

Lumineszierende Lanthanid- Koordinationsverbindungen auf Basis von Cyano- und Spiroborat Salzen und ionischen Flüssigkeiten



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

vorgelegt von

M. Sc. Sven Holger Zotnick
aus Heilbronn-Neckargartach

Würzburg 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

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

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

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

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten, ausgehend von Borat-haltigen Salzen und ionischen Flüssigkeiten (ILs) sowie Lanthanid-haltigen Precursoren, 30 neue Komplexe und Koordinationspolymere dargestellt werden. Dazu wurden vielfältige Synthesestrategien verfolgt und angewendet, unter anderem Salzmetathesen in Lösung, Solvothermalsynthesen und Ionothermalsynthesen. Ein Hauptaugenmerk bei der Synthese der Zielverbindungen lag auf deren Eigenschaften, wobei insbesondere die Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Koordinationsverbindungen untersucht wurden.

Als Borat-haltige Liganden wurden sowohl Cyanoborate als auch Oxoborate hinsichtlich ihrer Eignung zum Aufbau neuer Koordinationspolymere untersucht. Als Cyanoborat-haltige Edukte wurden dabei Säuren und ionische Flüssigkeiten mit Dicyano-, Tricyano- und Tetracyanoborat-Anionen eingesetzt, die durch die unterschiedliche Zahl an Cyanogruppen zu vielfältigen Koordinationsverbindungen führen können.

Mittels Ionothermalsynthese konnten die Verbindungen $^1_{\infty}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) sowie $[\text{EMIm}]^1_{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ dargestellt werden, wobei es zu einer Transformation der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ in ein Koordinationspolymer kommt, in dem sowohl Kation als auch Anion der IL beteiligt sind. Dabei ist es bemerkenswerterweise durch die Reaktionstemperatur möglich zu steuern, welches Produkt sich letztlich bildet.

Ebenfalls durch Ionothermalsynthese gelang die Synthese von Einkristallen der Verbindung $^3_{\infty}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$, durch deren Kenntnis die Verbindungen $^3_{\infty}[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) als isotype Strukturen identifiziert und hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften charakterisiert werden konnten.

Durch Umsetzungen der Lanthanidchloride mit der Säure $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in Solvothermalsynthesen in Pyridin (py) konnten eindimensionale Koordinationspolymere $[\text{H}(\text{py})_2]^1_{\infty}[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) erhalten werden. Unter vergleichbaren Synthesebedingungen aber im Lösungsmittel MeCN beobachtet man hingegen die Bildung von Raumnetzen der Zusammensetzung $^3_{\infty}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}$). Die dreidimensionalen Koordinationspolymere $^3_{\infty}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) wurden ebenfalls in MeCN synthetisiert, allerdings ausgehend von der Säure $[\text{H}_3\text{O}][\text{BH}(\text{CN})_3]$. Die erwähnten Verbindungen zeigen für die spektroskopisch relevanten Vertreter charakteristische Lumineszenz auf Basis von $5d-4f$ - respektive $4f-4f$ -Übergängen, die überwiegend auf der direkten Anregung der jeweiligen Lanthanidionen beruht.

Mit dem Bis-salicylatoborat-Anion (= BSB⁻) gelang ausgehend von Na[BSB] und LnCl₃ unter solvothermalen Bedingungen in Pyridin die Synthese der eindimensionalen, strangartigen Koordinationspolymere $^1_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y, La – Nd, Sm) und der zweidimensionalen, schichtartigen Verbindungen $^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm, Eu, Tb – Er). Einblicke über den Mechanismus der Bildung der genannten Verbindungen konnten durch den Komplex [ErCl₂(py)₄BSB] gewonnen werden, der eine sukzessive Substitution der Chlorid-Liganden nachweist. Die Verbindungen mit dem [BSB]⁻-Anion zeigen Photolumineszenz, die auf unterschiedliche Prozesse zurückgeführt werden kann.

So weist $^1_{\infty}[\text{Y}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ Fluoreszenz auf, die von den [BSB]⁻-Anionen herrührt, während $^1_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Ce, Nd, Sm) sowie $^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm, Tb, Dy) Lumineszenz auf Basis von 5*d*-4*f*- und 4*f*-4*f*-Übergängen zeigen, die durch einen Antenneneffekt der koordinierenden [BSB]⁻-Anionen vergleichsweise intensiv beobachtet werden können. Eine Sonderstellung nehmen hier die Verbindungen $^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Eu, Ho) ein. Während mit Eu³⁺ überwiegend direkte Anregung festgestellt werden kann, treten für Ho³⁺ Reabsorptionsprozesse auf.

Durch Kombination unterschiedlicher Gehalte an Eu³⁺- bzw. Tb³⁺-Ionen in den eindimensionalen Koordinationspolymeren $^1_{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (x = 0.75, 0.50, 0.25) können zudem Mischfarben der Lumineszenz erzeugt werden.

Mit dem Komplex [B₂O(C₂O₄)₂(dmf)₂] (dmf = Dimethylformamid) und dem Koordinationspolymer $^1_{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (PHB⁻ = Phthalatoborat) konnte zudem die Sonderstellung des [BSB]⁻-Anions deutlich gemacht werden, da es als einziges untersuchtes Spiroborat-Anion vollständig in Zielverbindungen eingebaut werden konnte, während vergleichbare Spiroborat-Anionen wie das [PHB]⁻-Anion in Gegenwart Lewis-acider Verbindungen hingegen die Abspaltung funktioneller Gruppen zeigten.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit somit zahlreiche neue, lumineszierende Koordinationspolymere mit Cyano- und Oxoboraten erfolgreich dargestellt werden.

Abstract

Within the scope of this thesis 30 new complexes and coordination polymers could be synthesized, starting from borate-containing salts and ionic liquids (ILs) as well as lanthanide compounds. Therefore, manifold synthesis strategies were applied, including salt metatheses, solvothermal syntheses and ionothermal syntheses. The main focus within the synthesis of desired products was set on the properties of the compounds, particularly on their photoluminescence behavior.

Both cyanoborates and oxoborates were investigated regarding their potential in constructing new coordination polymers. Acids and ionic liquids with dicyano-, tricyano- and tetracyanoborate anions were used, leading to diverse coordination compounds due to their varying number of cyano groups.

By applying ionothermal methods, the compounds $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ln = La, Eu) and $[\text{EMIm}]^1_{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ could be synthesized from the ionic liquid $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$, showing a transformation of the ionic liquid into a coordination polymer incorporating both cation and anion of the IL. Remarkably, it is possible to control, which of the products is formed by changing the reaction temperature.

