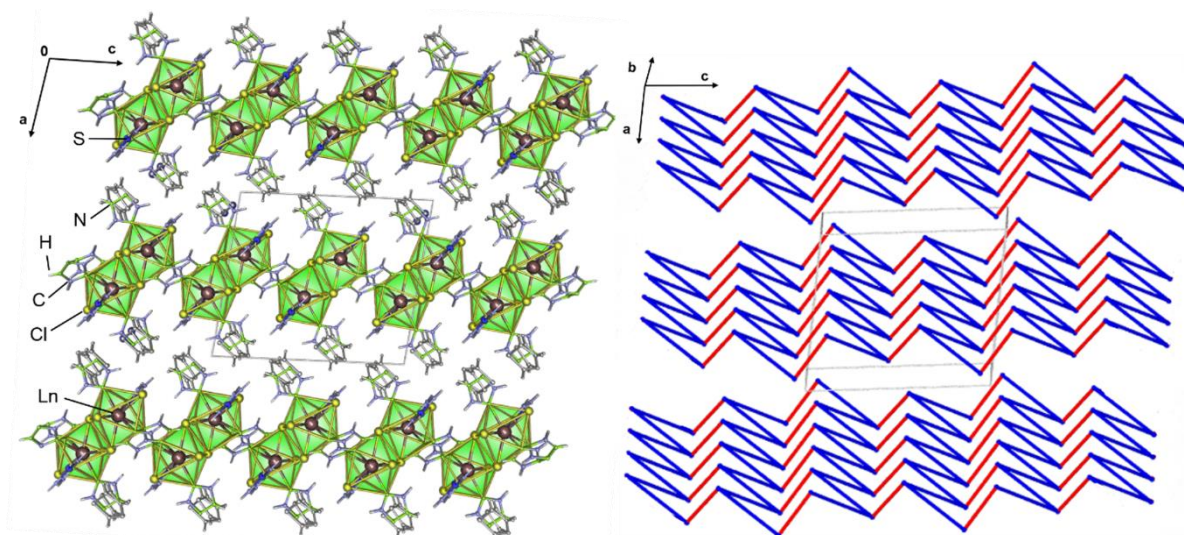


Abb. 72: Einkristallstruktur des Netzwerks ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**62**), Eu (**63**), hier für $\text{Ln} = \text{Sm}$) entlang $[010]$ mit farbigen Koordinationspolyedern. Die Polyederkanten stellen keine Bindungen dar. Die nicht-koordinierenden Thiazolringe sind grau eingefärbt (links). Schichtartige Topologie von ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**62**), Eu (**63**)). Die Doppelchloridbrücken sind rot, die Triazolbrücken sind blau dargestellt.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen Bulksubstanz von ${}^2[\text{SmCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ mit (**62**) und der erhaltenen Einkristallstruktur von **62** zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an dem Bulkmaterial durchgeführt. Für **63** war dies nicht möglich, da nur einzelne Einkristalle aus dem Reaktionsgemenge für eine Einkristallstrukturanalyse entnommen werden konnten. Es stellte sich heraus, dass das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm von **62** nicht mit dem aus dem Bulkmaterial erhaltenen Diffraktogramm in den Reflexlagen sowie -intensitäten korreliert (vgl. Abb. 69). Hingegen stellte sich der isotype Charakter von ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**61**), Gd (**64**)) zu der Einkristallstruktur von ${}^2[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**62**), Eu (**63**)) heraus. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine korrekte Strukturbestimmung von **62** und **63** vorliegt. Durch den Abgleich der Struktur des Bulkmaterials von ${}^2[\text{SmCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (**62**) mit bekannten Strukturen stellte sich heraus, dass die Struktur des Bulkmaterials isotyp zu dem eindimensionalen Koordinationspolymer ${}^1[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**58**), Gd (**60**)) ist. Diese Beobachtung wird durch erfolgreiches Indizieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und einer Verfeinerung der Gitterparameter bestätigt (Pr (**58**): $a = 1345(6)$, $b = 909,3(3)$, $c = 1570(5)$ pm, $\beta = 97,66(2)^\circ$, Gd (**60**): $a = 1339,3(2)$, $b = 901,6(1)$, $c = 1539(3)$ pm, $\beta = 97,41(1)^\circ$).

3.4 Strukturelle Charakterisierung von Thiolatverbindungen mit 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol und 2-Mercaptobenzimidazol

Im folgenden Kapitel werden Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von Selten-Erd-Chloriden, Pyridin und Thiolen strukturell charakterisiert. Ziel war es durch eine *in-situ* Deprotonierung der Thiole eine direkte Schwefel-Koordination an das Selten-Erd-Ion zu generieren und durch weitere Koordinationsstellen des eingesetzten Liganden eine Vernetzung zu Koordinationspolymeren zu erreichen. Hierfür wurden die Thiole 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt) und 2-Mercaptobenzimidazol (MbimH) herangezogen, da diese prinzipiell als verbrückender Ligand zwischen zwei Metallzentren agieren können. Somit konnten unter solvothermalen Bedingungen Komplexe $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**68**), Er (**69**)) sowie eindimensionale Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) und $[\text{HNEt}_3]_{\frac{1}{\infty}}[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (**66**), Er (**67**)) erhalten werden (vgl. Abb. 73).

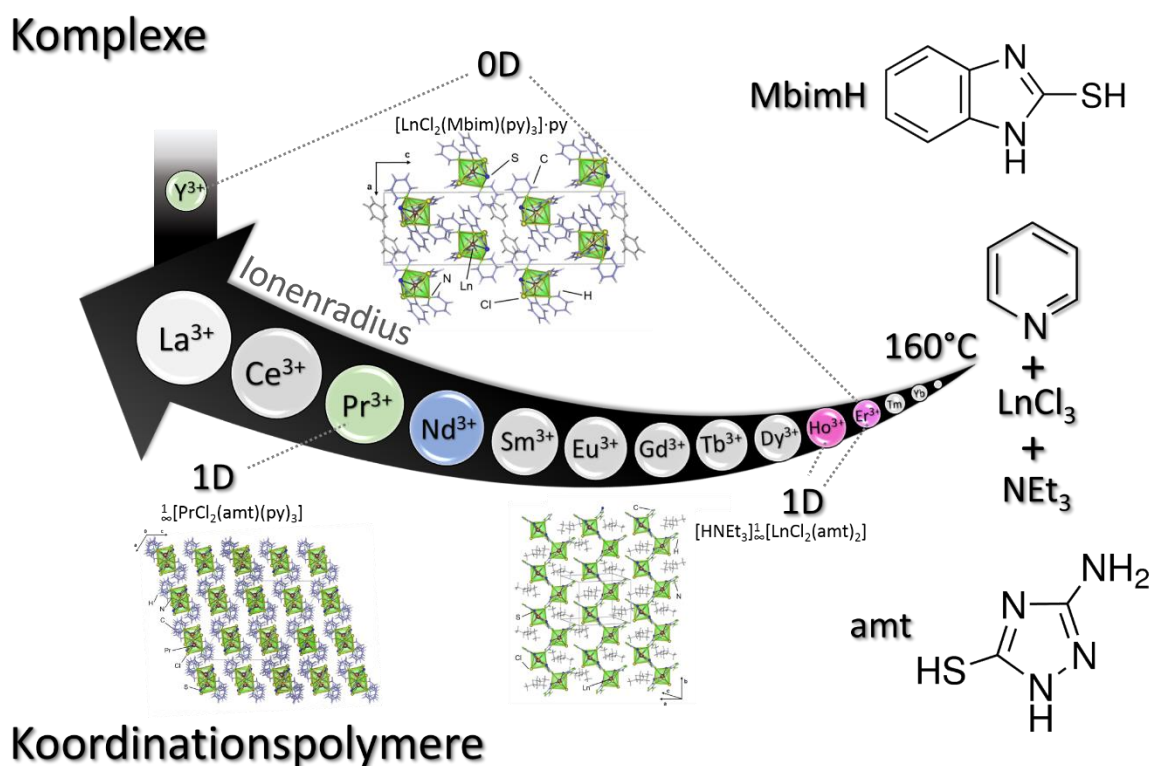


Abb. 73: Übersicht der erhaltenen Thiolatverbindungen mit den Liganden 2-Mercaptobenzimidazol (MbimH) und 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt) in Abhängigkeit der Ionenradien der jeweils verwendeten Lanthanidchloride.

Koordinationsverbindungen, in denen 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt) direkt über den Schwefel an ein Metallion koordiniert sind bis dato kaum bekannt. Die seltene Verwendung dieses Liganden liegt hauptsächlich daran, dass 1,2,4-Triazol und dessen Derivate meist eine breitbandige biologische Aktivität aufweisen, beispielsweise wirken sie antimikrobiell^[225] sowie antifungell.^[226-230] Daher wurden einige zinnhaltigen Verbindungen, die aufgrund ihrer Sn-S Bindung ebenso als Stabilisatoren für Polyvinylchloride dienen,^[231] wie die monomere Komplexe $[R_2Sn(amt)_2]$ ($R = Me, n-Bu, Ph,$ ^[232] $PhCH_2$)^[233] und $[R_3Sn(amt)]$ ^[232] ($R = Me, n-Pr, n-Bu$) synthetisiert. Die supramolekularen Strukturen von $[Ph_3Sn(amt)]$ und $[(PhCH_2)_3Sn(amt)]$ können durch die Ausbildung von N-H...N- und N-H...S Bindungen als ein- bzw. zweidimensionale Koordinationspolymere beschrieben werden.^[233] Zusätzlich sind einige Komplexe mit den Übergangsmetallen wie $[Cu(amt)_2]$, $[Co(amt)_3]$,^[234-235] $[HgCl_2(amt)_2]$ ^[236] und der dinukleare Eisenkomplex $[Fe_2(\mu-amt)_2](NO)_4$,^[237] in dem amt als verbrückender Ligand zwischen den beiden Eisenatomen fungiert bekannt.

Koordinationsverbindungen mit Lanthaniden oder deren Salze konnten vor diesen Arbeiten nicht erhalten werden. Daher sind die in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen $\frac{1}{3}[PrCl_2(amt)(py)_3]$ (**65**) und $[HNEt_3] \frac{1}{3}[LnCl_2(amt)_2]$ ($Ln = Ho$ (**66**), Er (**67**)) auch die ersten lanthanidhaltigen Koordinationsverbindungen mit dem Liganden 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt). Die Verbindungen **65**, **66** und **67** sind eindimensionale Koordinationspolymere, die durch die Verknüpfung über den Liganden amt gebildet werden. Durch die *in-situ* Deprotonierung der S-H-Funktion mit NEt_3 fungiert amt als 1,3-chelatisierender bidentater Ligand, der an die Ln^{3+} -Ionen mit Schwefel und Stickstoff koordiniert. Durch den im Triazol-Ring zur SH-Funktion gegenüberstehenden, endozyklischen Stickstoff koordiniert amt an ein weiteres Metallzentrum was zur Ausbildung eines Stranges führt. Die Pr-haltige Verbindung **65** ist neben dem amt-Liganden von drei Pyridinmolekülen und zwei Chloridionen trigonal dodekaedrisch umgeben. Bei den Strängen **66** und **67** ist das Solvens Pyridin nicht in der verzerrt pentagonalen bipyramidalen Koordinationssphäre enthalten; diese besteht ausschließlich aus dem Liganden amt und zwei Chloridionen. Zusätzlich findet sich $[HNEt_3]^+$ eingelagert zwischen den zick-zack-artig verlaufenden Polymeren.

Mit dem Liganden 2-Mercaptobenzimidazol (MbimH) wurden bisher zahlreiche monomere und dimere Komplexe mit diversen Übergangsmetallen und deren Salze beobachtet. Neben Komplexen, in denen 2-Mercaptobenzimidazol als Chelatligand an die Metalle koordiniert wie in $[MCl_2(Mbim)]$ ($M = Cd,$ ^[238] Fe ^[239]) sind auch Komplexe bekannt, in denen er

ausschließlich über den Schwefel koordiniert wie in $[\text{CoCl}_2(\text{Mbim})]^{[240]}$ und $[\text{Cu}(\text{Mbim})(\text{PPh}_3)_2]^{[241]}$ Dimere mit 2-Mercaptobenzimidazol treten zum einen durch Chloridbrücken auf wie beispielweise in $[\text{CdCl}_2(\text{Mbim})_2]^{[238]}$ und $[\text{CuCl}_2(\text{Mbim})_2]^{[242]}$ aber ebenso können diese durch den verbrückenden Charakter des Liganden, in dem er über den Schwefel an beide Metallionen koordiniert, aufgebaut werden wie in $[\text{CuCl}(\text{Mbim})_2(\text{PPh}_3)_2]^{[241]}$ und $[\text{Cu}(\text{tmtp})(\text{Mbim})\text{Cl}]_2$ mit (tmtp = tri-*m*-tolyl-phosphin).^[243]

Dieses schwefelverbrückende Strukturmotiv tritt außerdem bereits in den Verbindungen $\frac{1}{n}[\text{Ln}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})] \cdot (\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Bbim} = \text{Bibenzimidazol})$ auf, die in der Gruppe Müller-Buschbaum synthetisiert wurden.^[61] Diese eindimensionalen Koordinationspolymere konnten durch die direkte Umsetzung von 2-Mercaptobenzimidazol mit den reinen Metallen bei Temperaturen von über 300 °C sowie einer katalytischen Menge Quecksilber erhalten werden. Diese geringe Menge an Katalysator verursachte zum Teil eine C-S-Bindungsspaltung, die in einer Dimerisierung des Liganden zu Bisbenzimidazol resultierte, der somit als Chelatligand an die Lanthanidmetalle koordiniert.^[61] Mit den Selten-Erd-Metallen sind außerdem noch einige thf-haltige Komplexe bekannt, in denen 2-Mercaptobenzimidazol sowohl als 1,3-chelatisierender Ligand an die Metallzentren koordiniert wie in $[\text{Ln}(\text{Mbim})_3(\text{thf})_3]$ (Ln = Y, Er) und $[\text{Yb}(\text{Mbim})_2(\text{thf})(\text{cp})]$ oder als verbrückender Ligand zwischen zwei Metallzentren fungiert wie in $[\text{Ln}_2(\text{Mbim})(\text{thf})_2(\text{cp})_4]$ (Ln = Y, Dy, Er, Yb).^[244] Innerhalb dieser Arbeit konnten die ersten Selten-Erd-Chlorid-haltigen Komplexe mit dem Liganden 2-Mercaptobenzimidazol erhalten werden. Die Verbindungen $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ (Ln = Y (**68**), Er (**69**)) sind verzerrt pentagonal-bipyramidal von drei Pyridinmolekülen, zwei Chloridionen und dem deprotonierten, 1,3-chelatisierenden Mercaptobenzimidazolat umgeben.

Zusätzlich wurden an der Verbindung **69**, um Aufschluss über das thermische Verhalten bzw. die Stabilität der Strukturen zu erhalten, simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in Kapitel 3.7.7. Die Synthesevorschrift sowie die analytische Charakterisierung (IR, CHN) der erhaltenen Produkte **65-69**, die unter solvothermalen Bedingungen erhalten werden konnten, befinden sich im Anhang 2. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstrukturen folgt hiernach, ein allgemeines Vorgehen bei der Datenanalyse, Strukturlösung- und Verfeinerung findet sich in Kapitel 2.4.1.

3.4.1 Strukturelle Charakterisierung von $^1[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (65) und $^1[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ mit Ln = Ho (66), Er (67)

Das eindimensionale Koordinationspolymer $^1[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (65) konnte strukturell mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomare Abstände und Winkel finden sich in den Tabellen 41 und 42. Bei der Verfeinerung stellte sich eine Fehlordnung zweier koordinierender Pyridinmoleküle heraus. Diese konnten mittels einer Fehlordnungsrechnung verfeinert werden, die zwei Positionen, der entlang ihrer Längsachse leicht zueinander verkippten Pyridylringe zuließ.

Tab. 41: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $^1[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (65).

	Pr (65)
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{PrN}_7\text{S}$
Molare Masse/ g mol^{-1}	563,25
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a/pm	2133,1(4)
b/pm	1427,9(3)
c/pm	1734,9(3)
$\beta/^\circ$	121,41(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	1904,7(7)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1,659
μ/cm^{-1}	2,507
F(000)	2219,1
Messtemperatur/K	100
Kristallgröße/ mm^3	0,11 x 0,15 x 0,23
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich/ $^\circ$	$3,62 \leq 2\theta \leq 60,06$
Diffraktometer	Apex II
Zahl der gemessenen Reflexe	34809
Zahl der unabhängigen Reflexe	4489
Zahl der verfeinerten Parameter	324
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0339
R_1 (alle) ^a	0,0636
wR_2 (alle) ^b	0,0733
S	1,064
Max./Min. Restelektronendichte ($e^-/10^6 \text{ pm}$)	1,24/-1,43

^a $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$ ^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.

Tab. 42: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**)

Abstände / pm		Winkel / °	
Pr1 – Cl1	280,81(10)	Cl1 – Pr1 – Cl2	155,06(3)
Pr1 – Cl2	276,05(11)	N1 – Pr1 – Cl1	76,77(7)
Pr1 – N1	269,4(3)	S1 – Pr1 – N3	56,93 (8)
Pr1 – N3	257,8(3)	N3 – Pr1 – N6	73,54(11)
Pr1 – N5	262,3(4)	S1 – Pr1 – N6	77,08(8)
Pr1 – N6	263,7(4)	S1 – Pr1 – Cl2	72,72(3)
Pr1 – S1	299,18(11)	N3 – Pr1 – Cl1	75,14(8)
C-(C=C/N)	121,7(13)-151(2)	N3 – Pr1 – N5	76,78(11)
C-S	170,8(4)	S1 – Pr1 – N5	84,42(7)

Die Verbindung $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und das dreiwertige Praseodymion weist eine unabhängige kristallographische Lage auf. Mit einer Koordinationszahl von acht ist das Zentralatom verzerrt trigonal dodekaedrisch umgeben von zwei Chloridionen, fünf Stickstoffatomen, wovon drei je einem Pyridinmolekül und zwei je einem 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazolmolekül zugeordnet werden können, und einem Schwefelatom (vgl. Abb. 74).

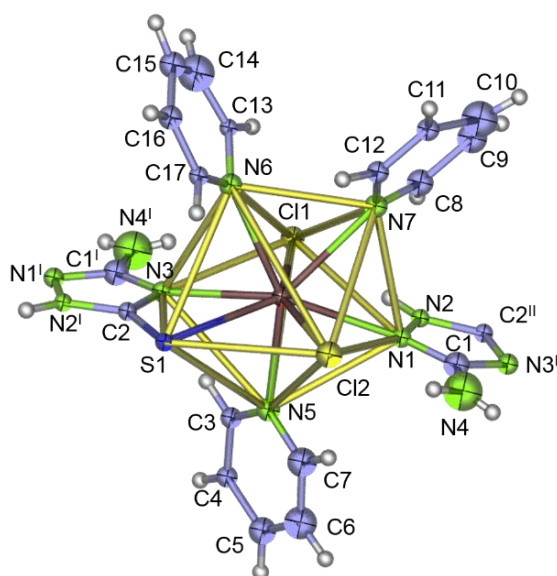


Abb. 74: Erweiterte Koordinationssphäre des Pr^{3+} -Ions im eindimensionalen Strang $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) dargestellt mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen weggelassen. Symmetrieoperationen: $' \frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$, $'' \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

Entsprechend der höheren Acidität der S-H- im Vergleich zur aromatischen N-H-Funktion im Liganden 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol wurde die S-H-Funktion deprotoniert, und amt

kann nun als bidentater chelatisierender Ligand fungieren (S1 und N3). Für das 1,3-chelatisierende 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-Anion finden sich der Pr-S-Abstand von 299,18(11) pm und für Pr-N3 von 257,8(3) pm. Diese Abstände sind vergleichbar mit denen in der Verbindung $\text{Li}[\text{Pr}(\text{dmpymt})_4]^{[245]}$ ($\text{dmpymt} = 4,6\text{-dimethylpyrimidin-2-thiolat}$), die ebenso einen bidentaten Chelatmodus von Schwefel und Stickstoff an Praseodym aufweist. Die Pr-Cl-Abstände liegen im Bereich von 276,05(11) bis 280,81(10) pm und korrelieren mit den entsprechenden Abständen in der Verbindung $\overset{\infty}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})^{[81]}$ (265,8 bis 282,2 pm). Der Vergleich der Pr-N-Abstände im Bereich von 263,7(4) bis 269,4(3) pm entspricht Werten in den Verbindungen $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]^{[56]}$ (263,7 bis 267,7 pm) und $\overset{\infty}{2}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})^{[81]}$ (261,5 bis 266,9 pm).

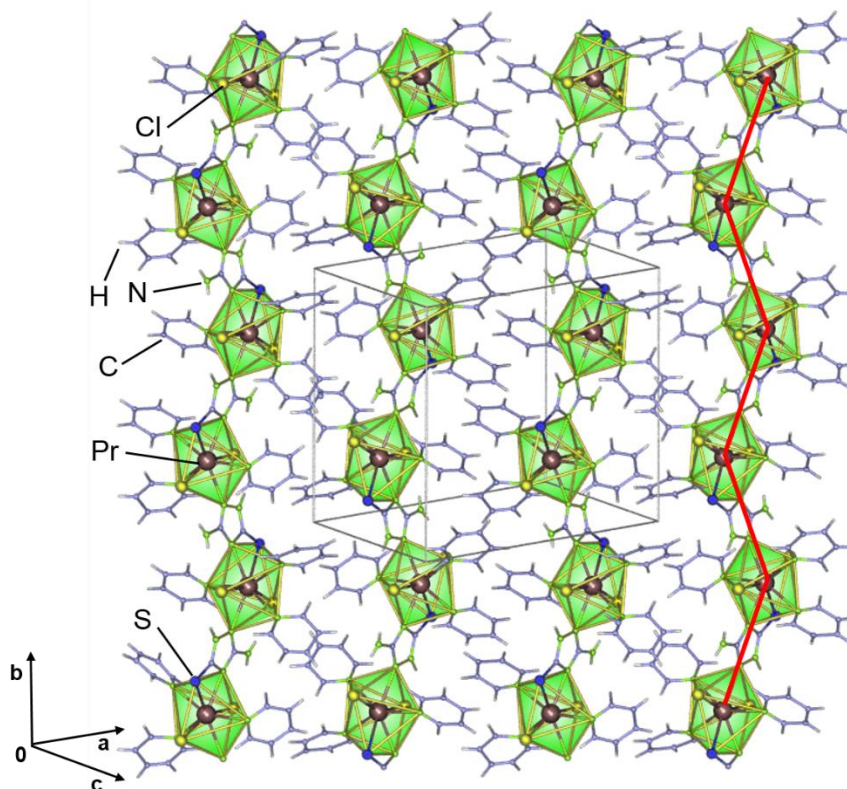


Abb. 75: Einkristallstruktur des eindimensionalen Koordinationspolymers $\overset{\infty}{1}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) mit farbigen Koordinationspolyedern, die Polyederkanten stellen keine Bindungen dar. Der Strangverlauf ist rot dargestellt.

Durch das rückseitige Stickstoffatom im Liganden 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol wird die Verbindung $\overset{\infty}{1}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer ver-

knüpft. Die Stränge verlaufen entlang der b -Achse parallel zueinander. Die verzerrt trigonalen dodekaedrischen Koordinationspolyeder sind entlang der b -Achse abwechselnd nach rechts bzw. links verkippt (vgl. Abb. 75).

Um eine Übereinstimmung der Einkristallstruktur mit der Bulksubstanz zu überprüfen, wurden zusätzlich pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt (s. Abb. 76). Anhand des Abgleichs des Diffraktogramms mit dem aus Einkristallstruktur simulierten Diffraktogramm hat sich gezeigt, dass die Verbindung $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) sowohl in der Lage und den Intensitäten der Reflexe übereinstimmt. Daher kann von einer korrekten Strukturbestimmung sowie röntgenographischer Phasenreinheit des erhaltenen Produktes ausgegangen werden.

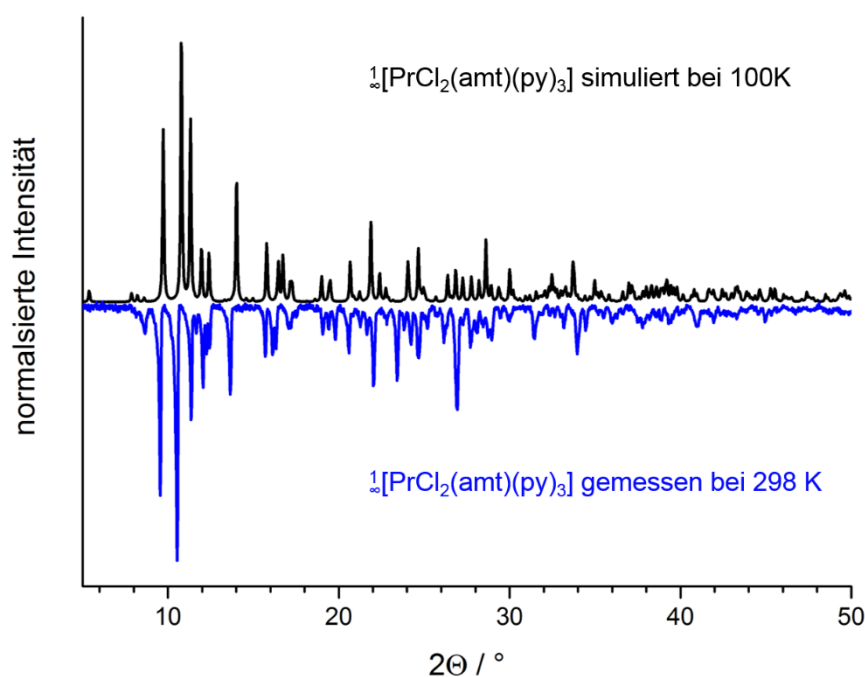


Abb. 76: Simuliertes und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**).

Die eindimensionalen Koordinationspolymere $[\text{HNEt}_3] \frac{1}{2}[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)) konnten strukturell mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie interatomare Abstände und Winkel finden sich den Tabellen 43 und 44. Bei der Strukturverfeinerung bzw. bereits bei der Integration stellte sich heraus, dass beide Verbindungen in Form von nicht-mercedrischen Zwillingen kristallisieren. Für **63** wurde ein Verhältnis der Individuen von 30 zu 70, bei **64** von 39 zu 61 gefunden. Das Zwillingselement ist bei beiden Verbindungen eine C_2 -Achse, die parallel zur a -Achse verläuft.

Tab. 43: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{HNEt}_3]_{\infty}[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)).

	Ho (66)	Er (67)
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{HoN}_9\text{S}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{ErN}_9\text{S}_2$
Molare Masse/ g mol ⁻¹	568,32	570,64
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> /pm	1302,6(3)	1296,9(3)
<i>b</i> /pm	990,1(2)	989,2(2)
<i>c</i> /pm	1484,2(3)	1485,6(3)
β /°	95,70(3)	95,85(3)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	1904,7(7)	1896,0(6)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} /g/cm ³	1,982	1,999
μ /cm ⁻¹	46,67	49,42
F(000)	1114,3	1116
Messtemperatur/K	100	
Kristallgröße/mm ³	0,20 x 0,21 x 0,40	0,06 x 0,08 x 0,21
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71,073 pm	
Messbereich/°	3,14 ≤ 2 θ ≤ 60,06	3,14 ≤ 2 θ ≤ 56,64
Diffraktometer	Apex II	
Zahl der gemessenen Reflexe	8238	4691
Zahl der unabhängigen Reflexe	4873	4334
Zahl der verfeinerten Parameter	248	249
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0193	0,0201
R_1 (alle) ^a	0,0243	0,0239
w R_2 (alle) ^b	0,0438	0,0462
<i>S</i>	1,058	1,030
BASF	0,30	0,39
Max./Min. Restelektronendichte (e ⁻ /10 ⁶ pm)	1,09/-0,64	0,96/-0,67

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

Die beiden Verbindungen $[\text{HNEt}_3]_{\infty}[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Lanthanidionen Holmium und Erbium weisen eine unabhängige kristallographische Lage auf und sind mit einer Koordinationszahl von sieben verzerrt pentagonal-bipyramidal von zwei Chlor-, zwei Stickstoff- und zwei Schwefelatomen umgeben. An jedes Lanthanidion koordinieren zwei 1,3-chelatisierende 3-Amino-1,2,4-triazol-5-thiolat-Anionen, sowie zwei Chloridionen (vgl. Abb. 77). Die dreiwertige Valenz des Lanthanidions ergibt sich durch das Gegenion $[\text{HNEt}_3]^+$. Wie bereits bei $[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) wird auch hier die acidere S-H-Funktion *in situ* deprotoniert, und die aromatische N-H-Gruppe bleibt erhalten. Die Ho-S bzw. Er-S-Abstände liegen mit Werten von 285,4(2) - 287,8(2) pm und 284,00(10) - 287,25(11) pm im Bereich der entsprechenden Abstände in

den Verbindungen in $\frac{1}{2}[\text{Ho}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]^{[61]}$ (Mbim = 2-Mercaptobenzimidazol, Bbim = 2,2-Bisbenzoimidazol, 278,6 - 289,0 pm) und $[\text{Er}(\text{mbt})_3(\text{thf})_2](\text{thf})^{[246]}$ (mbt = 2-Mercaptobenzothiazol, 279,8 - 286,7 pm). Im Vergleich zu Verbindungen mit nicht chelatisierenden Liganden wie beispielsweise in $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**) sind die bidentaten Ho-N bzw. Er-N-Abstände um 4 - 7 pm kürzer (vgl. Tab. 34 und 43). Wie zu erwarten sind die äquatorialen Ho-Cl bzw. Er-Cl-Abstände länger als die axialen, in diesem Fall um 6 pm. Der axiale Winkel Cl2-Ln-N7' macht zudem die Verzerrung der pentagonalen Bipyramide deutlich, da er mit $174,38(6)^\circ$ für **66** und $174,49(6)^\circ$ für **67**, um nahezu fünf Grad vom idealen 180° Winkel abweicht.

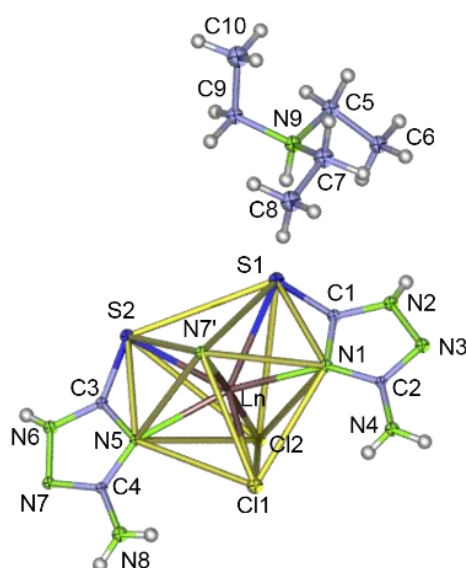


Abb. 77: Ausschnitt aus der Struktur um das Ln^{3+} -Ion im eindimensionalen Strang $[\text{HNEt}_3]^{1/2}[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**), hier mit Ln = Ho) mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperation: $^1 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

Das Stickstoffatom N7 im Rückgrat des 3-Amino-1,2,4-triazol-5-thiolat-Liganden koordiniert über einen $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus zu einem weiteren Lanthanidion. Das gegenüberliegende Stickstoffatom N3 koordiniert nicht an ein weiteres Lanthanidion und somit fungiert das 3-Amino-1,2,4-triazol-5-thiolat in dieser Position lediglich als terminaler, nicht verbrückender Ligand. Durch die Verknüpfung der Lanthanidionen in einem nahezu 90° Winkel (N7'-Ho-N5: Ho (**66**): $86,37(7)^\circ$, Er (**67**): $86,51(8)^\circ$) entsteht ein eindimensionales, anionisches Koordinationspolymer, welches in Form einer Zick-Zack-Kette kristallisiert (vgl. Abb. 78).

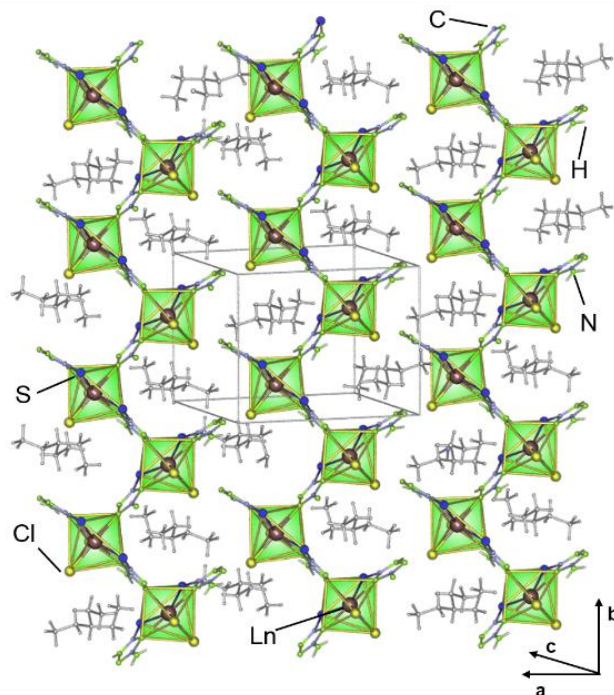


Abb. 78: Darstellung der Einkristallstruktur des eindimensionalen Strangs $[\text{HNEt}_3]_1^\infty[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (**66**), Er (**67**), hier mit $\text{Ln} = \text{Ho}$). Die eingelagerten $[\text{HNEt}_3]^+$ -Kationen sind grau eingefärbt.

Innerhalb der nahezu rechtwinkligen Kavitäten befindet sich je ein eingelagertes $[\text{HNEt}_3]^+$ um die Ladungsneutralität zu gewähren. Die eingelagerten $[\text{HNEt}_3]^+$ -Ionen sind so ausgerichtet, dass sich eine Wasserstoffbrücke zwischen der N-H-Funktion und dem Schwefelatom des nicht weiter verbrückenden amt-Liganden ausbildet. Diese Wasserstoffbrücke entspricht mit 252,2 pm einer analogen N-H \cdots S-Brücke in der Verbindung *N*-2-pyridylmethyl-*N'*-2-methoxythiourea.^[247] Die Stränge sind entlang der *a*-Achse sowie der *c*-Achse parallel zueinander ausgerichtet.

Weitere anionische Koordinationspolymere in deren Kristallstruktur eingelagerte protonierte Moleküle vorliegen, um eine ladungsneutrale Verbindung zu generieren, sind unter anderem bereits mit den Liganden 4,4-Biypyridin und dpa bekannt. Beispielsweise sind hier die Verbindungen $[\text{Hpy}]_1^\infty[\text{SmCl}_4(\text{bipy})] \cdot (\text{py})$ ^[248] und $[\text{Hdpa}]_1^\infty[\text{EuCl}_4(\text{dpa})]$ ^[65] genannt, in diesen weisen die Lanthanidionen ebenso eine dreiwertige Valenz auf, die sich durch das eingelagerte protonierte Molekül ergibt.

Tab. 44: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[\text{HNEt}_3]_{\infty}^1[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)).

Abstände / pm		Winkel / °	
$\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_2(\text{amt})_2] \cdot \text{HNEt}_3$ (66)			
Ho – Cl1	264,9(9)	Cl1 – Ho – Cl2	90,02(2)
Ho – Cl2	258,9(9)	Cl2 – Ho – N7 ¹	174,38(6)
Ho – N1	242,1(2)	N7 – Ho – S2	90,80(5)
Ho – S1	285,4(2)	Cl1 – Ho – N7 ¹	84,42(5)
Ho – N5	243,6(2)	Cl1 – Ho – N5	78,82(6)
Ho – S2	287,8(2)	Cl1 – Ho – N1	80,35(6)
Ho – N7 ¹	243,2(2)	Cl1 – Ho – S1	138,28(2)
C-(C=C/N)	132,8(3)-151,3(4)	N7 ¹ – Ho – N5	86,37(7)
C=S/C-S	171,0(3)-172,5(3)	S1 – Ho – S2	80,35(2)
$\frac{1}{\infty}[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2] \cdot \text{HNEt}_3$ (67)			
Er – Cl1	264,28(9)	Cl1 – Er – Cl2	90,06(3)
Er – Cl2	257,80(8)	Cl2 – Er – N7 ¹	174,49(6)
Er – N1	240,09(3)	N7 – Er – S2	90,67(6)
Er – S1	287,25(11)	Cl1 – Er – N7 ¹	84,46(7)
Er – N5	242,2(2)	Cl1 – Er – N5	78,76(7)
Er – S2	284,00(10)	Cl1 – Er – N1	80,30(7)
Er – N7 ¹	241,7(2)	Cl1 – Er – S1	138,49(2)
C-(C=C/N)	132,3(4)-152,5(5)	N7 ¹ – Er – N5	86,51(8)
C=S/C-S	171,1(3)-172,9(3)	S1 – Er – S2	79,90(3)

Symmetrieoperation: ¹ 1 - x, $\frac{1}{2}$ + y, $\frac{1}{2}$ - z.

Zusätzlich wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien von $[\text{HNEt}_3]_{\infty}^1[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)) durchgeführt, um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen, rosa Bulksubstanzen und der erhaltenen Einkristallstruktur von $[\text{HNEt}_3]_{\infty}^1[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (**67**) zu klären. Das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm korreliert mit den aus den Bulkmaterialien erhaltenen Diffraktogrammen in den Reflexlagen sowie -intensitäten (vgl. Abb. 79). Daher kann von einer korrekten Strukturbestimmung sowie röntgenographischer Phasenreinheit der Produkte ausgegangen werden.

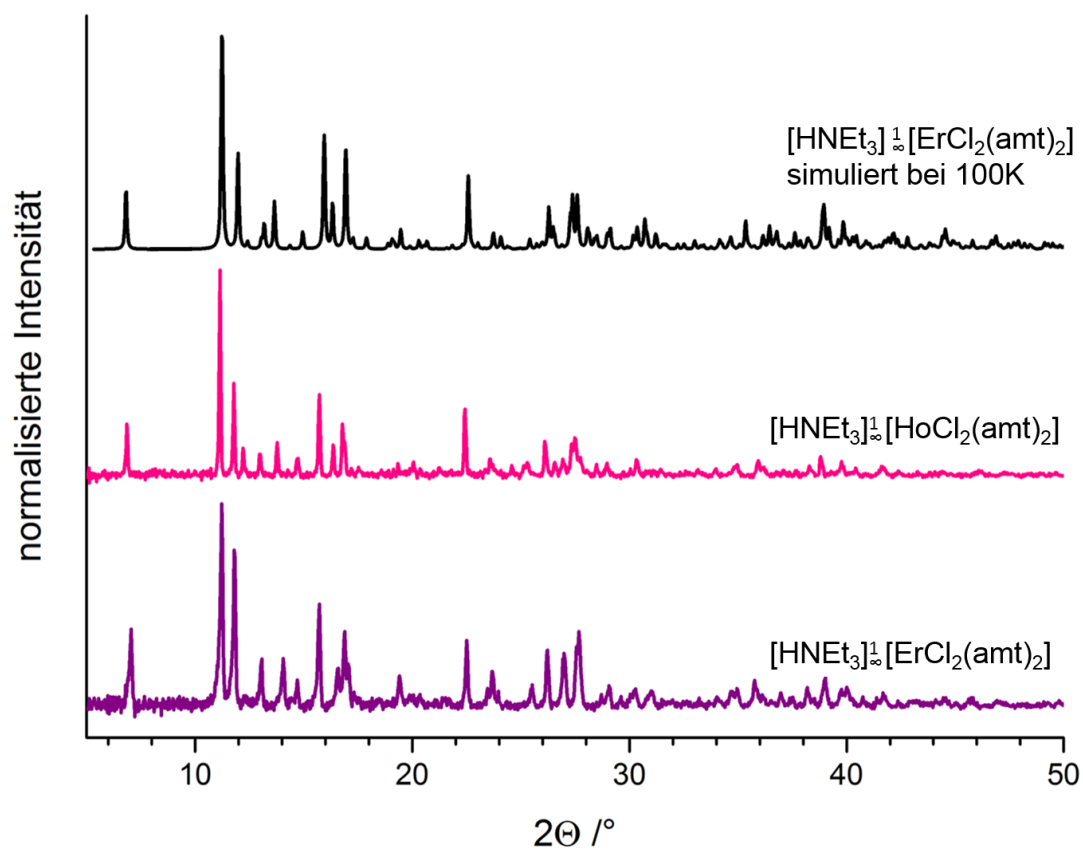


Abb. 79: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{HNEt}_3]^{1\infty}[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (**66**), Er (**67**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{HNEt}_3]^{1\infty}[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2]$ (**66**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

3.4.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ mit Ln = Y (68), Er (69)

Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse der Komplexe $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (Ln = Y (68), Er (69)) sind in Tabelle 45 zusammengefasst, zusätzlich finden sich interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 46.

Tab. 45: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (Ln = Y (68), Er (69)).