Single crystals of the compound $\frac{3}{\infty}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ could also be synthesized by ionothermal methods. With the knowledge on the crystal structure, it was possible to identify the compounds $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu, Ho) as isotopic structures, thereby allowing further investigations on their properties, including their luminescence features.

By reacting lanthanide chlorides with the acid $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in pyridine (py), one-dimensional coordination polymers $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^1[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (Ln = Ce, Pr) could be obtained. Under similar solvothermal conditions, but in MeCN as solvent, the formation of networks of the constitution $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce, Eu, Tb) is observed instead. The three-dimensional coordination polymers $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu, Tb) were also synthesized in MeCN, however starting from the acid $[\text{H}_3\text{O}][\text{BH}(\text{CN})_3]$. The compounds described show characteristic luminescence for spectroscopically relevant ions, based on $5d-4f$ - and $4f-4f$ -transitions, respectively. Thereby, the observed luminescence is mainly based on a direct excitation of the respective lanthanide ions.

With the bis-salicylatoborate-anion (= BSB⁻), it was possible to synthesize one-dimensional, strand-like coordination polymers $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y, La – Nd, Sm) as well as two-dimensional, sheet-like structures $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm, Eu, Tb – Er), starting from Na[BSB] and LnCl₃ under solvothermal conditions in pyridine. The molecular complex [ErCl₂(py)₄BSB] allowed further insights into the formation of the described compounds, as it proves a gradual substitution of chloride ligands by [BSB]⁻-anions. The compounds with the [BSB]⁻-anion show photoluminescence features ascribed to different processes.

$\frac{1}{\infty}[\text{Y}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ shows fluorescence originating from the [BSB]⁻-anion, while $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Ce, Nd, Sm) and $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm, Tb, Dy) show luminescence based on 5*d*-4*f*- and 4*f*-4*f*-transitions. These are quite intense, as an antenna effect of coordinating [BSB]⁻-anions can be observed.

The compounds $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Eu, Ho) prove as exceptions, as direct excitation is mainly observed for Eu³⁺, while Ho³⁺ shows reabsorption processes.

By mixing different contents of Eu³⁺ and Tb³⁺ in the one-dimensional coordination polymers $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (x = 0.75, 0.50, 0.25), it is possible to create mixed luminescence colors. With the complex [B₂O(C₂O₄)₂(dmf)₂] (dmf = dimethylformamide) and the coordination polymer $\frac{1}{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (PHB⁻ = phthalatoborate) the exceptional position of the [BSB]⁻-anions within the class of spiroborates could be revealed, as it proved as only spiroborate anion within this work, that could be fully incorporated in the desired products. This is beneficial to a great extent, as similar spiroborate anions like the [PHB]⁻-anion tend to lose functional groups in the presence of Lewis-acid compounds.

Altogether, it was possible to successfully synthesize numerous luminescent coordination polymers with cyano- and oxoborates in this work.

Danksagung

Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich dafür, dass ich diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte, sowie für die Anmerkungen und Diskussionen zu den vielfältigen Themen, die hierbei zu Tage traten. Weiterhin möchte ich mich auch dafür bedanken, dass ich in der Gestaltung meiner Forschung viele Möglichkeiten hatte meine eigenen Ideen zu verwirklichen und darüber hinaus zu mehreren Tagungen fahren durfte, um dort wichtige Denkanstöße für meine Arbeit zu erhalten.

Ein besonderer Dank gebührt außerdem *Prof. Dr. Maik Finze*, zum einen für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit, zum anderen für die fruchtbare und reibungslose Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Projekts „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“ (SPP1708). In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch ausdrücklich bei den Mitarbeitern des AK Finze bedanken, die jederzeit für Diskussionen, Messungen, Eduktsynthesen und vieles mehr zur Verfügung standen. Insbesondere seien an dieser Stelle *Dr. Jan Sprenger, Dr. Johannes Landmann, Tatjana Ribbeck, Lisa Bischoff* und *Christoph Kerpen* genannt. Eine solch unkomplizierte und von großer Hilfsbereitschaft gekennzeichnete Kooperation ist für mich alles andere als selbstverständlich, daher nochmal vielen Dank an euch alle. Ich hoffe ich konnte euch ebenfalls an der einen oder anderen Stelle weiterhelfen.

Nichts geht in dieser Welt ohne das nötige Kleingeld. Deshalb möchte ich mich hier bei meinen finanziellen Förderern bedanken. Dank eines Promotionsstipendiums des *Evangelischen Studienwerks Villigst e. V.* konnte ich mich umfassend auf meine Doktorarbeit konzentrieren. Für die dreijährige finanzielle Förderung, das in mich gesetzte Vertrauen und die Gelegenheit in Villigst im Rahmen eines Promovierendentreffens meinen Horizont zu erweitern, möchte ich mich herzlich bedanken. Der *Volkswagen-Stiftung* danke ich für die Möglichkeit, im Projekt "Multifunctional molecular materials - bridging magnetism and luminescence" mitarbeiten zu dürfen und meine Erfahrungen in den Projekt-Start miteinfließen lassen zu können.

Ich möchte nicht vergessen, den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie meinen Dank auszusprechen. Ohne eure tatkräftige Unterstützung, euer Organisationstalent und eure Zuverlässigkeit würde in diesem Laden absolut gar nichts funktionieren. In diesem Sinne ein herzliches Dankeschön an *Berthold Fertig, Josef Kilian, Maria Kromm, Liselotte Michels, Wolfgang Obert, Manfred Reinhart, Marie-Luise Schäfer, Alfred Schertzer, Sabine Timmroth, Cornelia Walter, Gertrud Wunderling* und *Birgit Zepke*.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei *Dr. Andreas Steffen* und *Benjamin Hupp* bedanken, die die in dieser Arbeit diskutierten Quantenausbeute-Bestimmungen möglich gemacht haben.

Großen Dank möchte ich ferner an *Prof. Dr. Christoph Lambert*, *Dr. Johannes Klein* und *Michael Moos* aussprechen, die mir die Messung von NIR-Spektren an ihren Geräten erlaubt und mich dabei mit Rat und Tat unterstützt haben.

Riesigen Dank schulde ich den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Müller-Buschbaum, die mich unter ihre Fittiche genommen haben und von denen ich alles gelernt habe, um im harten Forscheralltag zu überleben. Daher möchte ich mich an dieser Stelle vielmals und herzlich bei *Dr. Philipp Matthes*, *Dr. Fabian Schönfeld*, *Dr. Larissa Meyer*, *Dr. Nicole Dannenbauer*, *Dr. Franziska Brede* und *Dr. Johanna Heine* bedanken. Insbesondere Nicole, Lari und Franzi seien dabei nochmals gesondert hervorgehoben. Von euch habe ich am meisten gelernt und schätze mich glücklich, euch zu meinen Freunden zählen zu dürfen. Vielen Dank an euch drei für die Unterstützung und die vielen gemeinsamen Unternehmungen in der Freizeit, weit über eure Zeit in Würzburg hinaus. Ich freue mich auf viele weitere Treffen mit euch, ihr seid die Besten!

Ohne die Hilfe der Kollegen, die mit einem selbst das harte Brot der Promotionszeit kauen müssen, hätte ich diese Arbeit niemals vorlegen können. Daher möchte ich mich bei allen aktuellen Mitgliedern unseres Arbeitskreises herzlich bedanken. Dabei möchte ich *Tobias Wehner* und *Thomas Schäfer* besonders hervorheben. Wir gehen diesen Weg schon so lange gemeinsam und ihr seid mir weit über das alltägliche Uni-Leben hinaus zu echten Freunden geworden. Selbiges gilt auch für die dienstjüngeren Kollegen *Friedrich Mühlbach*, *Jens Sorg*, *Dominik Heuler* und *Marcel Seuffert*. Vielen Dank für eure Unterstützung und Hilfe bei Forschungsthemen und vor allem für die vielen gemeinsamen Unternehmungen in der Freizeit. Ihr seid mir alle sehr ans Herz gewachsen und ich kann mit Fug und Recht sagen, dass in der Trinkhalle meines Herzens für euch immer ein Platz reserviert ist. Und vergesst niemals: frei nach dem großen westlichen Philosophen Al Bundy sind wir alle Siegertypen! Jeder der die Szene kennt, weiß wie das gemeint ist.

Ein großes Dankeschön möchte ich meinen Auszubildenden *Sophie Bender* und *Denise Hohner*, meinen Bachelor-Studenten *Jens Sorg*, *Julia Puck* und *Wiebke Daul*, sowie meinen F-Praktikanten *Martin Lambov*, *Dominik Heuler* und *Marcel Seuffert* aussprechen. Ihr alle habt tolle Arbeit geleistet und einen großen Anteil am Gelingen meiner Dissertation. Insbesondere *Jens*, *Dominik* und *Marcel*, die unseren Arbeitskreis mittlerweile verstärken seien hier

nochmals erwähnt. Ich bin unendlich stolz auf euch und die Art und Weise, wie ihr unser Team bereichert!

Studienzeiten sind die schönsten Zeiten, sagt man. Daher ein herzliches Dankeschön an alle meine Kommilitonen, die mit mir gelernt, gelebt und gefeiert haben.

Selbiges könnte ich für meine Freunde, die mich schon so viele Jahre begleiten, gleich nochmal wiederholen. Ich danke euch allen für Unterstützung, Ablenkung und euer Vertrauen in mich. Insbesondere *Lukas Johst*, *Robin Anger* und *Tim Schwarzenberger* seien hier ganz besonders erwähnt. Ihr seid die besten Freunde, die sich so ein schwäbischer Dubbel wie ich nur wünschen kann. Danke für Alles!

Ein unendlich großes Dankeschön soll an dieser Stelle ganz besonders wichtigen Menschen in meinem Leben vorbehalten sein. Liebe *Mama*, lieber *Papa*, lieber *Björn*, liebe *Oma*, lieber *Opa*, ich kann nicht in Worte fassen, wie dankbar ich euch bin. Tausend Dank für eure andauernde Unterstützung, eurer unerschütterliches Vertrauen in mich, und eure Geduld mit mir, schließlich musstet ihr am meisten unter meiner Frustration und schlechten Laune leiden, wenn es im Labor mal wieder Schwierigkeiten gab und der VfB in unnachahmlicher Regelmäßigkeit seine Spiele vergeigte. Ohne euch hätte ich es nie bis hierher geschafft! Und ohne eure großzügige Spende hätte diese Arbeit nicht gedruckt werden können.

Letzten Endes möchte ich hier nochmals ausdrücklich allen Personen danken, die mich auf meinem Weg unterstützt haben und die ich hier nicht gesondert aufgeführt oder vergessen habe. Sollte dies auf euch zutreffen, dann liegt das nicht an euch, sondern an mir und meiner Zerstretheit. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinem Drittprüfer bedanken, der zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht feststeht und dem deshalb schon im Voraus für seine Bereitschaft gedankt werden soll, meinem Promotionskolloquium beizuwohnen.

Pepi: „*Ach Papa Homer, du bist ein Gelehrter!*“

Homer: „*Ich bin ein Gelernter, mein Sohn. Das nennt man gelernt.*“

(Die Simpsons, Staffel 4, Episode 14, „Großer Bruder, kleiner Bruder“)

*Gewidmet meiner Familie und meinen Freunden,
die mich auf diesem mühevollen Weg begleitet und unterstützt haben.*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	6
2.1 Koordinationsverbindungen aus und mit ionischen Flüssigkeiten	6
2.2 Bor-haltige Koordinationspolymere	8
2.3 Zur Chemie der eingesetzten Cyanoborate	10
2.4 Zur Chemie der eingesetzten Spiroborate	12
2.5 Spektroskopische Eigenschaften von Ln³⁺-Ionen	14
3. Spezieller Teil: Neue Koordinationsverbindungen auf Basis von Cyanoboraten	20
3.1 Synthesestrategie zur Darstellung neuer Lanthanid-Cyanoborate	20
3.2 Strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate	25
3.2.1 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{6}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ln = La (1), Eu (2)) sowie von $[\text{EMIm}]^{\frac{1}{6}}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (3)	26
3.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{3}{8}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (4)	32
3.2.3 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{H}(\text{py})_2]^{\frac{1}{6}}[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (Ln = Ce (5), Pr (6))	37
3.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{3}{8}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (7), Eu (8), Tb (9))	42
3.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{3}{8}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (10), Tb (11))	48
3.3 Photolumineszenz- und Schwingungsspektroskopie der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate	53
3.3.1 Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate	54
3.3.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate	62
3.4 Thermische Eigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate	67
4. Spezieller Teil: Neue Koordinationsverbindungen auf Basis von Spiroboraten	71
4.1 Synthesestrategie zur Darstellung neuer Lanthanid-Spiroborate	71
4.2 Strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate	75
4.2.1 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (12)	77
4.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (13)	79
4.2.3 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{6}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (14), La (15), Ce (16), Pr (17), Nd (18), Sm (19))	83
4.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25))	88
4.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{6}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (x = 0.75 (26), 0.50 (27), 0.25 (28))	94