	Y (68)	Er (69)
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{YN}_5\text{S}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{ErN}_5\text{S}$
Molare Masse/ g mol^{-1}	625,41	703,77
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/pm	953,73(6)	954,5(2)
b/pm	941,61(6)	939,8(2)
c/pm	3166,8(2)	3168,2(6)
$\beta/^\circ$	90,373(2)	90,33(3)
$V/10^6\text{pm}^3$	2843,8(3)	2842,1(10)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1,461	1,645
μ/cm^{-1}	23,39	32,42
F(000)	1262,0	1389,5
Messtemperatur/K		100
Kristallgröße/ mm^3	0,14 x 0,21 x 0,28	0,05 x 0,10 x 0,16
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm	
Messbereich/ $^\circ$	$2,58 \leq 2\theta \leq 56,72$	$2,58 \leq 2\theta \leq 60,16$
Diffraktometer	Apex II	
Zahl der gemessenen Reflexe	41645	28563
Zahl der unabhängigen Reflexe	7092	6796
Zahl der verfeinerten Parameter	333	333
R_1 für Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ ^a	0,0460	0,0234
R_1 (alle) ^a	0,1058	0,0281
wR_2 (alle) ^b	0,0870	0,0553
S	1,019	1,106
Max./Mi. Restelektronendichte ($e^-/10^6$ pm)	1,08/-1,79	0,85/-1,37

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ ^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.

Tab. 46: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (Ln = Y (**68**), Er (**69**)).

Abstände / pm		Winkel / °	
$[\text{YCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (68)			
Y – Cl1	261,82(9)	Cl1 – Y – Cl2	173,37(3)
Y – Cl2	258,31(9)	S1 – Y – N2	61,51(7)
Y – S1	278,76(10)	N2 – Y – N3	80,63(9)
Y – N2	239,0(3)	N3 – Y – N4	72,52(9)
Y – N3	252,2(3)	N4 – Y – N5	70,85(9)
Y – N4	254,2(3)	Cl1 – Y – N2	91,15(7)
Y – N5	250,0(3)	Cl1 – Y – S1	91,65(3)
C-(C=C/N)	133,3(4)-141,4(5)	Cl1 – Y – N5	90,91(7)
C=S/C-S	171,5(3)	S1 – Y – N5	74,52(7)
$[\text{ErCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (69)			
Er – Cl1	260,68(9)	Cl1 – Er – Cl2	173,85(2)
Er – Cl2	257,18(8)	S1 – Er – N2	61,79(5)
Er – S1	277,92(7)	N2 – Er – N3	80,26(6)
Er – N2	238,3(2)	N3 – Er – N4	72,63(6)
Er – N3	251,0(2)	N4 – Er – N5	71,02(6)
Er – N4	252,9(2)	Cl1 – Er – N2	91,12(5)
Er – N5	249,2(2)	Cl1 – Er – S1	91,50(2)
C-(C=C/N)	133,8(3)-141,2(3)	Cl1 – Er – N5	90,96(5)
C=S/C-S	171,9(2)	S1 – Er – N5	74,33(5)

Die Verbindungen $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (Ln = Y (**68**), Er (**69**)) kristallisieren in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. In den Komplexen **68** und **69** ist das Seltenerd-Ion verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben. Die pentagonal-äquatoriale Ebene wird von einem Stickstoffatom und einem Schwefelatom des 1,3-chelatisierenden 2-Mercapto-benzimidazol-Anions sowie drei weiteren Stickstoffatomen, die je einem Pyridinmolekül zugeordnet werden können, aufgespannt. Die axialen Positionen nehmen zwei Chloridionen ein (vgl. Abb. 80). Anhand dieser Koordinationssphäre ergibt sich die dreiwertige Valenz für die Seltenerdionen. Der Abstand C1-S1 in **68** liegt mit 171,5(3) pm zwischen einer Einfach- und Doppelbindung, des Weiteren ist der Abstand C1-N1 mit 135,6(4) pm näher an einer $\text{C}(\text{sp}^3)=\text{N}$ -Bindung mit 132,1 - 141,6 pm als einer $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{N}$ -Bindung mit 127,9 - 132,9 pm.^[244, 249] Zusätzlich ist die NC(S)N-Einheit nahezu planar. Diese Befunde sprechen für eine Delokalisierung der negativen Ladung über die bidentate Chelat-Einheit NCS. Dies kann ebenso für die Verbindung **69** angenommen werden, da die Abstände C1-S1 mit 171,9(2) pm und C1-N1 mit 135,5(3) pm ebenso in diesem Bereich liegen. Die Y/Er-Cl- bzw. Y/Er-N Abstände liegen im gleichen Bereich (vgl. Tab. 46) wie die entsprechenden Abstände in den Verbindungen $[\text{YCl}_2(\text{N-Melm})_5]^+ [\text{YCl}_4(\text{N-Melm})_2]^-$ (N-Melm = N-methylimidazol, 259,1 – 263,2 pm, Y-N:

242,4 – 249,5 pm), $[\text{YCl}_2(\text{N-Melm})_5]^+[\text{Cl}]^-$, (Y-Cl: 260,5 - 261,6 pm, Y-N: 246,7 - 247,8 pm)^[250]
 und $[\text{Hpy}]_2[\text{ErCl}_5(\text{py})]$ (Er-Cl: 259,3 - 261,7 pm, Er-N: 248,4 pm).^[251]

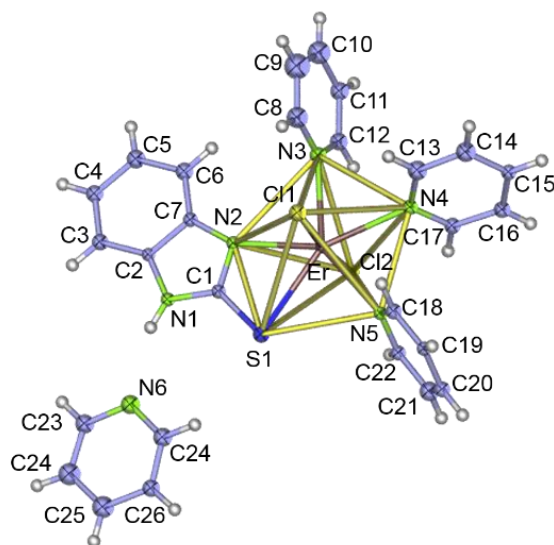


Abb. 80: Darstellung des Komplexes $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**68**), Er (**69**), hier mit $\text{Ln} = \text{Er}$) mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet.

Die Verzerrung des Koordinationspolyeders wird an dem Winkel Cl1-Ln-Cl2 (Y (**68**): 173,37(3) °, Er (**69**): 173,85(2) °) ersichtlich, da dieser vom Idealwert 180 ° einer pentagonalen Bipyramide abweicht. Innerhalb der Elementarzelle gibt es zwei entgegengesetzt zueinander ausgerichtete Komplexe, die bei Ausbreitung in alle drei Raumrichtungen jeweils alternierend zur Deckung gebracht werden können. Diese beiden Komplexe sind jeweils um 180 ° zueinander verdreht (vgl. Abb. 81). Zusätzlich ist pro Formeleinheit ein nicht-kordinierendes Pyridinmolekül in der Elementarzelle enthalten.

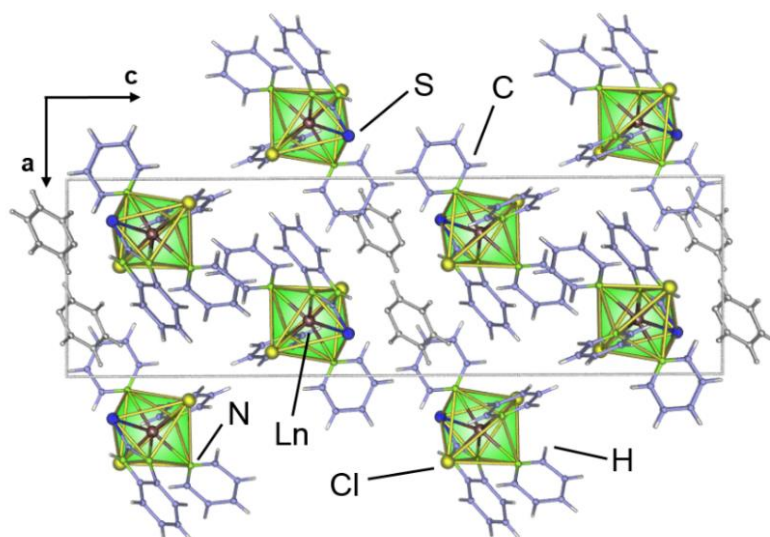


Abb. 81: Darstellung der Einkristallstruktur des Komplexes $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**68**), Er (**69**), hier für $\text{Ln} = \text{Er}$) mit Blickrichtung auf die Ebene [010]. Die nicht-kordinierenden Pyridinmoleküle sind grau eingefärbt.

Um eine Übereinstimmung zwischen der Struktur der feinkristallinen, farblosen bzw. der feinkristallinen, rosa Bulksubstanz von **68** bzw. **69** und der erhaltenen Einkristallstruktur von $[\text{YCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (**68**) zu klären, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien durchgeführt. Das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Diffraktogramm korreliert mit den aus den Bulkmaterialien erhaltenen Diffraktogrammen in den Reflexlagen sowie -intensitäten (vgl. Abb. 82). Daher kann von einer korrekten Strukturbestimmung sowie röntgenographischer Phasenreinheit der Produkte ausgegangen werden.

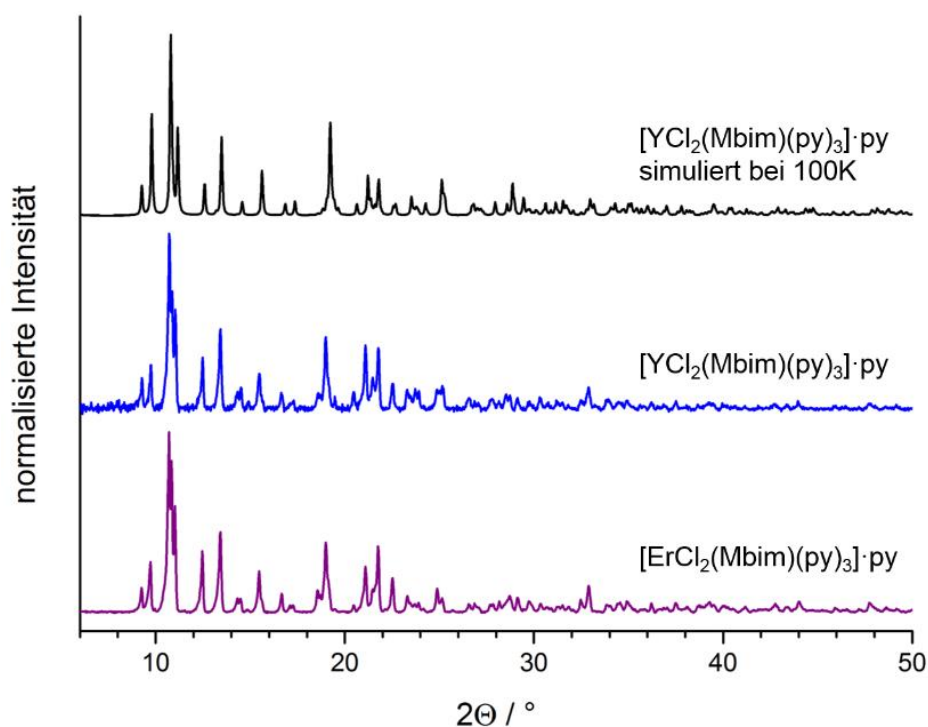


Abb. 82: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**68**), Er (**69**)). Ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{YCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (**68**) ist zum Vergleich mitabgebildet.

3.5 Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die photolumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten thiazolhaltigen Koordinationspolymere sowie Komplexe beschrieben. Interessant war hierbei die Frage nach einer Struktur-Eigenschaftsbeziehung in diesen Verbindungen. Die diskutierten Verbindungen enthalten neben dem jeweiligen Linkermolekül alle den Liganden Thiazol; entweder koordiniert dieser direkt an ein Lanthanidion oder er liegt als nicht-koordiniertes Molekül in den Zwischenräumen der Struktur vor. In Abhängigkeit des neben Thiazol verwendeten Liganden wie bipy, dpe, dpa, tppe, pym, pyz und pzH wurden daher die unterschiedlich auftretenden Lumineszenzprozesse untersucht. Hierfür wurden Anregungs- und Emissionsspektren sowohl im sichtbaren als auch im NIR-Bereich aufgenommen, entsprechende CIE-Farbpunkte wurden ebenso berechnet. Bei einigen Verbindungen wurden zudem die Quantenausbeuten (QY) sowie Abklingzeiten (τ_{obs}) bestimmt, um ein genaueres Verständnis der Lumineszenzprozesse zu erhalten. Die Grundbegriffe der Lumineszenz finden sich in Kapitel 2.3; hier erfolgt lediglich eine Zusammenfassung der auftretenden Lumineszenzeffekte hinsichtlich des entsprechenden Metall/Ligandensystems.

Als Modellsystem wurden zunächst die ausschließlich thiazolhaltigen Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Gd) betrachtet. Um den Einfluss von 1,3-Thiazol im Lumineszenzprozess genauer zu beleuchten, wurde die Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ herangezogen, da im Vergleich zu den Spektren der Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**)) hier keine 4f-4f-Emissionslinien auftreten. Grund hierfür ist, dass die Gd^{3+} -Zustände energetisch zu hoch liegen um mit dem Triplettniveau von Thiazol zu interagieren; allerdings ist eine breite ligandenbasierte Emissionsbande $T_1 \rightarrow S_0$ zu beobachten, was wiederum die Lage der Triplettzustände von Thiazol bestätigt und als Phosphoreszenzbande identifiziert werden kann. Dagegen treten bei den Sm-, Eu-, und Tb-haltigen Verbindungen die für das entsprechende Ion typischen Linienemissionen auf, die auf intra-4f-4f-Übergängen beruhen. Die Emissionen werden mittels eines Antenneneffekts verstärkt; dieser Effekt wird durch die Anregungsspektren belegt. Im NIR-Bereich hingegen konnten beispielsweise mit Nd^{3+} oder Yb^{3+} keine charakteristischen 4f-4f-Übergänge beobachtet werden.

Durch die Erweiterung des rein thiazolhaltigen Systems um die ditopischen Pyridyllinker wie bipy, dpe oder dpa ändern sich die beobachteten Lumineszenzprozesse im Vergleich zu den Thiazolkomplexen. In den eindimensionalen Strängen $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**),

Eu (**19**), Tb (**21**), Dy (**22**)) lässt sich, wie bei den ausschließlich thiazolhaltigen Komplexen, die typische Linienemission der 4f-4f-Übergänge im sichtbaren Bereich beobachten. Zusätzlich kann durch die Verbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Nd (**17**), Er (**24**) und Yb (**25**)) der Emissionsbereich in den infraroten Spektralbereich erweitert werden. Diese Beobachtungen sprechen in diesem Ligandensystem sowohl im VIS- wie im NIR-Bereich für einen effektiven Energieübertrag von den Liganden bipy und thz auf die entsprechenden Lanthanidionen. Wird bipy durch dpe als Linkermolekül in eindimensionalen Strängen der Formel $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Tb (**30**), Dy (**31**)) ersetzt, kann die typische Linienemission der 4f-4f-Übergänge im sichtbaren Bereich für Sm^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} nicht mehr beobachtet werden; hier ist ausschließlich eine breitbandige Emission zu identifizieren. Hingegen tritt die typische verbreiterte Linienemission der NIR-aktiven Nd^{3+} und Yb^{3+} -Ionen in den Emissionsspektren der Koordinationspolymere $\overset{1}{\infty}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (**27**) und $\overset{1}{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) 0.5(\text{thz})$ (**33**) auf. Daraus lässt sich schließen, dass dpe einen Antenneneffekt durch Thiazol im sichtbaren Bereich unterdrückt, hingegen fungiert dpe im NIR-Bereich im Gegensatz zu Thiazol als Sensitizer für die Ln^{3+} -Emission. Ferner ist im sichtbaren Bereich eine Fluoreszenzbande von dpe zu sehen, die dafürspricht, dass kein vollständiger Energieübertrag vom Liganden auf das Ion stattfindet. Die Fluoreszenzbande des Linkers tritt ebenso bei allen anderen dpe-haltigen Verbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (Ln = Gd (**29**), Tb (**30**), Er (**32**)) und $\overset{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) auf.

In den dpa-haltigen Verbindungen $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**41**) - Lu (**50**)) ist Thiazol als nicht-koordinierendes Molekül in den Kavitäten der Struktur eingelagert, fungiert daher nicht wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen mit dpe und bipy als „Antenne“, die direkt an das Lanthanidion koordiniert ist. Es findet dennoch ein Energieübertrag nach dem Förster-Mechanismus von Thiazol auf die typischen, im sichtbaren Bereich emittierenden Ln^{3+} -Ionen statt, was eine mit dem Auge sehr gut sichtbare charakteristische Lanthaniden-Lumineszenz und die entsprechenden 4f-4f-Übergänge in den Spektren zur Folge hat. Weiterhin lässt sich über den Liganden dpa in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge die Intensität bzw. Effektivität des Antenneneffekts variieren. Dpa fungiert ebenso für die im NIR-emittierenden Ionen als Sensitizer. Zusätzlich ist in den Emissionsspektren der Verbindungen **41** - **50** eine unterschiedlich stark ausgeprägte Fluoreszenzbande des Linkers dpa zu finden (mit Ausnahme der Tb-haltigen Verbindung).

Die Ce-haltige Verbindung ${}^3[\text{CeCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**50**) zeigt die typischen breitbandigen $5d-4f$ -Übergänge (und *vice versa*). Die Orbitale sind hier durch die N-Koordination energetisch soweit abgesenkt, dass eine intensive gelbe Emission zu beobachten ist.

Um die Auswirkungen des Interagierens zwischen koordinierendem Thiazol und einem weiteren Liganden hinsichtlich eines effektiven Antenneneffekts zu untersuchen, wurden exemplarisch die Komplexe der Diazine $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (Ln = Tb (**52**), Er (**53**)) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (Ln = Tb (**54**), Er (**55**)) auf ihre photolumineszenzspektroskopischen Eigenschaften hin vermessen. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Verbindungen **18** - **50** Liganden sind hier die verwendeten Liganden Pyrazin und Pyrimidin auf einen Heterozyklus reduziert. Die Emissionsspektren zeigten die für Tb^{3+} typischen Linienemissionen im sichtbaren, zudem für **55** den für Er^{3+} -typischen Übergang im NIR-Bereich.

Weiterhin wurde durch die Koordination von Pyrazol an Gd^{3+} in dem Komplex $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) ein von der Anregungswellenlänge abhängiger Weißemitter generiert.

Die untersuchten Er^{3+} -haltigen Verbindungen ${}^1[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (**32**) und ${}^3[\text{ErCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**48**) mit den Liganden dpe und dpa zeigen einen sogenannten Inner-Filter-Effekt, der auf einem Reabsorptionsprozess von ligandenzentrierter Emission durch die intra- $4f$ -Übergänge des Ln^{3+} -Ions beruht.

Die in den folgenden Unterkapiteln dargestellten Anregungs- und Emissionsspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und jeweils auf die maximale Wellenlänge normiert dargestellt.

3.5.1 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ mit Ln = Sm (9), Eu (10), Tb (11), Gd

Die Reihe an monomeren Komplexen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (9), Eu (10), Tb (11))¹ und zur Vollständigkeit mit Gd)^[60] zeigt bei Anregung mit UV-Licht photolumineszierende Eigenschaften. Die Emissionen der Verbindungen mit Sm^{3+} , Eu^{3+} und Tb^{3+} liegen im sichtbaren Bereich mit der für die Lanthanidionen typischen Chromatizität. Der entsprechende Gd-haltige Komplex zeigt eine leicht blaue Emission. Die Lumineszenzspektren sowohl der Anregung als auch der Emission finden sich in der Abbildung 83. Die CIE 1931 – Chromatizitätskoordinaten und Farbpunkte sind in Tabelle 47 und in Abbildung 83 gezeigt.

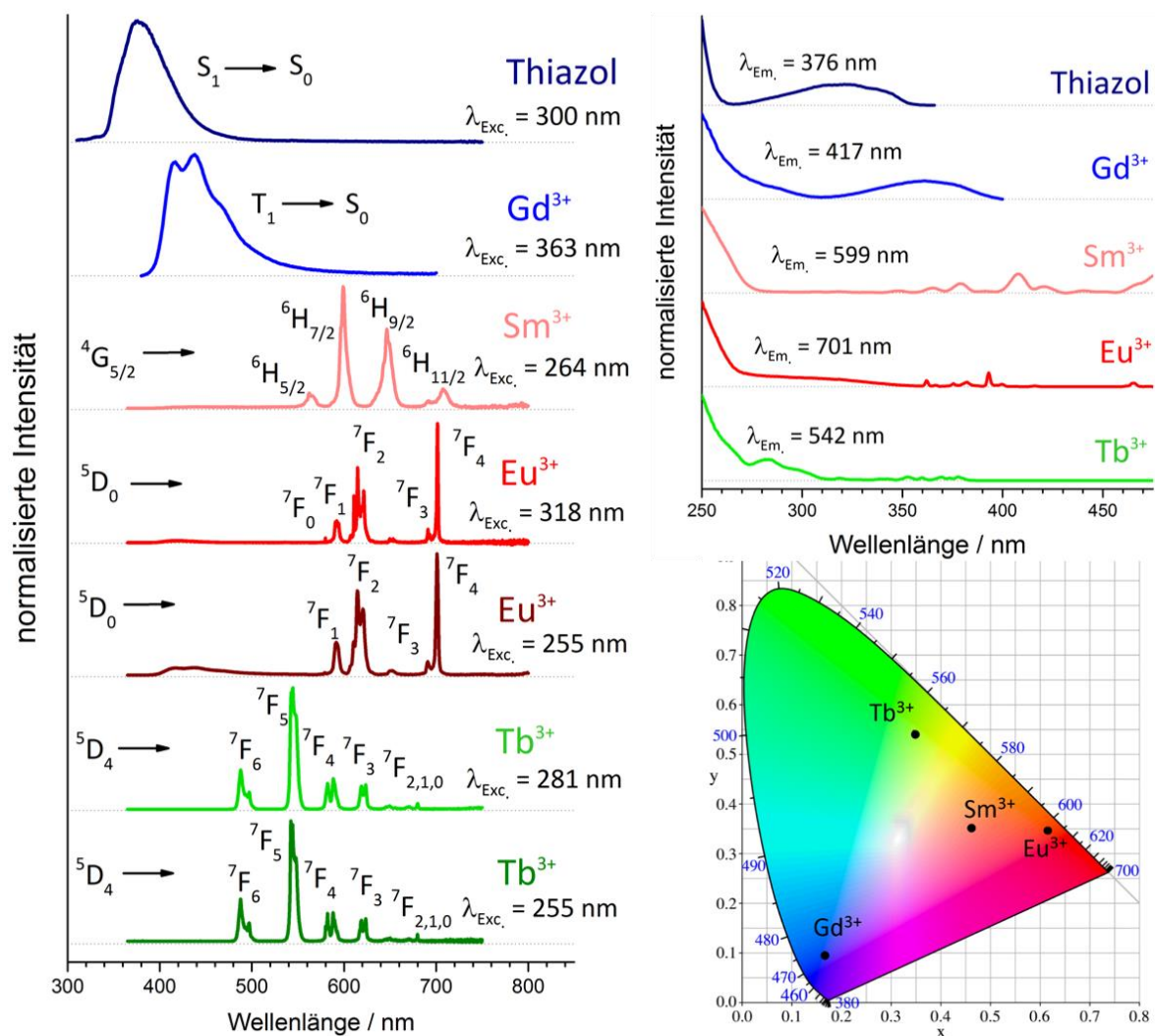


Abb. 83: Anregungs (rechts)- und Emissionsspektren (links) der Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (9), Eu (10), Tb (11) und Gd), sowie das daraus erhaltene CIE-Farbdreieck.

Die Anregungsspektren von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (9), Eu (10), Tb (11)) zeigen eine ausgeprägte breite Anregungsbande $S_n \leftarrow S_0$ im UV-Bereich, die außerhalb des hier zugänglichen

¹ Bereits in vorangegangenen Arbeiten andiskutiert [59]N. Dannenbauer, *Diplomarbeit* 2011.

Messbereichs (das für den UV/VIS-Bereich genutzte Spektrometer erfasst korrigierte Wellenlängen > 250 nm) beginnt und bis 280 nm reicht. Weiterhin ist die Tripletanregung der Gd-haltigen Verbindung mit einem Maximum bei 363 nm zu sehen. Neben der Anregungsbande des Liganden finden sich schwache, direkte 4f-4f-Anregungen der dreiwertigen Lanthanide Sm, Eu und Tb abgesehen von Gd. Dies zeigt eine dominantere Energieübertragung auf die Ln³⁺-Ionen durch den Liganden im Vergleich zu schwacher, direkter 4f-Anregung. Die entsprechenden Ln³⁺-Anregungsübergänge sind in Tabelle 47 aufgelistet.

Alle Emissionsspektren zeigen die typischen schmalbandigen intra-4f-Übergänge mit Ausnahme von Gd³⁺ (vgl. Abb. 83). Die Sm³⁺-Banden finden sich bei 654 (grün), 597 (orange-rot), 648 (rot) und 707 (rot) nm und können den elektronischen Übergängen $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ (J = 5, 7, 9, 11) zugeordnet werden. Für Sm³⁺ ist die Emission verhältnismäßig intensiv, was durch den Antenneneffekt des Thiazols (vgl. Kap. 2.3) begünstigt wird.

Das Eu³⁺-Spektrum zeigt die fünf typischen Emissionslinien des Ions, die mit $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ (n = 1, 2, 3, 4, 5) bezeichnet werden. Die stärksten Übergänge sind $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (702 nm) und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 nm), letzterer wird als hypersensitiver Übergang beschrieben.^{[252],[253]} Das Verhältnis der Intensitäten der elektrischen Dipol- zu den magnetischen-Dipol Übergängen beträgt 3,49 für $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$. Dies deutet darauf hin, dass die Koordinationssphären der Eu³⁺-Ionen eine niedrige Symmetrie aufweisen.^[254] Zusätzlich kann durch das Auftreten der sehr schmalbandigen Linienemission des Übergangs $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ bei 579 nm angenommen werden, dass nur eine einzige chemische Umgebung für Eu³⁺ vorliegt.^[255] Diese Beobachtungen stimmen mit dem erhaltenen Ergebnis aus der Einkristallstrukturbestimmung überein, in der das Eu³⁺-Ion verzerrt pentagonal-bipyramidal von drei Chloridionen und vier Stickstoffatomen umgeben ist (vgl. Kap. 3.1.1). Auffallend ist, dass die Emission in den Zustand 7F_4 der intensivste ist. Diese Beobachtung korreliert mit anderen bekannten Verbindungen, in denen das Ion siebenfach von Stickstoff/Chlor koordiniert ist wie in $\frac{3}{2}[\text{EuCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ ^[256] oder $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$.^[57, 81] Dies kann durch einen dynamischen Kopplungseffekt (DC) erklärt werden, der von einer starken Polarisation der Liganden und der Temperatur abhängig ist. Normalerweise besitzt der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ eine stärkere Intensität gegenüber $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Die hier verstärkte Intensität von $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ist folglich auf eine höher polarisierbare chemische Umgebung zurückzuführen.^[256-257]

Die Tb-haltige Verbindung zeigt die typischen Übergänge aus dem angeregten 5D_4 Zustand in die $^7F_{6-0}$ Levels des Tb^{3+} Septetts. Die höchste Intensität wird, wie erwartet für eine Tb^{3+} -Emission bei dem Übergang $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) beobachtet.^[4]

Obwohl für den Liganden Thiazol im Vergleich zu Lanthanidionen die stärkere Lichtabsorption beobachtet werden kann, ist nahezu keine Liganden-basierte Emission in den Spektren von $[LnCl_3(thz)_4]_2 \cdot thz$ ($Ln = Sm$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**)) zu beobachten, was auf einen effizienten Ligand-Metall Energietransferprozess hindeutet. Somit fungiert 1,3-Thiazol als geeignete Antenne, um eine Lanthanid-basierte Emission, wie in den folgenden Schritten beschrieben, zu begünstigen: (1) Lichtabsorption des Liganden $S_n \leftarrow S_0$, (2) *ISC* (*intersystem crossing*) vom Singulett (S) in den Triplett (T) Zustand des Liganden und (3) Übertragung der Anregungsenergie auf die Lanthanidionen. Der energetische Abstand zwischen den angeregten $4f$ -Zuständen der $Sm^{3+}/Eu^{3+}/Tb^{3+}$ Ionen von ca. $25000 - 26000 \text{ cm}^{-1}$ (Sm^{3+} : $^5L_{15/2} \sim 25650$; Eu^{3+} : 5L_6 $25,400$; Tb^{3+} : 5D_3 26273 cm^{-1})^[85, 91] und dem niedrigsten Triplettniveau T_1 von 1,3-Thiazol (26045 cm^{-1})^[258] ist geeignet, um eine effektive Energieübertragung (Sensitizer) aufgrund der ähnlichen energetischen Zustände zu gewährleisten. Ein Energierücktransfer wird unterbunden, indem die Energie innerhalb der Lanthanidzustände strahlungslos auf die untersten angeregten Zustände und somit in die letztlich emittierenden Zustände von $Sm^{3+}/Eu^{3+}/Tb^{3+}$ ($^4G_{5/2} \sim 17900$; $^5D_0 \sim 17500$; $^5D_4 \sim 20500 \text{ cm}^{-1}$) übertragen wird. Weiterhin betragen die Abstände zwischen dem Triplettniveau von Thiazol und den untersten emittierenden Ln^{3+} -Zuständen über 5500 cm^{-1} , was zusätzlich einen Rücktransfer der Energie auf den Liganden unterbindet.

Das Emissionsspektrum des Gadoliniumkomplexes $[GdCl_3(thz)_4]_2 \cdot thz$ kann herangezogen werden, um den Einfluss von 1,3-Thiazol im Lumineszenzprozess der Komplexe genauer zu beleuchten, da im Vergleich zu den Spektren der Komplexe $[LnCl_3(thz)_4]_2 \cdot thz$ ($Ln = Sm$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**)) keine $4f$ - $4f$ -Emissionslinien auftreten. Grund hierfür ist, dass die Gd^{3+} -Zustände energetisch zu hoch liegen ($\sim 33000 \text{ cm}^{-1}$) um mit dem Triplettniveau von Thiazol (26045 cm^{-1}) zu interagieren, allerdings ist eine breite Liganden basierte Emissionsbande $T_1 \rightarrow S_0$ (400 – 540 nm) zu beobachten, was wiederum die Lage der Triplettzustände von Thiazol bestätigt.^[258] Somit wird in $[GdCl_3(thz)_4]_2 \cdot thz$ durch den Schweratomeffekt^[58] die Phosphoreszenz nicht mehr unterdrückt.

Das Verhältnis der Lichtabsorption der Lanthanidionen zur Anregung über den Liganden zeigt dabei die Effektivität des Antenneneffekts (vgl. Kap. 2.3). Dies kann beispielweise am Fall von

Tb³⁺ gezeigt werden. Hier ist die Intensität der Tb³⁺-zentrierten Emissionslinien verhältnismäßig gering im Vergleich zu der Anregung über den Antenneneffekt. Um die Effektivität des Energietransferprozesses genauer beurteilen zu können, wurden zusätzliche Emissionsspektren bei unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommen, die alle einer Liganden basierten Anregung zugrunde liegen (siehe Europium und Terbium in Abb. 83). Ein vollständiger Energietransfer tritt bei Wellenlängen zwischen 280 und 320 nm auf, die eine gering ausgeprägte Anregungsbande zeigen. Wird nun hingegen mit Wellenlängen angeregt, die die stärkste Lichtabsorption $S_n \leftarrow S_0$ (250 - 265 nm) zeigen, ist im Emissionsspektrum ebenfalls eine schwache Ligandenemission von 1,3-Thiazol zu beobachten. Obwohl hier eine deutliche Energieübertragung erfolgt, die zu einer intensiveren Emission führt, kann nicht die vollständige, absorbierte Energie für die Energieübertragung genutzt werden.

Aufgrund der Lumineszenz im sichtbaren Bereich, was ein Interesse an möglichen Anwendungen weckt, wurden zusätzlich die Quantenausbeuten² QY (vgl. Kap. 2.4.4) an den Komplexen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**)) bestimmt. Die Quantenausbeute beträgt für die Emission von Ln³⁺, die über einen Antenneneffekt basierte Anregung erfolgt, bei Tb³⁺ 25 % und für Eu³⁺ 11 % (bestimmt bei $\lambda_{\text{Exc.}} = 254$ nm). Im Vergleich dazu ist die Quantenausbeute fast zweimal so hoch (46 % für Tb³⁺, bestimmt bei $\lambda_{\text{Exc.}} = 378$ nm; 18 % für Eu³⁺, bestimmt bei $\lambda_{\text{Exc.}} = 393$ nm), wenn bei höheren Wellenlängen angeregt wird, die somit sowohl die direkten $4f-4f$ Übergänge der Ln³⁺-Ionen und die Anregung des Triplettzustandes beinhalten. Samarium hingegen zeigt einen weniger effektiven Energietransfer, wenn über den Liganden bei 254 nm angeregt wird, da die Quantenausbeute unter fünf Prozent beträgt. Da die Quantenausbeutebestimmung keinen Rückschluss auf die Effektivität der Lichtaufnahme zulässt, muss die Anzahl der absorbierten bzw. emittierten Photonen pro Zeit in Betracht gezogen werden, um die Helligkeit der Emission zu beurteilen. Daher kann bei dem Komplex $[\text{SmCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (**9**) aufgrund der paritätserlaubten Anregung des Liganden Thiazol eine leuchtende, lachsrote Emission beobachtet werden, auch wenn eine vergleichsweise kleine Quantenausbeute vorliegt. Diese Ergebnisse zeigen, dass es notwendig ist Quantenausbeutemessungen durchzuführen, um genauere Informationen zu erhalten wie effektiv die Lichtaufnahme und die folgenden Energieübertragungen sind, um somit die Relevanz des Materials einzuordnen.

² Die Quantenausbeutemessungen wurden von A. Kuzmanoski aus dem Arbeitskreis von Prof. C. Feldmann, KIT Karlsruhe durchgeführt.

Tab. 47: Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen für die Komplexe $[LnCl_3(thz)_4]_2 \cdot thz$ ($Ln = Sm$ (9), Eu (10), Tb (11)) sowie die berechneten Chromatizitätskoordinaten.

Intra-4f-Anregungsübergänge			
Sm^{3+}	$^6H_{5/2} \rightarrow$	$^4H_{9/2}, ^4D_{3/2}, ^6P_{7/2}, ^4L_{13/2}, ^6P_{5/2} + ^4P_{5/2}, ^4G_{9/2}$	347, 364, 379, 408, 420, 440 nm
Eu^{3+}	$^7F_0 \rightarrow$	$^5D_4, ^5L_8, ^5G_3, ^5G_2, ^5L_6, ^5D_2$	362, 365, 375, 382, 393, 400 nm
Tb^{3+}	$^7F_6 \rightarrow$	$^5H_7, ^5L_9, ^5G_5, ^5L_{10}, ^5G_6, ^5D_3$	318, 352, 360, 369, 374, 378 nm
Intra-4f-Emissionsübergänge			
Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow$	$^6H_{5/2} - ^6H_{11/2}$	564, 597, 648, 707 nm
Eu^{3+}	$^5D_0 \rightarrow$	$^7F_0 - ^7F_6$	579, 593, 615, 652, 702 nm
Tb^{3+}	$^5D_4 \rightarrow$	$^7F_6 - ^7F_0$	487, 545, 589, 623, 649, 669, 679 nm
CIE- Chromatizitätskoordinaten			
		x	y
Sm^{3+}		0,461	0,351
Eu^{3+}		0,617	0,348
Tb^{3+}		0,346	0,545
Gd^{3+}		0,169	0,097

3.5.2 Lumineszenzeigenschaften von $\frac{1}{2}[LnCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ mit $Ln = Sm$ (18), Eu (19), Tb (21), Dy (22), Er (24), Yb (25), und $\frac{1}{2}[NdCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ (17)

Die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{2}[LnCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ ($Ln = Sm$ (18), Eu (19), Tb (21), Dy (22)) zeigen durch die Anregung mit UV-Licht Emission im sichtbaren Bereich. Abbildung 84 zeigt die typischen Emissionsfarben der verschiedenen Verbindungen von grün (Tb^{3+}), über gelb (Dy^{3+}) zu lachsrot (Sm^{3+}) und rot (Eu^{3+}).^[4]

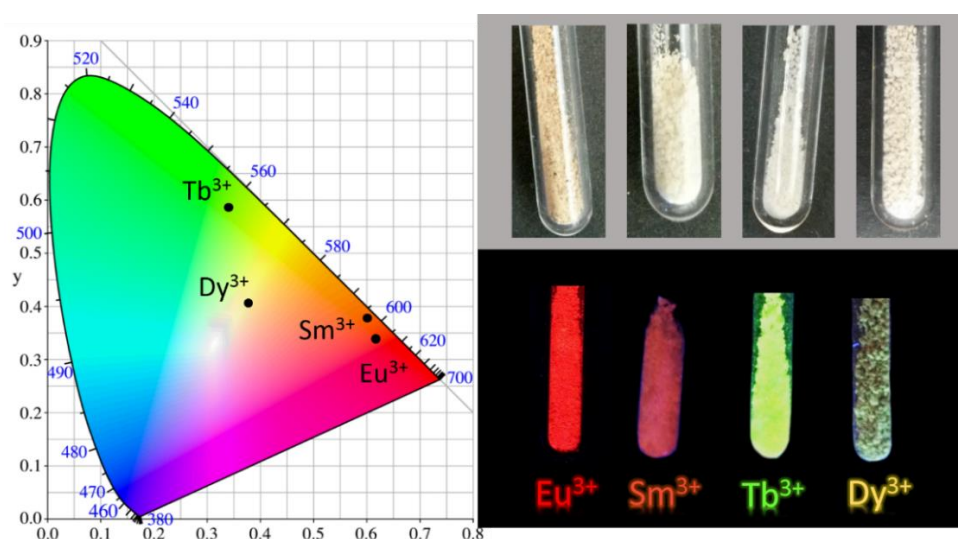


Abb. 84: Die berechneten Chromatizitätskoordinaten der Verbindungen $\frac{1}{2}[LnCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ ($Ln = Sm$ (18), Eu (19), Tb (21), Dy (22), links). Rechts: Die Verbindungen 18, 19, 21 und 22 bei Tageslicht (oben) und bei Anregung mit UV-Licht (unten).

Die Lumineszenzspektren sowohl der Anregung als auch der Emission finden sich in der Abbildung 85. Die CIE 193-Chromatizitätskoordinaten und Farbpunkte sind in Tabelle 48 und in Abbildung 84 abgebildet.

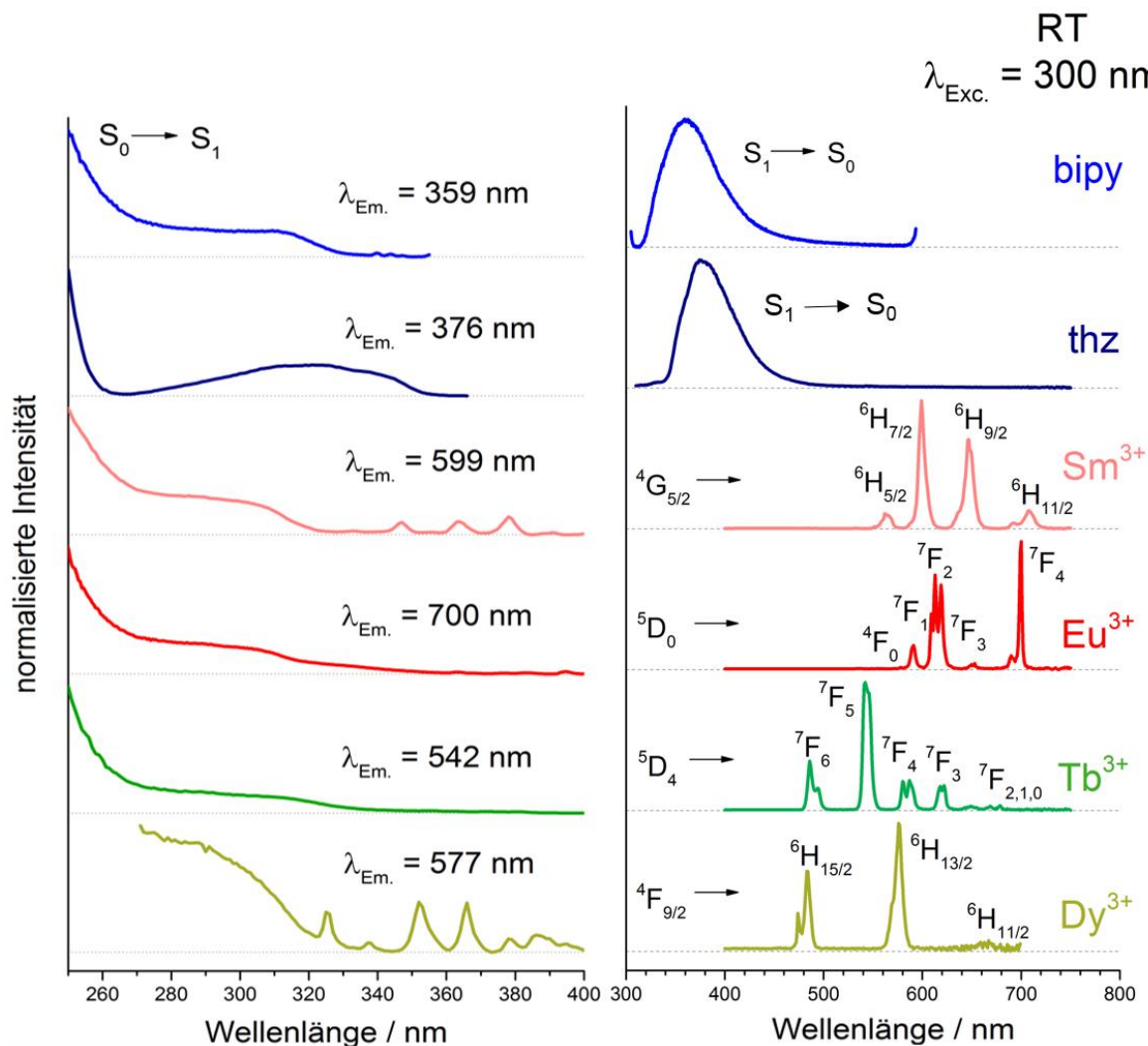


Abb. 85: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Koordinationspolymere $[LnCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ ($Ln = Sm$ (**18**), Eu (**19**), Tb (**21**), Dy (**22**)) im Vergleich zu den Liganden Thiazol und 4,4'-Bipyridin.