4.2.6 Strukturelle Charakterisierung von [EMIm] ₂ [YCl ₅ (py)] (29).....	96
4.2.7 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{6}$ [Tb{o-C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂ }(H ₂ O) ₆][PHB] ₂ (30) 99	99
4.3 Photolumineszenz- und Schwingungsspektroskopie der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate.....	104
4.3.1 Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate.....	105
4.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate	117
4.4 Thermische Eigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate	122
5. Zusammenfassung.....	127
6. Anhang	132
6.1 Präparative Methoden, verwendete Chemikalien und Geräte.....	132
6.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und verwendete Chemikalien.....	132
6.1.2 Verwendete Geräte und Programme	134
6.2 Analytische Methoden	136
6.2.1 Röntgeneinkristalldiffraktometrie (SCXRD).....	136
6.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD).....	138
6.2.3 Schwingungsspektroskopische Methoden	140
6.2.4 Photolumineszenzspektroskopie.....	141
6.2.5 Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG).....	145
6.2.6 Elementaranalyse.....	146
6.3 Synthesevorschriften und Analysenergebnisse	147
6.4 Ergänzende Angaben und Analytik.....	159
6.4.1 CCDC-Nummern der erhaltenen Verbindungen	159
6.4.2 Ergänzende analytische Befunde.....	160
7. Literaturverzeichnis.....	173
8. Eigene Publikationen sowie Publikations- und Tagungsbeiträge.....	187

1. Einleitung

„*The science of today is the technology of tomorrow*“

Edward Teller (ungarisch-amerikanischer Physiker, 1908 – 2003)

Die Entwicklung neuer Materialien ist in den vergangenen Jahrzehnten zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt, und kann als ein wichtiger Bestandteil für die Lösung zukünftiger Probleme, wie etwa die Speicherung von Energie oder die Gewährleistung eines nachhaltigen Wertstoffkreislaufs angesehen werden. Der Einfluss neuer Werkstoffe auf die Gesellschaft lässt sich beispielsweise anhand von Polymeren veranschaulichen, die die Grundlage für Kunststoffe bilden und aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind.^[1] Während man bei der Verwendung des Begriffs Polymere im Allgemeinen zunächst an wohlbekannte organische Verbindungen wie z. B. PE, PP und PVC denkt, so gewinnen auch anorganische Polymere stetig an Bedeutung. Unter diesen sogenannten Koordinationspolymeren versteht man laut IUPAC (= *International Union of Pure and Applied Chemistry*) Koordinationsverbindungen mit sich wiederholenden Koordinationseinheiten und einer räumlichen Ausdehnung in einer, zwei oder drei Raumrichtungen.^[2]

Koordinationspolymere weisen dabei zwei wesentliche Baueinheiten auf: Konnektoren und Linker. Erstere können einfache Metallionen oder –komplexe, aber auch Metallcluster sein, während man unter dem Begriff Linker organische Moleküle zusammenfasst, die über ihre jeweiligen funktionellen Gruppen in der Lage sind, die genannten Konnektoren über koordinative Bindungen zu polymeren Strukturen zu verknüpfen.^[3-5] Im Zusammenhang mit Koordinationspolymeren wird oft auch der Begriff MOF (= *metal-organic framework*) verwendet, der seit seiner erstmaligen Erwähnung Mitte der 1990er Jahre^[6-7] stetig wachsende Popularität erfährt. Da diese Bezeichnung häufig simultan zum oder anstelle des Begriffs Koordinationspolymer benutzt wird, war eine begriffliche Einordnung notwendig. So versteht man unter einem MOF ein kristallines Koordinationsnetzwerk mit organischen Liganden, das Hohlräume aufweist und somit potentiell porös ist.^[2, 8]

In dieser Definition ist bereits eine der wesentlichen Eigenschaften benannt, die das wissenschaftliche Interesse an dieser Substanzklasse maßgeblich beeinflusst hat, nämlich die potentielle Porosität der Verbindungen und damit verbunden die mögliche Applikation als Gasspeicher für beispielsweise Wasserstoff, Methan oder Kohlenstoffdioxid.^[9-14] Neben der Gasspeicherung wird auch ein Einsatz von MOFs bei der Separation von Gasgemischen

intensiv untersucht und auch im Hinblick auf umweltpolitische Fragestellungen hin diskutiert, beispielsweise bezüglich einer Entfernung toxischer Gase aus der Atmosphäre.^[15-20]

Darüber hinaus eignen sich Koordinationspolymere und MOFs für Anwendungen in der chemischen Katalyse,^[21-25] für pharmazeutische und medizinische Aufgaben,^[26-30] etwa beim Transport und der gezielten Freisetzung von Wirkstoffen und für einen potentiellen Einsatz in der Sensorik,^[31-33] was vor allem in den magnetischen Eigenschaften^[34-36] und dem Auftreten von Lumineszenz in einigen dieser Verbindungen begründet ist.^[37-39]

Als Vertreter der Substanzklasse der anorganisch-organischen Hybridmaterialien steht zum Aufbau neuer Koordinationspolymere und MOFs ein Baukastenprinzip zur Verfügung, das über die eingesetzten Linker und/oder Konnektoren eine gezielte Implementierung und Variation von Eigenschaften wie beispielsweise Porosität und/oder Lumineszenz in den Zielverbindungen erlaubt.^[40-41] Als Liganden werden dabei überwiegend Carboxylate und Oxalate sowie stickstoffbasierte Heteroaromaten verwendet, die vielfältig modifizierbar sind und die jeweiligen Konnektoren zu polymeren Strukturen verknüpfen können.^[42-44] Als Konnektoren wurden vor allem die einfachen Ionen, Komplexe oder Cluster von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen intensiv untersucht.^[45-49] Es konnten zudem aber auch vielfältige Koordinationspolymere und MOFs mit Lanthaniden^[38, 50-52] dargestellt werden, die durch Koordinationszahlen von bis zu 12^[53-54] eine große Koordinationssphäre aufweisen und so zu besonders interessanten Strukturmotiven führen können.