Alle Koordinationsverbindungen zeigen eine breite Anregungsbande im UV-Bereich mit einem Maximum bei $\lambda_{max.} = 300 \text{ nm}$ (33000 cm^{-1}) und $\lambda_{max.} < 250 \text{ nm}$, die im Vergleich zu dem nicht koordinerten Liganden bipy ($\lambda_{max.} = 308 \text{ nm}$) leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Das Anregungsspektrum des Liganden Thiazol hingegen weist auf einen Absorptionsprozess mit einem Maximum bei $\lambda_{max.} < 260 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum von $\lambda_{max.} = 320 \text{ nm}$ hin, weiterhin kann im Emissionsspektrum eine breite Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 330 - 460 \text{ nm}$ ($\lambda_{max.} = 376 \text{ nm}$, $\tau_{obs} = 2,1(1) \text{ ns}$) ebenso wie bei bipy ($\lambda = 310 - 490 \text{ nm}$,

$\lambda_{\text{max.}} = 359 \text{ nm}$) beobachtet werden. Die Koordination der Liganden thz und bipy an das jeweilige Lanthanidion führt zum Quenching der Fluoreszenzbande der beiden Liganden.

Stattdessen zeigen die Emissionsspektren der Koordinationspolymere mit Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} die typischen Emissionslinien, die auf den intra- $4f-4f$ -Übergängen (vgl. Tab. 48) der entsprechenden Lanthanidionen basieren.^[4] Die Intensitätsverhältnisse der $4f-4f$ -Emissionslinien der Eu^{3+} -haltigen Verbindung wurden bereits ausführlich bei den rein thiazolhaltigen Komplexen diskutiert (vgl. Kap. 3.5.1).

Die breiten Anregungsbanden der Verbindungen **18** - **22**, die bei Sm^{3+} und Dy^{3+} von direkten $4f-4f$ -Übergängen überlagert sind, zeigen eindeutig einen Energietransfer zwischen den Liganden thz und bipy auf die jeweiligen Ln^{3+} -Ionen auf. Dieser Energietransfer kann besonders effektiv sein, da die Voraussetzungen gegeben sind (vgl. Kap. 2.3):^[4, 46, 91] Zum einen befinden sich die Triplett-niveaus T_1 von bipy (25300 cm^{-1})^[56] und thz (26045 cm^{-1})^[258] über den emittierenden Zuständen der Ln^{3+} -Ionen (Sm : ${}^4G_{5/2} \sim 17900$; Eu : ${}^5D_0 \sim 17500$; Tb : ${}^5D_4 \sim 20500$, Dy : ${}^4F_{9/2} \sim 21500$)^[85] und zum anderen, dass dieser Abstand größer als 3500 cm^{-1} ist, was weiterhin einen Rücktransfer der Energie von den Ionen auf die Liganden unterbindet.

Neben den im VIS-emittierenden Ln^{3+} -Verbindungen wurden auch die Koordinationspolymere $\infty[\text{NdCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**17**) und $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (**24**), Yb (**25**)), die NIR-Emissionen aufweisen können, photolumineszenzspektroskopisch untersucht (vgl. Abb. 86). Die Emissionsspektren der Verbindungen **17**, **24** und **25** zeigen die typischen $4f-4f$ Übergänge der Ln^{3+} -Ionen.^{[45], [259]} Diese sind für $\text{Nd}^{3+} {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ mit $J = 9/2, 11/2, 13/2$, für $\text{Er}^{3+} {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ und für $\text{Yb}^{3+} {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Die entsprechenden Wellenlängen der $4f-4f$ -Übergänge finden sich in Tabelle 48. Die Anregungsspektren deuten auf die Ausbildung eines Antenneneffekts zwischen dem Liganden bipy bzw. thz und den beiden Ln^{3+} -Ionen hin. Die Anregungsenergie wird von den Liganden absorbiert und auf die Nd^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+} -Ionen übertragen, was zu der typischen $4f-4f$ Emission führt. Im Gegensatz zu den schmalbandigen $4f-4f$ -Linienemissionen und einem kleinen *Stokes-Shift* der Ln^{3+} -Ionen, die im sichtbaren Bereich emittieren, ist eine Verbreiterung der Übergänge im NIR durch einen größeren *Stokes-Shift* von bis zu 200 nm zu beobachten. Neben der zunehmenden Wärmestrahlung wird dieser große *Stokes-Shift* auch durch den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und energetischem Abstand der einzelnen Ln^{3+} -Niveaus hervorgerufen, da ein Wellenlängenbereich mit hoher Energie kleinen Zahlen der Wellenlänge entspricht bzw. die Wellenlänge des Lichts umgekehrt proportional zur Energie der Lichtquanten ist.

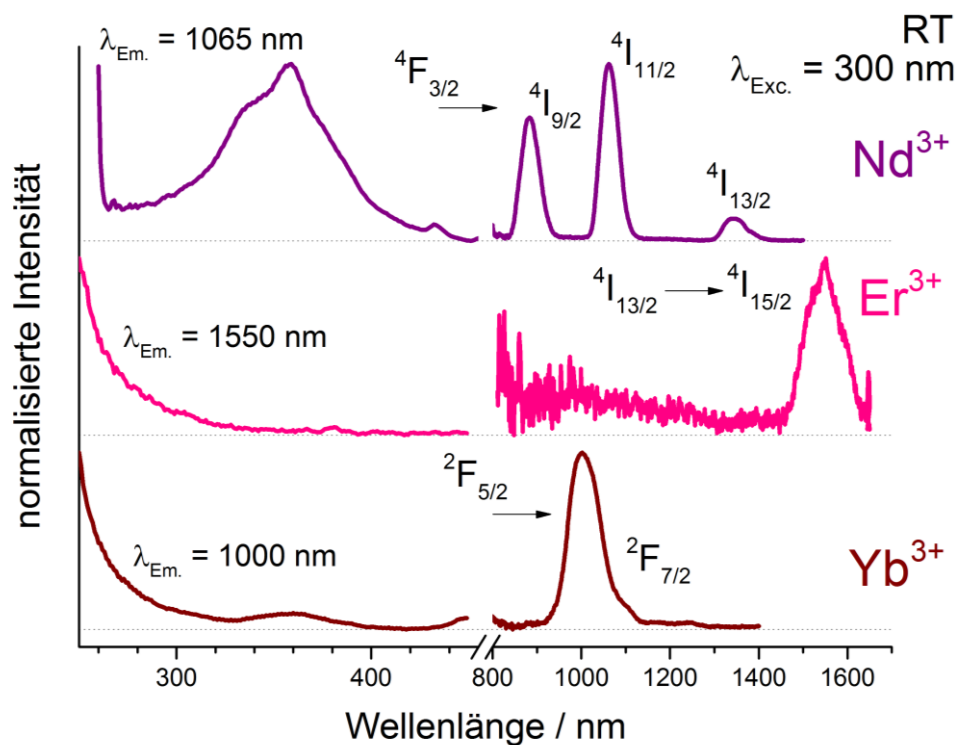


Abb. 86: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Koordinationspolymere ${}^1\text{[LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (17) und Er (24), Yb (25)).

Tab. 48: Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen in ${}^1\text{[LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (18), Eu (19), Tb (21), Dy (22), Er (24) und Yb (25) und Nd (17)) sowie die berechneten Chromatizitätskoordinaten.

Intra-4f-Anregungsübergänge			
Sm^{3+}	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{3/2}, {}^6\text{P}_{7/2}$	347, 364, 378 nm
Dy^{3+}	${}^7\text{F}_6 \rightarrow$	${}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{5/2}+{}^4\text{D}_{5/2}, {}^6\text{P}_{7/2}, {}^6\text{P}_{5/2}, {}^4\text{K}_{17/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$	325, 337, 352, 366, 378, 387 nm
Intra-4f-Emissionsübergänge			
Sm^{3+}	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{5/2}-{}^6\text{H}_{11/2}$	563, 599, 647, 708 nm
Eu^{3+}	${}^5\text{D}_0 \rightarrow$	${}^7\text{F}_0-{}^7\text{F}_6$	578, 591, 613, 653, 700 nm
Tb^{3+}	${}^5\text{D}_4 \rightarrow$	${}^7\text{F}_6-{}^7\text{F}_0$	486, 542, 587, 622, 650, 669, 679 nm
Dy^{3+}	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}-{}^6\text{H}_{11/2}$	484, 576, 667 nm
Nd^{3+}	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{9/2}-{}^4\text{I}_{13/2}$	882, 1065, 1343 nm
Er^{3+}	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{15/2}$	1550 nm
Yb^{3+}	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow$	${}^2\text{F}_{7/2}$	1000 nm
CIE- Chromatizitätskoordinaten			
		x	y
Sm^{3+}		0,602	0,375
Eu^{3+}		0,616	0,339
Tb^{3+}		0,343	0,589
Dy^{3+}		0,379	0,410

3.5.3 Lumineszenzeigenschaften von $\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ mit Ln = Gd (**29**), Tb (**30**), Er (**32**), Yb (**33**), $\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) und $\infty[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (**27**)

Die den Liganden dpe enthaltenden, eindimensionalen Koordinationspolymere $\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (Ln = Gd (**29**), Tb (**30**), Er (**32**), Yb (**33**)), $\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) und der Doppelstrang $\infty[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (**27**), die aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit gut vergleichbar sind, zeigen eine Reihe an Lumineszenzeffekten, die im Folgenden genauer beschrieben werden. Bei Anregung mit UV-Licht ist keine mit dem Auge sichtbare Emission erkennbar, hingegen zeigt der reine Ligand dpe eine intensive gelbe Lumineszenz. Die erhaltenen Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 87 gezeigt.

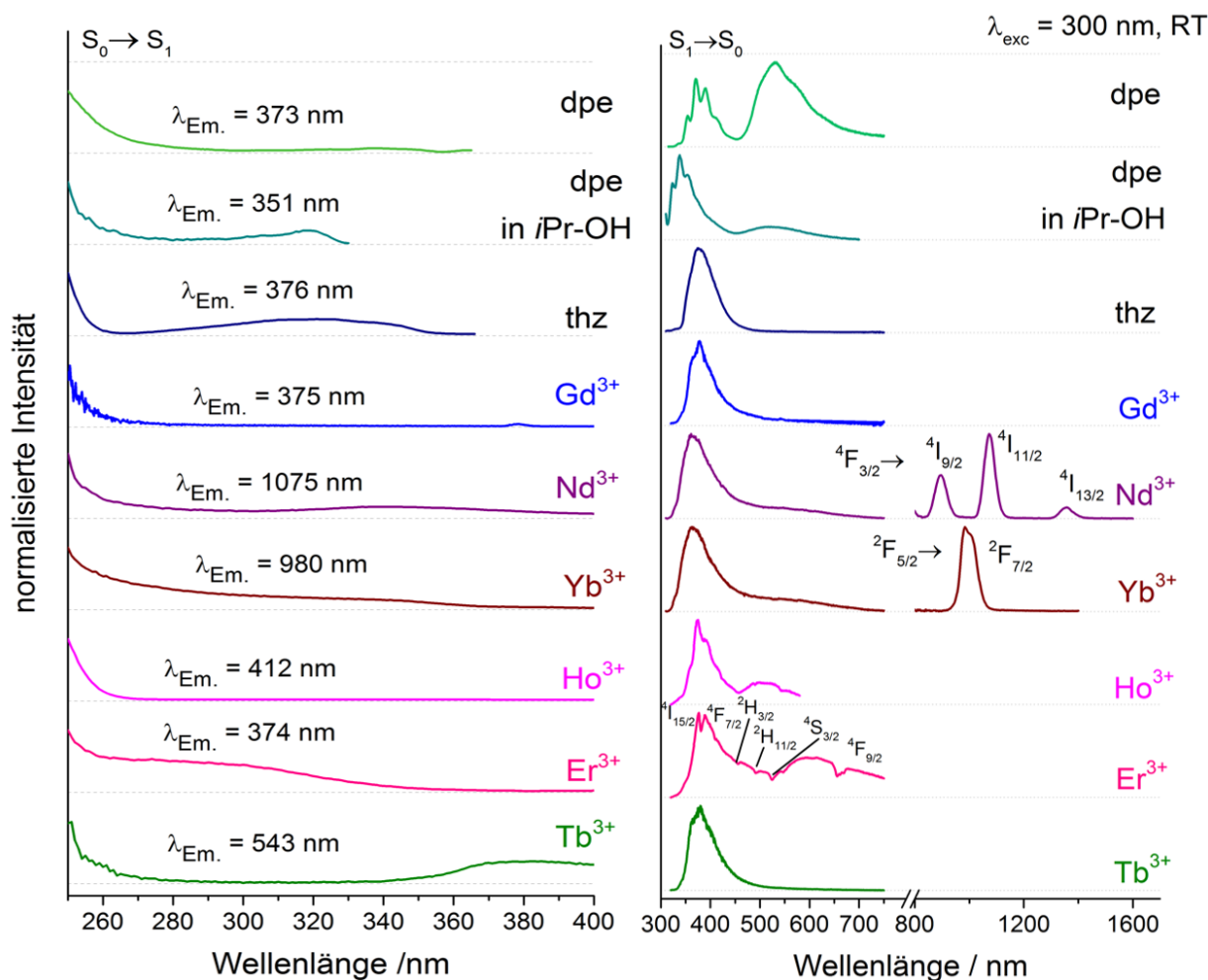


Abb. 87: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Koordinationspolymere $\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (Ln = Gd (**29**), Tb (**30**), Er (**32**), Yb (**33**)), $\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) und der Doppelstrang $\infty[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (**27**) im Vergleich zu den Liganden Thiazol und dpe.

Durch die Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 250 - 365 \text{ nm}$; dieser Bereich entspricht der Lage des S_1 -Zustands bei 30770 cm^{-1} [260]) zeigt dpe zwei Fluoreszenzbanden im Emissionsspektrum im Bereich von $\lambda = 330 - 430 \text{ nm}$ mit fünf Vibrationsmaxima ($\lambda_{\text{vib.max.}} = 336, 354, 371, 392$ und 416 nm) und im Bereich von $\lambda = 462 - 700 \text{ nm}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$. Dies stimmt mit der energetischen Lage des Triplettlevels T_1 bei 17800 cm^{-1} [261] überein. Die Phosphoreszenzbande bei höheren Wellenlängen zeigt eine vergleichsweise hohe Intensität. Zusätzlich wurden für diese beiden vorliegenden Prozesse Lebenszeiten bestimmt, die kurze Zeiten im ns-Bereich für die Emissionen aufweisen (im UV-Bereich = $\tau_{\text{obs}} = 15,5(5) \text{ ns}$, im sichtbaren Bereich $\tau_{\text{obs}} = 6,4(1) \text{ ns}$)³.

Das Lösen des dpe-Liganden in *i*-PrOH führt zu einer solvensinduzierten Änderung der Emission, was dazu führt, dass die ursprünglich intensitätsstärkere Bande bei höheren Wellenlängen kaum noch zu beobachten ist und die Fluoreszenz mit ähnlichen Vibrationsmaxima ($\lambda_{\text{max.}} = 322 \text{ nm}, 338 \text{ nm}, 355 \text{ nm}, 377 \text{ nm}$) bei niedrigeren Wellenlängen zu höheren Energien im Bereich von $\lambda = 315 - 400 \text{ nm}$ verschoben wird. Die entsprechenden Anregungsspektren zeigen jeweils eine Bande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} < 260 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum (im Festkörper: $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$; *i*Pr-OH: $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$), diese gehen mit den angeregten Singulettzuständen des Liganden einher. Das Emissionsspektrum von Thiazol zeigt eine breite Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 330 - 460 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{max.}} = 376 \text{ nm}$, $\tau_{\text{obs}} = 2,1(1) \text{ ns}$) wobei das Anregungsspektrum auf einen Absorptionsprozess mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} < 260 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum von $\lambda_{\text{max.}} = 320 \text{ nm}$ hinweist. Die energetische Position des Triplettlevels T_1 liegt bei 26045 cm^{-1} (383 nm). [258]

Die Gd^{3+} -Verbindung wurde erneut herangezogen, um die elektronischen Wechselwirkungen des Liganden dpe innerhalb einer Koordinationsverbindung zu untersuchen, in der das Lanthanidion keinen wesentlichen Einfluss hat. Gd^{3+} weist energetische $4f$ -Zustände ($\sim 33000 \text{ cm}^{-1}$) auf, die aber mit dem T_1 -Zustand von dpe ($T_1: 17800 \text{ cm}^{-1}$) [261] nicht interagieren können. Durch die Koordination von dpe an Gd^{3+} ist in der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0,5(\text{dpe})0,5(\text{thz})$ (**29**) eine Energieübertragung über den Triplett-Zustand des Liganden dpe nicht begünstigt, da die Spin-Bahn-Kopplung, die normalerweise durch den Schweratomeffekt verstärkt wird, in diesem Fall das S_1 - T_1 *intersystem crossing* (ISC) unter-

³ Die Abklingzeiten in dieser Arbeit wurden alle von J. Nitsch, AK Steffen, Anorganische Chemie, Uni Würzburg bestimmt.

drückt.^[58] Somit ist im Emissionsspektrum im Bereich von 460 - 700 nm keine Phosphoreszenzbande zu beobachten. Hingegen ist bei den dinuklearen bipy-Komplexen $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})(\text{py})_6]$ ^[56] (Ln = Y, Gd) eine Phosphoreszenzbande zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache hierfür in der Verlängerung des ditopischen Pyridylliganden (bipy) um eine Ethylengruppe zu dpe liegen kann.

Das Emissionsspektrum von $\frac{1}{2}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ (**29**), das ausschließlich die Fluoreszenzbande ($\lambda = 335 - 440$ nm) zeigt, ähnelt sehr einer Kombination der Fluoreszenz von dpe und thz (als Festkörper), was zeigt, dass diese in den Lumineszenzprozessen der Koordinationspolymere durchaus von Bedeutung sind. Dies kann ebenso für das Anregungsspektrum angenommen werden, da dessen Verlauf dem des freien Liganden dpe nahezu ähnelt. Die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen **30**, **32** und **34** spiegeln das Spektrum des Gd^{3+} -haltigen Polymers wieder, indem ausschließlich der Ligand dpe eine Rolle spielt. Die typischen Emissionsfarben sowie die entsprechenden Emissionslinien, die auf den $4f-4f$ -Übergängen basieren, sind nicht zu beobachten (vgl. Abb. 87 bspw. bei **30** (Tb)). Daraus kann geschlossen werden, dass eine Energieübertragung zwischen Ligand und Metall^[4, 44] nicht stattfindet, womit die vom Liganden aufgenommene Energie nicht auf die jeweiligen Lanthanidionen übertragen wird, vermutlich aufgrund eines fehlenden S_1-T_1 -Transfers. Ebenso können in den Anregungsspektren keine scharfen Linien beobachtet werden, die durch die direkten $4f-4f$ -Anregungsübergänge zustande kommen. Im Vergleich dazu zeigen die rein thiazolhaltigen Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Eu (**10**), Gd, Tb (**11**), Dy)^[60] die typischen $4f-4f$ Ln^{3+} -Emissionen bzw. die entsprechenden $4f$ -Übergänge. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die Co-Koordination des Liganden dpe in den Koordinationspolymeren Sm (**28**), Tb (**30**), Dy (**31**) die Lumineszenz der Lanthanidionen im sichtbaren Bereich unterdrückt wird.

Dagegen zeigen die Emissionsspektren der Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (**27**) und $\frac{1}{2}[\text{YCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ (**33**) im NIR-Bereich die typischen $4f-4f$ -Linienspektren der Ln^{3+} -Ionen.^[45, 259] Die Übergänge für Nd^{3+} sind ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ mit $J = 9/2$ ($\lambda = 892$ nm), $11/2$ ($\lambda_{\text{max}} = 1074$ nm), $13/2$ ($\lambda_{\text{max}} = 1355$ nm), und für Yb^{3+} ist der Übergang ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ($\lambda = 993$ nm) zu sehen. Die Anregungsspektren von Nd (**27**) und Yb (**33**) geben das Anregungsspektrum des Liganden dpe wieder, was auf die Ausbildung eines effektiven Antennen-effekts zwischen dem Liganden dpe und den beiden Ln^{3+} -Ionen hindeutet. Die Emissionsspektren Nd (**27**) und Yb (**33**) zeigen beide eine zusätzliche breite organische Bande zwischen

310 und 450 nm, die der Fluoreszenz des Liganden dpe zugeschrieben werden kann (Yb (**33**), $\tau_{\text{obs}} = 2,6(1)$ ns). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass der Antenneneffekt - also der Energietransfer - über den Liganden dpe nicht vollständig bzw. effizient verläuft. Daher scheint es einen grundlegenden Unterschied zwischen der Energieübertragung auf die im NIR bzw. die im VIS emittierenden Lanthanidionen zu geben. Die Ursache für diesen Unterschied ist Gegenstand weiterführender Arbeiten.

Im Vergleich zu den anderen Lanthanidionen wird die Metall-zentrierte Lumineszenz der Erhaltigen Verbindung **32** durch einen Inner-Filter-Effekt überlagert.^[67, 92, 262] Die emittierte Fluoreszenz des Polymers **32** wird innerhalb der Er³⁺-Verbindung durch die direkten 4f-4f-Anregungsübergänge in Teilen reabsorbiert. Dementsprechend können die Übergänge $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{3/2}$ ($\lambda = 410$ nm), $^4F_{7/2}$ ($\lambda = 493$ nm), $^4S_{3/2}$ ($\lambda = 524$ nm), $^2H_{11/2}$ ($\lambda = 546$ nm), $^4F_{9/2}$ ($\lambda = 656$ nm) als Absorptionsbanden in der Fluoreszenzbande des Liganden dpe beschrieben werden.

3.5.4 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Nd (**35**), Er (**38**)

Neben den Koordinationspolymeren mit dpe **27** - **34** wurden die Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Nd (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)) lumineszenzspektroskopisch untersucht. Der Ligand *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen (tppe), der wie dpe in der Reihe der ditopischen Pyridylliganden um eine Ethylengruppe verlängert ist, unterscheidet sich allerdings in der Position der Stickstoffatome innerhalb der Pyridylringe (vgl. Abb. 2, Kap. 2.1). Bei Anregung mit UV-Licht konnte keine VIS-Aktivität wie bereits bei den dpe-haltigen Koordinationspolymeren festgestellt werden. Daher wurden die Verbindungen ausschließlich auf ihre Emission im NIR-Bereich genauer untersucht. Die entsprechenden Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 88 gezeigt.

Die beiden Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Nd (**35**), Er (**38**)) zeigen die typischen 4f-4f-Emissionslinien der Ln³⁺-Ionen. Die Übergänge für Nd³⁺ sind $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ mit J = 9/2 ($\lambda = 892$ nm), 11/2 ($\lambda_{\text{max}} = 1072$ nm), 13/2 ($\lambda_{\text{max}} = 1349$ nm) und für Er³⁺ ist der Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1550$ nm) zu sehen. Die entsprechenden Anregungsspektren zeigen eine ausgeprägte breite Anregungsbande $S_n \leftarrow S_0$ im UV-Bereich mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} < 260$ nm und bei **35** mit einem Nebenmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm). Um einen Energietransfer auf das entsprechende Lanthanidion über den Liganden tppe durch den Antenneneffekt (vgl.

Kap. 2.3) zu bestätigen wurde die Emissionsspektren bei einer ligandenbasierten Anregungswellenlänge vermessen ($\lambda = 300$ nm).

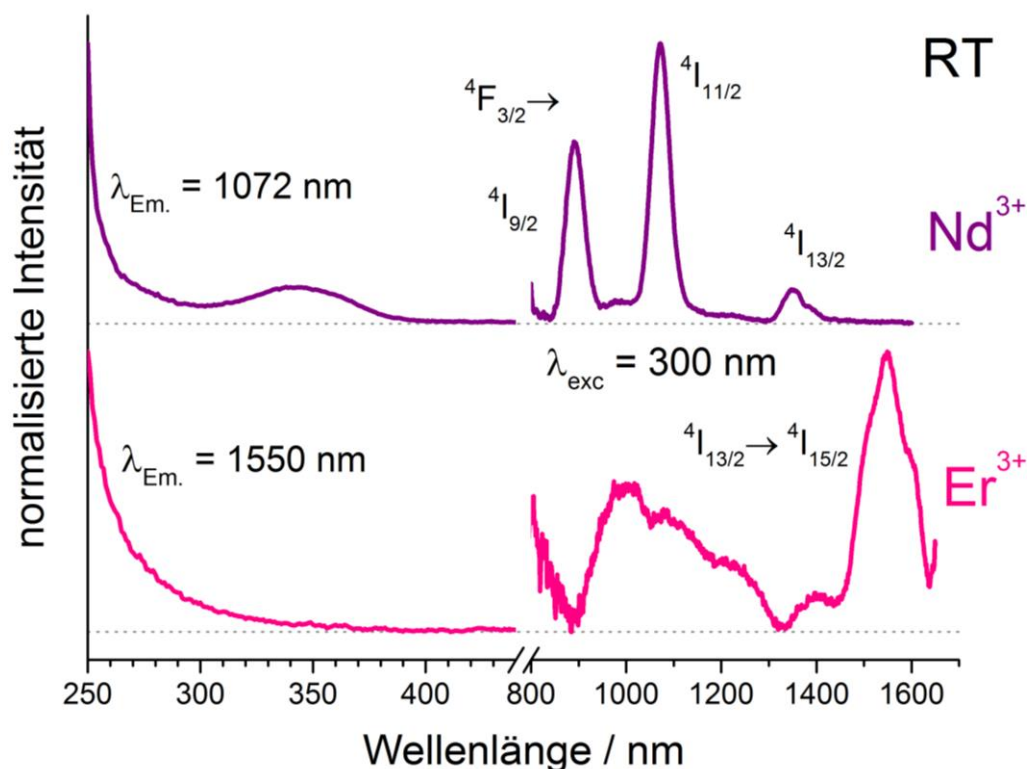


Abb. 88: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Komplexe $\text{LnCl}_3(\text{tpe})_2(\text{thz})_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (35), Er (38)).

3.5.5 Lumineszenzeigenschaften von $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}$ (40) - Lu (50)

Die Reihe der dreidimensionalen Koordinationspolymere $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (40) - Lu (50)) zeigt bei Anregung mit UV-Licht photolumineszierende Eigenschaften (vgl. Abb. 89). Die Emissionen der Verbindungen mit Ce^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} liegen alle im sichtbaren Bereich, für Ce^{3+} ist eine gelbe Lumineszenz zu beobachten, die anderen drei zeigen die für die Lanthanidionen typische Chromatizität (vgl. Abb. 89). Die Lumineszenzspektren sowohl der Emission als auch der Anregung finden sich in der Abbildung 90 und 91. Die $4f$ - $4f$ -Übergänge, die CIE 1931-Chromatizitätskoordinaten und Farbpunkte sind in Abbildung 89 und Tabelle 49 gezeigt.

Im Festkörper zeigt dpa zwei Emissionsbanden im Bereich von $\lambda = 300 - 400$ nm ($\lambda_{\text{max.}} = 347$ nm, $\tau_{\text{obs}} < 1$ ns) und $\lambda = 400 - 650$ nm ($\lambda_{\text{max.}} = 469$ nm, $\tau_{\text{obs}} = 9,9(8)$ ns), die als Fluoreszenzbanden ($S^* \rightarrow S_0$) beschrieben werden können. Durch Lösen des Liganden dpa in *i*-PrOH kehren sich die Intensitäten der Fluoreszenzbanden um und die Maxima verschieben sich zu

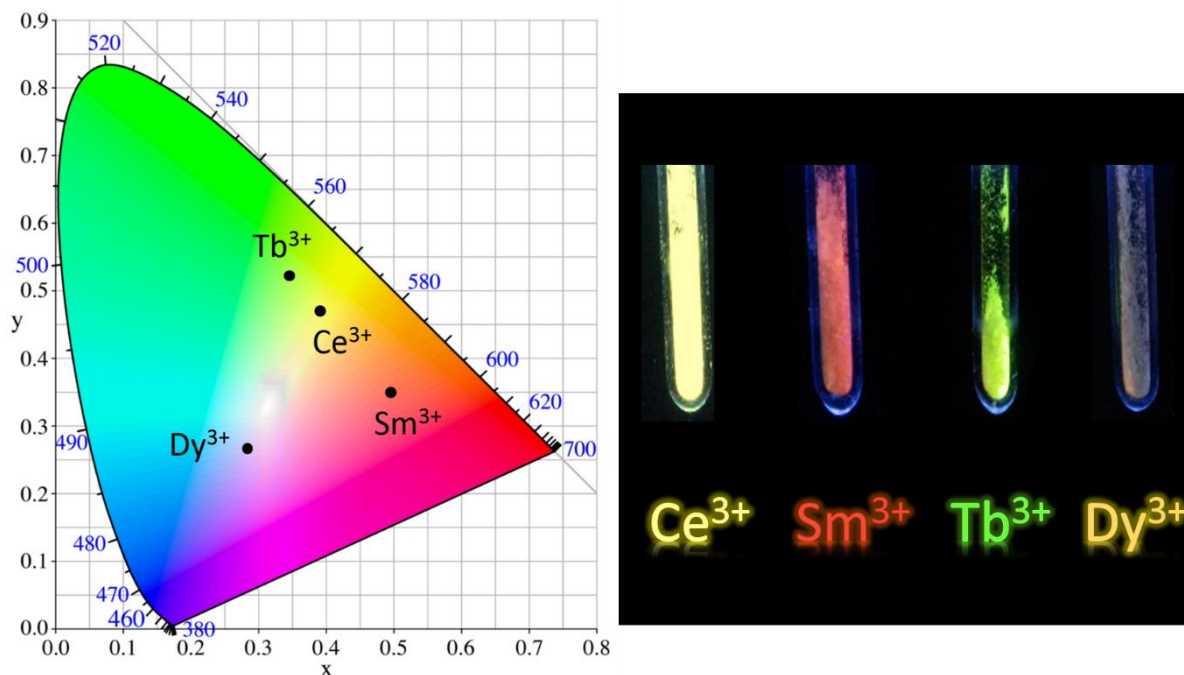


Abb. 89: Die Verbindungen ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (40), Sm (43), Tb (45) und Dy (46)) bei Anregung mit UV-Licht sowie die berechneten Chromatizitätskoordinaten eingetragen in das CIE-Diagramm.

geringeren Wellenlängen. Das dazugehörige Anregungsspektrum des dpa-Liganden zeigt eine Bande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} = 307 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum bei $\lambda_{\text{max.}} = 322 \text{ nm}$ im Festkörper (bei *i*-PrOH: $\lambda_{\text{max.}} = 292 \text{ nm}$ und Nebenmaximum $\lambda_{\text{max.}} = 306 \text{ nm}$), das dem S_1 -Level zugeschrieben werden kann (die energetische Position des Triplettlevels T_1 liegt bei etwa 19300 cm^{-1} (518 nm)).

Das Emissionsspektrum von Thiazol zeigt eine breite Fluoreszenzbande im Bereich von $\lambda = 330 - 460 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{max.}} = 376 \text{ nm}$, $\tau_{\text{obs}} = 2.1 \text{ ns}$) und das Anregungsspektrum spiegelt einen Absorptionsprozess mit einem Haupt- und Nebenmaxima ($\lambda_{\text{max.}} < 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max.}} = 320 \text{ nm}$) wider. Die energetische Position des Triplettlevels T_1 liegt bei 26045 cm^{-1} (380 nm).

Wie bereits bei den dpe-haltigen Koordinationspolymeren kann auch hier die Gd-haltige Verbindung herangezogen werden, um Informationen über die Wechselwirkung zwischen Liganden und Lanthanidionen zu erhalten, da im Normalfall die $4f$ -Niveaus des Gd^{3+} -Ions energetisch zu hoch liegen ($\sim 33000 \text{ cm}^{-1}$), um mit dem Triplettlevel der Liganden zu interagieren (vgl. Kap. 3.5.2). Im Emissionsspektrum ist ausschließlich die liganden-zentrierte Fluoreszenzbande zu sehen ($\lambda_{\text{max.}} = 355 \text{ nm}$, $\tau_{\text{obs}} < 1 \text{ ns}$), die auf das koordinierende dpa zurückzuführen ist. Diese Emissionsbande weist zudem eine Schulter auf, die die Emission von Thiazol widerspiegelt (vgl. Abb. 90). Aufgrund der Koordination des Donorliganden dpa ist das Maximum der Fluoreszenzbande von dpa leicht zu höheren Wellenlängen verschoben.

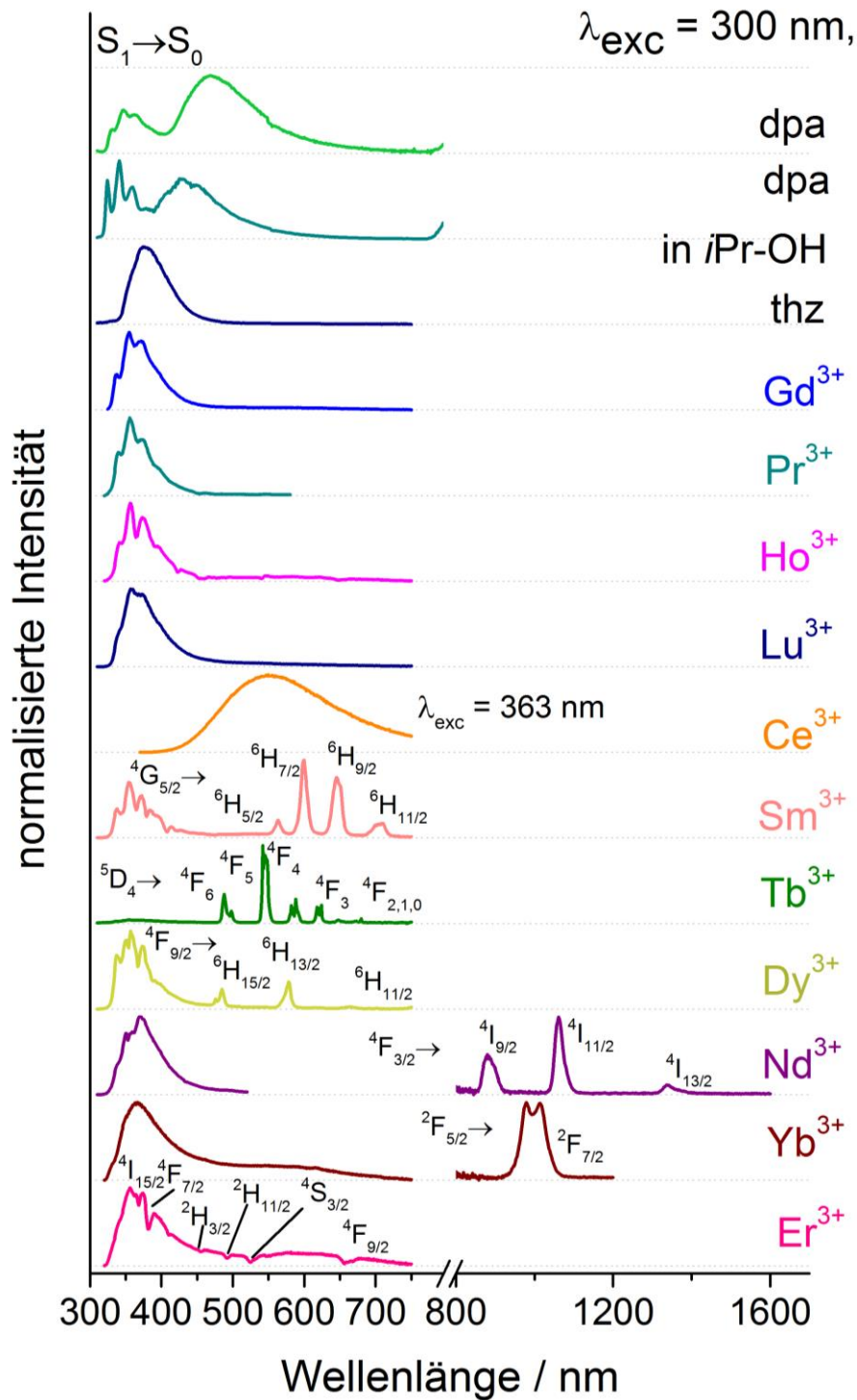


Abb. 90 Normierte Emissionsspektren der Koordinationspolymere ${}^3[LnCl_3(dpa)_2] \cdot thz$ ($Ln = Ce$ (40) - Lu (50)) im Vergleich zu den Liganden Thiazol und dpa (Festkörper und in *i*-PrOH gelöst).

Dies kann ebenso bei den Verbindungen von Pr (41), Nd (42), Ho (47) - Lu (50) beobachtet werden, da deren Anregungsspektren das Anregungsspektrum von dpa wiedergeben.

Die Emissionsspektren der Gerüstverbindungen Sm (43), Tb (45) und Dy (46) zeigen die typischen $4f$ - $4f$ -Übergänge (vgl. Abb. 90 und Tab. 49).^{[4],[46]} Zusätzlich kann in den Spektren liganden-zentrierte Emission beobachtet werden, die in den Sm- und Dy-haltigen Verbindung

43 und **46** weitaus stärker ausgeprägt ist im Vergleich zu der Tb-haltigen Verbindung. Weiterhin ist in den Anregungsspektren nur eine schwache direkte $4f$ -Anregung der drei Ln^{3+} -Ionen zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Energieübertragung *via* Antenneneffekt (vgl. Kap. 3.5.2) vom Liganden dpa auf die Ln^{3+} -Ionen erfolgt.

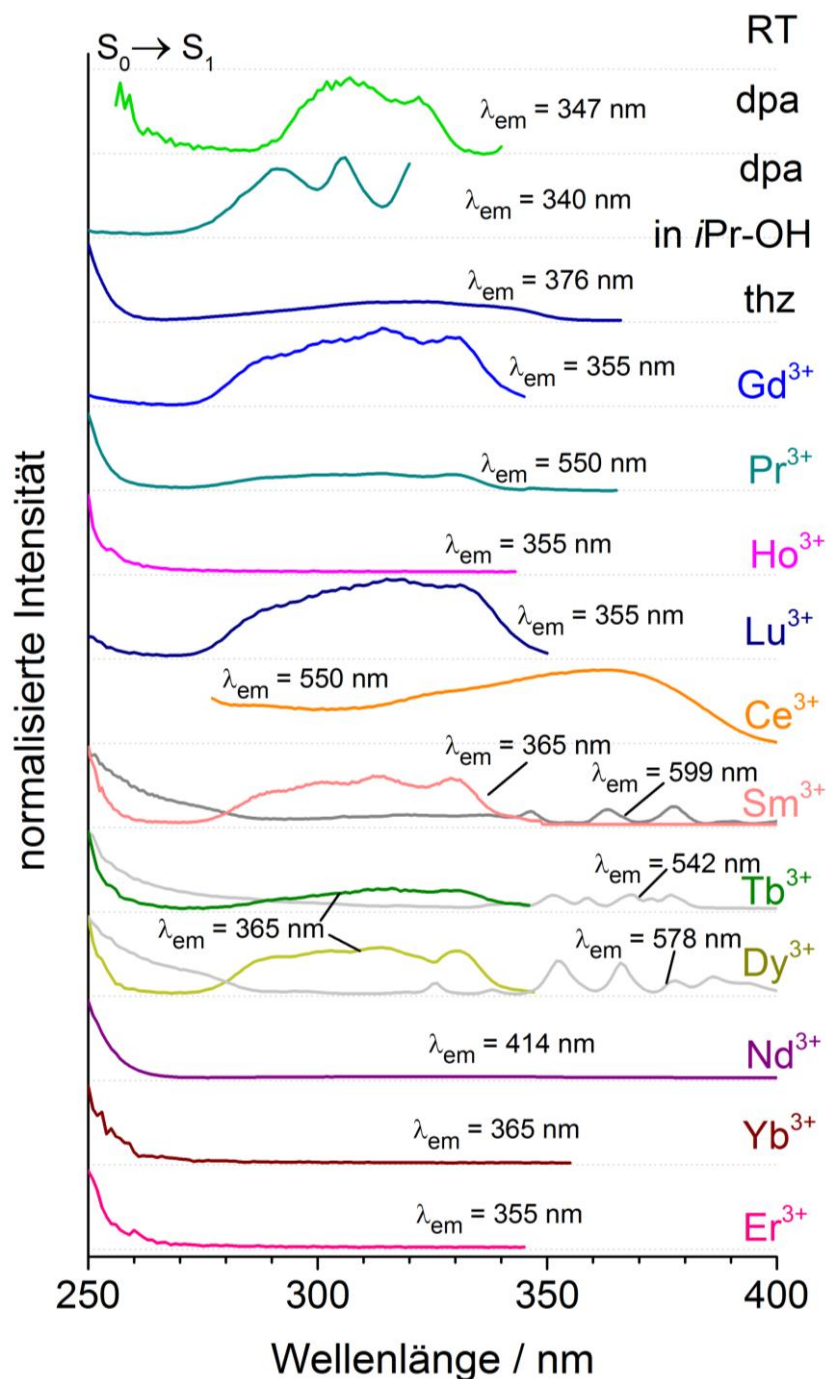


Abb. 91: Normierte Anregungsspektren der Koordinationspolymere $[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**40**) - Lu (**50**)) und den Liganden Thiazol und dpa (Festkörper und in *i*-PrOH gelöst).