Was die Verwendung von Lanthanid-Ionen als Konnektoren neben der vielseitigen Strukturchemie besonders interessant macht, sind ihre außergewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu Hybridmaterialien mit d-Block-Elementen, die breite Emissionsbanden aufweisen, zeigen Verbindungen mit dreiwertigen Lanthanid-Ionen, mit Ausnahme von Ce^{3+} , diskrete, schmalbandige $4f-4f$ -Übergänge, die charakteristisch für das jeweilige Lanthanid-Ion sind.^[55-57] Da diese Übergänge aufgrund von spektroskopischen Auswahlregeln nicht erlaubt sind, ist die auf eine direkte Anregung folgende Emission häufig von keiner großen Intensität. Allerdings ist es durch die Verwendung geeigneter Linker in Koordinationsverbindungen möglich, die Auswahlregeln zu umgehen, indem zunächst der Linker angeregt wird und dieser die Energie durch vibronische Kopplung auf energetisch geringfügig tiefer liegende Zustände der jeweiligen Ln^{3+} -Ionen überträgt, aus denen dann die Emission erfolgen kann. Dieses Phänomen ist bereits lange bekannt,^[58] hat als "Antenneneffekt" Einzug in die Literatur gehalten und ist Gegenstand aktueller Forschung auf der Suche nach geeigneten Kombinationen von Metallionen und Liganden.^[59-61]

Zur Darstellung von Koordinationspolymeren und MOFs stehen mittlerweile vielfältige Methoden zur Verfügung, deren Optimierung anhaltend im Fokus der Forschung steht.^[62-63] Eine vielfach beschriebene Methode zur Darstellung von Koordinationsverbindungen ist die Solvothermal-synthese, bei der die jeweiligen Edukte Reaktionstemperaturen oberhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösemittels ausgesetzt werden.^[64-65] Da bei dieser Methode stets die Möglichkeit gegeben ist, dass das Lösemittel ebenfalls in die Koordinationssphäre eines Metall-Ions eingebaut oder in potentielle Poren eingelagert wird, wurden zudem auch solvensfreie Synthesemethoden in Ligandenschmelzen entwickelt.^[66] Sowohl bei der Solvothermal- als auch bei der solvensfreien Schmelzsynthese sind lange Reaktionszeiten von mehreren Tagen bis hin zu Wochen nicht ungewöhnlich, weshalb vermehrt nach alternativen Synthesemethoden mit kürzeren Reaktionszeiten gesucht wurde. Als besonders geeignet erwiesen sich dabei zum einen die Mikrowellen-Synthese^[67-68] und zum anderen die Anwendung mechanochemischer Methoden.^[69-70]

In den letzten Jahren gelang es auch erstmals mittels Ionothermal-synthese, neue Koordinationspolymere und MOFs darzustellen.^[71-73] Wie der Name bereits impliziert, kommen dabei keine konventionellen Lösemittel zum Einsatz, sondern ionische Flüssigkeiten (ILs). Diese bestehen aus diskreten Kationen und Anionen und können somit auch als Salzschnmelzen angesehen werden, deren Schmelzpunkt definitionsgemäß unterhalb von 100 °C liegt.^[74-76] Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck aus und liegen häufig in einem großen Temperaturbereich als Flüssigkeit vor, weshalb sie als eine mögliche Alternative für die vielfach gebräuchlichen, aber leichtflüchtigen organischen Lösemittel diskutiert werden.^[77-79] Aufgrund ihres ionischen Charakters, der damit einhergehenden elektrischen Leitfähigkeit und eines großen elektrochemischen Fensters werden ionische Flüssigkeiten auch für eine potentielle Anwendung als Elektrolyt in Batterien und Solarzellen in Betracht gezogen.^[80-85]

Ähnlich wie bei MOFs und Koordinationspolymeren steht dem synthetisch arbeitenden Chemiker auch bei ionischen Flüssigkeiten ein Baukasten von miteinander kombinierbaren (zumeist organischen) Kationen und Anionen zur Verfügung, die die Synthese von neuen ILs ermöglichen, deren Eigenschaften sich für den späteren Verwendungszweck maßschneidern lassen.^[86-91] So ist es unter anderem möglich, ionische Flüssigkeiten dergestalt zu modifizieren, dass sie in der Lage sind, Gase wie etwa CO₂ oder SO₂ zu absorbieren und somit als Gasspeicher zu fungieren.^[92-94] Dies kann durch die gezielte Absorption von toxischen Gasen auch für ökologische Fragestellungen von Interesse sein.^[95-97] Darüber hinaus ist es durch den Einbau

von Metallionen in ILs gelungen, zahlreiche Reaktionen katalytisch zu aktivieren.^[98-103] Neben den genannten Einsatzgebieten werden auch Applikationen von ionischen Flüssigkeiten als Explosivstoffe,^[104-106] Schmiermittel^[107-109] und in der pharmazeutischen Forschung^[110-113] diskutiert.

Zentrale Bedeutung haben ILs als neuartiges Reaktionsmedium in der anorganischen und organischen Synthesechemie erfahren. Insbesondere bei klassischen, organischen Reaktionen wie etwa Friedel-Crafts-Alkylierungen^[114-115] und -Acylierungen,^[116-118] Hydroformylierungen^[119] und zahlreichen C-C-Kupplungsreaktionen^[120-124] wurden in den vergangenen Jahren vermehrt ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die dabei häufig nicht nur als reines Lösemittel fungieren, sondern auch katalytisch aktiv sind. Bei der Synthese anorganischer Verbindungen in und mit ILs zeigt sich des Öfteren ein strukturdirigierender Einfluss^[72, 125-128] der verwendeten ionischen Flüssigkeit auf die Verbindungen, die in Ionothermalsynthesen erhalten wurden. Ein in diesem Zusammenhang häufig benanntes Beispiel sind zeolith-artige Aluminophosphate, die unter Verwendung der IL [EMIm]Br (EMIm⁺ = 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium) und in Abhängigkeit der jeweiligen Synthesbedingungen erhalten werden konnten und dabei vier grundsätzlich verschiedene Gerüststrukturen aufweisen.^[125] Neben dem strukturdirigierenden Effekt der ionischen Flüssigkeit wird auch geringen Mengen Wasser und HF, die bei einigen Synthesen zusätzlich zum Einsatz kommen, ein Einfluss auf die betrachteten Strukturen zugewiesen.^[71]

Aufgrund des stetig wachsenden Interesses an ionischen Flüssigkeiten und der besonderen Strukturen und Eigenschaften der dadurch zugänglichen Produkte hat sich inzwischen ein größeres Portfolio an neuartigen anorganischen Verbindungen entwickelt. Dieses umfasst neben den bereits erwähnten Koordinationspolymeren und MOFs, die durch Ionothermalsynthese darstellbar sind,^[71-73] auch vielfältige anorganische Materialien,^[129-132] Nanopartikel,^[133-139] Cluster-Verbindungen^[140-142] und Polyhalogenide.^[143-144]

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue Erkenntnisse im Bereich Lanthanid-haltiger Koordinationsverbindungen und MOFs zu gewinnen, deren Komponenten sich aus einem speziellen Satz von Borat-haltigen Salzen und ionischen Flüssigkeiten sowie Lanthanid-haltigen Precursoren rekrutieren (vgl. Abb. 1). Dazu wurden einerseits unterschiedliche Cyanoborate und andererseits Spiroborate eingehend hinsichtlich ihrer Eignung als Liganden zum Aufbau potentieller Zielverbindungen und ihrer Reaktivität gegenüber Lanthanid-haltigen Verbindungen untersucht. Hierbei wurden vielseitige Synthesestrategien angewandt, von einfachen Salzmetathesen in Lösung über Solvothermalsynthesen bis hin zu ersten

Ionothermalysen, in denen die ionische Flüssigkeit nicht nur als reines Lösungsmittel dient, sondern auch als Reaktionspartner bei der Produktbildung fungiert. Das Hauptaugenmerk bezüglich der Eigenschaften lag dabei auf der Implementierung von Lumineszenz in den so erhaltenen Koordinationspolymeren und MOFs, was durch die Verwendung der spektroskopisch relevanten Vertreter der Lanthanide wie etwa Tb^{3+} und Eu^{3+} gewährleistet wurde. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Borat-Liganden auf die Lumineszenz untersucht, da vierfach koordinierte Bor-Einheiten als Baustein lumineszierender Verbindungen zu einer Steigerung der Lumineszenzintensität führen können.^[145]

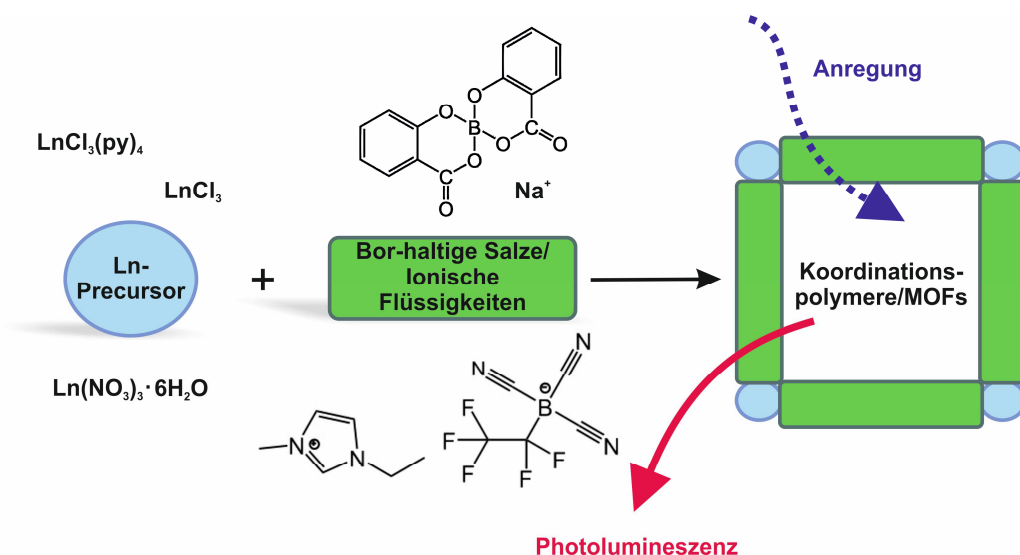


Abb. 1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise, die dieser Arbeit zu Grunde liegt. Aus einfachen, Lanthanid-haltigen Vorstufen (blau) und Bor-haltigen Salzen sowie ionischen Flüssigkeiten (grün) sollen neuartige Koordinationsverbindungen synthetisiert werden, die die typischen Eigenschaften der Edukte in sich vereinen. Beispielhaft ist dies am Phänomen Lumineszenz veranschaulicht. Die Zielverbindungen können idealerweise nach Anregung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge (meist im UV) die für die jeweiligen Lanthanidionen charakteristische Emission zeigen.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Koordinationsverbindungen aus und mit ionischen Flüssigkeiten

Im Zuge des in den vergangenen Jahren stark gestiegenen Interesses an der Synthese und der Anwendung von ionischen Flüssigkeiten, das sich beispielsweise an einer Publikationsrate von mehr als 120 neuerscheinenden Fachartikeln pro Woche zu diesem Themenfeld festmachen lässt,^[146] rückte auch die Synthese neuer anorganischer Verbindungen und potentieller Materialien in ILS zunehmend in den Fokus der Forschung. Als Synthesestrategie hat sich dabei die Ionothermalsynthese^[71-73] besonders bewährt, in deren Verlauf die ionische Flüssigkeit je nach ihrer Beschaffenheit nicht nur als reines Reaktionsmedium dient, sondern auch großen Einfluss auf die Struktur der entstehenden Verbindungen haben kann.^[125-128] So lassen sich beispielsweise bimetallische Carbonyl-Komplexe $[\text{BMIm}][(\text{Te}_2)_3\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_3]$ (BMIm⁺ = 1-Butyl-3-methylimidazolium),^[147] $[\text{BMIm}]_2[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_4\text{Sn}_6\text{I}_{10}]$ ^[148] sowie $\text{FeI}_4\{\text{GeI}_3\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2$ und $(\text{GeI}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ darstellen, die in konventionellen, organischen Lösemitteln in dieser Form nicht zugänglich sind.^[149] Darüber hinaus konnten auch neuartige Cluster-Verbindungen erfolgreich synthetisiert werden, darunter Selenidostannate wie $[\text{Mn}(\text{en})_{2.5}(\text{en-Me})_{0.5}][\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (en-Me = $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$),^[150] Telluridomercurate wie $(\text{BMIm})_2[\text{HgTe}_2]$,^[151] Borate der Zusammensetzung $\text{M}_4\text{B}_{22}\text{O}_{36}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{13}$ (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Pu, und Bi)^[152] sowie vielfältige Polyoxometallate.^[153-154]