Die Energieübertragung des Liganden dpa auf die Lanthanidionen *via* Antenneneffekt wird unter anderem durch den nötigen energetischen Abstand der angeregten Zustände des Liganden (Singulett und Triplett) und der Ln³⁺-Ionen ermöglicht. Beispielsweise beträgt der energetische Abstand in der Sm-haltigen Verbindung vom Triplettniveau des Liganden dpa (T₁: 19300 cm⁻¹ (518 nm)) zu dem untersten emittierenden Sm³⁺-Niveaus (⁴G_{5/2}: 17800 cm⁻¹ (562 nm)) 1500 cm⁻¹. Im Idealfall beträgt dieser Abstand 3500 cm⁻¹, um einen Rücktransfer der Energie zu unterbinden.^[263] Eine Einschränkung des Energietransfers erfolgt zudem durch die kurzen Lebenszeiten des angeregten Zustands von dpa im ns-Sekundenbereich. Neben dem Antenneneffekt des dpa-Liganden nach dem Dexter-Mechanismus wird zusätzlich die absorbierte Energie des nicht-koordinierenden Thiazols mittels Förster-Mechanismus auf die Lanthanidionen übertragen. Der Förster-Mechanismus besagt, dass der Ligand (Donor) Energie über eine längere Distanz (bis zu 1000 pm) auf die Lanthanidionen (Akzeptor) übertragen kann.^[46] Thiazol kann aber ebenso als potenzielle Antenne fungieren, da der Ligand im entsprechenden Energiebereich, die entsprechenden Singulett- und Triplett-niveaus aufweist, um die Energie auf die angeregten 4f-Niveaus der Ln³⁺-Ionen zu übertragen. Da Thiazol allerdings in den Verbindungen nicht direkt an das jeweilige Lanthanid koordiniert muss eine Energieübertragung über eine gewisse Distanz erfolgen.

Um das Zusammenspiel des Dexter- und Förstermechanismus genauer zu erörtern, wurde für die Sm-haltige Verbindung **43** ein 3D-Photolumineszenzspektrum aufgenommen, das hier in Form eines Höhenprofils der Intensität der Lumineszenz abgebildet ist (vgl. Abb. 92). Zusätzlich wurden für ausgewählte Anregungswellenlängen Chromatizitätskoordinaten bestimmt, die ebenso in Abbildung 92 zu sehen sind. Das 2D-Spektrum zeigt die möglichen Anregungen von dpa und thz neben den typischen Sm³⁺-intra-4f-Linienemissionen. Dadurch kann veranschaulicht werden, dass die Emission anregungsabhängig ist. Im Anregungsbereich von $\lambda = 260 - 280$ nm wird die Emission in erster Linie durch die intra-4f-Linienemissionen des Sm³⁺ bestimmt. Daher ist die Sm³⁺-Emission trotz einer schwachen Thiazol-Emission aus dem Triplett-niveau ausschlaggebend für die aus den Emissionsspektren berechneten Chromatizitätskoordinaten, die alle im roten Bereich des Farbdreiecks liegen. Dies zeigt zum einen, dass in diesem Anregungsbereich der Antenneneffekt über den Liganden dpa effektiv ist, da die meiste Anregungsenergie vom Liganden auf das Sm³⁺-Ion übertragen wird und von dort eine Emission im sichtbaren roten Bereich erfolgt. Zum anderen ist die Energieübertragung durch Thiazol in diesem Anregungsbereich weniger effektiv. Dies entspricht der Beobachtung, dass

die Energieübertragung des Liganden dpa nach dem Dexter-Mechanismus verläuft und die von Thiazol entsprechend nach Förster.

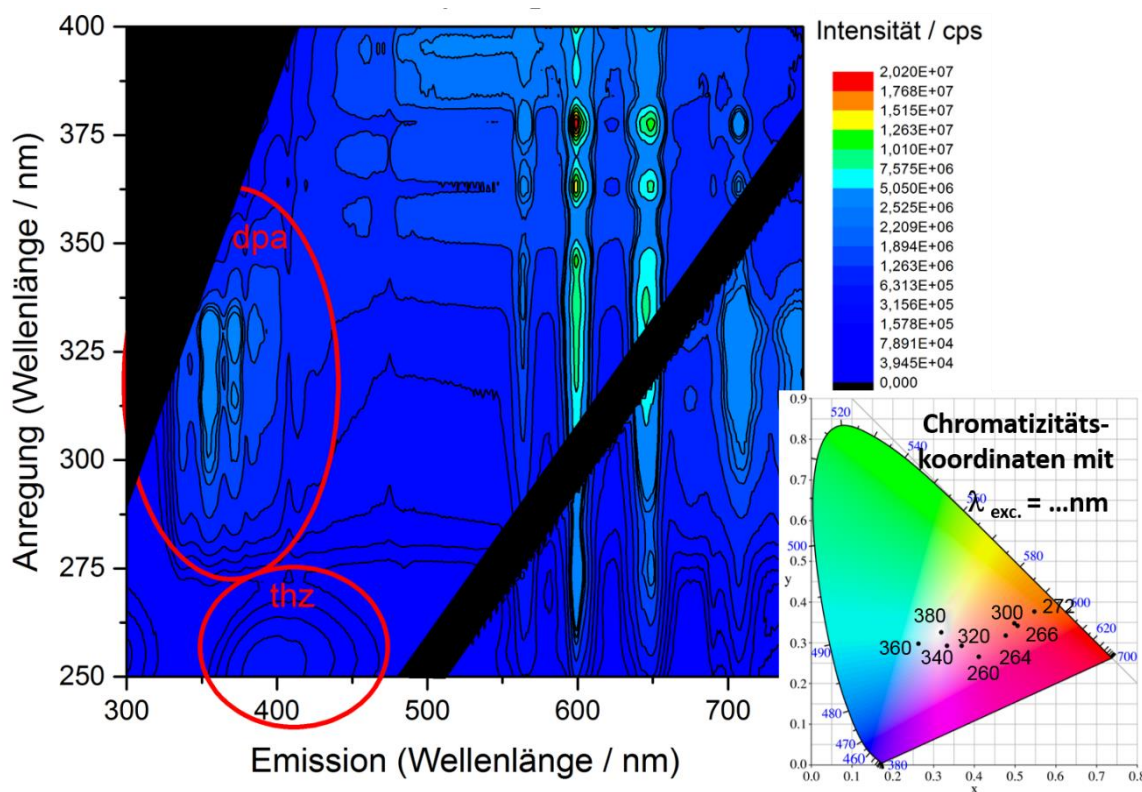


Abb. 92: 2D-Höhenprofil der Verbindung ${}^3[\text{SmCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**43**) sowie die anregungswellenlängenabhängigen berechneten Chromatizitätskoordinaten eingetragen in das CIE-Diagramm.

Bei höheren Anregungswellen (ab $\lambda = 290$ nm), erfolgt ein Shift der Chromatizität in den blauweißen Bereich aufgrund einer verstärkten Beteiligung des Liganden dpa an der Emission. Die Intensität der Lanthanid-zentrierten Emission steigt ebenso, aber jedoch nicht so stark wie die liganden-basierte Emission von dpa. Die effizientere Energieübertragung von dpa verläuft nun zum Teil über Thiazol.

Auf einem $5d-4f$ -Übergang basierend, der abhängig von der chemischen Umgebung ist, kann im Emissionsspektrum von ${}^3[\text{CeCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (**40**) eine breite Bande ($\lambda_{\text{max.}} = 550$ nm, $\tau_{\text{obs}} = 8,3(1)$ ns) beobachtet werden (vgl. Kap. 2.3).^[67, 88, 90] Die Emissionsfarbe kann als zitronengelb beschrieben werden (vgl. Abb. 89). Eine ähnliche Chromatizität tritt bereits in der Verbindung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, dem sogenannten YAG:Ce-Laser auf.^[90] (vgl. Kap. 2.3) Bei Verbindungen, die ausschließlich eine N-Koordination an das Ce^{3+} -Ion aufweisen, wie beispielsweise in ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ ^[69] oder in ${}^3[\text{Ce}(\text{tz})_3]$ ^[67] ist eine Emission im blau-türkisfarbenen

Spektralbereich zu beobachten. Koordiniert neben Stickstoff auch Chlorid an Ce^{3+} -Ionen werden die $5d$ -Niveaus des Ce^{3+} -Ions energetisch abgesenkt und die Emission wird in $\text{[CeCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ (**40**) zu höheren Wellenlängen in den gelben Spektralbereich verschoben. Im NIR-Bereich können weiterhin für die Koordinationspolymere Nd (**42**), Er (**48**) und Yb (**49**) die für die Ionen typischen $4f$ - $4f$ -Übergänge beobachtet werden.^[46] Im Vergleich zu den schmalbandigen $4f$ - $4f$ -Linienemissionen und dem kleinen *Stokes-Shift*, der im sichtbaren Bereich emittierenden Ln^{3+} -Ionen, wird eine Verbreiterung der Übergänge im NIR durch einen größeren *Stokes-Shift* von bis zu 200 nm beobachtet. Neben der zunehmenden Wärmestrahlung ist der große *Stokes-Shift* auch auf den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und energetischem Abstand der einzelnen Ln^{3+} -Niveaus zurückzuführen, da ein Wellenlängenbereich mit hoher Energie kleinen Zahlen der Wellenlänge entspricht bzw. die Wellenlänge des Lichts umgekehrt proportional zur Energie der Lichtquanten ist. In den Koordinationspolymeren Nd (**42**), Er (**48**) und Yb (**49**) liegt ebenso wie für die entsprechenden bipy- bzw. dpe-Verbindungen ein Antenneneffekt vor. Wie bereits erwähnt tritt zusätzlich in den Emissionsspektren von **42**, **48** und **49** eine Fluoreszenzbande auf. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass der Energietransfer vom Liganden dpa auf die Ln^{3+} -Ionen, also der Antenneneffekt, nicht vollständig abläuft.

Zusätzlich tritt bei dem Er-haltigen Koordinationspolymer **48** ein Inner-Filter-Effekt^[67, 92] auf (vgl. Kap. 2.3).

Tab. 49: Intra- $4f$ -Übergänge und deren Wellenlängen in $\text{[LnCl}_3(\text{dpa})_2\text{]}\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**40**), Nd (**42**), Sm (**43**), Gd (**44**), Tb (**45**), Dy (**46**), Ho (**47**), Er (**48**) und Yb (**49**)) sowie die berechneten Chromatizitätskoordinaten.

Intra- $4f$ -Anregungsübergänge			
Sm^{3+}	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	$^4\text{H}_{9/2}, ^4\text{D}_{3/2}, ^6\text{P}_{7/2}$	346, 363, 378 nm
Tb^{3+}	$^7\text{F}_6 \rightarrow$	$^5\text{L}_9, ^5\text{G}_5, ^5\text{L}_{10}, ^5\text{D}_3$	351, 359, 368, 377 nm
Dy^{3+}	$^7\text{F}_6 \rightarrow$	$^6\text{P}_{3/2}, ^4\text{F}_{5/2}, ^4\text{D}_{5/2}, ^6\text{P}_{7/2}, ^6\text{P}_{5/2}, ^4\text{K}_{17/2}, ^4\text{I}_{13/2}$	326, 338, 352, 366, 377, 386 nm
Intra- $4f$ -Emissionsübergänge			
Sm^{3+}	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	$^6\text{H}_{5/2}, ^6\text{H}_{11/2}$	564, 599, 645, 709 nm
Tb^{3+}	$^5\text{D}_4 \rightarrow$	$^7\text{F}_6, ^7\text{F}_0$	488, 542, 588, 624, 648, 669, 680 nm
Dy^{3+}	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	$^6\text{H}_{15/2}, ^6\text{H}_{11/2}$	485, 578, 664 nm
Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{13/2}$	880, 1062, 1341 nm
Er^{3+}	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	1551 nm
Yb^{3+}	$^2\text{F}_{5/2} \rightarrow$	$^2\text{F}_{7/2}$	977 nm

CIE- Chromatizitätskoordinaten		
	x	y
Ce³⁺	0,388	0,468
Sm³⁺	0,498	0,348
Tb³⁺	0,346	0,522
Dy³⁺	0,285	0,267

3.5.6 Lumineszenzeigenschaften von [Tb₂Cl₆(pyz)(thz)₆] \cdot 2(thz) (**52**) und [Ln₂Cl₆(pym)₂(thz)₄] mit Ln = Tb (**54**), Er (**55**)

Im folgenden Abschnitt werden exemplarisch die Photolumineszenzeigenschaften der Diazin-Verbindungen [Tb₂Cl₆(pyz)(thz)₆] \cdot 2(thz) (**52**) und [Ln₂Cl₆(pym)₂(thz)₄] (Ln = Tb (**54**), Er (**55**), pyz = Pyrazin, pym = Pyrimidin) beschrieben. Bei den Tb-haltigen Verbindungen **52** und **54** konnte bei Anregung mit UV-Licht eine starke, grüne Emission beobachtet werden, der Er-haltige Komplex **55** wurde im NIR-Bereich untersucht. Die entsprechenden Anregungs- und Emissionsspektren sind Abbildung 93 gezeigt, die 4f-Übergänge sind in Tabelle 50 aufgeführt.

Die Anregungsspektren von Pyrazin, Pyrimidin und Thiazol zeigen eine breite Anregungsbande im UV-Bereich, dessen Maxima jeweils bei $\lambda_{\text{max.}} < 250$ nm liegen, Pyrimidin zeigt ein kleines Nebenmaxima bei $\lambda_{\text{max.}} = 345$ nm und Thiazol bei $\lambda_{\text{max.}} = 320$ nm. Die Emissionsspektren der Liganden zeigen für Pyrazin und Pyrimidin jeweils eine Fluoreszenzbande^[264] im Bereich von $\lambda = 320 - 435$ nm ($\lambda_{\text{max.}} = 356$ nm) und $\lambda = 335 - 490$ nm ($\lambda_{\text{max.}} = 354$ nm) und für Thiazol von $\lambda = 330 - 460$ nm ($\lambda_{\text{max.}} = 376$ nm, $\tau_{\text{obs}} = 2,1(1)$ ns).

Die Anregungsspektren der Tb-haltigen Komplexe **52** und **54** zeigen jeweils eine breite organische Bande, deren Maximum jeweils bei $\lambda_{\text{max.}} < 250$ nm liegt und die Nebenmaxima bei $\lambda_{\text{max.}} = 310$ nm bzw. $\lambda_{\text{max.}} = 270$ nm. Direkte 4f-4f-Anregungsübergänge können nur in **54** ansatzweise beobachtet werden. Dagegen zeigen die Emissionsspektren jeweils die typischen 4f-4f-Emissionslinien von Tb³⁺ (vgl. Tab. 50), die Fluoreszenzbanden der freien Liganden werden unterdrückt. Für den Er-haltigen Komplex **55** konnte im NIR-Bereich der für Er³⁺ erwartete Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1540$ nm) erhalten werden.

Um einen Energietransfer auf das entsprechende Lanthanidion über den Liganden Pyrazin bzw. Pyrimidin oder Thiazol durch einen Antenneneffekt (vgl. Kap. 2.3) zu bestätigen, wurden die Emissionsspektren von $\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6 \cdot 2(\text{thz})$ (**52**) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**54**), Er (**55**)) jeweils bei einer ligandenbasierten Anregungswellenlänge vermessen ($\lambda = 300 \text{ nm}$). Die Übertragung der Energie von den Liganden auf die Tb^{3+} -Ionen ist offenkundig effektiv, da die Fluoreszenzbanden der freien Liganden in den Emissionsspektren nicht zu beobachten sind.

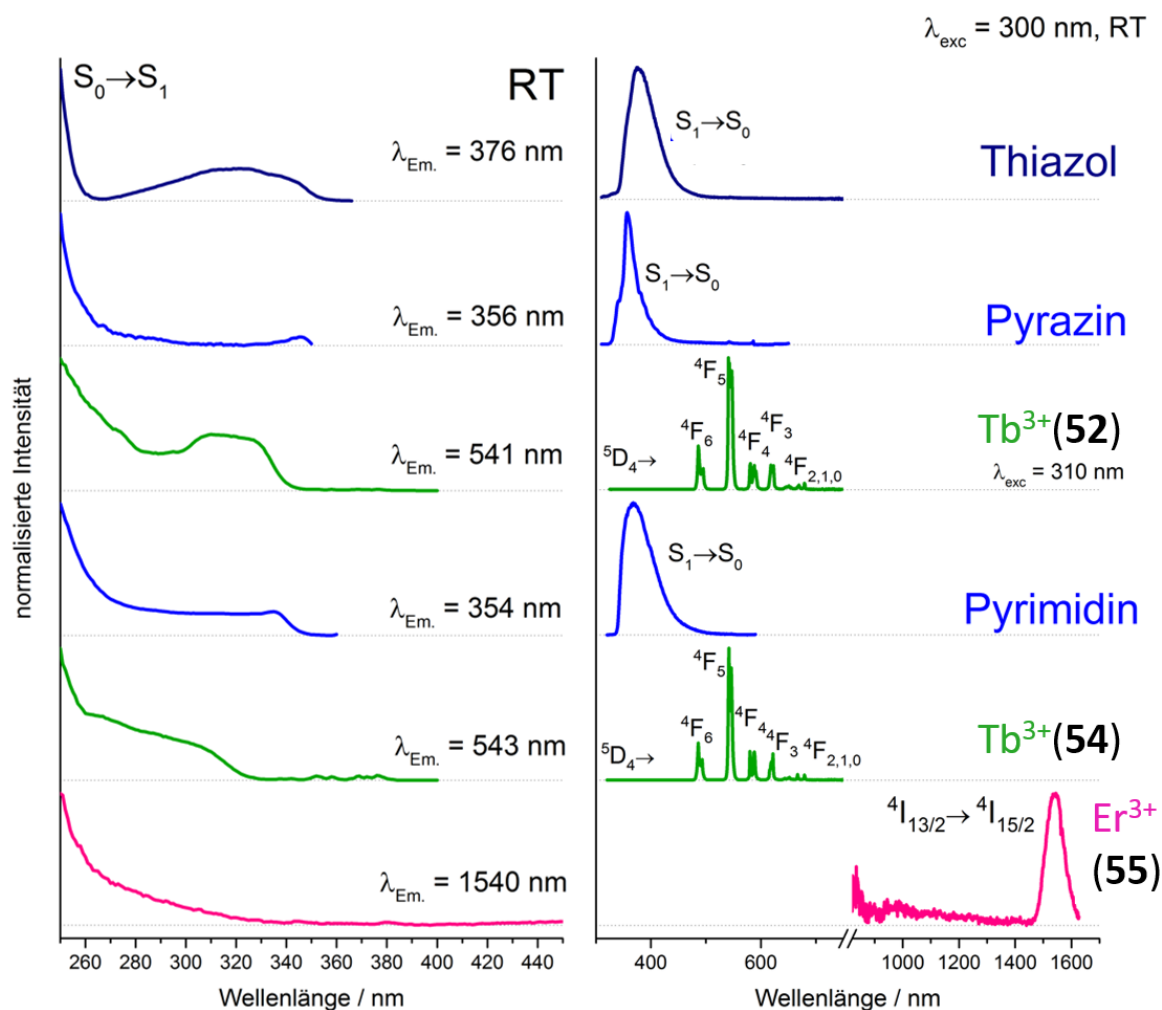


Abb. 93: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Komplexe $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (**52**) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**54**), Er (**55**)), im Vergleich zu den Liganden Pyrazin, Pyrimidin und Thiazol.

Tab. 50: Intra-4f-Übergänge und deren Wellenlängen der Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**54**), Er (**55**)), $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (**52**).

Intra-4f-Emissionsübergänge			
Pyrazin			
Tb^{3+}	$^5\text{D}_4 \rightarrow$	$^7\text{F}_6\text{-}^7\text{F}_0$	486, 541, 588, 618, 651, 669, 680 nm
Pyrimidin			
Tb^{3+}	$^5\text{D}_4 \rightarrow$	$^7\text{F}_6\text{-}^7\text{F}_0$	486, 543, 586, 622, 651, 667, 690 nm
Er^{3+}	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	1540 nm

3.5.7 Lumineszenzeigenschaften von $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**)

Der pyrazolhaltige Komplex $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) zeigt bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$) eine intensive weiße Emission (vgl. Abb. 94). Die Lumineszenzspektren sowohl der Anregung und der Emission finden sich in der Abbildung 95. Die CIE 1931-Chromatizitätskoordinaten und Farbpunkte finden sich in Tabelle 51 und in Abbildung 94.

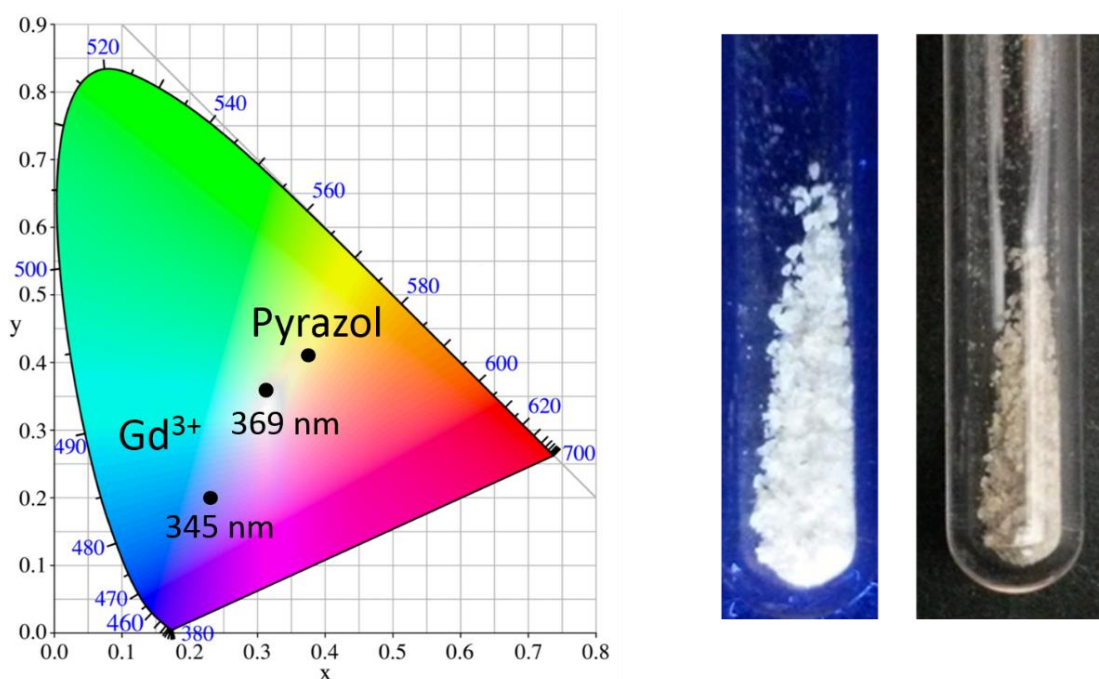


Abb. 94: Die Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) bei Tageslicht (rechts) und bei Anregung mit UV-Licht (links) sowie die berechneten Chromatizitätskoordinaten eingetragen in das CIE-Diagramm des Komplexes bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{Exc.}} = 345$ und $\lambda_{\text{Exc.}} = 369 \text{ nm}$ und des reinen Liganden.

Zur Klärung der weißen Emission des Gd-haltigen Komplexes wurden auch die beiden Liganden Thiazol und Pyrazol photolumineszenzspektroskopisch untersucht. Das Anregungsspektrum von Thiazol zeigt einen Absorptionsprozess mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} < 250 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum von $\lambda_{\text{max.}} = 320 \text{ nm}$, die Emission eine breite Fluoreszenzbande im

Bereich von $\lambda = 330 - 460$ nm ($\lambda_{\text{max.}} = 376$ nm, $\tau_{\text{obs}} = 2,1(1)$ ns). Die Anregungsbande des Liganden Pyrazol weist ein Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} < 250$ nm ($S_1: 248$ nm)^[265] sowie einem Nebenmaximum von $\lambda_{\text{max.}} = 320$ nm auf, hingegen ist im Emissionsspektrum eine breite organische Bande im Bereich von $\lambda = 400 - 700$ nm zu beobachten. Der daraus berechnete Farbpunkt findet sich im gelben Spektralbereich (vgl. Abb. 94).

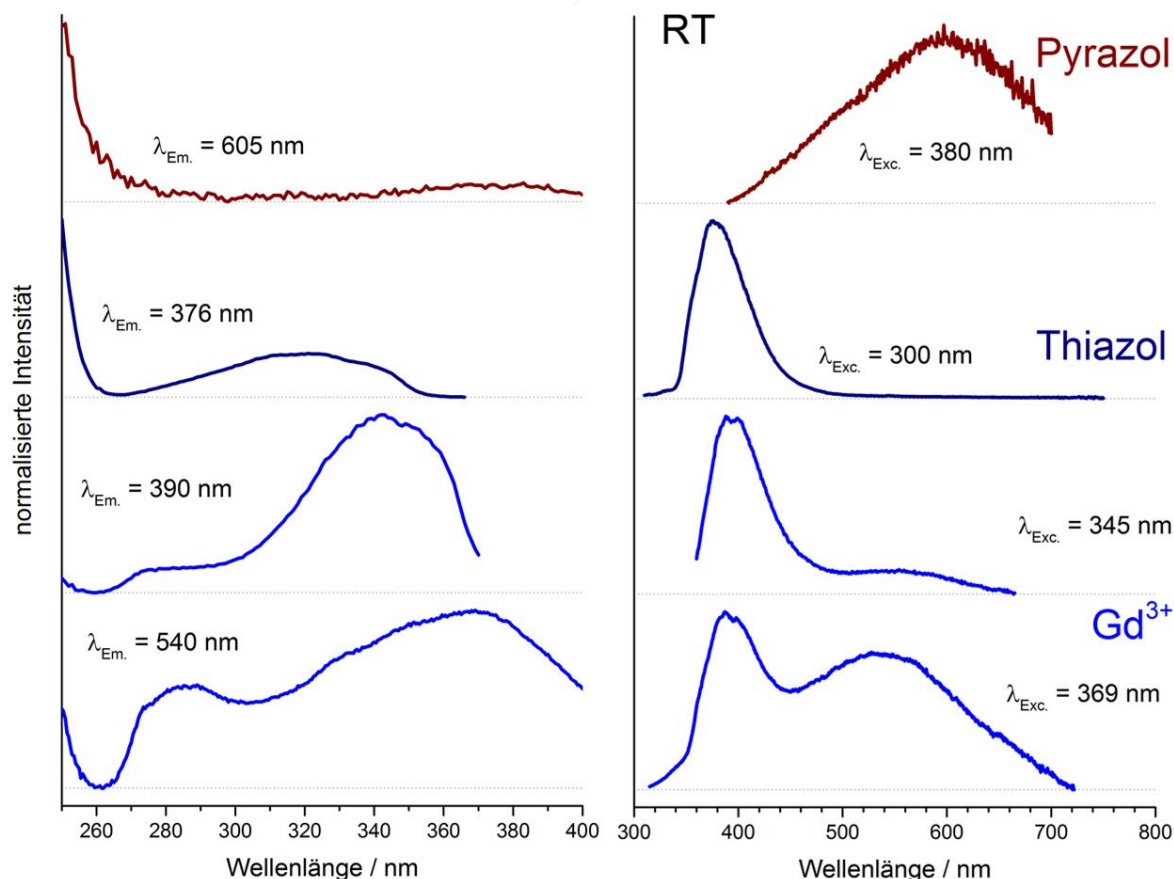


Abb. 95: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren des Komplexes $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) und der Liganden Pyrazol und Thiazol.

In den Emissionsspektren sind, wie erwartet, keine $4f-4f$ -Übergänge des Gd^{3+} -Ions zu beobachten. Gadolinium weist $4f$ -Zustände auf, jedoch sind diese so hochenergetisch gelegen (bei 33000 cm^{-1})^[85] dass eine Wechselwirkung mit den Triplett-niveaus T_1 der Liganden Thiazol (26045 cm^{-1})^[258] bzw. Pyrazol (21777 cm^{-1})^[265] nicht möglich ist. Ein Auftreten einer Phosphoreszenzbande, begünstigt durch den Schweratomeffekt,^[58] wie es bei dem ausschließlich thiazolhaltigen Komplex $[\text{GdCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ beobachtet werden kann, ist im Emissionsspektrum von **57** nicht zu beobachten. Stattdessen ist die Bande mit dem Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} = 390$ nm auf ligandenzentrierte Emission (Fluoreszenz) von Thiazol zurückzuführen, die leicht zu

höheren Wellenlängen hin verschoben ist; die Bande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} = 540 \text{ nm}$ zeigt eine ligandenzentrierte Emission des Liganden Pyrazol, die um 65 nm in den höher energetischen Bereich verschoben ist. Die Emissionsbanden mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max.}} = 390 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max.}} = 540 \text{ nm}$ weisen abhängig von der Anregungswellenlänge ($\lambda = 345 \text{ nm}$ oder $\lambda = 369 \text{ nm}$) eine unterschiedliche Intensität auf. Bei Anregung mit der niedrigeren Wellenlänge ($\lambda = 345 \text{ nm}$) ist nahezu nur die Emissionsbande von Thiazol vorhanden, bei höheren Anregungswellenlängen nimmt die zweite Bande erheblich an Intensität zu. Da beide Banden unabhängig voneinander anregbar sind, kann daraus geschlossen werden, dass jede für sich voneinander unabhängigen diskreten angeregten Zuständen (Singulett- oder Triplettzustand) zu zuordnen ist. Genauere Informationen über diese Zustände können vermutlich mittels Abklingzeiten erhalten werden, die Gegenstand weiterführender Arbeiten sind.

Bei geeigneten Anregungswellenlängen generiert die Kombination der beiden Emissionsbanden der Liganden thz und pzH im Gd-haltigen Komplex **57** eine breite Emissionsbande, die nahezu den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums abdeckt und es sich somit bei Komplex **57** um einen Weißemitter (durch entsprechende Anregungswellenlängen) handelt. Ergänzend zu den Emissionsspektren wurde der Farbpunkt bestimmt, der die weiße Chromatizität der Verbindung $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 369 \text{ nm}$ wiedergibt. Zum Vergleich wurden ebenso die Farbpunkte der Emission bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 345 \text{ nm}$ und von Pyrazol bestimmt (vgl. Abb. 94).

Verbindungen, die weiß emittieren und einen breiten Bereich der sichtbaren Lumineszenz abdecken, sind stets von großem Interesse als Weißemitter.^[266-267]

Tab. 51: Die berechneten Chromatizitätskoordinaten des Komplexes $[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**57**) bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{Exc.}} = 345$ und $\lambda_{\text{Exc.}} = 369 \text{ nm}$ sowie des reinen Ligand Pyrazol bei $\lambda_{\text{Exc.}} = 605 \text{ nm}$.

CIE- Chromatizitätskoordinaten		
	x	y
Pyrazol	0,370	0,410
Gd³⁺ ($\lambda_{\text{Exc.}} = 345 \text{ nm}$)	0,232	0,198
Gd³⁺ ($\lambda_{\text{Exc.}} = 369 \text{ nm}$)	0,307	0,359

3.6 Infrarotspektroskopische Eigenschaften

An den Bulksubstanzen von allen in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen wurden MIR-Spektren aufgenommen. Hiermit kann eine Koordination des Liganden an das jeweilige Metall belegt werden. Ferner kann aufgrund der Verschiebung der charakteristischen Banden zwischen nicht-koordinierenden und koordinierenden Molekülen differenziert werden. Die Lage sowie die Zuordnungen der IR-spektroskopischen Banden der freien Liganden thz,^[66] bipy,^[268] dpe,^[269] tppe,^[270] dpa,^[271] pyz, pym,^[272] pzH,^[273] tzH,^[274] py,^[275] amt^[276] und MBimH^[277] findet sich in der Literatur.

Da die Verbindungen von **1** - **64** Thiazol, entweder als koordinierenden bzw. auch als nicht-koordinierenden Liganden enthalten, folgt zunächst eine spektroskopische Beschreibung des Liganden. In den darauffolgenden Abschnitten finden sich dann die Zuordnungen der Schwingungsbanden der entsprechenden Co-Liganden bipy, dpe, tppe, dpa, pyz, pym, pzH und tzH. Abschließend folgt die Erläuterung zu den erhaltenen MIR-Spektren der Thiolate **65** - **69**.

In den Spektren der ausschließlich thiazolhaltigen Verbindungen **1** - **13** treten die für 1,3-Thiazol charakteristischen Banden der C-H-Valenzschwingungen bei 3085 - 3096 cm⁻¹ sowie die C=C-, C=N- und C-S-Schwingungen des aromatischen Rings (1493 - 1497, 1379 - 1382, 870 - 875, 804 - 814 cm⁻¹) auf. Den koordinierenden sowie nicht-koordinierenden 1,3-Thiazolmolekülen können zusätzlich δ -C-H-Deformationsschwingungen in der Ebene des aromatischen Ringes bei 1309 - 1314, 1239 - 1246, 1119 - 1125 und 1038 - 1051 cm⁻¹ zugeordnet werden. In den Spektren der Verbindungen, die sowohl Thiazol und ein weiteres Linkermoleküle enthalten, wurde in erster Linie die Vibrationsbande δ (C-H) herangezogen, die für nicht-koordiniertes Thiazol bei 1041 cm⁻¹ liegt, um eine erfolgreiche Koordination des Liganden nachzuweisen. Die Verschiebung dieser Bande zu höheren Wellenzahlen aufgrund der Koordination von Thiazol an ein Ln³⁺-Ion kann in allen folgenden Spektren der Verbindungen **14** - **39** und **51** - **64** beobachtet werden. Sie liegen in einem Bereich von 1041 bis 1050 cm⁻¹, bei den Triazolverbindungen **58** - **64** sogar bei 1067 cm⁻¹. In den dpa-haltigen Koordinationspolymeren $\overset{3}{\infty}$ [LnCl₃(dpa)₂] \cdot thz (Ln = Ce (**40**) - Lu (**50**)) ist diese Bande zwischen 1040 - 1042 cm⁻¹ zu beobachten, was zeigt, dass wie erwartet ausschließlich nicht-koordiniertes Thiazol vorliegt. Durch vorangegangene ausführliche IR-spektroskopische Auswertungen an $\overset{3}{\infty}$ [La₂Cl₆(bipy)₅] \cdot 4(bipy)^[79] und $\overset{3}{\infty}$ [Ln₂Cl₆(bipy)₃] \cdot 2(bipy) (Ln = Pr, Nd, Sm - Yb)^[57, 81, 278] kann

daran angelehnt eine Zuordnung der Schwingungsbanden des Liganden bipy in den erhaltenen Koordinationspolymeren $\overset{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**14**), Ce (**15**)), $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**16**), Nd (**17**)) und $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**) - Yb (**25**)) erfolgen. Liegt nicht-koordiniertes bipy vor, sind die Banden der aromatischen $\nu(\text{C-N})$ 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} zu beobachten. Koordiniert der Ligand bipy an das jeweilige Ln^{3+} -Ion erfolgt eine Verschiebung der genannten Banden zu höheren Wellenzahlen. Da die Banden im Bereich von $1600 - 1605$, $1415 - 1417$ und $999 - 1004\text{ cm}^{-1}$ liegen, kann die Annahme einer erfolgreichen Koordination des Liganden bipy an die Lanthanidionen bestätigt werden.

Bei den dpe-haltigen Koordinationspolymeren $\overset{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**26**), Nd (**27**)), $\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**), Gd (**29**), Tb (**30**), Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**)) sowie $\overset{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**34**) treten neben den Banden für Thiazol die charakteristischen dpe-Banden auf. Die Zuordnung der dpe-Schwingungsbanden erfolgte durch den Vergleich mit den Komplexen $[\text{LnX}_3(\text{dpe})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , NCS^- , $n = 2 - 3$, $m = 0, 6$).^[175] Es zeigte sich, dass der freie Ligand dpe eine interplanare C-H-Biegeschwingung bei 819 cm^{-1} und eine aromatische $\nu(\text{C-C} / \text{C-N})$ -Streckschwingung bei 1594 cm^{-1} aufweist, die beide durch die Koordination des Liganden an die Ln^{3+} -Ionen um $10 - 15\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben werden. Weiterhin kann eine Verbreiterung sowie Aufspaltung der Bande aufgrund verschiedener Koordinationsmodi erfolgen. In den Verbindungen **26 - 34** kann sowohl eine Verbreiterung wie auch die Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen in den Bereich von $827 - 833\text{ cm}^{-1}$ und $1602 - 1609\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden.

Die tppe- und dpa-haltigen Verbindungen $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)), $\overset{1}{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) und $\overset{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**40**) - Lu (**50**)) sind vergleichbar mit den dpe-haltigen Koordinationspolymeren **26 - 34**, da sich die Vibrationsbanden von dpe zu tppe und dpa IR-spektroskopisch kaum unterscheiden. Bei dpa tritt die interplanare C-H-Biegungsschwingung bei 827 cm^{-1} auf, im Spektrum von tppe hingegen ist diese bei 809 cm^{-1} zu finden. Die aromatischen $\nu(\text{C-C} / \text{C-N})$ -Streckschwingungen sind bei 1594 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} lokalisiert. Durch die Koordination von tppe bzw. dpa an die Ln^{3+} -Ionen der Verbindungen **35 - 38** bzw. **39 - 50**, verschieben sich die genannten Banden erneut zu höheren Wellenlängen (tppe: $816-818\text{ cm}^{-1}$ und $1605-1608\text{ cm}^{-1}$; dpa: $826-831\text{ cm}^{-1}$ und $1608 -$

1613 cm^{-1}). Diese Befunde bestätigen, dass sowohl koordinierende tpe- bzw. verbrückende dpa-Liganden vorliegen.

Bei den Diazinverbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (Ln = Tb (**52**), Er (**53**)) und $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (Ln = Tb (**54**), Er (**55**)) kann ebenso eine Koordination der jeweiligen Liganden an die Lanthanidionen bestätigt werden, da die entsprechenden Schwingungsbanden im Vergleich zu den freien Liganden pyz und pym zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Die intensive $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingung bei 1022 cm^{-1} des freien Liganden Pyrazin liegt in den Verbindungen **51** - **53** im Bereich von 1042-1049 cm^{-1} . Bei den pym-haltigen Verbindungen **54** und **55** sind die C-N/C-C-Streckschwingungen bei 1396 und 1564 cm^{-1} des freien Liganden zu 1399 - 1400 und 1587 - 1589 cm^{-1} verschoben.

Durch die stark ausgeprägte $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingung bei 3313 bzw. 3317 cm^{-1} und durch die Verschiebung der aromatischen Ringschwingung von 1558 cm^{-1} zu 1516 und 1515 cm^{-1} im Vergleich zu dem freien Liganden ist ersichtlich, dass Pyrazol an die Lanthanidionen in $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**56**), Gd (**57**)) koordiniert. In den Verbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Sm (**59**), Gd (**60**)) und $\overset{2}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**61**), Sm (**62**), Eu (**63**), Gd (**64**)) zeigt sich die Streck- und Biegeschwingung (1505 - 1516 cm^{-1}) des Triazolrings, die zu höheren Wellenzahlen hin verschoben ist als die entsprechende Bande des freien Liganden Triazol (1503 cm^{-1}); dies spricht ebenso für eine Koordination an die Ln^{3+} -Ionen.

Neben den schwefelhaltigen Liganden liegt in $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot \text{py}$ (Ln = Y (**68**), Er (**69**)) und $\overset{1}{\infty}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) Pyridin vor. Dieser kann als nicht-koordinierter Ligand in IR-Spektren durch seine interplanare $\omega(\text{C-H})$ -Schwingung bei 1439 cm^{-1} bestimmt werden. Durch die Koordination des Pyridinliganden erfolgt eine Verschiebung dieser Schwingung zu höheren Wellenzahlen, wie in den bereits genannten Verbindungen zu beobachten ist (1442 - 1443 cm^{-1}). Die Liganden 2-Mercaptobenzimidazol und 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol, die im Festkörper im tautomeren Gleichgewicht zwischen der Thiol- und Thione-Form vorliegen ($-\text{N}=\text{C-S-H}$ / $-\text{NH-C}=\text{S}$), zeigen im reinen Ligandenspektrum sowohl die $\nu(\text{S-H})$ - und die $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande bei 2600 - 2500 cm^{-1} und 1180 bzw. 1243 cm^{-1} . Die Spektren der Verbindungen $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot \text{py}$ (Ln = Y (**68**), Er (**69**)) und $\overset{1}{\infty}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**), $[\text{HNEt}_3]_2\overset{1}{\infty}[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)) hingegen zeigen diese nicht mehr, was auf eine Koordination des Schwefels an die Lanthanidionen schließen lässt.

3.7 Thermische Eigenschaften

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die thermischen Eigenschaften der erhaltenen Koordinationspolymere sowie Komplexe, die folgend nach Ligandsystemen zusammengefasst sind und mittels simultaner differenzthermoanalytischer (DTA) und thermogravimetrischer (TG) Messungen unter Inertgasatmosphäre analysiert wurden. Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den ausschließlich thiazolhaltigen Verbindungen $\infty[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (**1**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**). Um detailliertere Informationen des thermischen Verhaltens zu ermitteln, wurden an diesen zusätzlich sowohl *in-situ*-IR-Spektroskopie⁴ sowie pulverdiffraktometrische Hochtemperaturmessungen durchgeführt. Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, dass der Ligand Thiazol sich als vollständiges Molekül aus der polymeren bzw. dimeren Struktur **1** und **7** löst. Dies kann durch die *in-situ*-IR-Spektroskopie bestätigt werden, da die Spektren ausschließlich die Schwingungsbanden von Thiazol enthalten und keine Zersetzungsprodukte wie Stick-, Schwefel- oder Kohlenstoffoxide. Die Freisetzung des Liganden erfolgt stufenweise bis letztlich nur das eingesetzte kristalline LaCl_3 bzw. PrCl_3 zurückbleibt; dies wird zudem durch die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie, die die Reflexe des entsprechenden LnCl_3 zeigt und an den endothermen Signalen der DTA/TG-Untersuchungen bei 830 und 755 °C bestätigt, die mit den Schmelzpunkten der jeweiligen LnCl_3 korrelieren. Daraus resultiert ein Kreisprozess unter der Voraussetzung, dass der freigesetzte Ligand Thiazol schnell genug entfernt werden kann, um unzersetzt wieder zurückgewonnen zu werden.

Die DTA/TG-Messungen der Koordinationspolymere zeigen im Anschluss an Massenverluste meist über einen größeren Temperaturbereich stabile Plateaus. Dies lässt darauf schließen, dass Hochtemperaturphasen vorliegen. Ferner tritt im Zuge der DTA/TG-Untersuchungen eine Rückbildung von Lanthanidchlorid bei nahezu allen betrachteten Koordinationspolymeren auf. Dies lässt sich aus den auftretenden endothermen Signalen im Wärmefluss der DTA-Kurven schließen, die mit den entsprechenden Schmelzpunkten der eingesetzten Chloride korrelieren.

Dagegen zeigen die DTA/TG-Untersuchungen der erhaltenen Komplexe einen kontinuierlichen Masseverlust über einen weiten Temperaturbereich. Somit könnte es sich als schwierig erweisen stabile Phasen abzufangen.

⁴ Diese Messungen wurden von P. Constantinidis aus dem Arbeitskreis von Prof. I. Fischer, Physikalische Chemie, Uni Würzburg durchgeführt.

3.7.1 Thermische Eigenschaften von $\infty[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (**1**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**)

Um die thermischen Eigenschaften der eindimensionalen Stränge sowie der dimeren Komplexe der ausschließlich thiazolhaltigen Verbindungen zu untersuchen wurden beispielhaft an den Verbindungen $\infty[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (**1**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) DTA/TG-Messungen unter Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 - 820 °C durchgeführt. Die erhaltenen Messungen sowie die ergänzenden pulverdiffraktometrischen und *in-situ*-infrarotspektroskopischen Untersuchungen finden sich in Abbildung 96 und 97.

Der lanthanhaltige Strang $\infty[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]\cdot\text{thz}$ (**1**) zeigt drei endotherme Signale im Wärmefluss. In der simultanen DTA/TG geht der erste Masseverlust von 42,5 % mit einem endothermen Signal 1 bei 120 °C einher und kann dem Entweichen eines Äquivalents nicht-koordinierendes Thiazols sowie dem nachfolgenden Freisetzen zweier weiterer Äquivalente Thiazol zugeordnet werden, insgesamt somit drei Äquivalenten Thiazol (berechneter Masseverlust: 43,5 %). Diese Beobachtung weist auf eine thermisch induzierte Kondensation hin, die bis dato unbekannte Phasen bildet, die aus einem Äquivalent Thiazol pro Lanthanid bestehen. Das folgende endotherme Signal 2 bei 265 °C korreliert mit einem weiteren Masseverlust von 14 %, der dem verbleibenden Äquivalent koordinierendes Thiazol zugeordnet werden kann (berechneter Masseverlust: 14,5 %). Die Restmasse von 42 % stimmt mit dem berechneten Wert (41,9 %) für LaCl_3 überein. Diese Beobachtung lässt erkennen, dass LaCl_3 zurückgewonnen werden kann, was zudem durch Signal 3 bei 830 °C bekräftigt wird, das mit dem Schmelzpunkt von LaCl_3 korreliert, der unter gleichen Messbedingungen an der DTA/TG bestimmt wurde. Zusätzlich wird dieses Ergebnis durch temperaturabhängige Pulverdiffraktometriemessungen bestätigt. Die Diffraktogramme, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden, zeigen ab 300 °C die Rückbildung von kristallinem LaCl_3 (vgl. Abb. 96).

Der Wärmefluss von $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) zeigt vier endotherme Signale, drei davon gehen mit Massenverlusten einher. Das erste endotherme Signal 1 (100 °C, Masseverlust: 21 %) kann der Freisetzung von drei Äquivalenten Thiazol zugeordnet werden (berechneter Masseverlust: 22 %). Die zweite Massstufe korreliert mit Signal 2 (180 °C, Masseverlust: 23 %) und entspricht der Freisetzung von drei weiteren Äquivalenten Thiazol (berechneter Masseverlust: 22 %). Die Abgabe der verbleibenden zwei Äquivalente Thiazol zieht einen Masseverlust von 13 % (berechneter Masseverlust: 14,5 %) nach sich und wird begleitet von einem endothermen Signal 3 bei 270 °C.

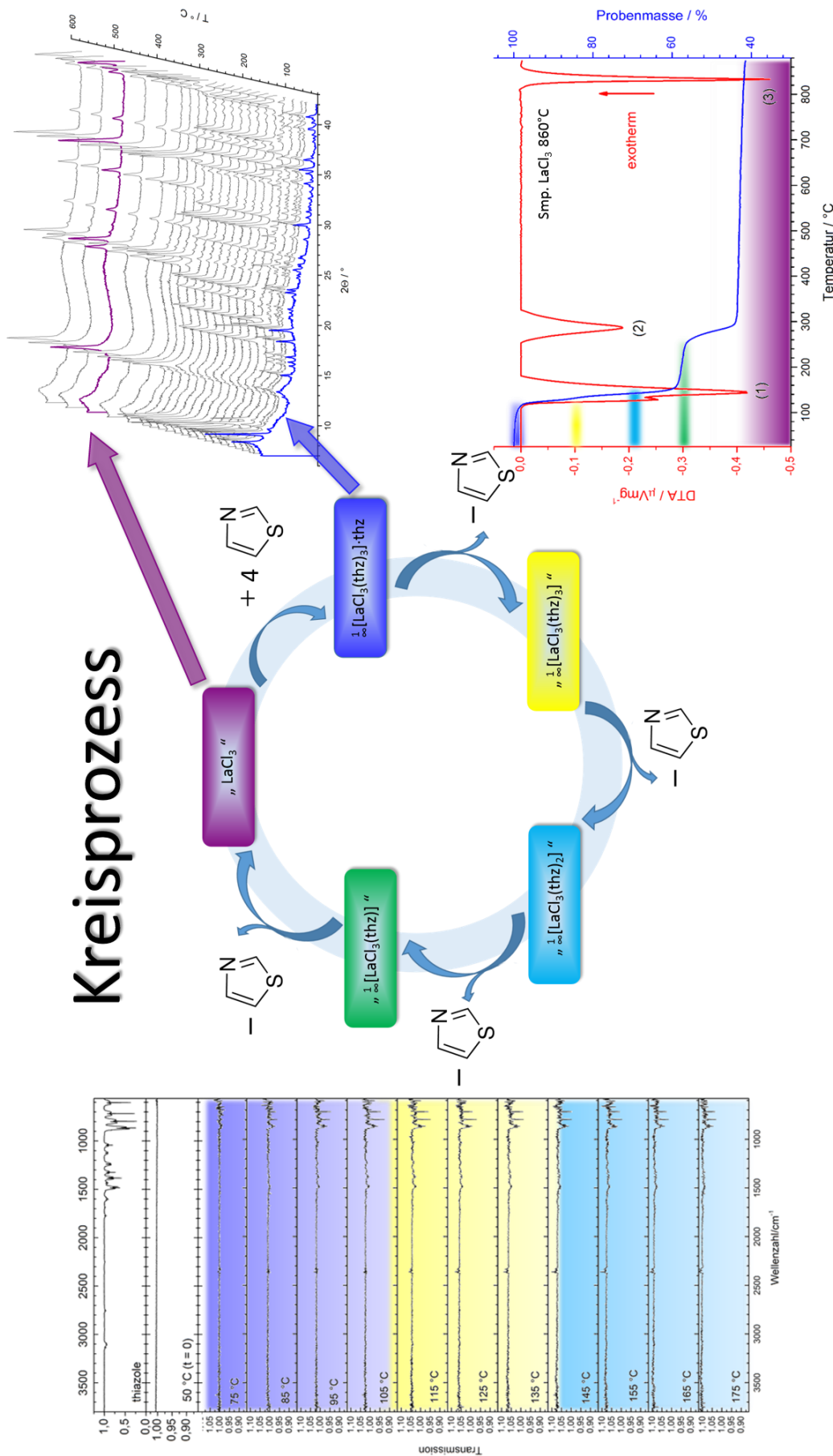


Abb. 96: Schematische Darstellung des Kreisprozesses von $[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ (1) in Kombination von temperaturabhängiger Pulverdifferfraktometrie, in-situ-IR-Spektroskopie und DTA/TG-Messungen. Die farbigen Markierungen entsprechen jeweils einer bestimmten Phase (blau-violett: $[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ (1), gelb: $[\text{LaCl}_3(\text{thz})_3]$ " (2), türkis-blau: $[\text{LaCl}_3(\text{thz})_2]$ " (3), grün: $[\text{LaCl}_3(\text{thz})]$ " (4), beere: LaCl_3 " (5)).

Die Restmasse von 43 % entspricht dem berechneten Wert zweier Äquivalente PrCl_3 (berechneter Masseverlust: 42 %), dies deutet wiederum auf die Rückbildung von kristallinem PrCl_3 hin. Diese Annahme wird durch das Signal 4 bei 755 °C untermauert, das mit dem an der DTA/TG bestimmten Schmelzpunkt von PrCl_3 korreliert. Weiterhin konnte dies durch temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-messungen bestätigt werden, da bei Temperaturen ab 300 °C in den Diffraktogrammen, die charakteristischen Reflexe von PrCl_3 auftreten, was die Rückbildung von kristallinem PrCl_3 zeigt (vgl. Abb. 97).

Zusätzlich wurde an $\text{LaCl}_3(\text{thz})_3 \cdot \text{thz}$ (**1**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) *in-situ*-IR-Spektroskopie durchgeführt, um komplementäre Informationen über den Freisetzungsprozess der flüchtigen Komponenten zu erhalten. Bereits durch die Massenstufen der DTA/TG-Untersuchungen deutete sich eine mehrstufige Freisetzung unzersetzter Thiazolliganden an. Die Messungen für die Gasphasen *in-situ*-IR-Spektroskopie wurden in einer Gaszelle, die mit Heizelementen in der Bodenplatte ausgestattet ist, durchgeführt. Die entsprechende Probe wurde auf eine drehbare Platte platziert und in die Zelle eingebracht. Sobald die Probe auf die beheizte Bodenplatte auftraf, nahm sie zügig die Zelltemperatur an (die angegebenen Temperaturen sind auf 10 % genau). Mit Beginn des Freisetzungsprozesses der flüchtigen Komponenten in den Verbindungen $\text{LaCl}_3(\text{thz})_3 \cdot \text{thz}$ (**1**) und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) konnten die IR-Banden detektiert werden, was die IR-Aktivität der freigesetzten Produkte zeigte. Die IR-Spektren wurden in 10 °C-Schritten aufgenommen (für **1**: 65 - 175 °C, für **7**: 50 - 280 °C, vgl. Abb. 96/97). Bei weiterem Aufheizen traten sowohl für **1** als auch für **7** die typischen IR-Thiazol-Spektren auf, die eine Freisetzung von ganzen Thiazolmolekülen bekräftigten. Somit kann durch die *in-situ*-IR-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Massenstufen, die in den TG-Messungen beobachtet werden, der Freisetzung von vollständigen, nicht zersetzten Thiazolmolekülen entsprechen.

Im höheren Temperaturbereich (ca. 250 - 300 °C) der in *in-situ*-IR-Spektroskopie sind zusätzliche IR-Signale von CO_2 und H_2O zu beobachten, die allerdings nicht aus den vermessen Proben **1** und **7** stammen. Diese sind vermutlich auf Feuchtigkeitsrückstände der Atmosphäre auf der Metalloberfläche der Zelle oder auf eine bei erhöhten Temperaturen an den Fenstern der Zelle nicht vollständige abgedichtete Probenkammer zurückzuführen. Da sich Thiazol über den ganzen untersuchten Temperaturbereich durchgängig in der Gasphase befindet, kann Thiazol als die einzige in diesem Temperaturbereich flüchtige Komponente betrachtet werden.

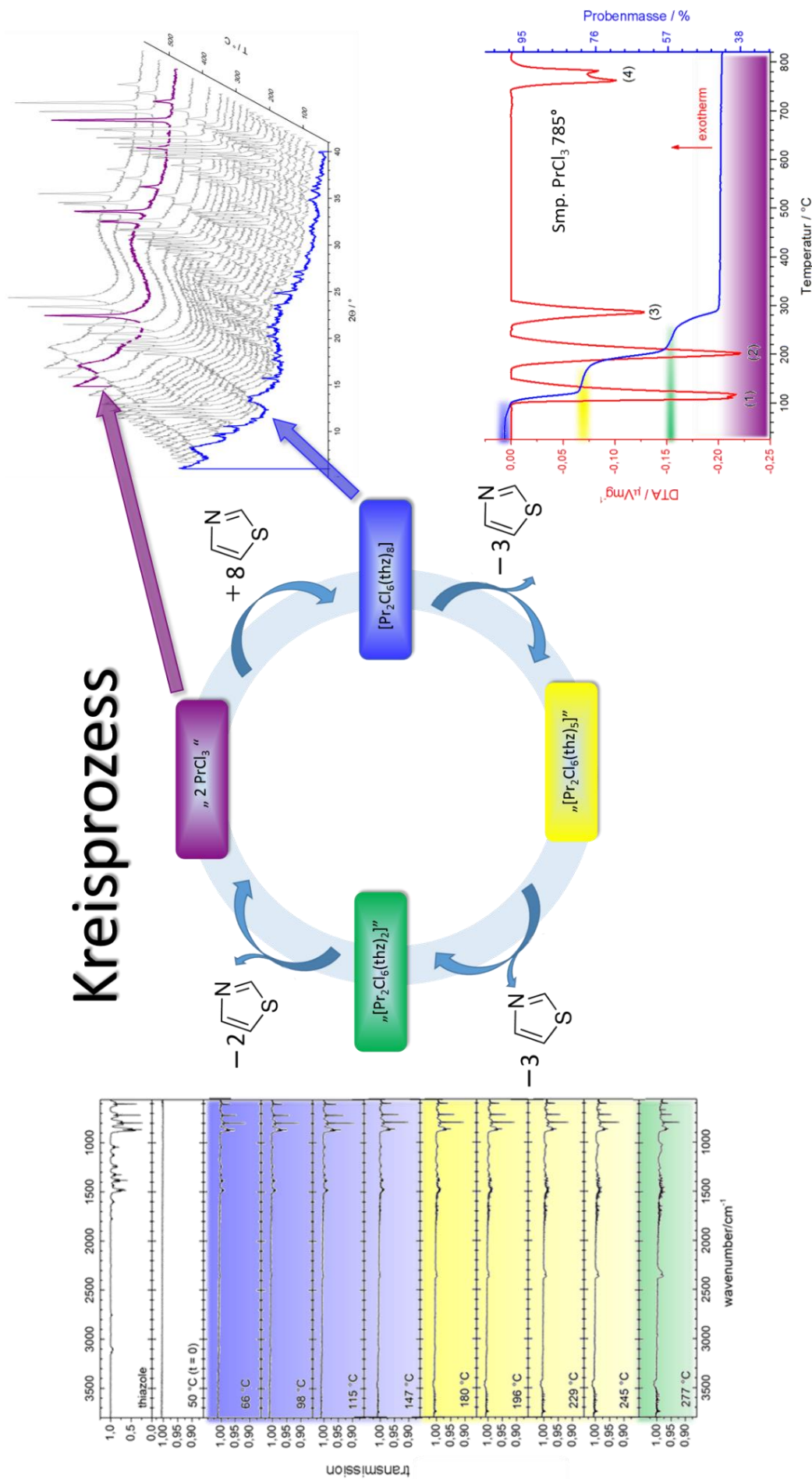


Abb. 97: Schematische Darstellung des Kreisprozesses von $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (7) in Kombination von temperaturabhängiger Pulverdifferenzialthermie, in-situ-IR-Spektroskopie und DTA/TG-Messungen. Die farbigen Markierungen entsprechen jeweils einer bestimmten Phase ($[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ -thz (7), gelb: $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_5]$; grün: $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_2]$; beere: 2PrCl_3).

Daher scheint es naheliegend, dass die Bildung der thiazolhaltigen Verbindungen thermisch umgekehrt werden kann, da LnCl_3 den festen Rückstand bildet und Thiazol, das in diesen offenen Systemen nicht zersetzt wird, die freigesetzte und flüchtige Komponente darstellt. Somit ist die Bildung der Koordinationspolymere und dimeren Komplexe reversibel, vorausgesetzt das flüchtige Thiazol kann unzersetzt aufgefangen und wieder in den Kreisprozess eingebracht werden. Diese Beobachtungen sind letztendlich ein unerwartetes Ergebnis, da bei Kontakt der beiden Reagenzien in einem geschlossenen System bei Temperaturen von $60\text{ }^\circ\text{C}$ bereits Zersetzung von Thiazol eintritt.^[82] Diese Kreisprozesse sind schematisch in Abbildung 96 und 97 gezeigt.

3.7.2 Thermische Eigenschaften von ${}^2_2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**15**), ${}^1_3[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**) und ${}^1_3[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**18**)

Um Informationen über das thermische Verhalten der zusätzlich zu Thiazol bipy-haltigen Verbindungen zu erhalten, wurden exemplarisch an dem zweidimensionalen Koordinationspolymer ${}^2_2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**15**) sowie an den Strängen ${}^1_3[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**), und ${}^1_3[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**18**) DTA/TG-Untersuchungen durchgeführt (vgl. Abb. 98 - 100). Die Schmelz- und Siedepunkte von Bipyridin (Smp. = $110 - 114\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp. = $193 - 256\text{ }^\circ\text{C}$)^[279] und Thiazol (Smp. = $-31\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp. = $117 - 118\text{ }^\circ\text{C}$)^[66] erlauben eine leichtere Zuordnung der betreffenden DTA/TG Signale.

Die gezeigten Koordinationspolymere zeigen alle ein ähnliches thermisches Verhalten, das mit vier endothermen Signalen im Wärmefluss beschrieben werden kann, von denen drei jeweils mit einer Massenstufe einhergehen. Das vierte endotherme Signal kann als Schmelzpunkt der Lanthanidtrichloride identifiziert werden. Anhand dieser Beobachtungen kann auf vergleichbare Umwandlungs- und Zersetzungsprozesse geschlossen werden, was aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Koordinationspolymere zu erwarten ist.

Aus der Schichtstruktur **15** beim ersten Massenverlust von $8,0\%$, der mit dem endothermen Signal 1 ($100\text{ }^\circ\text{C}$) einhergeht, erfolgt die Freisetzung des nicht-kordinierenden Äquivalents Thiazol (theor. Wert: $7,0\%$, vgl. Abb. 98). In den folgenden beiden Massenverlusten von 26 und 23% , die die Abgabe der koordinierenden Moleküle widerspiegelt, werden zunächst die beiden Äquivalente Thiazol (theor. Wert: $2 \times 7,0\%$) und ein Äquivalent Bipyridin (theor. Wert: $12,8\%$) freigesetzt und im Folgeprozess die beiden verbliebenen Äquivalente Bipyridin

(theor. Wert: $2 \times 12,8 \%$). Die dazugehörigen endothermen Signale 2 und 3 treten bei 150 und 195 °C auf. Die Restmasse beträgt 42 % und stimmt gut mit der berechneten Masse von zwei Äquivalenten der nicht flüchtigen Komponente CeCl_3 (theor. Wert: 40,5 %) und einer geringen Menge an karbonisiertem Material überein. Dieser Befund und das endotherme Signal 4 (775 °C), das mit dem Schmelzpunkt von CeCl_3 korreliert, der unter gleichen Messbedingungen an der DTA/TG bestimmt wurde, weisen auf eine Rückbildung von CeCl_3 hin.

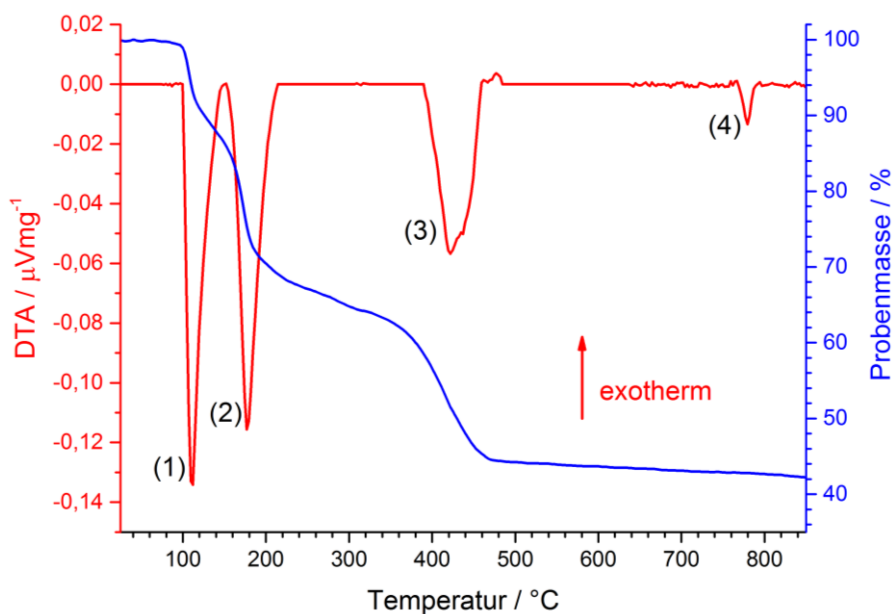


Abb. 98: DTA/TG-Untersuchung von $2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**15**).

Bei der DTA/TG-Untersuchung des eindimensionalen Strangs $1_{\infty}[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**16**) treten vier endotherme Signale auf, von denen drei mit einer Massenstufe einhergehen (vgl. Abb. 99). Das erste Signal 1 bei 115 °C korreliert mit einem gleichzeitigen Massenverlust von 38 %, der der Freisetzung der drei Äquivalente Thiazol zugeschrieben werden kann (theor. Masse: 38,7 %). Der folgende Massenverlust von 24 % bis zu einer Endtemperatur von 850 °C erfolgt über zwei Stufen (19 und 5 %), die mit zwei endothermen Signalen 2 (415 °C) und 3 (460 °C) einhergehen. Dieser Massenverlust korreliert mit der theoretischen Masse von 23,7 % des verbrückenden Äquivalents Bipyridin. Die Restmasse von 36 % ist gut mit der theoretischen Masse von PrCl_3 (37,5 %) in Einklang zu bringen. Zusätzlich kann der Schmelzpunkt (Signal 4) bei 750 °C von PrCl_3 beobachtet werden, was die Rückbildung von PrCl_3 bekräftigt.

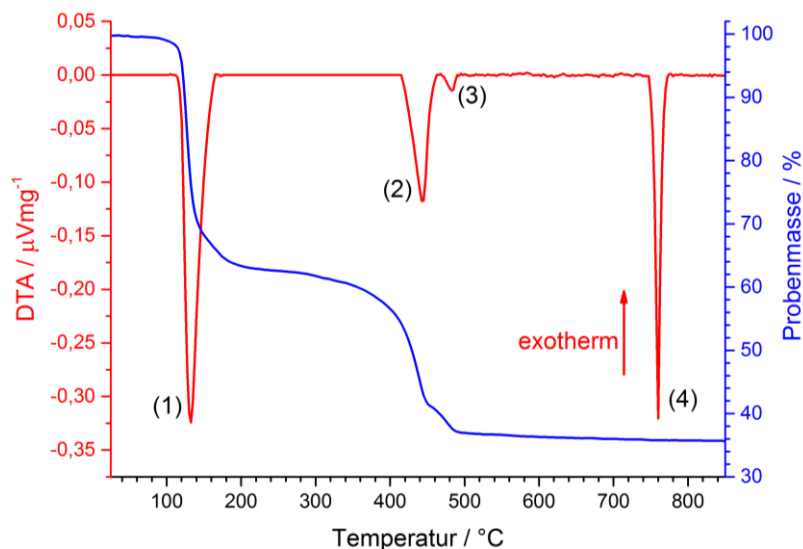


Abb. 99: DTA/TG-Untersuchung von $\frac{1}{3}[\text{PrCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**16**).

In der DTA/TG-Messung des eindimensionalen Strangs $\frac{1}{3}[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**18**) geht das erste endotherme Signal bei 145 °C mit einer Massenstufe von 37,5 % einher (vgl. Abb. 100). Diese Beobachtung kann als Freisetzung der drei Äquivalente Thiazol (theor. Masse: 38,1 %) identifiziert werden. In den beiden folgenden Massenstufen mit 13 und 11 % Massenverlust, die mit den endothermen Signalen 2 (380 °C) und 3 (500 °C) korrelieren, wird das verknüpfende Bipyridin (theor. Wert: 23,4 %) freigesetzt. Die übrige Masse von 38 % steht sehr gut im Einklang mit der theoretischen Masse des eingesetzten Salzes SmCl_3 (theor. Masse: 38,4 %). Diese Beobachtung sowie das endotherme Signal 4 bei 655 °C, das dem Schmelzpunkt von SmCl_3 zugeordnet werden kann, bestätigen die Annahme, dass SmCl_3 zurückgewonnen wird.

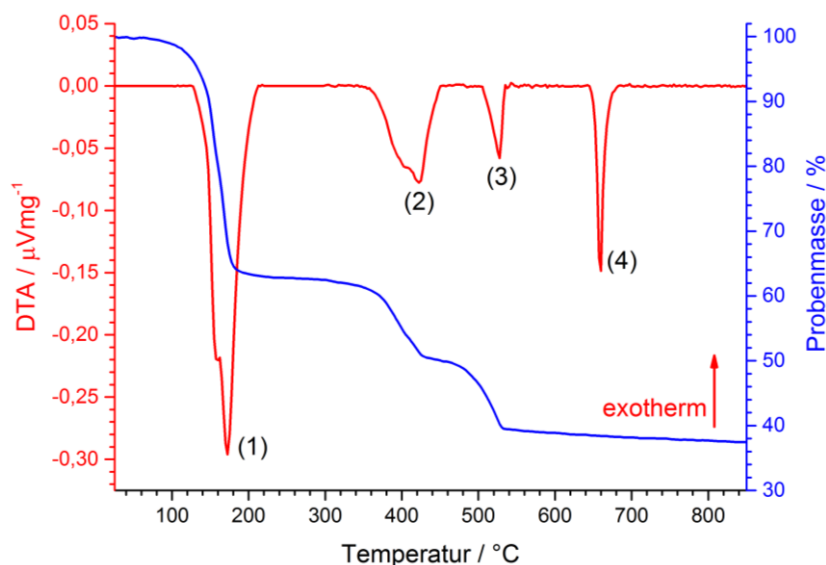


Abb. 100: DTA/TG-Untersuchung von $\frac{1}{3}[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**18**).

3.7.3 Thermische Eigenschaften von $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**), $\frac{1}{2}[\text{DyCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (**31**), $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**34**) und $[\text{HoCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**37**)

Das thermische Verhalten der dpe-haltigen Verbindungen wurde exemplarisch an $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**), $\frac{1}{2}[\text{DyCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (**31**) und $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**34**) untersucht. Die Schmelz- und Siedepunkte von dpe (Smp. = 150 - 153°C, Sdp. = 334 °C)^[280] und Thiazol (Smp. = -31°C, Sdp. = 117 - 118 °C)^[66] erlauben eine leichtere Zuordnung der DTA/TG-Signale.

Alle vermessenen dpe-Verbindungen zeigen ein nahezu gleiches thermisches Verhalten mit drei definierten Masseverlusten im Bereich um 150 °C, 340 °C und 500 °C. Diese Beobachtung deutet auf vergleichbare Umwandlungs- und Zersetzungsprozesse hin, die wiederum aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Verbindungen zu erwarten sind. Ein grundlegender Unterschied jedoch ist, dass bei dem Doppelstrang **27** eine Rückbildung von NdCl_3 zu beobachten ist.

Der Wärmefluss des Doppelstrangpolymers $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**) zeigt vier endotherme Signale, von denen drei mit Massestufen einhergehen (vgl. Abb. 101).

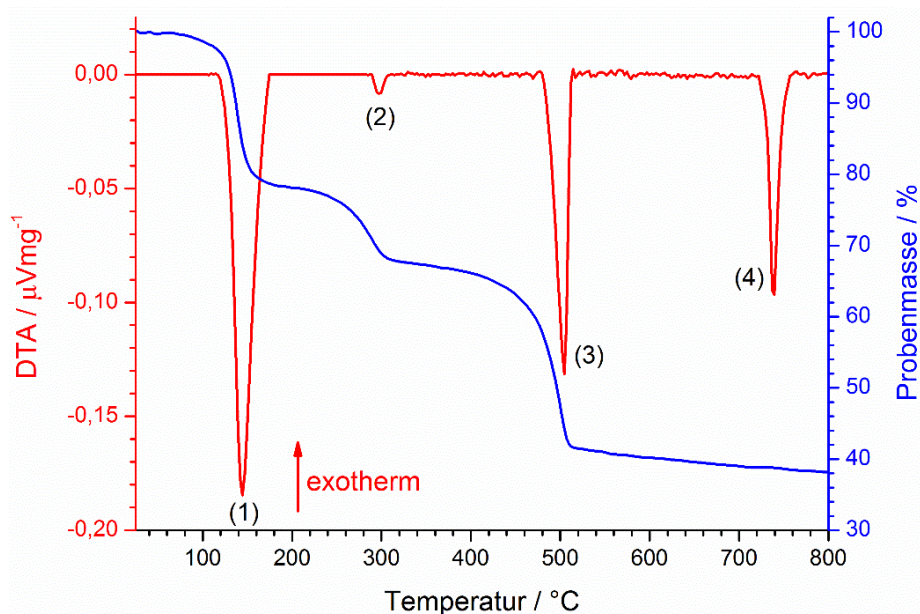


Abb. 101: DTA/TG-Untersuchung von $\frac{1}{2}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**).

Das erste endotherme Signal 1 (130 °C, Masseverlust: 22 %) kann der Freisetzung von vier koordinierenden Äquivalenten Thiazol zugeordnet werden (berechneter Masseverlust:

24,4 %). Das daraus resultierende Zwischenprodukt zersetzt sich stufenweise mit Masseverlusten von 11 und 26 %, die mit den endothermen Signalen 2 (275 °C) und 3 (490 °C) korrelieren. In der ersten Massenstufe wird ein Äquivalent dpe (berechneter Masseverlust: 13,1 %) und in der zweiten zwei Äquivalente dpe (berechneter Masseverlust: 26,2 %) freigesetzt. Die Restmasse von 38 % ist gut mit der theoretischen Masse von NdCl_3 (36,1 %) und einer geringen Menge an karbonisiertem Material in Einklang zu bringen. Zusätzlich kann der Schmelzpunkt (Signal 4) bei 735 °C von NdCl_3 beobachtet werden, was die Rückbildung von NdCl_3 bekräftigt.

Exemplarisch für die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0,5(\text{dpe}) \cdot 0,5(\text{thz})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**28**) - Yb (**33**)) und $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) wurden die Verbindungen **31** (Dy) und **34** (Ho) herangezogen (vgl. Abb. 102). Beide Verbindungen zeigen ein nahezu gleiches thermisches Verhalten. Die drei auftretenden endothermen Signale gehen jeweils mit einer Massenstufe einher. Das erste Signal 1 bei 140 °C (**34**: 135 °C) korreliert mit einer Massenstufe von 27 % (**34**: 27 %), dass mit einer Freisetzung von 2,5 (bei **31**) bzw. 2 Äquivalenten Thiazol (bei **34**, berechneter Masseverlust: **31**: 28,3 %; **34**: 24,2 %) beschrieben werden kann. In der folgenden Massenstufe (**31**: 13,5 %; **34**: 9,0 %) mit einem endothermen Signal 2 bei 310 °C (für **34**: 365 °C) wird das halbe Äquivalent nicht-koordinierendes dpe (bei **31**) bzw. ein weiteres Äquivalent Thiazol freigesetzt (bei **34**, berechneter Masseverlust: **31**: 12,1 %; **34**: 11,8 %). Ein bei 400 °C einsetzender Masseverlust (**31**: 20 %, **34**: 17,5 %) und das auftretende endotherme Signal 3 (**31**: 505 °C, **34**: 530 °C), entsprechen der Abgabe des verbleibenden koordinierenden Äquivalents dpe (theor. Wert: (**31**: 24,1 %, **34**: 25,7 %), gefolgt von einem kontinuierlichen Masseverlust auf 30 % (**34**: 41 %), bis zur Maximaltemperatur von 850 °C.

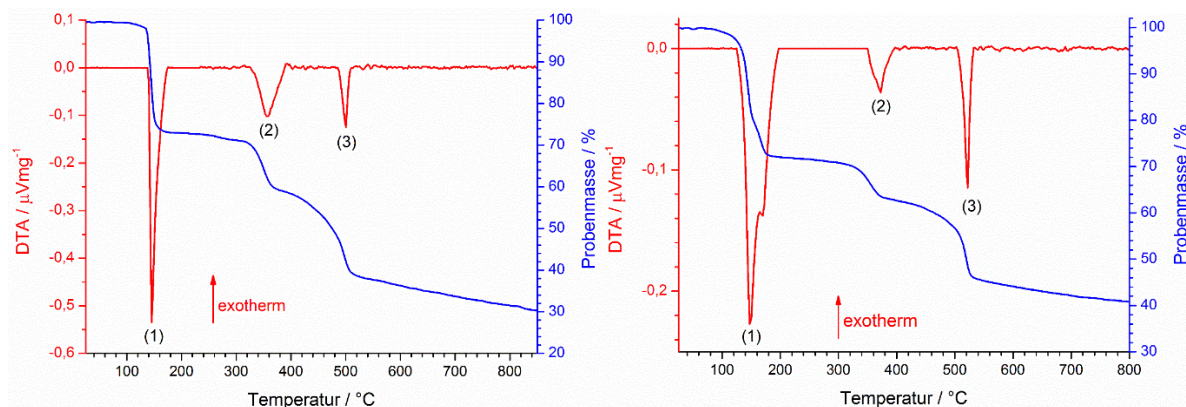


Abb. 102: DTA/TG-Untersuchungen von $\frac{1}{\infty}[\text{DyCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0,5(\text{dpe}) \cdot 0,5(\text{thz})$ (**31**) und $\frac{1}{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**).

Der theoretische Wert der aufsummierten Massen der Liganden Thiazol und dpe beträgt 64,5 % (**34**: 62,0 %), die draus resultierenden 35,5 bzw. 38 % stimmen nicht exakt mit der beobachteten Restmasse überein. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Zersetzungsrückstände von karbonisiertem Material im Tiegel zurückbleiben. Bei beiden Verbindungen konnte ebenso des Weiteren kein Schmelzpunkt (DyCl_3 Smp. = 654 °C, HoCl_3 Smp. = 718 °C)^[281] beobachtet werden, die Rückbildung von LnCl_3 bleibt also vermutlich aus. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die mögliche Bildung anderer Ln-Verbindungen.

Für die tppe-haltigen Verbindungen wurde das thermische Verhalten exemplarisch an $[\text{HoCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**37**) untersucht (vgl. Abb. 103). Die Schmelz- und Siedepunkte von tppe (Smp. = 70 - 72 °C)^[282] und Thiazol (Smp. = -31 °C, Sdp. = 117 - 118 °C)^[66] erlauben eine leichtere Zuordnung der DTA/TG-Signale.

Der Wärmefluss des Komplexes $[\text{HoCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**37**) zeigt zwei endotherme Signale, die mit Massenstufen einhergehen, die allerdings wenig ausgeprägt auftreten. Das endotherme Signal 1 bei 130 °C tritt mit dem ersten Massenverlust von 13 % auf, dass mit der Freisetzung von einem Äquivalent Thiazol beschrieben werden kann (berechneter Masseverlust: 11,0 %). Der folgende Massenverlust von 14 %, der mit Signal 2 korreliert, entspricht dem zweiten koordinierenden Äquivalent Thiazol (berechneter Masseverlust: 11,0 %), gefolgt von einem kontinuierlichen Masseverlust auf 54 % bis zu einer Endtemperatur von 880 °C. Der theoretische Wert der aufsummierten Liganden Thiazol und tppe liegt bei 66,5 %, allerdings entsprechen die daraus resultierenden 23,5 % nicht der Restmasse. Durch den schwarzen Rückstand im Tiegel, der auf karbonisierte Zersetzungsprodukte schließen lässt, kann der erhöhte Wert der Restmasse erklärt werden. Bei dieser Verbindung konnte kein Schmelzpunkt (HoCl_3 Smp. = 718 °C)^[281] beobachtet werden, eine Rückbildung von HoCl_3 bleibt aus.

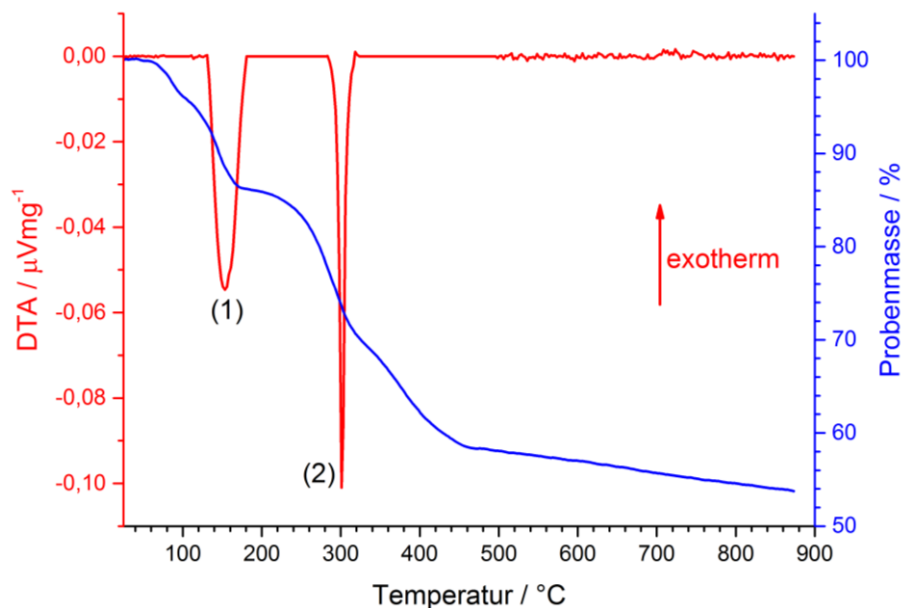


Abb. 103: DTA/TG-Untersuchung von $[\text{HoCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (**37**).

3.7.4 Thermische Eigenschaften von ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Pr (**41**), Nd (**42**), Gd (**44**)

Um Informationen über das thermische Verhalten der dpa-haltigen Verbindungen zu erhalten, wurden exemplarisch an ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**41**), Nd (**42**), Gd (**44**)) DTA/TG-Untersuchungen durchgeführt. Die Schmelz- und Siedepunkte von dpa (Smp. = 110 - 110 °C,^[283] Zersetzp. = 272 - 273 °C)^[284] und Thiazol (Smp. = -31 °C, Sdp. = 117 - 118 °C)^[66] erlauben auch hier eine leichtere Zuordnung der entsprechenden DTA/TG-Signale.

Alle betrachteten dreidimensionalen Koordinationspolymere zeigen ein nahezu gleiches thermisches Verhalten, sie weisen alle drei endotherme Signale auf, die mit Massenstufen einhergehen, mit Ausnahme von **42**, das ein viertes korrelierendes DTA-Signal mit dem Schmelzpunkt von NdCl_3 zeigt (vgl. Abb. 104, 105).

Bei der ersten Massestufe, die mit einem endothermen Signal 1 (205 °C) einhergeht, wird bei allen drei Verbindungen das nicht-kordinierende Äquivalent Thiazol freigesetzt (**41**: 13 %, **42**: 14 %, **44**: 12,5, theor. Werte: **41**: 12,2 %, **42**: 12,1 %, **44**: 11,9 %). In den Verbindungen **41** und **42** korreliert das endotherme Signal 2 bei 270 °C mit der zweiten Massestufe (**41**: 25,5 %, **42**: 25,0 %); dies kann mit dem Freisetzen eines Äquivalents koordinierenden dpa beschrieben werden (theor. Wert: **41**: 26,3 %, **42**: 26,2 %).