Als besonders vielseitig für die Synthese neuer Koordinationsverbindungen erwiesen sich ionische Flüssigkeiten mit dem Bis(trifluoromethansulfonyl)amid-Anion (Tf_2N^-), welches mittels Ionothermalsynthese zu einer Reihe neuer Verbindungen führte, die sowohl Übergangsmetalle^[155-157] als auch Lanthanide enthalten können.^[158-162] Beispielhaft für die so zugänglichen Verbindungen kann die Synthese von $[\text{mppy}]_2[\text{Yb}(\text{Tf}_2\text{N})_4]$ (mppy^+ = 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium) angesehen werden, das durch Lösen von YbI_2 in der ionischen Flüssigkeit $[\text{mppy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ und einer Reaktionstemperatur von 120 °C nach 48 h isoliert werden konnte.^[158] Bemerkenswert ist hierbei, dass die ionische Flüssigkeit nicht nur als Lösemittel fungiert, sondern auch als Edukt angesehen werden kann, da sowohl Kation als auch Anion von $[\text{mppy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ an der Produktbildung beteiligt sind. Verbindungen mit dem Tf_2N^- -Anion erwiesen sich darüber hinaus als geeignete Reaktionspartner, um mittels Anionenmetathese zu neuen Verbindungen zu gelangen. So konnten beispielsweise ausgehend von einer wässrigen Lösung von $\text{Nd}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ durch Extraktion mit der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{hfac}]$

(hfac⁻ = Hexafluoroacetylacetonat) Komplexe der Zusammensetzung [BMIm][Nd(hfac)₄] synthetisiert werden.^[163] Eine ähnliche Verbindung, [DMImC₃P(O)Ph₂][Eu(hfac)₄] (DMImC₃⁺ = 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium) lässt sich darstellen, wenn Eu(hfac)₃ mit [DMImC₃P(O)Ph₂][Tf₂N] in Methanol umgesetzt wird.^[164]

Weiterhin sind mehrere, neue Selten-Erd-Pikrate [EMIm]₂[Ln(Pic)₄(H₂O)₂]Pic (Pic⁻ = Pikrat, C₆H₂N₃O₇⁻; Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) durch Synthesen in der ionischen Flüssigkeit [EMIm]Pic zugänglich und hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht worden.^[165] Ausgehend von den hydratisierten Lanthanidchloriden LnCl₃·6H₂O (Ln = La – Nd) ist es durch Umsetzung mit Ag(dcnm) (dcnm⁻ = dicyanonitrosomethanid, NO(CN)₂C⁻) in [EMIm]Cl möglich, die Komplexe [EMIm]₃[Ln(dcnm)₆] darzustellen.^[166] Die Triebkraft für die Produktbildung stellt hierbei das Ausfällen von AgCl dar. Durch Variation des Kations der IL sind außerdem noch einige weitere Verbindungen auf dieselbe Art und Weise darstellbar. Strukturell weisen die erhaltenen Komplexe große Ähnlichkeit mit den Verbindungen [EMIm]₃[LnCl₆] (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)^[167] und [BMIm]₃[LnCl₆] (Ln = Ce, Sm, Gd, Eu, Dy, Er, Yb)^[167-169] auf, die durch das Lösen der jeweiligen Lanthanidchloride in den ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Cl bzw. [BMIm]Cl erhalten wurden. In diesem Zusammenhang stehen auch neuere Entwicklungen, die sich mit der Synthese von sogenannten weichen Materialien beschäftigen, die durch Lösen von beispielsweise Eu₂O₃ in unterschiedlichen ILs dargestellt wurden und den Charakter eines Gels aufweisen.^[170-171]

Über die beschriebenen Komplexe hinaus konnten auch schon einige Koordinationspolymere und MOFs durch Ionothermal-synthesen erfolgreich dargestellt werden.^[172-177] Wie bereits erwähnt kann die ionische Flüssigkeit auch hierbei eine Rolle übernehmen, die über die des reinen Reaktionsmediums hinausgeht. Bei der Synthese des dreidimensionalen Koordinationspolymers [Ni(1-tza)₂]_n (1-tza⁻ = Tetrazol-1-acetat)^[178] dient die verwendete IL [BMIm]Br beispielsweise als Lösemittel, während die Umsetzung von CuSCN in [C₄C₁py]SCN (C₄C₁py⁺ = 1-Butyl-4-methyl-pyridinium) zu eindimensionalen Koordinationspolymeren [C₄C₁py][Cu(SCN)₂] führt, in denen das Kation der IL zum Ladungsausgleich an der Produktbildung beteiligt ist.^[179] Ein Einbau von Kation und Anion der IL wird bei der Synthese der eindimensionalen Koordinationspolymere [BMIm][M(OTf)₃] (OTf⁻ = Trifluor-methansulfonat; M = Mn, Fe) und [BMIm][Li(OTf)₂] beobachtet, die allesamt aus der ionischen Flüssigkeit [BMIm][OTf] zugänglich sind.^[180] Einen höheren Vernetzungsgrad weisen die zweidimensionalen Koordinationspolymere [M(IBA)Cl]_n

(IBA⁻ = 4-(1H-imidazol-1-yl)benzoat; M = Zn, Co) auf, die durch Umsetzung der jeweiligen Metallnitrats mit der Säure HIBA in [EMIm][BF₄] darstellbar sind.^[181]

Dass auch [EMIm][BF₄] einen strukturdirigierenden Einfluss haben kann, zeigt eine Reihe von MOFs wie etwa [Cd₃F(ina)₄(4-pic)₃]·BF₄ (ina⁻ = Isonicotinat; 4-pic = 4-Methylpyridin), in denen das Anion der IL zum Ladungsausgleich benötigt wird.^[182] Als Edukt und Reaktionsmedium fungiert auch die ionische Flüssigkeit [Et₄N][L1] (L1 = 4,5-Dicyano-2-methylimidazol), die für die Synthese des MOFs [Co(L1)]·0.5DMF (DMF = Dimethylformamid) eingesetzt wird.^[183] Allerdings ist dies kein rein ionothermaler Ansatz, da auch DMF als zusätzliches Lösemittel benötigt wird. Ein erstes 3d-4f heterometallisches MOF [La₂Co(mipt)₂(CH₃COO)₂(CH₃SO₃)₄][EMIm]₂ (mipt⁻ = 5-Methylisophthalat)^[184] konnte unter Verwendung von [EMIm][CH₃SO₃] dargestellt werden und inspirierte zur Synthese weiterer heterometallischer MOFs wie etwa [LnFe^{III}Fe^{II}₆(Hpmida)₆]·2H₂O (Hpmida³⁻ = N-(phosphonomethyl)iminodiacetat; Ln = Y, Eu, Dy, Ho), die hinsichtlich einer Anwendung in der Heterogen-Katalyse diskutiert wurden.^[185] Mittels Ionothermalsynthese in [EMIm]Br und unter Einsatz des Linkers H₂BDC (= 1,4-Benzoldicarbonsäure) gelang die Darstellung des MOFs {(EMIM)[Dy₃(BDC)₅]}_n, das interessante magnetische Eigenschaften aufweist.^[186] Verwendet man den sterisch anspruchsvolleren Linker 1,4-H₂NDC (= 1,4-Naphthalendicarbonsäure) und setzt diesen in der ionischen Flüssigkeit [HMIm]Cl (HMIm⁺ = 1-Hexyl-3-methylimidazolium) mit Lanthanidchloriden um, so lässt sich eine ganze Reihe isotyper MOFs der Zusammensetzung [HMIm][Ln₂Cl(1,4-NDC)₃] (Ln = Y, La – Nd, Sm – Er) synthetisieren, in deren Poren das Kation der IL zum Ladungsausgleich eingelagert ist.^[187]