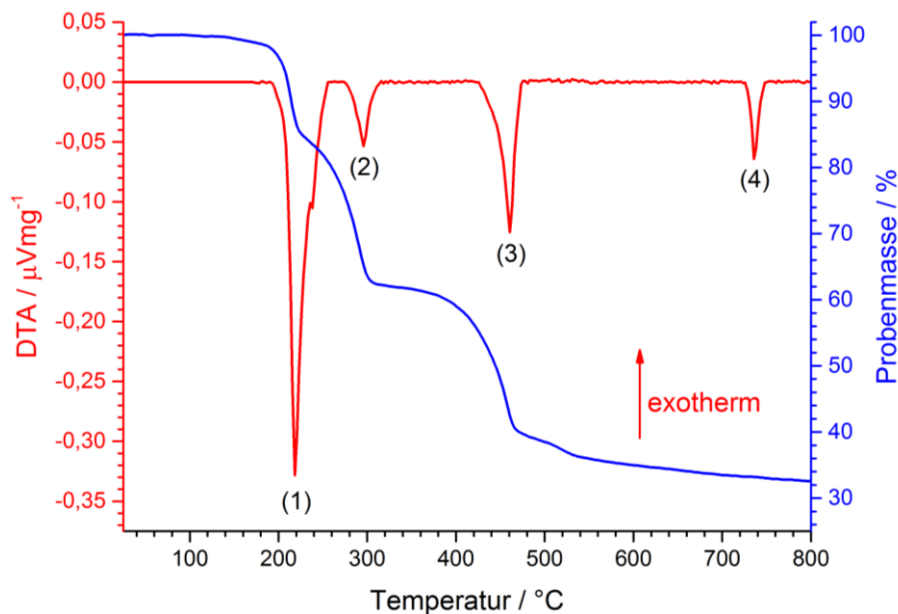


Abb. 104: DTA/TG-Untersuchung von $3[\text{NdCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (**42**).

In der Gd-haltigen Gerüstverbindung wird das entsprechende dpa-Äquivalent über zwei Massenstufen hinweg abgegeben (**44**: 26,0 %, theor. Wert: 25,7 %). Anschließend wird in allen drei Verbindungen das verbliebene Äquivalent dpa freigesetzt (Masseverlust: Pr: 21,5; **42**: 23,0; **44**: 23,5 %; theor. Wert: **41**: 26,3; Nd: 26,2; Gd: 25,7 %). Diese letzte Massenstufe geht mit dem endothermen Signal 3 für $3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**41**), Nd (**42**), Gd (**44**)) einher. Der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Masseverlusten lässt darauf schließen, dass dpa nicht als vollständiges Molekül freigesetzt wird, sondern anteilig zersetzt wird. Dies lässt sich ebenso durch schwarze Zersetzungsrückstände im Tiegel belegen. Die theoretischen Werte der nicht flüchtigen Salze PrCl_3 35,3 % (NdCl_3 : 35,6 %, GdCl_3 : 36,7 %) stimmen nahezu mit der Restmasse bei 800 °C überein (**41**: 33,0 %, **42**: 33,4%, **44**: 35,5 %). Ein Schmelzpunkt von zurückgebildeten LnCl_3 ist ausschließlich für die Verbindung $3[\text{NdCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (**42**) bei 735 °C (endothermes Signal 4) zu sehen. Ein Grund für diese Beobachtung könnte in der Signalstärke des Wärmeflusses liegen, die im Fall der Nd-haltigen Verbindung **42** im Vergleich zu **41** und **44** deutlich intensitätsstärker ist und somit eine Rückbildung von LnCl_3 bei **41** und **44** nicht beobachtet werden kann.

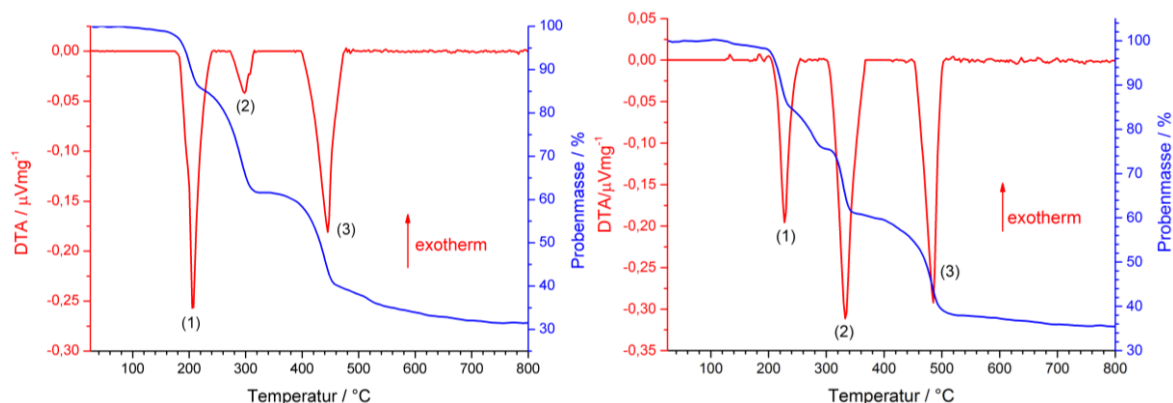


Abb. 105: DTA/TG-Untersuchungen der Verbindungen ${}^3\text{PrCl}_3(\text{dpa})_2\cdot\text{thz}$ (**41**) und ${}^3\text{GdCl}_3(\text{dpa})_2\cdot\text{thz}$ (**44**).

3.7.5 Thermische Eigenschaften von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**)

Das thermische Verhalten der pyrimidinhaltigen Verbindungen wurde exemplarisch an $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**) untersucht (vgl. Abb. 106). Die Schmelz- und Siedepunkte von Pyrimidin (Smp. = 19 - 22 °C, Sdp. = 123 - 124 °C)^[285] und Thiazol (Smp. = -31 °C, Sdp. = 117 - 118 °C)^[66] erlauben eine leichtere Zuordnung der DTA/TG-Signale.

Der Wärmefluss von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**) zeigt vier endotherme Signale, drei davon gehen mit Massenverlusten einher. Das erste endotherme Signal 1 (175 °C, Masseverlust: 24 %) kann der Freisetzung von drei koordinierenden Äquivalenten Thiazol zugeordnet werden (berechneter Masseverlust: 24,3 %). Die zweite Massestufe korreliert mit Signal 2 (235 °C, Masseverlust: 17 %) und entspricht der Freisetzung von einem weiteren Äquivalenten Thiazol und einem Äquivalent Pyrimidin (berechneter Masseverlust: 15,7 %). Die Abgabe des verbliebenden Äquivalents Pyrimidin zieht einen Masseverlust von 6,5 % und ein endothermes Signal 3 bei 305 °C in der DTA-Kurve nach sich. Die Restmasse von 51,5 % entspricht dem berechneten Wert zweier Äquivalente ErCl_3 (berechneter Masseverlust: 52 %), eine Rückbildung von ErCl_3 deutet sich hier bereits an. Diese Annahme wird durch das Signal 4 bei 745 °C, das dem Schmelzpunkt von ErCl_3 zugeordnet werden kann, untermauert.

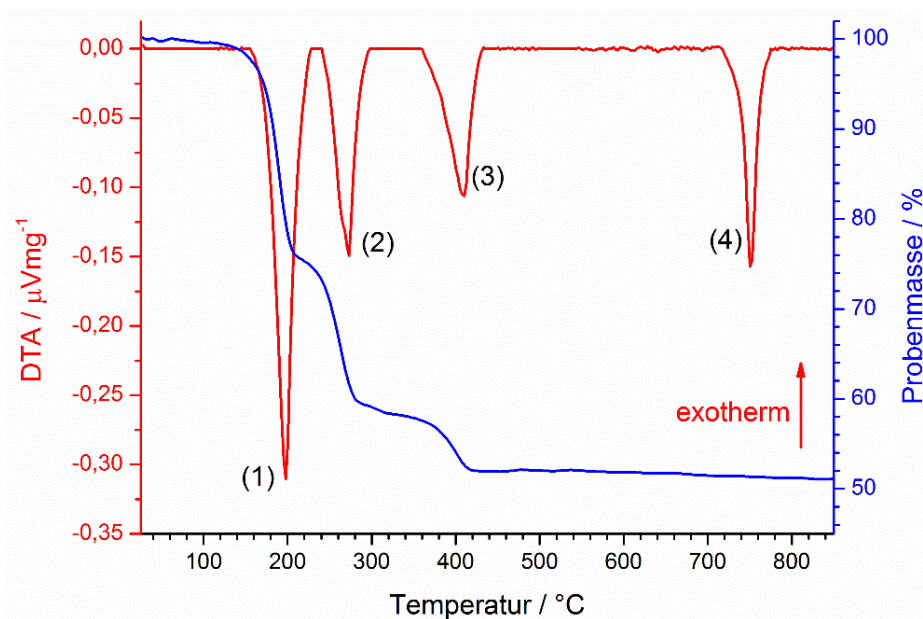


Abb. 106: DTA/TG-Untersuchung von $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**).

3.7.6 Thermische Eigenschaften von $[\text{PrCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**56**), $\frac{1}{2}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (**59**) und $\frac{2}{3}[\text{GdCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (**64**)

An $[\text{PrCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**56**) wurde exemplarisch das thermische Verhalten der pyrazolhaltigen Verbindungen untersucht (vgl. Abb. 107); für die triazolhaltigen Verbindungen wurden $\frac{1}{2}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (**59**) und $\frac{2}{3}[\text{GdCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (**64**) für die DTA/TG-Untersuchungen herangezogen (vgl. Abb. 108 und 109). Die Schmelz- und Siedepunkte von Pyrazol (Smp. = 70 °C, Sdp. = 188 °C),^[286] 1,2,4-Triazol (Smp. = 120 °C, Sdp. = 256 °C)^[287] und Thiazol (Smp. = -31 °C, Sdp. = 117 - 118 °C)^[66] erlauben eine leichtere Zuordnung der DTA/TG-Signale.

Der Wärmefluss des Komplexes $[\text{PrCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**56**) zeigt sieben endotherme Signale, die nur zum Teil mit Massenstufen einhergehen, welche wenig ausgeprägt auftreten (vgl. Abb. 107). Das endotherme Signal 1 bei 105 °C korreliert mit einem Massenverlust von 7 %, der mit der Freisetzung von einem koordinierenden Äquivalent Pyrazol beschrieben werden kann (berechneter Masseverlust: 10,8 %). Nun folgt ein kontinuierlicher Abfall der Masse auf 51 % bis zu einer Temperatur von 250 °C, der der Abgabe von zwei Äquivalenten Thiazol und einem Äquivalent Pyrazol zugeschrieben werden kann (berechneter Masseverlust: 38,4 %). Anschließend folgt ein weiterer Massenverlust von 10 %, der mit einem weiteren Äquivalent Pyrazol (berechneter Masseverlust: 10,8 %) übereinstimmt. Die Restmasse

von 38 % entspricht dem berechneten Wert eines Äquivalents PrCl_3 (berechneter Masseverlust: 39,7 %), dies deutet auf die Rückbildung von PrCl_3 hin. Diese Annahme wird durch das Signal 7 bei 755 °C, das dem Schmelzpunkt von PrCl_3 zugeordnet werden kann, bekräftigt. Anhand dieser DTA/TG-Messung kann mittels der Wärmeflussignale 1 - 6 die diskrete Abgabe jedes einzelnen koordinierenden Pyrazol- bzw. Thiazolliganden verfolgt werden.

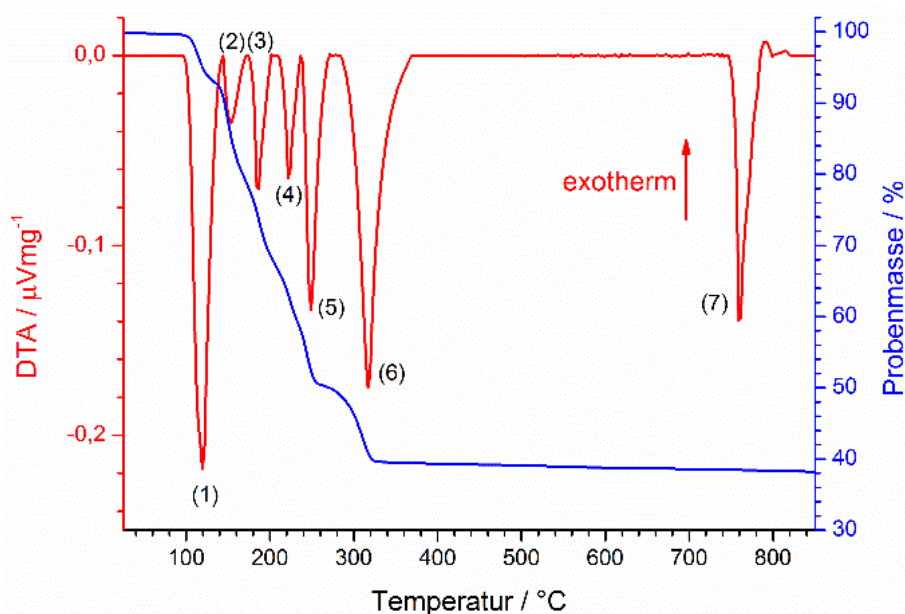


Abb. 107: DTA/TG-Untersuchung von $[\text{PrCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (**56**).

Die triazolhaltigen Verbindungen, der eindimensionale Doppelstrang $\frac{1}{2}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (**59**) sowie das Schichtpolymer $\frac{2}{3}[\text{GdCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (**64**), das durch die Verknüpfung der Doppelstränge zu Schichten zustande kommt, zeigen ein thermisches Verhalten, das sich im Wesentlichen in drei bzw. vier Schritten äußert.

Die DTA/TG-Messung der eindimensionalen Verbindung **59** zeigt zwei stark ausgeprägte endotherme Signale 1 (180 °C) und 2 (420 °C), die jeweils mit Massenverlusten einhergehen (32 % und 10 %). Die erste Massenstufe kann mit der Freisetzung von insgesamt vier Äquivalenten der koordinierenden Liganden beschrieben werden. Dies sind zwei Äquivalente Thiazol (theor. Wert: $2 \times 8,9$ %) sowie zwei Äquivalente Triazol (theor. Wert: $2 \times 7,2$ %). Hingegen werden in der Gd-haltigen Gerüstverbindung zwei Äquivalente, zunächst das leichter flüchtige nicht-koordinierende Thiazol (theor. Wert: 15,3 %) sowie ein koordinierendes Thiazol, über zwei Massenstufen (31 %) hinweg abgegeben, die mit den endothermen Signalen 1 (125 °C) und 2 (180 °C) korrelieren. Die folgende Massenstufe kann in beiden Verbindungen

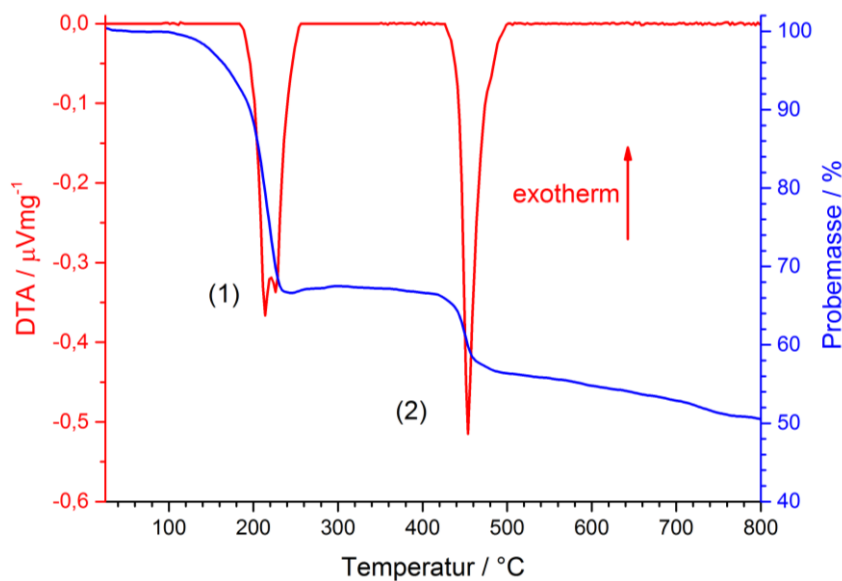


Abb. 108: DTA/TG-Untersuchung von $\frac{1}{2}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (**59**).

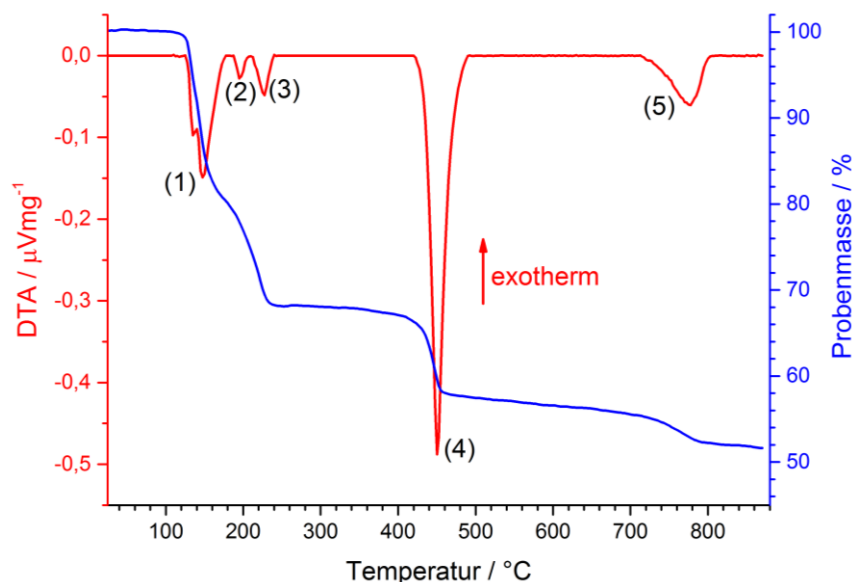


Abb. 109: DTA/TG Untersuchung von $\frac{2}{3}[\text{GdCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (**64**).

59 (Masseverlust: 8 %) und **64** (Masseverlust: 11 %) mit der Abgabe von je einem Äquivalent Triazol (theor. Wert: **59**:7,2; **64**: 12,4 %) beschrieben werden. Der anschließende kontinuierliche Massenabfall bei beiden Verbindungen deutet darauf hin, dass das verbleibende Äquivalent Triazol nicht als vollständiges Molekül freigesetzt wird, sondern sich allmählich zersetzt. Diese Vermutung wird durch schwarze Rückstände in den Tiegel und durch eine weitere Massenabnahme (ca. 6 %) einhergehend mit dem endothermen Signal 5 bei 725 °C, ebenso wie durch die leicht erhöhte Restmasse (52 %, theor. Wert GdCl_3 : 47,4 %) der Verbindung **64** bei einer Endtemperatur von 880 °C bekräftigt. Bei der Verbindung **59** hingegen

liegt die Restmasse um 1,5 % unterhalb des theoretischen Wertes der nicht flüchtigen Komponente SmCl_3 . Weiterhin kann eine Rückbildung von LnCl_3 nicht bestätigt werden, da weder der Schmelzpunkt von SmCl_3 noch der von GdCl_3 (theor. Smp. = 609 °C)^[84] als endotherme Signale im Wärmefluss der DTA-Kurve zu beobachten sind. Die endothermen Signale 2 und 3 können keinen thermischen Prozessen in der Verbindung **64** bzw. den Siede- und Schmelzpunkten der Edukte zugeordnet werden. Da anhand der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen eine röntgenographisch phasenreine Verbindung vorliegt, aber geringe Abweichungen in der Elementaranalyse zu beobachten sind, ist es möglich, dass eine amorphe Phase neben Verbindung **64** vorliegt, die die Ursache für die Signale 2 und 3 ist.

3.7.7 Thermische Eigenschaften von $[\text{ErCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (**69**)

Das thermische Verhalten der Mbim-haltigen Verbindungen wurde exemplarisch an $[\text{ErCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (**69**) untersucht. Die Schmelz- und Siedepunkte von Pyridin (Sdp. = 114 °C)^[288] und 2-Mercaptobenzimidazol (Smp. = 301 °C)^[289] erlauben eine leichtere Zuordnung der DTA/TG-Signale.

Der Wärmefluss des Komplexes $[\text{ErCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (**69**) zeigt zwei überlappende endotherme Signale (vgl. Abb. 110). Das endotherme Signal 1 bei 135 °C tritt mit dem ersten Massenverlust von 13 % auf, der mit der Freisetzung von einem nicht-kordinierenden Äquivalent Pyridin beschrieben werden kann (berechneter Masseverlust: 11,3 %). Der folgende kontinuierliche Masseverlust beginnt mit dem endothermen Signal 2 bei 175 °C und endet bei einer Restmasse von 46 % bei einer Endtemperatur von 800 °C. Der theoretische Wert der aufsummierten Liganden Pyridin und des deprotonierten 2-Mercaptobenzimidazols liegt bei 66,2 %, sodass die gemessene und die berechnete Restmasse nicht übereinstimmen. Durch den schwarzen Rückstand im Tiegel, der auf karbonisierte Zersetzungsprodukte schließen lässt, kann der erhöhte Wert der Restmasse auch hier erklärt werden.

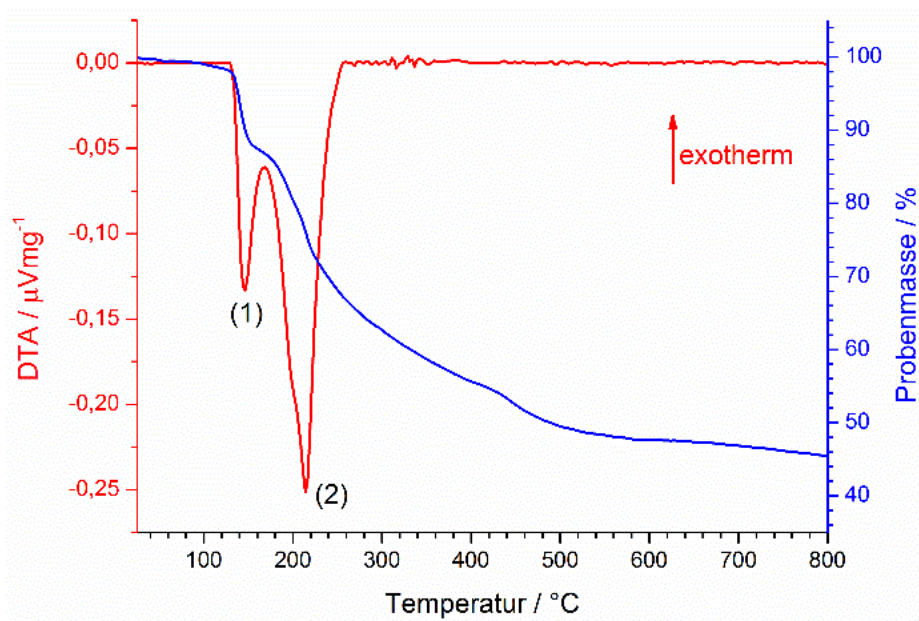


Abb. 110: DTA/TG-Untersuchung von $[ErCl_2(Mbim)(py)_3] \cdot py$ (69).

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zielsetzung dieser Arbeit war es, Koordinationspolymere mit schwefelhaltigen Liganden auf Basis der wasserfreien, trivalenten Selten-Erd-Chloride zu synthetisieren und strukturell sowie photolumineszenzspektroskopisch zu charakterisieren. Dies gelang durch die Darstellung von 69 zuvor unbekanntem Koordinationspolymeren und Komplexen (vgl. Abb. 111).

Durch die Umsetzung der Chloride mit dem Liganden Thiazol konnten bei Raumtemperatur, abhängig vom Ionenradius des Lanthanidions und der eingesetzten Menge Thiazol, sowohl Koordinationspolymere wie $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_6] \cdot \text{thz}$ (Ln = La (**1**), Ce (**2**)), dimere Komplexe $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (Ln = La (**3**), Ce (**4**), Pr (**5**), Nd (**6**)), $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**) sowie monomere Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**)) erhalten werden.

Aufgrund von Wasserspuren in Thiazol konnte zusätzlich eine wasserhaltige Phase, die als vierkerniger Cluster $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})$ (**8**) beschrieben werden kann, in dessen tetramerer Einheit erstmals eine alternierende Überkappung des Pr-Dreiecks durch μ_3 -Sauerstoff (-OH) und μ_3 -Chlor auftritt.

Durch die Zugabe eines ditopischen Liganden, der verknüpfend als Linker fungieren kann, in das Reaktionssystem aus trivalenten Lanthanidchloriden und Thiazol konnten unter solvothermalen Bedingungen eine Vielzahl an neuen Koordinationspolymeren und Komplexen erhalten werden. Als Linker, die ebenso als end-on Liganden fungieren konnten, wurden sowohl ditopische Pyridylliganden 4,4'-Bipyridin (bipy), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethen (dpe), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen (tppe), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethan (dpa), sowie die Diazine Pyrazin (pyz) und Pyrimidin (pym) aber auch Azole wie 1,2,4-Triazol (tzH) und Pyrazol (pzH) herangezogen.

Unter solvothermalen Bedingungen konnten mit den genannten Linkern vier unterschiedliche Netzwerk- bzw. Schichtstruktur-Typen generiert werden. Die Verbindungen $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Ce (**40**) - Nd (**42**), Sm (**43**), Gd (**44**) - Er (**48**), Yb (**49**), Lu (**50**)) weisen ein Netzwerk mit *dia*-Topologie auf, das durch die Verknüpfung von hexagonalen Schichten zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur führt, das zudem im Vergleich zu allen anderen thiazolhaltigen Verbindungen kein koordinierendes Thiazol enthält sondern diese als nicht-koordinierendes Molekül in den Kavitäten vorliegt. Weiterhin konnte für die Schichtstruktur der Verbindung $\frac{2}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)) ein

tetragonales, planares Shubnikov Netzwerk vom *sql*-Typ beobachtet werden und für $\infty[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**61**), Sm (**62**), Eu (**63**), Gd (**64**)) ein hexagonales Shubnikov Netzwerk vom *hcb*-Typ aus sesselförmigen Sechsringen. Für die leiterartigen Stränge $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ (Ln = Ce (**26**), Nd (**27**)) und $\infty[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**58**), Gd (**60**)), die durch die Verknüpfung der Dimere $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_4/(\text{tzH})_4]$ durch die parallel verlaufenden Linker dpe/tzH gebildet werden, ist ein uninodales 3-c Netzwerk mit dem Netztopologietyp SP-1 zu finden.

Neben den höher kondensierten Verbindungen wurden zudem eindimensionale zickzack-förmige Koordinationspolymere mit dem Liganden dpa $\infty[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) und Pyrazin $\infty[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (**51**) durch die alternierende Verknüpfung von dimeren Einheiten erhalten. Ferner konnte mit den ditopischen Pyridylliganden bipy und dpe eine Verknüpfung, der in diesen Verbindungen auftretenden Baueinheit $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_2]$ zu den strangförmigen, nahezu linearen Polymeren $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)), $\infty[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (Ln = Sm (**18**) - Er (**24**), Yb (**25**)), $\infty[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) \cdot 0.5(\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Gd (**29**) - Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**)) und $\infty[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ (**34**) beobachtet werden. Eine Verknüpfung zu einem linearen Strang wie im Falle der Linker bipy/dpe kann für tppe aufgrund der vorgegebenen Sterik des Liganden tppe nicht beobachtet werden; daher wurden hier die monomeren Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (Ln = Nd (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)) erhalten.

Weitere monomere bzw. dinukleare Komplexe konnten mit den Liganden Pyrazol $[\text{LnCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (Ln = Pr (**56**), Gd (**57**)), Pyrazin $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (Ln = Tb (**52**), Er (**53**)) und Pyrimidin $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (Ln = Tb (**54**), Er (**55**)) dargestellt werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren, die eine direkte Schwefelkoordination aufweisen. Dies gelang durch eine *in-situ* Deprotonierung der Liganden 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt) und 2-Mercaptobenzimidazol (MbimH) mit Triethylamin in Pyridin. Mittels des Stickstoffatoms im Rückgrat des Liganden amt erfolgte die Bildung der eindimensionalen Thiolat-Koordinationspolymere $\infty[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) und $[\text{HNEt}_3] \infty[\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)). Hingegen konnten mit 2-Mercaptobenzimidazol die Komplexe $[\text{LnCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ (Ln = Y (**68**), Er (**69**)) erhalten werden. In den erhaltenen Verbindungen fungieren die Thiolate als 1,3-Chelatliganden.

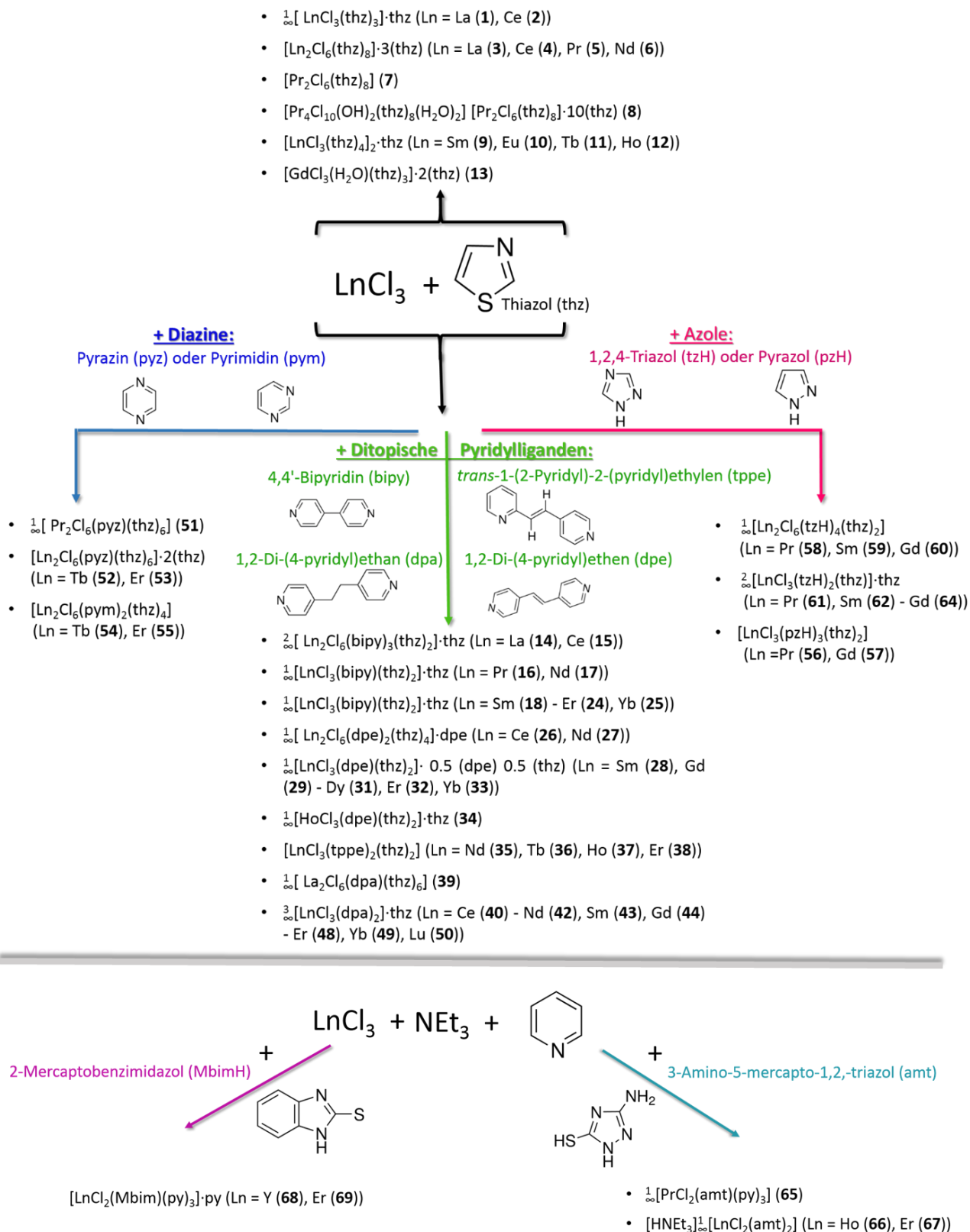


Abb. 111 Übersicht über die erhaltenen Verbindungen.

Neben der strukturellen Charakterisierung wurden die ausschließlich thiazolhaltigen Verbindungen sowie die thiazolhaltigen Koordinationspolymere und Komplexe mit diversen Linkermolekülen bzw. end-on Liganden hinsichtlich ihrer Photolumineszenzeigenschaften untersucht. Es konnte eine Vielzahl an unterschiedlichen Lumineszenzprozessen sowohl im VIS- als auch NIR-Bereich beobachtet werden. Ein effektiver Antenneneffekt, der die typische Ln^{3+} -Linienemissionen der $4f-4f$ -Übergänge im sichtbaren Bereich zur Folge hat, konnte sowohl bei den ausschließlich thiazolhaltigen Komplexen $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**)) sowie bei den monomeren Verbindungen $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ (**52**) und $[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**54**) und den Koordinationspolymeren $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**18**), Eu (**19**), Tb (**21**), Dy (**22**)) beobachtet werden. Ebenso effektiv zeigte sich ein Antenneneffekt für die Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**17**), Er (**24**), Yb (**25**)), $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (**55**), $\frac{1}{2}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**27**), Yb (**33**)), $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**35**), Er (**38**)) und $\frac{3}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**42**), Yb (**49**)) im NIR-Bereich, mit der für das jeweilige Ion entsprechenden verbreiterten Linienemission.

Ein weiterer Energietransfer, wenn Thiazol nicht in der Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen enthalten ist, wie in den Netzwerken $\frac{3}{2}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**43**), Tb (**45**), Dy (**46**)) erfolgt dennoch über Thiazol mittels Förster-Mechanismus, der ebenso die für die Ln^{3+} -Ionen typische Emission zur Folge hat. Neben den für Ln^{3+} -Ionen typischen $4f-4f$ -Übergängen wurde eine Ce-haltige Verbindung $\frac{3}{2}[\text{CeCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ (**40**) beobachtet, die eine intensiv, zitronengelbe Emission basierend auf $5d-4f$ -Übergängen aufweist. Ein weiteres Phänomen, das in erster Linie bei den Er-haltigen Verbindungen auftritt, ist der Inner-Filter-Effekt, der auf einem Reabsorptionsprozess der Ligandenemission beruht.

Die Gd-haltige Verbindung $\text{GdCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ zeigte eine durch den Schweratomeffekt begünstigte ligandenzentrierte Phosphoreszenz, hingegen konnte bei den Gd-haltigen Verbindungen mit dpe und dpa eine ligandenzentrierte Fluoreszenz beobachtet werden.

Ferner konnte durch die Koordination des Liganden Pyrazol an das Gd^{3+} -Ion abhängig von der Anregungswellenlänge ein breitbandiger Weißemitter generiert werden.

Um genauere Informationen über das thermische Verhalten der in dieser Arbeit synthetisierten Koordinationspolymere bzw. Komplexe zu erhalten, wurden diese mittels DTA/TG-Messungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass überwiegend eine stu-

fenweise Abgabe von unzersetztem Thiazol bzw. dem jeweiligen Linker bzw. end-on Liganden unter Rückbildung des eingesetzten LnCl_3 erfolgt. Exemplarisch wurde an den thiazolhaltigen Verbindungen $\frac{1}{3}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_6] \cdot \text{thz}$ und $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ neben DTA/TG-Messungen sowohl temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie und *in-situ* Infrarotspektroskopie Untersuchungen durchgeführt. Unter der Voraussetzung, dass die flüchtige Komponente Thiazol als vollständiges Thiazolmolekül aus den Strukturen bis hin zur Rückbildung des eingesetzten LnCl_3 abgegeben wird und aufgefangen werden kann, ist ein reversibler Prozess denkbar.

Zusammenfassend ist es gelungen, die Chemie von Lanthanid-Koordinationsverbindungen mit schwefelhaltigen Liganden auf Basis der wasserfreien, dreiwertigen Seltenerdchloride durch die Synthese von 69 Verbindungen, die in 24 unterschiedlichen Strukturen kristallisieren, zu erweitern. Ebenso konnten diese umfangreich lumineszenzspektroskopisch und thermisch charakterisiert werden.

5. Anhang

Anhang 1 - Experimentelle Methoden

1.1 Allgemeine Arbeitsweise

Alle Arbeitsschritte zur Darstellung, Aufreinigung sowie Analytik der erhaltenen Verbindungen in dieser Arbeit wurden unter Inert-Bedingungen durchgeführt. Dafür wurden Schlenktechniken sowie Handschuhboxen herangezogen. Die Reaktionsansätze wurden in Duran®-Glasampullen (\varnothing 10mm, Länge 10 - 12 cm) entweder bei Raumtemperatur oder bei einem bestimmten Temperaturprogramm in Röhrenöfen durchgeführt. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte mit absolutiertem Lösungsmitteln mittels Schlenktechnik.

1.2 Verwendete Chemikalien

Mit Ausnahme von Dichlormethan, das zusätzlich absolutiert wurde und 1,3-Thiazol, welches über Molsieb gelagert wurde, wurden alle im Folgenden aufgeführten Chemikalien (Tab. 52) ohne weitere Aufreinigung zur Synthese verwendet (vgl. Anhang 2).

Tab. 52: Verwendete Chemikalien mit Angaben zu Hersteller, Reinheit, Schmelz- und Siedepunkt.

Substanz	Hersteller	Reinheit / %	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C
1,3-Thiazol	Sigma-Aldrich	99	-33	117
4,4-Biipyridin	Sigma-Aldrich	98	110	305
1,2-Di(4-pyridyl)ethylen	Sigma-Aldrich	97	148-152	-
1,2-Di(4-pyridyl)ethan	Sigma-Aldrich	99	107-113	-
1,2,4-Triazol	Sigma-Aldrich	98	119-121	260
3-Amino-1,2,4-triazol-5-thiol	Sigma-Aldrich	95	> 300	-
2-Mercaptobenzimidazol	Acros	98	301-305	-
Pyrazin	Acros	99+	50-56	115
Pyrimidin	Acros	99	19-22	123-124
Pyrazol	Acros	98	67-70	186-188
Pyridin	Alfa Aesar	99	-42	115
<i>trans</i> -1-(2-Pyridyl)-2-(pyridyl)ethylen	Sigma-Aldrich	97	70-72	-
Triethylamin	Hausbestand	-	-115	88
Dichlormethan	Hausbestand	-	-97	39
YCl ₃	eigene Darstellung*	-	721	1507
LaCl ₃	eigene Darstellung*	-	860	1812

CeCl ₃	eigene Darstellung*	-	848	1727
PrCl ₃	eigene Darstellung*	-	786	1710
NdCl ₃	eigene Darstellung*	-	758	1600
SmCl ₃	eigene Darstellung*	-	686	-
EuCl ₃	Strem Chemicals	99,9	850	-
GdCl ₃	eigene Darstellung*	-	609	-
TbCl ₃	eigene Darstellung*	-	588	-
DyCl ₃	eigene Darstellung*	-	680	1500
HoCl ₃	eigene Darstellung*	-	718	-
ErCl ₃	eigene Darstellung*	-	774	1500
YbCl ₃	eigene Darstellung*	-	875	-
LuCl ₃	eigene Darstellung*	-	905	-

* über die Ammoniumhalogenidroute ^[290]

1.3 Verwendete Gerätschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sowie Charakterisierungen erfolgten mit diesen Geräten:

- Einkristallröntgendiffraktometer Bruker Smart Apex I (Fa. Bruker)
- Einkristallröntgendiffraktometer Bruker Apex II CCD (Fa. Bruker)
- Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe & Cie GmbH)
- Pulverdiffraktometer D8 Discover DaVinci-Design (Fa. Bruker)
- Photolumineszenzspektrometer Jobin Yvon Spex Fluorog 3 (Fa. Horiba)
- Photolumineszenzspektrometer Photon Technology International Quanta Master TM QM-2000-4 (AK Lambert, Würzburg)
- Photolumineszenzspektrometer Edinburgh Instruments FLSP920 (AK Marder, Würzburg)
- Differenzthermoanalysengerät NETZSCH STA-409 (Fa. Netzsch)
- Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar)
- FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo)
- IR-Spektrometer: Bruker IFS 120 HR / JASCO FT/IR-4100 (AK Prof. Fischer, Würzburg)
- Handschuhkasten LABmaster SP (Fa. MBraun)
- Handschuhkasten PURE LAB HE 2GB (Fa. Innovative Technology)
- Asymmetrisch gewickelte Korund-Röhrenöfen mit Induktionsheizung (Eigenbau) mit zugehörigen Reglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)
- Digitales Lichtmikroskop KH-1300 mit zugehöriger Steuereinheit (Fa. Hirox)

1.4 Verwendete Software

Die folgenden Computerprogramme wurden zur Auswertung, Darstellung sowie Steuerung von Geräten verwendet:

Für Einkristallstrukturdaten:

- APEX2 v2013.10-0^[291]
Graphische Oberfläche zur Auswertung von Einkristallstrukturdaten (Fa. Bruker AXS)
- Olex2-1.2^[292]
Programm zur Lösung sowie Verfeinerung von Kristallstrukturen
- SMART V5.630^[293]
Programm zur Datensammlung (Fa. Bruker AXS)
- SAINT Plus V6.45^[294]
Programm zur Datenintegration von Kristallmessungen (Fa. Bruker AXS)
- SADABS 2012/1^[295]
Programm zur empirischen Absorptionskorrektur (Fa. Bruker AXS)
- TWINABS 2012/1^[296]
Programm zur Absorptionskorrektur für Zwillingsstrukturen (Fa. Bruker AXS)
- XPREP 2008/2^[297]
Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten (Fa. Bruker AXS)
- X-SEED V2.05^[298]
Oberfläche zur Strukturlösung, -verfeinerung und graphischen Bearbeitung
- SHELXS-97^[297]
Programm zur Lösung von Kristallstrukturen
- SHELXL-97^[297]
Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen
- POV-Ray V3.6^[299]
Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen
- PLATON V1.17^[300]
Ein Multizweck-Kristallographie-Tool, das zur Überprüfung der Symmetrie gelöster und verfeinerter Kristallstrukturen dient
- Cell_now 2008/4^[301]
Programm zur Überprüfung möglicher Zwillingsstrukturen

Für Pulverdiffraktometriedaten:

- Diffrac.Suite EVA V3.1
Programm zur Auswertung von pulverdiffraktometrischen Daten (Fa. Bruker AXS)
- Win-X-POW V2.21
Programm zur Auswertung von pulverdiffraktometrischen Daten (Fa. STOE & Cie GmbH)
- Diffrac.TOPAS V4.2
Programm zur Strukturlösung sowie –verfeinerung aus pulverdiffraktometrischen Daten (A. Coelho, Fa. Bruker AXS)
- Diffrac.FileExchange
Programm zur Änderung von Dateiformaten (Fa. Bruker AXS)

- iTools V7.00
Programm zur Steuerung von Eurotherm-Temperatur-Reglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)

Sonstiges:

- OMNIC 32 V7.3.1.109
Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren (Thermo Electron Corporation)
- FluorEssence
Programm zur Auswertung von Photolumineszenzspektren (Fa. HORIBA Jobin Yvon)
- NETZSCH-Proteus V5.2
Programm zur Auswertung von differenzthermogravimetrischen Untersuchungen (Fa. Netzsch)
- ORIGIN 8.6 G
Programm zur Auswertung von graphischen Messdaten (Fa. MICROCAL)
- ChemBioDraw Ultra 12.0
Programm zur Visualisierung von Molekülen und Reaktionsschemata (Fa. CambridgeSoft)
- GIMP 2.8
Programm zur Bildbearbeitung (Fa. GIMP)
- MS-Office 2013
Text- und Datenverarbeitungsprogramme (Fa. Microsoft)

Anhang 2 - Synthesevorschriften und Analysenergebnisse

In den folgenden Abschnitten wird zunächst jeweils die allgemeine Synthesevorschrift aufgeführt und in der anhängenden Tabelle befinden sich die dazu entsprechenden Einwaagen, Ausbeuten sowie die analytischen Ergebnisse.

Synthese von $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_6] \cdot \text{thz}$ mit Ln = La (**1**), Ce (**2**), $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ mit Ln = La (**3**), Ce (**4**), Pr (**5**), Nd (**6**), $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$ (**7**), $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})$ (**8**), $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ mit Ln = Sm (**9**), Eu (**10**), Tb (**11**), Ho (**12**) sowie $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_3] \cdot 2(\text{thz})$ (**13**)

LnCl_3 (0,3 mmol, x^5 mg (für **8**: 0,5 mmol, 91 mg)) und 1,3-Thiazol (x mg) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte, ausgeheizte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. An der Vakuumlinie wurde das Reaktionsgemenge mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssigen Komponente Thiazol zu verhindern. Um das in Thiazol gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und evakuiert. Dies wurde insgesamt dreimal wiederholt, dann wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines

⁵ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

Gasbrenners abgeschmolzen. Nach Erkalten wurde diese bei Raumtemperatur für bis zu 48 h liegen gelassen um kristalline Produkte zu erhalten.

Zur Aufreinigung wurde überschüssiger Ligand im Vakuum entfernt.

Für die Verbindungen **1 - 4** und **9 - 13** konnten transparente, farblose Kristalle erhalten werden; alle Pr-haltigen Verbindungen **5, 6** und **8** kristallisieren in transparenten, grünlichen Kristallen und für $[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ (**7**) fanden sich transparente, leicht violette Kristalle. Verbindung **3** trat als Nebenphase des Bulkproduktes von ${}^{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{thz})_6] \cdot \text{thz}$ (**1**) auf. Ebenso wurde **8** als Nebenphase des Bulkproduktes von **5** identifiziert. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 53: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **1 - 13**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ /Thz mg		Ausbeute mg %		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr/ATR) /cm ⁻¹
	soll	ist	soll	ist		soll	ist	ist	
1 (Ln = La)	74	170	162	92	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ LaN ₄ S ₄ 585,78	C	24,61	23,58	3085 m, 1493 m, 1380 m, 1312 m, 1240 w, 1120 w, 1044 m, 901 m, 871 w, 806 w, 735 w, 610 m
						H	2,06	2,01	
						N	9,56	9,12	
						S	21,90	21,54	
3 (Ln = La)*	74	170	-	-	C ₃₃ H ₃₃ Cl ₆ La ₂ N ₁₁ S ₁₁ 1426,95	C	27,78	-	-
						H	2,33	-	
						N	10,80	-	
						S	24,72	-	
2 (Ln = Ce)	74	132	151	86	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ CeN ₄ S ₄ 586,99	C	24,55	24,36	3086 m, 1635 w, 1494 m, 1379 m, 1309 m, 1243 w, 1119 w, 1038 m, 903 m, 874 w, 807 w, 736 w, 611m
						H	2,06	2,01	
						N	9,54	9,47	
						S	21,85	22,30	
4 (Ln = Ce)	74	170	188	88	C ₃₃ H ₃₃ Cl ₆ Ce ₂ N ₁₁ S ₁₁ 1429,37	C	27,73	28,33	3087 m, 1635 w, 1494 m, 1380 m, 1309 m, 1243 w, 1121 w, 1038 m, 902 m, 874 w, 807 w, 736 w, 612 m
						H	2,33	2,59	
						N	10,78	10,41	
						S	24,67	23,76	
5 (Ln = Pr)	74	170	192	89	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₆ Pr ₂ N ₁₁ S ₁₁ 1430,96	C	27,70	27,87	3085 m, 1494 m, 1380 m, 1314 m, 1240 w, 1121 w, 1046 m, 901 m, 871 w, 805 w, 735 w, 611 m
						H	2,32	2,45	
						N	10,77	10,72	
						S	24,65	25,11	
6 (Ln = Pr)	74	102	157	90	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₆ Pr ₂ N ₈ S ₈ 1175,57	C	24,52	23,87	3085 m, 1494 m, 1380 m, 1314 m, 1240 w, 1121 w, 1046 m, 901 m, 871 w, 805 w, 735 w, 611 m
						H	2,06	2,11	
						N	9,53	9,25	
						S	21,82	21,88	
7 (Ln = Pr) *	91	210	-	-	C ₇₈ H ₇₈ Cl ₁₆ Pr ₆ N ₂₆ S ₂₆ 3696,10	C	25,35	-	-
						H	2,29	-	
						N	9,85	-	
						S	22,56	-	
8 (Ln = Nd)	75	179	197	91	C ₃₃ H ₃₃ Cl ₆ Nd ₂ N ₁₁ S ₁₁ 1437,62	C	27,57	28,72	3096 m, 1493 m, 1379 m, 1313 m, 1239 w, 1119 w, 1046 m, 901 m, 871 w, 804 w, 733 w, 612 m
						H	2,31	2,60	
						N	10,72	10,34	
						S	24,53	23,36	

9 (Ln = Sm)	77	128	167	87	$C_{27}H_{27}Cl_6Sm_2N_9S_9$ 1279,60	C	25,34	25,45	3403 w, 3083 m, 1653 m, 1540 m, 1495 m, 1382 m, 1312 m, 1243 m, 1125 w, 1051 s, 905 s, 872 m, 830 m, 808 m, 754 m, 726 w, 615 s
						H	2,13	2,29	
						N	9,85	9,97	
						S	22,55	22,29	
10 (Ln = Eu)	78	128	176	92	$C_{27}H_{27}Cl_6Eu_2N_9S_9$ 1282,81	C	25,28	25,83	3403 w, 3093 m, 1495 m, 1381 m, 1311 s, 1246 m, 1119 m, 1050 s, 904 s, 872 m, 831 m, 811 m, 749 m, 726 m, 615 s
						H	2,12	2,24	
						N	9,83	9,89	
						S	22,50	22,38	
13 (Ln=Gd)*	79	128	-	-	$C_{15}H_{17}Cl_3GdN_5S_5O$ 707,27	C	25,47	-	-
						H	2,42	-	
						N	9,90	-	
						S	22,67	-	
11 (Ln = Tb)	80	128	175	89	$C_{27}H_{27}Cl_6Tb_2N_9S_9$ 1296,73	C	25,01	25,32	3403 w, 3089 m, 1496 m, 1381 m, 1311 s, 1243 m, 1121 m, 1047 m, 905 s, 874 m, 849 w, 812 s, 744 m, 726 m, 613 s
						H	2,10	2,13	
						N	9,72	9,71	
						S	22,26	22,73	
12 (Ln = Ho)	81	128	171	87	$C_{27}H_{27}Cl_6Ho_2N_9S_9$ 1308,74	C	24,78	24,43	3394 w, 3090 m, 1497 m, 1381 m, 1311 s, 1244 m, 1120 m, 1047 s, 904 s, 870 m, 814 m, 746 m, 613 s
						H	2,08	2,07	
						N	9,63	9,45	
						S	22,05	20,54	

* für diese Verbindung konnten nur einzelne Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse isoliert werden, daher waren keine weiteren analytischen Untersuchungen möglich.

Synthese von ${}^2_{\infty}[Ln_2Cl_6(bipy)_3(thz)_2] \cdot thz$ mit Ln = La (**14**), Ce (**15**), ${}^1_{\infty}[LnCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ mit Ln = Pr (**16**), Nd (**17**) sowie ${}^1_{\infty}[LnCl_3(bipy)(thz)_2] \cdot thz$ mit Ln = Sm (**18**), Eu (**19**), Gd (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Ho (**23**), Er (**24**), Yb (**25**)

$LnCl_3$ (0,33 mmol, x^6 mg), 4,4'-Bipyridin (= bipy) (0,3 mmol, 47 mg) sowie 1,3-Thiazol (0,9 mmol, 77 mg, 0,06 ml) wurden unter Argon in einem Handschuhkasten in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Um ein Entweichen der flüssigen Komponente Thiazol zu verhindern und das gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dieses Vorgehen wurde dreimal wiederholt, anschließend wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur in 48 h auf 100 °C, dann in weiteren 12 °C/h auf 115°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde 24 h gehalten und dann in 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte zweimal mit je 1 ml absolutiertem Dichlormethan gewaschen.

⁶ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

Für die Verbindungen ${}^1\text{[LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Pr (**16**), Nd (**17**)) konnten die typischen, transparent grünen und violetten Kristalle erhalten werden; ${}^2\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = La (**14**), Ce (**15**)) sowie ${}^1\text{[LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Sm (**18**), Eu (**19**), Gd (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Yb (**25**)) kristallisieren in transparenten, farblosen Kristallen und für ${}^1\text{[LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Ho (**23**), Er (**24**)) fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 54: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **14 - 25**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ / mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr/ATR)/cm ⁻¹
		mg	%		soll	ist		
14 (Ln = La)*	81	58	33	C ₃₉ H ₃₃ Cl ₆ La ₂ N ₉ S ₃ 1214,48	C	38,57	29,39	3050 m, 3364 m, 3088 m, 3052 m, 1600 vs, 1531 m, 1492 m, 1415 s, 1377 w, 1334 vw, 1311 m, 1227 m, 1122 m, 1072 m, 1045 m, 1003 m, 895 m, 872 w, 830 w, 810 s, 725 m
					H	2,74	2,07	
					N	10,38	7,78	
					S	7,92	5,32	
15 (Ln = Ce)	81	72	40	C ₃₉ H ₃₃ Cl ₆ Ce ₂ N ₉ S ₃ 1216,90	C	38,49	37,71	3424 vw, 3085 m, 2918 w, 1601 vs, 1531 m, 1489 m, 1416 m, 1380 m, 1311 w, 1261 vw, 1223 w, 1122 m, 1107 s, 1072 w, 1045 m, 999 w, 894 m, 871 m, 825 w, 806 vs, 736 w, 717 w
					H	2,573	2,49	
					N	10,36	10,30	
					S	7,90	6,94	
16 (Ln = Pr)	82	122	62	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ PrN ₅ S ₃ 658,84	C	34,64	34,41	3094 w, 2917 w, 1601 s, 1531 w, 1489 m, 1416 m, 1381 m, 1311 m, 1261 w, 1238 w, 1223 w, 1119 s, 1072 w, 1045 m, 1003 w, 937 vw, 903 m, 876 w, 864 m, 810 vs, 729 m, 689 vw
					H	2,60	2,44	
					N	10,63	9,99	
					S	14,60	11,71	
17 (Ln = Nd)	83	129	65	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ NdN ₅ S ₃ 662,17	C	34,46	35,04	3095 w, 2917 w, 1601 s, 1531 w, 1489 m, 1416 m, 1381 m, 1311 m, 1261 w, 1238 w, 1223 w, 1164 w, 1119 s, 1072 w, 1045 m, 1003 w, 937 vw, 903 m, 876 w, 860 m, 810 vs, 732 m, 709 vw
					H	2,59	2,27	
					N	10,58	10,12	
					S	14,52	11,18	
18 (Ln = Sm)	85	148	74	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ SmN ₅ S ₃ 668,29	C	34,15	33,86	3097 s, 1605 s, 1531 w, 1493 m, 1417 m, 1381 m, 1311 m, 1238 w, 1223 w, 1119 m, 1072 w, 1043 s, 1003 m, 904 m, 877 w, 860 w, 810 vs, 731 m
					H	2,56	2,67	
					N	10,48	9,94	
					S	14,40	13,17	
19 (Ln = Eu)	85	131	65	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₃ EuN ₅ S ₃ 669,90	C	34,07	33,79	3097 w, 1602 s, 1531 w, 1492 m, 1415 m, 1381 m, 1311 m, 1238 w, 1223 w, 1118 m, 1072 w, 1043 s, 1002 m, 904 m, 861 w, 810 vs, 736 m, 708 vw
					H	2,56	2,46	
					N	10,45	10,01	
					S	14,36	10,21	

20 (Ln = Gd)	87	153	75	$C_{19}H_{17}Cl_3GdN_5S_3$ 675,18	C	33,80	34,19	3099 w, 1603 s, 1531 w, 1492 m, 1415 m, 1381 m, 1311 m, 1238 w, 1222 w, 1118 m, 1072 w, 1045 s, 1003 m, 905 m, 878 m, 860 w, 814 vs, 732 m
					H	2,54	2,36	
					N	10,37	10,41	
					S	14,25	13,53	
21 (Ln = Tb)	88	152	75	$C_{19}H_{17}Cl_3TbN_5S_3$ 676,86	C	33,72	33,90	3097 w, 3047 w, 1605 s, 1531 w, 1493 m, 1416 m, 1381 m, 1311 m, 1238 vw, 1223 w, 1119 m, 1072 w, 1045 s, 1003 m, 906 m, 876 m, 860 w, 810 vs, 775 w, 733 m
					H	2,53	2,32	
					N	10,35	10,23	
					S	14,21	11,96	
22 (Ln = Dy)	89	127	62	$C_{19}H_{17}Cl_3DyN_5S_3$ 680,43	C	33,54	33,03	3101 w, 1603 s, 1531 w, 1493 m, 1416 m, 1381 m, 1311 m, 1238 w, 1223 w, 1119 m, 1072 w, 1045 s, 1003 m, 906 m, 879 w, 858 w, 816 vs, 731 m
					H	2,52	2,37	
					N	10,29	10,06	
					S	14,14	10,92	
23 (Ln = Ho)	90	140	68	$C_{19}H_{17}Cl_3HoN_5S_3$ 682,86	C	33,42	35,53	3100 m, 1602 s, 1532 w, 1493 m, 1416 m, 1382 m, 1311 m, 1238 m, 1224 m, 1119 m, 1072 w, 1045 s, 1004 m, 906 m, 879 m, 860 w, 810 vs, 732 m
					H	2,51	2,61	
					N	10,26	10,28	
					S	14,09	11,85	
24 (Ln = Er)	90	146	71	$C_{19}H_{17}Cl_3ErN_5S_3$ 685,19	C	33,31	33,75	3102m, 1605 s, 1531 w, 1493 m, 1416 m, 1383 m, 1311 m, 1239 m, 1223 m, 1119 m, 1073 w, 1044 s, 1002 w, 907 m, 879 m, 861 w, 815 vs, 733 m
					H	2,50	2,53	
					N	10,22	1,35	
					S	14,04	14,22	
25 (Ln = Yb)	92	157	76	$C_{19}H_{17}Cl_3YbN_5S_3$ 690,97	C	33,03	33,05	3101 w, 1605 s, 1531 w, 1493 m, 1416 m, 1381 m, 1311 m, 1238 w, 1223 w, 1119 m, 1072 w, 1045 s, 1003 m, 906 m, 879 w, 860 w, 814 vs, 733 m
					H	2,48	2,43	
					N	10,14	9,56	
					S	13,92	10,34	

* die starke Abweichung der CHN-Werte für diese Verbindung kann durch nicht vollständig umgesetztes $LaCl_3$ erklärt werden; die genaue Erläuterung hierfür findet sich in Kapitel 3.2.1.

Synthese von ${}^1_\infty[Ln_2Cl_6(dpe)_2(thz)_4] \cdot dpe$ mit Ln = Ce (**26**), Nd (**27**), ${}^1_\infty[LnCl_3(dpe)(thz)_2] \cdot 0.5 (dpe) 0.5 (thz)$ mit Ln = Sm (**28**), Gd (**29**), Tb (**30**), Dy (**31**), Er (**32**), Yb (**33**) sowie ${}^1_\infty[HoCl_3(dpe)(thz)_2] \cdot thz$ (**34**)

$LnCl_3$ (0,3 mmol, x^7 mg), 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (= dpe) (0,6 mmol, 110 mg) sowie 1,3-Thiazol (0,9 mmol, 77 mg, 0,06 ml) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Um ein Entweichen der flüssigen Komponente Thiazol zu verhindern und das gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem mit flüssigen Stickstoff eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und evakuiert. Dies wurde dreimal wiederholt, dann

⁷ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Nach Erkalten der Reaktionsampullen wurden diese in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 1,4 °C/h auf 100 °C, dann mit 1 °C/h auf 125 °C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 48 h gehalten und dann mit 2 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte zweimal mit je 1 ml absolutiertem Dichlormethan gewaschen.

Für die Verbindung $^1_{\infty}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**27**) konnten transparent-violette Kristalle erhalten werden, $^1_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (**26**), $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{thz})$ (Ln = Sm (**28**), Gd (**29**), Tb (**30**), Dy (**31**), Yb (**33**)) kristallisieren in transparenten, farblosen Kristallen und für $^1_{\infty}[\text{ErCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})\cdot 0.5(\text{thz})$ (**32**) sowie für $^1_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (**34**) fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 55: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **26 - 34**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ / mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr/ATR)/ cm ⁻¹
		mg	%		soll	ist		
26 (Ln = Ce)	74	132	64	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₆ CeN ₁₀ S ₄ 1380,14	C	41,77	41,09	3047 w, 1609 vs, 1557 vw, 1504 vw, 1494 m, 1428 m, 1380 m, 1310 vw, 1247 vw, 1206 w, 1077 m, 1047 m, 1012 s, 982 m, 828 s, 725 m
					H	3,07	2,99	
					N	10,15	9,90	
					S	9,29	9,49	
27 (Ln = Nd)	75	153	73	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₆ NdN ₁₀ S ₄ 1388,39	C	41,52	39,89	3066 w, 1608 vs, 1556 vw, 1503vw, 1493 m,1427 m, 1380 m, 1309 vw, 1242 vw, 1207 w, 1074 m, 1047 m, 1009 s, 987 m, 829 s, 723 m
					H	3,05	2,83	
					N	10,09	9,79	
					S	9,24	7,94	
28 (Ln = Sm)	77	127	57	C ₅₁ H ₄₅ Cl ₆ Sm ₂ N ₁₁ S ₅ 1485,76	C	41,23	42,20	3051 w, 1605 vs, 1556 vw, 1504 m, 1427 m, 1204 w, 1048 m, 1010 s, 974 msh, 828 s, 550 vs
					H	3,05	3,11	
					N	10,37	10,28	
					S	10,79	10,79	
29 (Ln = Gd)	79	143	64	C ₅₁ H ₄₅ Cl ₆ Gd ₂ N ₁₁ S ₅ 1499,54	C	40,85	39,98	3051 w, 1603 vs, 1556 vw, 1495 m, 1427 m, 1382 m, 1311 vw, 1245 vw, 1072 m, 1046 m, 1014 s, 872 m, 828 s, 800 m, 738 m
					H	3,02	2,90	
					N	10,27	9,79	
					S	10,69	10,71	
30 (Ln = Tb)	80	148	61	C ₅₁ H ₄₅ Cl ₆ Tb ₂ N ₁₁ S ₅ 1502,89	C	40,76	40,29	3047 w, 1609 vs, 1556 vw, 1495 m,1427 m, 1380 m, 1310 vw, 1256 vw, 1206 w, 1077 m, 1046 m,1014 s, 976 msh, 828 s, 800 m, 738 m
					H	3,02	3,00	
					N	10,25	10,32	
					S	10,67	11,70	
31 (Ln = Dy)	81	121	53	C ₅₁ H ₄₅ Cl ₆ Dy ₂ N ₁₁ S ₅ 1510,04	C	40,57	40,35	3053 w, 1607 vs, 1556 vw, 1503 m,1427 m, 1300 vw,1256 vw, 1204 w, 1066 m, 1045 m,1013 s, 976 msh, 827 s, 550 vs
					H	3,00	2,99	
					N	10,20	10,32	
					S	10,62	10,21	

34 (Ln = Ho)	81	157	74	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₃ HoN ₅ S ₃ 708,90	C	35,58	36,78	3101 w, 1607 vs, 1552 vw, 1497 m, 1429 m, 1383 m, 1308 vw, 1240 vw, 1071 m, 1045 m, 1014 s, 982 w, 872 m, 833 s, 808 m, 741 w
					H	3,70	2,74	
					N	9,88	9,67	
					S	13,57	12,21	
32 (Ln = Er)	82	117	51	C ₅₁ H ₄₅ Cl ₆ Er ₂ N ₁₁ S ₅ 1519,56	C	40,31	40,36	3053 w, 1606 vs, 1557 vw, 1504 m, 1428 m, 1384 m, 1307 vw, 1221 vw, 1074 m, 1047 m, 1015 s, 872 m, 829 s, 801 m, 737 m
					H	2,98	3,04	
					N	10,14	9,77	
					S	10,55	9,91	
33 (Ln = Yb)	84	106	47	C ₅₁ H ₄₅ Cl ₆ Yb ₂ N ₁₁ S ₅ 1531,12	C	40,01	40,64	3050 w, 1609 vs, 1558 vw, 1501 m, 1495 m, 1426 m, 1383 m, 1309 vw, 1239 vw, 1072 m, 1047 m, 1014 s, 872 m, 829 s, 803 m, 736 m
					H	2,96	2,96	
					N	10,06	10,13	
					S	10,47	10,06	

Synthese von [LnCl₃(tppe)₂(thz)₂] mit Ln = Nd (**35**), Tb (**36**), Ho (**37**), Er (**38**)

LnCl₃ (0,3 mmol, x⁸ mg), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(pyridyl)ethylen (= tppe) (0,7 mmol, 128 g) sowie 1,3-Thiazol (0,7 mmol, 60 mg, 0,05 ml) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssige Komponente Thiazol zu verhindern und um das gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen. Daher wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt und abschließend wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Innerhalb von 48 h wurde von Raumtemperatur auf 100 °C, in weiteren 12h auf 115°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde 24 h gehalten und dann in 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte noch mit jeweils ca. 2 ml absolutiertem Dichlormethan gewaschen.

Für die Verbindung [NdCl₃(tppe)₂(thz)₂] (**35**) konnten transparent blau-violette Kristalle erhalten werden; [TbCl₃(tppe)₂(thz)₂] (**36**) kristallisiert in transparenten, farblosen Kristallen und für [LnCl₃(tppe)₂(thz)₂] (Ln = Ho (**37**), Er (**38**)) fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Alle vier Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

⁸ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

Tab. 56: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **35 - 38**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr/ATR)/cm ⁻¹
		mg	%		soll	ist		
35 (Ln = Nd)	75	132	56	NdCl ₃ C ₃₀ H ₂₆ N ₆ S ₂ 785,31	C	45,88	46,58	3090 m, 3043 w, 1605 vs, 1581 m, 1562 w, 1497 m, 1466 m, 1431 s, 1381 m, 1308 w, 1223 m, 1142 w, 1115 m, 1045 s, 1007 w, 976 s, 903 m, 872 m, 817 s, 760 m, 738 s
					H	3,34	3,27	
					N	10,70	11,13	
					S	8,17	8,09	
36 (Ln = Tb)	80	147	61	TbCl ₃ C ₃₀ H ₂₆ N ₆ S ₂ 799,99	C	45,04	46,68	3090 m, 3043 w, 1605 vs, 1581 m, 1562 w, 1497 m, 1466 m, 1431 s, 1381 m, 1308 w, 1223 m, 1142 w, 1115 m, 1045 s, 1007 w, 976 s, 903 m, 872 m, 817 s, 760 m, 738 s
					H	3,28	3,20	
					N	10,51	10,26	
					S	8,02	7,82	
37 (Ln = Ho)	81	148	61	HoCl ₃ C ₃₀ H ₂₆ N ₆ S ₂ 805,99	C	44,71	44,69	3095 m, 3050 w, 1608 vs, 1581 m, 1566 w, 1498 m, 1458 m, 1430 s, 1382 m, 1305 w, 1225 m, 1149 w, 1116 m, 1047 m, 1011 m, 973 m, 906 m, 875 w, 816 s, 766 s, 741 m
					H	3,25	3,24	
					N	10,43	10,13	
					S	7,95	7,16	
38 (Ln = Er)	82	168	69	ErCl ₃ C ₃₀ H ₂₆ N ₆ S ₂ 808,33	C	44,58	45,04	3091 m, 3051 w, 1608 vs, 1583 m, 1566 w, 1498 m, 1464 m, 1432 s, 1381 m, 1306 w, 1225 m, 1149 w, 1119 m, 1047 s, 1011 w, 976 s, 904 m, 874 m, 818 s, 768 m, 729 s
					H	3,24	3,20	
					N	10,40	10,32	
					S	7,93	8,21	

Synthese von ${}^1_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) und ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Ce (**40**), Pr (**41**), Nd (**42**), Sm (**43**), Gd (**44**), Tb (**45**), Dy (**46**), Ho (**47**), Er (**48**), Yb (**49**), Lu (**50**)

LnCl₃ (0,3 mmol, x⁹ mg), 1,2-Di(4-pyridyl)ethan (= dpa) (0,6 mmol, 109 mg) sowie 1,3-Thiazol (4,5 mmol, 383 mg, 0,32 ml) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Um zu verhindern, dass die flüssige Komponente Thiazol entweicht und um das gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem mit flüssigen Stickstoff eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dieses Vorgehen wurde insgesamt dreimal wiederholt und anschließend die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners

⁹ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

abgeschmolzen. Nach Erkalten der Reaktionsampullen wurden diese in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 120 °C, dann mit 2 °C/h auf 160 °C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 96 h gehalten und dann mit 2 °C/h auf 120 °C und anschließend mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte zweimal mit je 1 ml absolutiertem Dichlormethan gewaschen.

Für die Verbindungen ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ mit Ln = Pr (**41**), Nd (**42**), konnten die jeweils typischen, transparent grünen bzw. violetten Kristalle erhalten werden, ${}^1[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$ (**39**) und ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Ce (**40**), Sm (**43**), Gd (**44**), Tb (**45**), Dy (**46**), Yb (**49**), Lu (**50**)) kristallisieren in transparenten, farblosen Kristallen und für ${}^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (Ln = Ho (**47**), Er (**48**)), fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 57: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **39 - 50**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ / mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr /ATR) /cm ⁻¹
		mg	%		soll	ist		
39 (Ln = La)	74	62	35	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₆ La ₂ N ₈ S ₆ 1185,55	C	30,39	30,93	3088 w, 3050 w, 1608 vssh, 1560 m, 1491 m, 1455 w, 1421 ssh, 1379 s, 1311 s, 1237 m, 1123 vw, 1049 vs, 1006 m, 940 w, 900 s, 872 m, 826 vs, 744 s
					H	2,55	2,68	
					N	9,45	9,07	
					S	16,23	14,31	
40 (Ln = Ce)	74	87	41	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ CeN ₅ S 700,08	C	46,32	47,75	3084 w, 3049 w, 2962 vw, 1609 vssh, 1558 m, 1501 m, 1424 vs, 1379 ssh, 1314 w, 1261 m, 1226 vs, 1104 w, 1070 m, 1041 m, 1010 vs, 862 w, 829 m, 810 s, 736 m, 625 w, 604 m, 536 s, 489 w
					H	3,89	4,10	
					N	10,00	9,66	
					S	4,58	4,52	
41 (Ln = Pr)	74	142	68	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ PrN ₅ S 700,88	C	46,27	46,69	3080 w, 3034 w, 2930 vw, 2858 vw, 1610 vssh, 1558 m, 1503 m, 1479 m, 1423 vs, 1379 ssh, 1318 w, 1226 vs, 1120 w, 1071 m, 1040 m, 1011 vs, 878 vw, 861 w, 830 s, 814 s, 728 m, 625 w, 600 m, 537 s, 521 vw, 489 w
					H	3,88	3,85	
					N	9,99	9,86	
					S	4,58	3,75	
42 (Ln = Nd)	75	138	65	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ NdN ₅ S 704,21	C	46,05	46,48	3081 w, 3034 w, 2930 vw, 2858 vw, 1611 vssh, 1558 m, 1503 m, 1479 m, 1424 ssh, 1380 m; 1318 w, 1226 vs, 1125 w, 1072 vs, 1042 m, 1012 vs, 878 vw, 861 m, 830 s, 810 s, 729 m, 625 w, 600 m, 537 s, 521 w, 4901 w, 425 m
					H	3,86	3,94	
					N	9,94	9,71	
					S	4,55	4,42	

43 (Ln = Sm)	77	113	53	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ SmN ₅ S 710,33	C	45,65	46,27	3064 w, 3035 w, 2929 vw, 2859 vw, 1611 vssh, 1558 m, 1503 m, 1480 m, 1424 vs, 1380 m, 1318 m, 1227 vs, 1120 w, 1071 s, 1040 m, 1012 vs, 878 w, 861 m, 831 s, 814 s, 730 m, 701 vs, 625 m, 600 m, 537 vs, 521 w, 491 w
					H	3,83	3,87	
					N	9,86	9,83	
					S	4,51	4,52	
44 (Ln = Gd)	79	132	62	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ GdN ₅ S 717,22	C	45,22	46,10	3083 w, 3035 w, 2929 vw, 2858 vw, 1612 vssh, 1558 m, 1503 m, 1480 m, 1424 s 1380 w, 1318 m, 1227 vs, 1120 m, 1072 m, 1040 w, 1013 vs, 978 m, 861 vw, 830 vs, 811 s, 728 s, 625 s, 600 w, 537 s, 521 w, 492 m
					H	3,79	3,92	
					N	9,76	9,62	
					S	4,47	4,43	
45 (Ln = Tb)	80	144	67	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ TbN ₅ S 718,89	C	45,11	45,90	3083 w, 3036 w, 2929 vw, 2859 vw, 1612 vssh, 1558 m, 1504 m, 1480 m, 1424 vs, 1380 m, 1318 m, 1227 vs, 1120 m, 1071 vs, 1041 m, 1013 vs, 878 vw, 861 m, 831 s, 811 s, 731 s, 625 m, 600 m, 537 s, 521 m, 491 w
					H	3,79	3,84	
					N	9,74	9,86	
					S	4,46	4,33	
46 (Ln = Dy)	81	154	71	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ DyN ₅ S 722,47	C	44,89	44,65	3086 w, 3038 w, 2919 vw, 2862 vw, 1613 vssh, 1558 m, 1504 m, 1480 m, 1427 vs, 1381 m, 1319 m, 1228 vs, 1115 m, 1072 s, 1035 m, 1013 vs, 878 vw, 860 m, 827 s, 811 s, 726 s, 623 m, 603 m, 533 s, 517 m
					H	3,77	3,76	
					N	9,69	9,33	
					S	4,43	3,65	
47 (Ln = Ho)	81	147	67	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ HoN ₅ S 724,90	C	44,74	45,56	3065 w, 3036 w, 2929 vw, 2859 vw, 1613 vssh, 1558 m, 1504 m, 1480 m, 1425 vs, 1380 m, 1318 m, 1228 vs, 1120 m, 1072 s, 1041 w, 1013 s, 878 vw, 861 m, 831 s, 814 s, 733 m, 625 m, 601 m, 537 s, 522 m, 493 w
					H	3,75	3,91	
					N	9,66	9,53	
					S	4,42	4,10	
48 (Ln = Er)	82	153	70	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ ErN ₅ S 727,23	C	44,59	44,42	3065 w, 3036 w, 2929 vw, 2859 vw, 1613 vssh, 1558 m, 1503 m, 1480 m, 1425 vs, 1380 m, 1318 m, 1228 vs, 1120 m, 1071 s, 1042 m, 1013 vs, 878 vw, 861 m, 831 s, 811 s, 732 m, 625 m, 601 m, 537 s, 522 m, 493 w
					H	3,74	3,79	
					N	9,63	9,90	
					S	4,41	4,52	
49 (Ln = Yb)	84	139	63	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ YbN ₅ S 733,01	C	44,24	44,30	3066 w, 3032 w, 2926 vw, 2859 vw, 1612 vssh, 1558 m, 1504 m, 1480 m, 1425 vs, 1380 m, 1318 m, 1227 vs, 1120 m, 1071 vs, 1042 m, 1014 s, 878 vw, 861 m, 830 s, 811 s, 731 s, 625 m, 601 m, 546 s, 522 m, 492 w
					H	3,71	3,73	
					N	9,55	9,57	
					S	4,37	4,61	

50 (Ln = Lu)	84	98	44	C ₂₇ H ₂₇ Cl ₃ LuN ₅ S 734,94	C	44,13	44,08	3083 w, 3036 w, 2929 vw, 2859 vw, 1613 vssh, 1557 m, 1503 m, 1480 m, 1424 vs, 1380 m, 1318 m, 1230 vs, 1120 m, 1070 vs, 1041 m, 1015 vs, 878 vw, 861 m, 828 s, 809 s, 731 s, 619 m, 600 m, 537 s, 521 m, 493 w
					H	3,70	3,75	
					N	9,53	9,27	
					S	4,36	4,15	

Synthese von $\frac{1}{\infty}$ [Pr₂Cl₆(pyz)(thz)₆] (**51**) sowie [Ln₂Cl₆(pyz)(thz)₆]·2(thz) mit Ln = Tb (**52**), Er (**53**)

LnCl₃ (0,3 mmol, x¹⁰ mg), Pyrazin (= pyz) (1 mmol, 80 mg) sowie 1,3-Thiazol (0,7 mmol, 60 mg, 0,05 ml) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfi-taufsatz überführt. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entwei-chen der flüssigen Komponente zu verhindern. Um das in Thiazol gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dies wurde insge-samt dreimal wiederholt, dann wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Nach Erkalten der Reaktionsampullen wurden diese in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 50 °C, dann mit 2 °C/h auf 100°C, anschließend mit 0,5 °C/h auf 135°C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 120 h gehalten und dann mit 0,5 °C/h auf 100 °C und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte noch mit jeweils ca. 2 ml absolutiertem Dichlorme-than gewaschen.

Für die Verbindung $\frac{1}{\infty}$ [Pr₂Cl₆(pyz)(thz)₆] (**51**) konnten transparent, grüne Kristalle erhalten werden, [Tb₂Cl₆(pyz)(thz)₆]·2(thz) (**52**) kristallisiert in transparenten, farblosen Kristallen und für [Er₂Cl₆(pyz)(thz)₆]·2(thz) (**53**) fanden sich transparente leicht rosa Kristalle. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 58: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **51** - **53**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr/ATR)/cm ⁻¹
		mg	%		soll	ist		
51 (Ln = Pr)	75	103	63	PrCl ₃ C ₁₁ H ₁₁ N ₄ S ₃ 542,70	C	24,35	24,42	3103 m, 3066 w, 1622 w, 1545 w, 1493 m, 1473 w, 1458 w, 1437 w, 1423 m, 1383 s, 1309 m, 1240 w, 1230 w, 1144 w, 1119 m, 1042 vs, 901 s, 874 m, 847 w, 814 m, 777 w, 750 w, 727 s
					H	2,04	1,94	
					N	10,32	10,27	
					S	17,73	16,20	

¹⁰ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

52 (Ln = Tb)	80	117	60	TbCl ₃ C ₁₄ H ₁₄ N ₅ S ₄ 645,85	C	26,04	28,01	3097 w, 3082 m, 1630 w, 1495 m, 1473 w, 1458 w, 1437 w, 1414 vs, 1383 m, 1311 m, 1240 m, 1149 w, 1126 m, 1043 s, 906 m, 874 w, 814 m, 783 w, 754 w
					H	2,18	2,36	
					N	10,84	13,33	
					S	19,86	12,36	
53 (Ln = Tb) *	82	–	–	ErCl ₃ C ₁₄ H ₁₄ N ₅ S ₄ 654,18	C	25,70	-	3090 m, 1624 w, 1497 vs, 1412 m, 1381 s, 1311 s, 1242 m, 1149 w, 1122 s, 1049 vs, 1018 w, 903 vs, 872 s, 814 s, 779 m, 760 m, 741 m, 721 m
					H	2,16	-	
					N	10,71	-	
					S	19,61	-	

* Für die Verbindung [Er₂Cl₆(pym)(thz)₆]-2(thz) (**53**) konnte aufgrund der Mehrphasigkeit, die im Pulverdiffraktogramm (s. Abb. 61) zu sehen ist, weder eine aussagekräftige CHN-Analyse angefertigt noch die Ausbeute bestimmt werden.

Synthese von [Ln₂Cl₆(pym)₂(thz)₄] mit Ln = Tb (**54**), Er (**55**)

LnCl₃ (0,3 mmol, x¹¹ mg), Pyrimidin (= pym) (1 mmol, 80 mg, 0,078 ml) sowie 1,3-Thiazol (1,4 mmol, 120 mg, 0,1 ml) wurden unter Argon in einem Handschuhkasten in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssigen Komponenten zu verhindern. Um das in Thiazol gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dies wurde insgesamt dreimal wiederholt, dann wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Nach Erkalten der Reaktionsampullen wurden diese in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 50 °C, dann mit 2 °C/h auf 100°C und anschließend mit 0,5 °C/h auf 135°C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 120 h gehalten und dann mit 0,5 °C/h auf 100 °C und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte noch mit jeweils ca. 2 ml absolutiertem Dichlormethan gewaschen.

Für die Verbindung [Tb₂Cl₆(pym)₂(thz)₄] (**54**) konnten transparente, farblose Kristalle erhalten werden und für [Er₂Cl₆(pym)₂(thz)₄] (**55**) fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Beide Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

¹¹ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

Tab. 59: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **54** und **55**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (KBr/ATR)/cm ⁻¹
		mg	%		soll	ist		
54 (Ln = Tb)	80	86	55	TbCl ₃ C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂ 515,63	C	23,29	23,08	3332 s, 3226 m, 3097 m, 1631 s, 1620 m, 1587 s, 1495 m, 1469 w, 1400 s, 1381 m, 1309 s, 1240 m, 1168 w, 1119 m, 1072 w, 1050 s, 1007 w, 905 s, 872 m, 818 m, 781 w, 748 m, 715 s
					H	1,95	1,96	
					N	10,87	10,51	
					S	12,44	13,65	
55 (Ln = Er)	82	97	62	ErCl ₃ C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂ 523,97	C	22,92	23,49	3097 s, 1621 w, 1589 vs, 1556 vw, 1542 w, 1520 w, 1495 m, 1470 m, 1399 vs, 1381 m, 1308 s, 1238 m, 1120 m, 1073 w, 1050 s, 905 s, 873 m, 819 m, 751 w, 715 m
					H	1,92	1,80	
					N	10,69	10,56	
					S	12,24	12,87	

Synthese von [LnCl₃(pzH)₃(thz)₂] mit Ln =Pr (**56**), Gd (**57**)

LnCl₃ (0,3 mmol, x¹² mg), Pyrazol (1,2 mmol, 80 g) sowie 1,3-Thiazol (1,4 mmol, 120 mg, 0,1 ml) wurden unter Argon in einem Handschuhkasten in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssigen Komponenten zu verhindern. Um das in Thiazol gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Insgesamt wurde dieser Vorgang dreimal wiederholt und die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Nach Erkalten wurden die Reaktionsampullen in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 120 °C, dann mit 2 °C/h auf 160°C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 96 h gehalten und dann mit 2 °C/h auf 120 °C und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Einkristalle mit bis zu 1 cm Kantenlänge wurden anschließend noch mit ca. 2 ml absolutem Dichlormethan gewaschen.

[LnCl₃(pzH)₃(thz)₂] mit Ln =Pr (**56**), Gd (**57**) kristallisieren in transparenten, farblosen Kristallen. Beide Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

¹² Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

Tab. 60: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **56** und **57**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %		IR (KBr/ATR)/cm ⁻¹	
		mg	%		soll	ist		
56 (Ln = Pr)	74	158	87	PrCl ₃ C ₁₅ H ₁₈ N ₈ S ₂ 621,76	C	28,98	29,34	3313 vs, 3146 w, 3104 w, 1515 w, 1495 w, 1465 m, 1399 m, 1344 s, 1309 w, 1247 w, 1156 w, 1126 vs, 1034 vs, 935 m, 901 m, 869 w, 771 vs
					H	2,92	2,94	
					N	18,02	18,03	
					S	10,32	10,03	
57 (Ln = Gd)	79	170	89	GdCl ₃ C ₁₅ H ₁₈ N ₈ S ₂ 638,10	C	28,23	29,17	3313 vs, 3146 w, 3105 w, 1516 w, 1496 w, 1465 m, 1398 m, 1345 s, 1308 m, 1254 w, 1153 w, 1126 vs, 1034 vs, 934 m, 912 m, 868 w, 771 vs
					H	2,84	2,80	
					N	17,56	18,34	
					S	10,05	8,08	

Synthese von ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ mit Ln = Pr (**58**), Sm (**59**), Gd (**60**) und ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})] \cdot \text{thz}$ mit Ln = Pr (**61**), Sm (**62**), Eu (**63**), Gd (**64**)

LnCl₃ (0,3 mmol, x¹³ mg), 1,2,4-Triazol (= tzH) (0,6 mmol, 42 mg) sowie 1,3-Thiazol (0,7 mmol, 60 mg, 0,05 ml) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssigen Komponenten zu verhindern. Um das in Thiazol gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt und abschließend wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 50 °C, dann mit 2 °C/h auf 100 °C und anschließend mit 1 °C/h auf 122 °C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 96 h gehalten und dann zuerst mit 1 °C/h auf 100 °C und dann mit 2 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die erhaltenen Produkte mehrfach mit jeweils ca. 2 ml absolutiertem Dichlormethan gewaschen, da das überschüssige Triazol schwer zu entfernen war. Dies führte zu einer geringen Ausbeute der Produkte.

Für die Verbindung **58** konnten transparent, grünliche Kristalle erhalten werden, **60**, **62** und **63** kristallisieren in transparenten, farblosen Kristallen. Die Bulkprodukte sind von geringer Kristallinität, die

¹³ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

durch die Aufreinigung noch verringert wurde. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 61: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen 58 - 64.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %		IR (ATR)/cm ⁻¹	
		mg	%		soll	ist		
58 (Ln = Pr) *	74	-	-	PrCl ₃ C ₇ H ₉ N ₇ S 470,53	C	17,87	-	-
					H	1,93	-	
					N	20,84	-	
					S	6,81	-	
59 (Ln = Sm)	77	43	30	SmCl ₃ C ₇ H ₉ N ₇ S 479,98	C	17,52	16,98	3287 s, 3149 w, 3213 s, 1505 m, 1478 m, 1459 w, 1419 w, 1299 m, 1272 m, 1238 w, 1161 w, 1145 m, 1122 s, 1062 m, 978 s, 876 s
					H	1,89	2,04	
					N	20,43	25,08	
					S	6,68	3,37	
60 (Ln = Gd) *	79	-	-	GdCl ₃ C ₇ H ₉ N ₇ S ₂ 486,87	C	17,27	-	-
					H	1,86	-	
					N	20,14	-	
					S	6,59	-	
61 (Ln = Pr)	74	52	32	PrCl ₃ C ₁₀ H ₁₂ N ₈ S ₂ 555,67	C	21,62	19,94	3290 s, 3148 w, 3089 s, 1513 w, 1482 vs, 1379 m, 1309 w, 1278 m, 1252 m, 1149 vs, 1122 w, 1067 s, 982 s, 956 m, 899 s, 872 s, 815 m, 753 m, 725 w
					H	2,18	2,11	
					N	20,17	19,48	
					S	11,54	9,33	
62 (Ln = Sm) *	77	-	-	SmCl ₃ C ₁₀ H ₁₂ N ₈ S ₂ 565,11	C	21,25	-	-
					H	2,14	-	
					N	19,83	-	
					S	11,35	-	
63 (Ln = Eu) *	77	-	-	EuCl ₃ C ₁₀ H ₁₂ N ₈ S ₂ 566,71	C	21,19	-	-
					H	2,13	-	
					N	19,77	-	
					S	11,32	-	
64 (Ln = Gd)	79	45	26	GdCl ₃ C ₁₀ H ₁₂ N ₈ S ₂ 572,00	C	21,00	19,52	3320 s, 3288 s, 3154 s, 3121 m, 3093 w, 1516 w, 1481 vs, 1419 vw, 1366 m, 1307 w, 1278 m, 1240 m, 1147 s, 1122 w, 1067 vs, 982 s, 956 m, 903 m, 870 m, 810 m, 755 w, 724
					H	2,11	2,24	
					N	19,59	20,15	
					S	11,21	8,61	

* für diese Verbindung konnten nur einzelne Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse isoliert werden, daher waren keine weiteren analytischen Untersuchungen möglich.

Synthese von ${}^1\text{[PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) und $[\text{HNEt}_3]{}^1\text{[LnCl}_2(\text{amt})_2]$ mit Ln = Ho (**66**), Er (**67**)

LnCl_3 (0,25 mmol, x^{14} mg) und 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (1 mmol, 116 g) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Anschließend wurden an einer kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage 0,2 ml Pyridin (2,5 mmol) und 0,02 ml Triethylamin (2 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssigen Komponenten zu verhindern. Um das in Pyridin und Triethylamin gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt und abschließend wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 116 °C, dann mit 2 °C/h auf 160°C aufgeheizt; diese Temperatur wurde 96 h gehalten und dann mit 2 °C/h auf 116 °C und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die transparenten, farblosen Nadeln aus $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$, die sich über den blockartigen Einkristallen befanden, manuell abgetrennt. Die erhaltenen Einkristalle von **66** und **67** wurden anschließend noch mit ca. 2 ml Pyridin gewaschen.

${}^1\text{[PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (**65**) kristallisiert in transparenten, grünlichen Kristallen und für $[\text{HNEt}_3]{}^1\text{[LnCl}_2(\text{amt})_2]$ (Ln = Ho (**66**), Er (**67**)) fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Alle Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tab. 62: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **65** - **67**.

Verbindung	Einwaage LnCl_3 mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %			IR (ATR)/ cm^{-1}
		mg	%		soll	ist		
65 (Ln = Pr)	62	34	24	$\text{PrCl}_2\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{S}$ 564,26	C	36,19	35,96	3375 s, 3298 s, 3266 w, 3213 w, 3168 m, 3103 m, 3018 w, 2904 w, 2844 w, 2616 m, 2499 w, 1641 vs, 1631 vs, 1595 m, 1545 m, 1537 m, 1483 m, 1442 m, 1396 w, 1236 s, 1138 s, 1066 m, 1032 s, 856 m, 808 w, 748 m
					H	3,22	3,95	
					N	17,38	17,96	
					S	5,68	5,94	

¹⁴ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

66 (Ln = Ho)	67	27	19	HoCl ₂ C ₁₀ H ₂₂ N ₉ S ₂ 568,31	C	21,12	23,36	3417 w, 3375 w, 3296 s, 2979 w, 2611 w, 2499 w, 1641 w, 1620 m, 1603 s, 1543 w, 1473 w, 1441 vs, 1398 w, 1322 m, 1252 w, 1238 w, 1138 w, 1082 w, 1034 m, 1012 w, 837 w, 808 w, 756 w
					H	3,90	4,08	
					N	22,18	22,87	
					S	11,29	11,35	
67 (Ln = Er)	68	23	13	ErCl ₂ C ₁₀ H ₂₂ N ₉ S ₂ 570,64	C	21,05	22,42	3423 w, 3296 s, 3066 m, 2985 w, 2618 w, 1641 w, 1620 m, 1601 m, 1544 w, 1536 w, 1486 m, 1473 m, 1455 m, 1441 vs, 1396 w, 1340 m, 1323 m, 1255 w, 1236 m, 1216 m, 1168 w, 1062 m, 1037 m, 1007 m, 873 w, 836 w, 761 m
					H	3,89	3,75	
					N	22,05	23,40	
					S	11,24	12,21	

Synthese von [LnCl₂(Mbim)(py)₃] \cdot py mit Ln = Y (**68**), Er (**69**)

LnCl₃ (0,25 mmol, x ¹⁵mg) und 2-Mercatobenzimidazol (1 mmol, 150 g) wurden in einem Handschuhkasten unter Argon in eine vorgefertigte Duran-Glasampulle mit Quickfitaufsatz überführt. Anschließend wurden an einer kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage 0,4 ml Pyridin und 0,01 ml Triethylamin hinzugegeben. Das Reaktionsgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um ein Entweichen der flüssigen Komponenten zu verhindern. Um das in Pyridin und Triethylamin gelöste Argon möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Ampulle mit dem eingefrorenen Gemenge evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt, entgast, erneut eingefroren und wieder evakuiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt und abschließend wurde die unter Vakuum stehende Ampulle mithilfe eines Gasbrenners abgeschmolzen. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Von Raumtemperatur mit 5 °C/h auf 120 °C, dann mit 2 °C/h auf 160°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde 96 h gehalten und dann mit 2 °C/h auf 120 °C und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufreinigung wurden die transparenten, farblosen Nadeln aus NEt₃ \cdot HCl, die sich über den blockartigen Einkristallen befanden manuell abgetrennt. Die erhaltenen Einkristalle von **68** und **69** wurden anschließend noch mit ca. 2 ml Dichlormethan gewaschen. [YCl₂(Mbim)(py)₃] \cdot py (**68**) kristallisiert in transparenten, farblosen Kristallen. Für [ErCl₂(Mbim)(py)₃] \cdot py (**69**) fanden sich transparente, leicht rosa Kristalle. Beide Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

¹⁵ Die jeweilige Einwaage befindet sich in der folgenden Tabelle.

Tab. 63: Angaben zu Einwaagen, Ausbeuten, molaren Massen und analytischen Befunden (CHN, IR) der Verbindungen **68** und **69**.

Verbindung	Einwaage LnCl ₃ mg	Ausbeute		Stöchiometrie/ Molare Masse (g/mol)	CHNS / %		IR (ATR)/cm ⁻¹	
		mg	%		soll	ist		
68 (Ln = Y)	49	132	80	YCl ₂ C ₂₇ H ₂₅ N ₆ S 625,41	C	51,85	51,60	3052 w, 2966 w, 2846 w, 2661 w, 1601 m, 1508 m, 1489 w, 1442 vs, 1358 m, 1296 s, 1265 m, 1215 m, 1176 w, 1149 w, 1099 w, 1068 m, 1038 m, 1007 m, 980 w, 806 w, 760 w, 741 m, 702 s, 625 m
					H	4,03	4,04	
					N	13,44	13,01	
					S	5,10	5,37	
69 (Ln = Er)	77	153	87	ErCl ₂ C ₂₇ H ₂₅ N ₆ S 703,77	C	46,08	45,82	3054 w, 2967 w, 2847 w, 2661 w, 1601 m, 1508 m, 1485 w, 1443 vs, 1361 m, 1296 s, 1267 m, 1215 m, 1177 w, 1148 w, 1072 m, 1037 m, 1003 m, 976 w, 814 w, 760 w, 740 m, 701 s, 618 m
					H	3,58	3,59	
					N	11,94	11,84	
					S	4,56	4,89	

Anhang 3 - CCDC-Nummern der Einkristallstrukturen

Die in der folgenden Tabelle 64 aufgelisteten Einkristallstrukturen sind mit den entsprechenden CCDC-Nummern in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre (12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) hinterlegt.

Tab. 64: Erhaltene Einkristallstrukturen mit den entsprechenden CCDC.

Verbindung	CCDC	Journal
¹ [LaCl ₃ (thz) ₃]·thz (1)	1027959	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
[La ₂ Cl ₆ (thz) ₈]·3(thz) (3)	1027960	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
¹ [CeCl ₃ (thz) ₃]·thz (2)	1027961	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
[Pr ₂ Cl ₆ (thz) ₈]·3(thz) (5)	1027962	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
[Pr ₂ Cl ₆ (thz) ₈] (7)	1027963	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
[Pr ₄ Cl ₁₀ (OH) ₂ (thz) ₈ (H ₂ O) ₂][Pr ₂ Cl ₆ (Thz) ₈]·10(thz) (8)	930170	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
[SmCl ₃ (thz) ₄]·thz (9)	969259	Zeitschrift für Naturforschung
[TbCl ₃ (thz) ₄]·thz (11)	969260	Zeitschrift für Naturforschung
[HoCl ₃ (thz) ₄]·thz (12)	1414821	Zeitschrift für Naturforschung
[GdCl ₃ (H ₂ O)(thz) ₃]·2(thz) (13)	1414820	Zeitschrift für Naturforschung
² [La ₂ Cl ₆ (bipy) ₃ (thz) ₂]·thz (14)	1414901	Dalton Transactions

${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (15)	1414902	Dalton Transactions
${}^1[\text{SmCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (18)	1414903	Dalton Transactions
${}^1[\text{ErCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (24)	1414904	Dalton Transactions
${}^1[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (27)	1414645	Chemistry - A European Journal
${}^1[\text{SmCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (28)	1414642	Chemistry - A European Journal
${}^1[\text{DyCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (31)	1414641	Chemistry - A European Journal
${}^1[\text{YbCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot 0.5(\text{dpe})0.5(\text{thz})$ (33)	1414643	Chemistry - A European Journal
${}^1[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]\cdot\text{thz}$ (34)	1414644	Chemistry - A European Journal
$[\text{NdCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (35)	1414852	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
$[\text{ErCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ (38)	1414853	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
${}^1[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})_2(\text{thz})_6]$ (39)	1414453	Dalton Transactions
${}^3[\text{CeCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (40)	1414454	Dalton Transactions
${}^3[\text{PrCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (41)	1414455	Dalton Transactions
${}^3[\text{DyCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (46)	1414456	Dalton Transactions
${}^3[\text{YbCl}_3(\text{dpa})_2]\cdot\text{thz}$ (49)	1414457	Dalton Transactions
${}^1[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$ (51)	1414817	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
$[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]\cdot 2(\text{thz})$ (53)	1414818	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
$[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ (55)	1414819	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
$[\text{GdCl}_3(\text{pzH})_3(\text{thz})_2]$ (57)	1414883	Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie
${}^1[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (58)	1414892	European Journal of Inorganic Chemistry
${}^1[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{tzH})_4(\text{thz})_2]$ (60)	1414893	European Journal of Inorganic Chemistry
${}^2[\text{SmCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (62)	1414894	European Journal of Inorganic Chemistry
${}^2[\text{EuCl}_3(\text{tzH})_2(\text{thz})]\cdot\text{thz}$ (66)	1414895	European Journal of Inorganic Chemistry
${}^1[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$ (65)	1414876	Dalton Transactions
$[\text{HNEt}_3]{}^1[\text{HoCl}_2(\text{amt})_2]$ (66)	1414877	Dalton Transactions
$[\text{HNEt}_3]{}^1[\text{ErCl}_2(\text{amt})_2]$ (67)	1414878	Dalton Transactions
$[\text{YCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (68)	1414879	Dalton Transactions
$[\text{ErCl}_2(\text{Mbim})(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (69)	1414880	Dalton Transactions

6. Literaturverzeichnis

- [1] T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6655-6669.
- [2] G. K. Kole, J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1755-1775.
- [3] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *2013*, 9232-9242.
- [4] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283-4374.
- [5] X.-Y. Yi, Y. Ying, H.-C. Fang, Z.-G. Gu, S.-R. Zheng, Q.-G. Zhan, L.-S. Jiang, W.-S. Li, F.-Q. Sun, Y.-P. Cai, *Inorg. Chem. Commun* **2011**, *14*, 453-457.
- [6] M. C. Das, S. K. Gosh, E. C. Sanudo, P. K. Bharadwaj, *Dalton Trans.* **2009**, 1644-1658.
- [7] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8093.
- [8] D.-K. Bucar, G. S. Papaefstathiou, T. D. Hamilton, L. R. MacGillivray, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 797-799.
- [9] Y. Ran, J. Xie, Y. Mu, L. Zhang, B. Han, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *425*, 17-27.
- [10] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629-1658.
- [11] C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293-322.
- [12] L. Duan, Y. Li, F. Liu, E. Wang, X. Wang, C. Hu, L. Xu, *J. Mol. Struct.* **2004**, *689*, 269-274.
- [13] K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 856-885.
- [14] G. Peng, Y.-C. Qui, Z.-H. Liu, B. Liu, H. Dong, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 114-121.
- [15] L. Han, X. Bu, Q. Zhang, P. Feng, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5736-5738.
- [16] Q. Shuai, S. Chen, S. Gao, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1381-1387.
- [17] Y. Hasegawa, R. Hieda, K. Miyata, T. Nakagawa, T. Kawai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4978-4984.
- [18] Y. Huang, B. Yan, M. Shao, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 657-668.
- [19] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804.
- [20] L. Ma, O. R. Evans, B. M. Foxman, W. Lin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5837-5840.
- [21] B. Bhattacharya, D. K. Maity, P. Pachfule, E. Colacio, D. Ghoshal, *Inorg. Chem.* **2014**, *1*, 414-425.
- [22] N. Wei, M.-Y. Zhang, X.-N. Zhang, G.-M. Li, X.-D. Zhang, Z.-B. Han, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3002-3009.
- [23] Y.-L. Gai, K.C. Xiong, L. Chen, Y. Bu, X.-J. Li, F.-L. Jiang, M.-C. Hong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13128-13137.
- [24] X.-F. Li, Z.-X. Gao, Q.-H. Zeng, *Chin. Sci. Bull* **2012**, *57*, 1659-1664.
- [25] Q. Zha, X. Rui, T. Wei, Y. Xie, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 7371-7384.
- [26] S. Raphael, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, M. Findlater, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4387-4394.
- [27] C. Seward, N.-X. Hu, S. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 134-137.
- [28] Y.-Y. Yang, Z.-J. Lin, T.-T. Liu, J. Liang, R. Cao, *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, *17*, 1381-1388.
- [29] X.-Y. Li, Z.-J. Lin, Y.-Y. Yang, R. Cao, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 6425-6432.
- [30] F. Zhao, H. Dong, B. Liu, G. Zhang, H. Huang, H. Hu, Y. Liu, Z. Kang, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 4422-4430.
- [31] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127-2157.
- [32] M. Du, C.-P. Li, C.-S. Liu, S.-M. Fang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1282-1305.
- [33] J.-C. G. Bünzli, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3706-3733.
- [34] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.
- [35] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [36] A. Nafady, A. P. O'Mullane, A. M. Bond, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 101-142.

- [37] S. Ghasemi, S. R. Hosseini, P. Asen, *Electro. Chim. Acta* **2015**, *160*, 337-346.
- [38] J. Werner, Z. T. M. Rams, T. Runcevski, R. E. Dinnebier, S. Suckert, C. Näther, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2893-2901.
- [39] Y. Lu, F. Xue, H. Yang, M. Shi, Y. Yan, L. Qin, Z. Zhou, S. Yang, *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 573-579.
- [40] P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim, R. C. J. Brown, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 10.1016/j.progpolymsci.2015.1001.1002.
- [41] Y. Hasegawa, T. Nakanishi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 338-353.
- [42] Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.* **2007**, 2229-2241.
- [43] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048-1077.
- [44] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214-217.
- [45] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189-227.
- [46] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [47] C. L. Amiot, S. P. Xu, S. Liang, L. Y. Pan, J. X. J. Zhao, *Sensors* **2008**, *8*, 3082-3105.
- [48] J. C. Boyer, M. P. Manseau, J. I. Murray, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2010**, *26*, 1157-1164.
- [49] Z. G. Chen, H. L. Chen, H. Hu, M. X. Yu, F. Y. Li, Q. Zhang, Z. G. Zhou, T. Yi, C. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, *130*, 3023-3029.
- [50] E. Gaidamauskas, H. Parker, B. A. Kashemirov, A. A. Holder, K. Saejueng, C. E. McKenna, D. C. Crans, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 1652-1657.
- [51] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 811-828.
- [52] K. Müller-Buschbaum, S. G. Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mat.* **2007**, *19*, 655.
- [53] A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496-498.
- [54] A. Zurawski, *Dissertation*, München, **2010**.
- [55] 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.
- [56] P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17369-17378.
- [57] 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*, 10179-10187.
- [58] A. Vogler, H. Kunkley, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4130-4138.
- [59] N. Dannenbauer, *Diplomarbeit* **2011**.
- [60] N. Dannenbauer, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 255-262.
- [61] A. Zurawski, E. Wirnhier, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *17*, 2482-2486.
- [62] S. E.-d. H. Etaiw, A. S. B. El-Din, *J. Inorg. Organomet. Poly* **2010**, *20*, 684-691.
- [63] P. P. Lima, M. M. Nolasco, F. A. A. Paz, R. A. S. Ferreira, R. L. Longo, O.L. Malta, L. D. Carlos, *Chem. Mater* **2013**, *25*, 586-598.
- [64] X.-J. Zheng, L.-P. Jin, S. Gao, S.-Z. Lu, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 798-804.
- [65] P. R. Matthes, *Dissertation*, **2014**.
- [66] J. V. Metzger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Thiazole and Its Derivatives*, John Wiley & Sons. Inc., **1979**.
- [67] J.-C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13204-13213.

- [68] A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 261.
- [69] L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070.
- [70] J.-C. Rybak, M. Tegel, D. Johrendt, K. Müller-Buschbaum, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 187.
- [71] 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.
- [72] K. Müller-Buschbaum, F. Schönfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 955.
- [73] J.-C. Rybak, A. Rekawka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2382.
- [74] A. Zurawski, F. Hintze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1333.
- [75] F. Schönfeld, R. Wirthensohn, H.-C. Schmitt, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15398.
- [76] J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7197.
- [77] F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2365.
- [78] P. R. Matthes, J. Eyley, J. H. Klein, A. Kuzmanoski, C. Lambert, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ejic.201402973.
- [79] C. J. Höller, P. R. Matthes, J. Beckmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 395-399.
- [80] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10141-10149.
- [81] C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461-468.
- [82] N. Dannenbauer, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, doi: 10.1002/zaac201400521.
- [83] M. A. Katkova, M. N. Bochkarev, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6599-6612.
- [84] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101. Aufl., Walter deGruyter, Berlin, **1995**.
- [85] G. H. Dieke, Wiley Interscience, N. York, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* **1968**.
- [86] H. Haken, H.-C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Vol. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**.
- [87] B. Valeur, *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [88] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 91.
- [89] K. Ogasawara, S. Watanabe, H. Toyoshima, M. G. Brik, *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth Vol. 37*, 231, Elsevier Science B. V. , Amsterdam, **2007**.
- [90] S. P. Nakamura, *Soc. Photo-Opt. Ins* **1997**, *302*, 26.
- [91] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Springer-Verlag, Berlin, *Luminescent Materials* **1994**.
- [92] J. R. M. L. C. Thompson, N. C. Bettenberg, *J. Alloys Comp.* **1992**, *180*, 229.
- [93] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vol. 5. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [94] W. Kleber, H. J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2010**.
- [95] J.-C. Rybak, *Dissertation* **2012**, Würzburg.
- [96] T. A. 4.2, *Bruker AXS*, **2009**.
- [97] A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 86-95.
- [98] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **1981**, *14*, 357-361.
- [99] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65-71.

- [100] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie, Vol. 1. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**.
- [101] A. Coelho, *TOPAS-Academic Technical Reference, 4.1* **2007**.
- [102] R. J. Hill, H. D. Flack, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 356-361.
- [103] D. A. Skoog, J. J. Leary, Springer Verlage Heidelberg, *Instrumentelle Analytik*, **1996**.
- [104] J. V. deMello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater* **1997**, *9*, 230-232.
- [105] A. D. Broadbent, *Col. Res. Appl.* **2004**, *29*, 267-272.
- [106] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [107] N. Dannenbauer, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2737-2740.
- [108] M. N. Hughes, K. J. Rutt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3015-3019.
- [109] M. Van Beusichem, N. Farrell, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 634-639.
- [110] W. J. Eilbeck, F. Holmes, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 757-761.
- [111] M. James, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1843-1850.
- [112] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1415-1421.
- [113] M. James, J. Horvat, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 657-663.
- [114] M. James, H. Kawaguchi, K. Tatasumi, *Acta Cryst. Sec. C* **1997**, *C 53*, 1391-1393.
- [115] C. Pfifferi, R. Cini, *Acta Cryst. Sec. C* **2000**, *C56*, e439-e440.
- [116] G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 75-89.
- [117] W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576-585.
- [118] W. Chen, Z. Jin, Y. Xing, Y. Fan, G. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130*, 125-129.
- [119] G.-Y. Lin, G.-C. Wei, Z.-S. Jin, W.-Q. Chen, *J. Struct. Chem. (Jeigou Huaxua)* **1992**, *11*, 200.
- [120] S.-H. Lin, Z.-C. Dong, J.-S. Huang, Q.-E. Zhang, J.-X. Lu, *Acta Cryst. Sec. C* **1991**, *C47*, 426-427.
- [121] G. R. Willey, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3385-3393.
- [122] Z. Zheng, *Handbook of Physical and Chemistry of the Rare Earth Elements, Vol. 40*, **2010**.
- [123] J. Wang, S. Li, C. Zheng, A. Li, N. S. Hosmane, J. A. Maguire, H. W. Roesky, C. C. Cummins, W. Kaim, *Organometallics* **2004**, *23*, 4621-4629.
- [124] P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk, M. Massi, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 35-48.
- [125] T. J. Boyle, L. J. Tribby, S. D. Bunge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 4553-4563.
- [126] T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, S. D. Daniel-Taylor, L. J. Tribby, S. D. Bunge, A. L. Costello, T. M. Alam, J. C. Gordon, T. M. McCleskey, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3705-3713.
- [127] G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127-138.
- [128] G. Abbas, G. E. Kostakis, Y. Lan, A. K. Powell, *Polyhedron* **2012**, *41*, 1-6.
- [129] X.-J. Kong, L.-S. Long, L.-S. Zheng, R. Wang, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3268-3273.
- [130] P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk, J. G. MacLellan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12169-12179.
- [131] D. Freedman, J. H. Melman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4162-4163.
- [132] Y. Li, C. Pi, J. Zhang, X. Zhou, Z. Chen, L. Weng, *Organometallics* **2005**, *24*, 1982-1988.
- [133] D. Li, S. Li, D. Cui, X. Zhang, *Organometallics* **2010**, *29*, 2186-2193.
- [134] A. Y. Kornienko, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11933-11939.

- [135] C. Meermann, K. W. Törnroos, W. Nerdal, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6508–6513.
- [136] W. J. Evans, J. R. Walensky, T. M. Champagne, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Organom. Chem.* **2009**, *649*, 1238-1243.
- [137] R. K. Minhas, Y. Ma, J.-I. Song, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1866-1873.
- [138] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, *J. Organom. Chem.* **1989**, *362*, 297-303.
- [139] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6120-6122.
- [140] B. Neumüller, F. Weller, T. Gröb, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2365-2371.
- [141] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647-657.
- [142] M. Karl, B. Neumüller, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1203-1204.
- [143] A. Zalkin, D. J. Berg, *Acta Cryst. Sec. C* **1989**, *45*, 1630-1631.
- [144] S. A. Vaughn, R. C. Severance, M. D. Smith, H.-C. z. Loye, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5072-5078.
- [145] J. M. Haschke, K. A. Gschneider, R. Eyring, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, **1979**.
- [146] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5751-5758.
- [147] S. Kano, H. Nakano, M. Kojima, N. Baba, K. Nakajima, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 6-16.
- [148] U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1538-1548.
- [149] B. C. Chakoumakos, R. Custelcean, J. O. Ramey, J. A. Kolopus, R. Jin, J. S. Neal, D. J. Wisniewski, L. A. Boatner, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2070-2072.
- [150] V. Baskar, P. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *116*, 2782-2785.
- [151] S. A. Vaughn, R. C. Severance, M. D. Smith, H.-C. z. Loye, *Solid State Sci* **2012**, *14*, 1343-1348.
- [152] L. I. Semenova, B. W. Skeleton, A. H. White, **1999**, *52*, 551-569.
- [153] D. Mackenstedt, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 893-896.
- [154] S.-Z. Hu, Z.-H. Zhou, B. E. Robertson, *Z. Kristallogr.* **2009**, *224*, 375-383.
- [155] H. D. Flack, *Acta Cryst. Sec. A* **1983**, *A39*, 876-881.
- [156] J.-J. Jiang, L. Li, M.-H. Lan, M. Pan, A. Eichendörfer, D. Fenske, C.-Y. Su, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1841-1848.
- [157] G. W. Rabe, B. Rhatigan, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Cryst. Sec. E* **2003**, *E59*, m99-m101.
- [158] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3072-3078.
- [159] R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pecaut, P.-Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6690-6697.
- [160] U. P. Singh, S. Tyagi, C. L. Sharma, H. Görner, T. Weyhermüller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4464-4470.
- [161] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 454-460.
- [162] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 573-578.
- [163] O. Pons y Moll, T. LeBorgne, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Acta Cryst. Sec. C* **2001**, *C57*, 392-393.
- [164] C. C. Hines, D. B. Cordes, S. T. Griffin, S. I. Watts, V. A. Cocalia, R. D. Rogers, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 872-877.
- [165] C.-Y. Qin, J.-W. Xu, *Acta Cryst. Sec. E* **2007**, *E63*, m717-m718.

- [166] Z.-M. Wang, *Acta Cryst. Sec. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, m544.
- [167] L. Zhang, J. Yu, *Acta Cryst. Sec. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m1759.
- [168] S. J. Hong, J. Y. Lee, C. Kim, D.-H. Lee, S.-J. Kim, Y. Kim, *Anal. Sci.:X-Ray Sturct. Anal. Online*, **2005**, *21*, x65.
- [169] M. L. Romero, P. Vaqueiro, *J. Chem. Cryst.* **2011**, *2011*, 601-605.
- [170] J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4637-4640.
- [171] S. Mohapatra, T. K. Maji, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3412-3419.
- [172] J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4608-4611.
- [173] Z. Hulvey, J. D. Furman, S. A. Turner, M. Tang, A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2041-2043.
- [174] C. Seward, S. Wang, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1187-1193.
- [175] A. Seminara, S. Giuffrida, G. Bruno, G. Siracusa, G. Condorello, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 701-704.
- [176] X. Lu, W. Bi, W. Chai, J. Song, J. Meng, W.-Y. Wong, R. A. Jones, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 127-131.
- [177] J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, S. S. Basson, J. S. v. Vollenhoven, A. E. Laubscher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 2241-2244.
- [178] C. V. K. Sharma, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1999**, 83-84.
- [179] C.-P. Li, J. Chen, Q. Yu, M. Du, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1623-1632.
- [180] C.-P. Li, Q. Yu, Z.-H. Zhang, M. Du, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 834-844.
- [181] M. Du, C.-P. Li, X.-J. Zhao, *Cryst. Eng. Comm.* **2006**, *8*, 552-562.
- [182] R. S. Rarig Jr, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 235-239.
- [183] Q. Yu, C.-P. Li, Z.-H. Zhang, M. Du, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2347-2354.
- [184] P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2847-2850.
- [185] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, *TOPOS 4.0* **2011**.
- [186] J. J. Henkelis, S. A. Barnett, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10657-10674.
- [187] A. S. Inc., *Materials Studio v.5.5.0.0* **2010**, Cambridge UK.
- [188] J. Lhoste, A. Perez-Campos, N. Henry, T. Loiseau, P. Rabu, F. Abraham, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9136-9144.
- [189] J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau, F. Abraham, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1289-1294.
- [190] W. Bauer, S. Schlamp, B. Weber, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10222-10224.
- [191] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *nicht publiziert* **2013**.
- [192] G. B. Deacon, N. M. Scott, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1945-1946.
- [193] J.-S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 45-50.
- [194] T. N. Sevastianova, M. Bodensteiner, A. S. Lisovenko, E. I. Davydova, M. Scheer, T. V. Susliakova, I. S. Krasnova, A. Y. Timoshkin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11589-11599.
- [195] F. D. Rochon, P. C. Kong und R. Melanson, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 195-197.
- [196] A. Skarzynska, M. Siczek, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1930-1937.
- [197] N. Nédélec, F. D. Rochon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5236-5244.
- [198] S. Derossi, M. Casanova, E. Iengo, E. Zangrando, M. Stener, E. Alessio, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11243-11253.
- [199] R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4096-4097.
- [200] D. Cunningham, P. McArdle, J. McManus, T. Higgins, K. Molloy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2621-2627.

- [201] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, S. Iwabuchi, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 143-145.
- [202] C. Näther, I. Jeß, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2868-2876.
- [203] J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51*.
- [204] M. Yasui, R. Takayama, N. Akiyama, D. Hashizume, F. Iwasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, *376*, 519-524.
- [205] T. Mehdoui, J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2004**, 579-590.
- [206] E. C. Baker, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1977-1981.
- [207] Y. Ma, G.-F. Xu, X. Yang, L.-C. Li, J. Tang, S.-P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8264-8266.
- [208] H. Zhou, G.-W. Diao, S.-Y. Qian, X.-Z. Yang, A.-H. Yuan, Y. Song, Y.-Z. Li, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10690-10967.
- [209] H. Zhou, A.-H. Yuan, S.-Y. Qian, G.-W. Diao, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5971-5976.
- [210] N. A. Daugherty, J. H. Swisher, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1651-1653.
- [211] S. A. Cotton, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1696-1699.
- [212] S. A. Cotton, V. Franckevicius, J. Fawcett, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2055-2061.
- [213] P. B. da Silva, R. C.G. Frem, A. V.G. Netto, A. E. Mauro, J.G. Ferreira, R. H. A. Santos, *Inorg. Chem. Commun* **2006**, *9*, 235-238.
- [214] S. Gorter, A. D. Vaningen, G. C. Verschoo, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1974**, *B30*, 1867.
- [215] P. C. M. Gubbens, A. M. van der Kraan, J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, *J. Magn. Magn. Mater.* **1980**, *15-18*, 635-636.
- [216] C. J. Adams, M. A. Kurawa, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6974-6984.
- [217] H. T. Witteveen, W. L. C. Rutten, J. Reedijk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 913-919.
- [218] M. Onishi, N. Nagaoka, K. Hiraki, K. Itoh, *J. Alloys Compd.* **1996**, *236*, 6-12.
- [219] M. Onishi, K. Itoh, K. Hiraki, R. Oda, K. Aoki, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 8-13.
- [220] C.-D. Sun, W. T. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 355-360.
- [221] D. L. Reger, S. J. Knox, J. A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 416-419.
- [222] M. Albrecht, O. Ostetska, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2005**, 3757-3762.
- [223] A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4831-4837.
- [224] M. Das, S. Chatterjee, S. Chattopadhyay, *Polyhedron* **2014**, *68*, 205-211.
- [225] M. Nath, Sulaxna, X. Song, G. Eng, A. Kumar, *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *70*, 766-774.
- [226] N. Ergenc, N. Ulusoy, G. Capan, G.O. Sanis, M. Kiraz, *Arch. Pharm.* **1996**, *329*, 427.
- [227] A. R. T. Lee, *US Patent 5,498,720*, **1996**.
- [228] A. R. T. Lee, *Chem. Abstr.* **1996**, 10824k.
- [229] A. D. Griffin, K. Sally, *Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 98120u.
- [230] A.D. Griffin, K. Sally, *Eur. Pat. Appl. 199474* **1986**.
- [231] C.J. Evans, S. Karpel, *Elsevier, Amsterdam* **1985**, *23*.
- [232] M. Nath, Sulaxna, X. Song, G. Eng, *J. Organom. Chem.* **2006**, *691*, 1649-1657.
- [233] C. Ma, Y. Li, Y. Han, R. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 380-386.
- [234] L. Y. Lu, D. J. Wang, X. H. Wei, M. Li, *J. Jiamusi. Univ.* **2005**, *1*, 92.
- [235] W. Zhou, Y.-Q. Chai, R. Yuan, X. Wu, J.-X. Guo, *Electroanalysis* **2008**, *13*, 1343-1439.
- [236] M. Gabryszewski, B. Wieczorek, *Polish J. Chem.* **2006**, *80*, 709-717.
- [237] A.F. Shestakov, Y. M. Shul'ga, N. S. Emel'yanova, N. A. Sanina, T. N. Rudneva, S. M. Aldoshin, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2499-2504.
- [238] A. S. M. Al-Janabi, S. A. O. Ahmed, *Orient. J. Chem.* **2011**, *27*, 1563-1571.
- [239] R. K. Dubey, U. K. Dubey, S. K. Mishra, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 2293-2301.

- [240] K. Ravikumar, K. C. Mohan, M. Bidyasagar, G. Y. S. K. Swamy, *J. Chem. Cryst.* **1995**, *25*, 325-329.
- [241] P. Aslanidis, P. J. Cox, P. Karagiannidis, S. K. Hadjikakou, C. D. Antoniadis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2216-2222.
- [242] S. B. Jigalur, M. B. Adi, A. S. R. Murty, *Journal of the Karnatak University, Science* **1977**, *22*, 137-146.
- [243] S. K. Hadjikakou, P. Aslanidis, P. D. Akrivos, P. Karagiannidis, B. Kojic-Prodic, M. Luic, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 31-38.
- [244] R. Liu, X. Li, H. Zhang, L. Wenga, X. Zhou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11053-11059.
- [245] H.-X. Li, M.-L. Cheng, H.-M. Wang, X.-J. Yang, Z.-G. Ren, J.-P. Lang, *Organometallics* **2011**, *30*, 208-214.
- [246] M. A. Katkova, A. V. Borisov, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. S. Averyushkin, A. G. Vitukhnovsky, M. N. Bochkarev, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4289-4296.
- [247] J. Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega, M. Rubio, D. T. Li, J. K. Swearingen, W. Kaminsky, D. R. Kelman, D. X. West, *J. Chem. Crystal.* **2004**, *34*, 533-540.
- [248] T. Wehner, Universität Würzburg, **2012**.
- [249] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [250] W. J. Evans, J. L. Shreeve, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Coord. Chem.* **1995**, *34*, 229-239.
- [251] J.-S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2785-2789.
- [252] A. F. Kirby, D. Foster, F. S. Richardson, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *95*, 507-512.
- [253] W. M. Azevedo, E. A. Gouveia, G. F. D. Sa, *J. Lumin.* **1982**, *26*, 337-343.
- [254] G. Linger, R. Mohan, S. Knittel, G. Duportail, *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, *46*, 797-802.
- [255] H.-G. Liu, K. Jang, X.-S. Feng, C. Kim, Y.-J. Yoo, Y.-I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1969-1974.
- [256] C. J. Höller, P. R. Matthes, M. Adlung, C. Wickleder, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5479-5484.
- [257] R. A. Sa Ferreira, S. S. Nobre, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, L. D. Carlos, O. L. Malta, *J. Lumin.* **2006**, *121*, 561-567.
- [258] L. Bouscasse, D. Bouin-Roubaud, T. Avignon, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5759-5763.
- [259] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729-2755.
- [260] H. Görner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1826-1832.
- [261] M. Noda, K. Matsushima, K. Seki, M. Yagi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 599-604.
- [262] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. J. Rajnak, *Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4424-4442.
- [263] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743-748.
- [264] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1247-1253.
- [265] K. Jug, G. Hahn, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 410-418.
- [266] S. L. Q. Tang, Y. Liu, D. He, J. Miao, X. Wang, Y. Ji, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 289-293.
- [267] S. Dang, J.-H. Zhang, Z.-M. Sun, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8868-8873.
- [268] A. Topaçli, S. Akyüz, *Spectrochim. Acta, Part A* **1994**, *51A*, 633-641.
- [269] Z. Özhamam, M. Yurdakul, S. Yurdakul, *J. Mol. Struct.* **2006**, *761*, 113-118.
- [270] H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, *Spectrochim. Acta, Part A* **1964**, *20*, 359-372.
- [271] M. Kurt, S. Yurdakul, *J. Mol. Struct.* **2003**, *654*, 1-9.
- [272] S. Breda, I. D. Reva, L. Lapinski, M. J. Nowak, R. Fausto, **2006**, *786*, 193-206.
- [273] V. Krishnakumar, N. Jayamani, R. Mathammal, *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *79*, 1959-1968.

- [274] D. Bougeard, N. Le Calvé, B. Saint Roch, A. Novak, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5152-5164.
- [275] G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2765-2769.
- [276] R. J. Xavier, E. Gobinath, *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *86*, 242-251.
- [277] Th. Doneux, F. Tielens, P. Geerlings, C. Buess-Herman, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 11346-11352.
- [278] P. R. Matthes, *Masterarbeit*, **2010**.
- [279] B. Emmert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 31-35.
- [280] E. Guido, *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 197-207.
- [281] G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalonski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *207*, 353-367.
- [282] M. Sigma-Aldrich, **2012**.
- [283] H. I. Thayer, B. B. Corson, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2330-2333.
- [284] J. I. G. Cadogan, D. H. Hey, W. A. Sanderson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3203-3210.
- [285] V. H. Smith, B. E. Christensen, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 829-838.
- [286] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications, Vol. 3rd, Completely Revised and Enlarged Edition*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [287] S. Li, Z. Zhou, Y. Zhang, M. Liu, *Chem. Mater* **2005**, *17*, 5884-5886.
- [288] D. R. Burfield, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 629-631.
- [289] J. A. VanAllan, B. D. Deacon, Cliff S. Hamilton, Y.-H. Wu, *Org. Synth.* **1950**, *30*, 56.
- [290] G. Meyer, P. Ax, *Mat. Res. Bull.* **1982**, 1447.
- [291] B. A. Inc., Madison, WI, USA, **1997-2013**.
- [292] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
- [293] B. A. Inc, Madison, WI, USA.
- [294] I. Bruker AXS, Madison, WI, USA, **1997-2011**.
- [295] I. Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2012**.
- [296] G. M. Sheldrick, University Göttingen, **2012**.
- [297] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sec. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [298] L. J. Babour, *J. Supramol. Chem.* **2001**, *1*, 189-191.
- [299] R. P. Ltd., Williamstown, Australia, **2009**.
- [300] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [301] G. M. Sheldrick, University Göttingen, **2008**.