2.2 Bor-haltige Koordinationspolymere

Beim Aufbau von Koordinationspolymeren und MOFs findet man das Element Bor in der Regel als Bestandteil des Linkers vor. Dabei muss allerdings unterschieden werden, ob eine Koordination direkt über die Bor Atome stattfindet, oder weitere funktionelle Gruppen der Bor-haltigen Baueinheit für eine Verknüpfung verantwortlich sind, die letztlich zum Aufbau einer polymeren Struktur führt. Die Ausbildung von Bor-Stickstoff-Adduktbindungen mit Pyrazin beziehungsweise Pyrazol-1-yl spielt beispielsweise bei der Darstellung von Polyferrocenen wie [1,1'-fc(BMe₂)₂pyz]_n (fc = Ferrocen, pyz = Pyrazin)^[188] oder eindimensionalen Koordinationspolymeren wie {(MnCl₂)₂(Li(THF)₃)₂[p-C₆H₄(B(C₆F₅)pz₂)₂]}_∞ (pz = Pyrazol-1-yl)^[189] eine zentrale Rolle. Ebenfalls eindimensionale Koordinationspolymere M[B(O-C₆H₄-CN)₄] (M =

Ag, Cu) lassen sich durch Salzmetathese darstellen und durch die Wahl geeigneter zusätzlicher Linker wie z. B. 4,4'-bipy (bipy = Bipyridin) höher vernetzen.^[190]

Eine intensiv untersuchte Substanzklasse im Bereich Bor-haltiger Koordinationspolymere sind die sogenannten Bor-Imidazolat-Gerüste (= *boron imidazolate framework*, BIF),^[191-195] die in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus der Forschung rückten, da sie eine ähnliche Koordinationschemie wie die eng verwandten Zeolith-Imidazolat-Gerüste (= *zeolitic imidazolate framework*, ZIF) aufweisen und somit als neue Materialien für beispielsweise Gasspeicherung in Frage kommen können.^[196] Grundlage dieser Verbindungen sind drei- oder vierfach koordinierte Imidazolylborate die als multidentate Linker fungieren und so überwiegend Übergangsmetallionen oder -komplexe zu dreidimensionalen Strukturen verknüpfen können. Einige dieser Verbindungen zeigen ungewöhnliche Eigenschaften wie z.B. mechanochrome Lumineszenz in $[\text{CuBH}(\text{dm-bim})_3]_n$ (BIF-34; $\text{dm-bim}^- = 5,6\text{-Dimethylbenzimidazolat}$)^[197] oder $[\text{CuBH}(\text{bim})_3]_n$ (BIF-40; $\text{bim}^- = \text{Benzimidazolat}$).^[198]

Sowohl Makrozyklen, Koordinationspolymere als auch COFs (= *covalent organic frameworks*) lassen sich mit Arylboronat-Liganden darstellen, die sich bezüglich ihrer Funktionalität von Borsäure ableiten.^[199-200] Ihre Anwendbarkeit ist nicht auf rein organische Verbindungen beschränkt, sondern erlaubt auch die Synthese neuer MOFs, wie beispielsweise $\text{Zn}_{1.5}[\text{B}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CO}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei hierbei darauf hingewiesen werden muss, dass die verwendete Aryl-Borsäure als Ausgangsmaterial für die Synthese eines sternförmigen Triarylbor-Liganden dient, dessen funktionelle Gruppen als Linker im erhaltenen MOF dienen.^[201]

Die Rolle eines klassischen Linkers besetzt hingegen Phenylborsäure, die die Darstellung der zweidimensionalen Koordinationspolymere $[\text{M}(\text{PhB}(\text{OH})_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) und $[\text{Sr}(\text{PhB}(\text{OH})_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erlaubt.^[202] Verwendet man statt Phenylborsäure die durch eine Carboxy-Gruppe modifizierte 4-Carboxyphenylborsäure (= Hcpb), so lässt sich eine Vielzahl von Lanthanid-haltigen, zweidimensionalen Koordinationspolymeren der Form $\frac{2}{3}\{[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{cpb})\}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) darstellen. Diese zeigen für lumineszierende Vertreter wie Eu^{3+} und Tb^{3+} die für Lanthanide typische Emission auf Basis von $4f-4f$ -Übergängen.^[203] Neben den genannten Imidazolaten und Arylboronaten eignen sich auch Carborane zur Darstellung vielfältiger Gerüststrukturen. Dies liegt vor allem in ihrer strukturellen Rigidität, ihren aciden C-H-Bindungen und ihren durch 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung schwach koordinierenden Eigenschaften begründet, wengleich für eine höhere Vernetzung häufig auch zusätzliche Liganden eingesetzt werden.^[204-206]

Funktionalisierte Carborane können somit als Ausgangsmaterial für die Darstellung neuer zwei- und dreidimensionaler Koordinationspolymere und MOFs dienen, die aufgrund ihrer Porosität als neue Materialien für die Gasspeicherung diskutiert werden.^[207-210]

Tetraedrisch koordinierte Bor(III)-Atome werden vor allem als Baueinheit im Bereich organischer, lumineszierender Farbstoffe untersucht und führten zu einer Vielzahl von neuen Verbindungen.^[211-212] In diesem Zusammenhang am bekanntesten sind diejenigen Vertreter, die sich strukturell vom Bordipyromethen (Bodipy) ableiten lassen und, je nachdem wie sie funktionalisiert sind, die Darstellung von MOFs und Metallo-Supramolekularen Polymeren möglich machen.^[213-215]

2.3 Zur Chemie der eingesetzten Cyanoborate

Die ersten Berichte zu erfolgreichen Darstellungen von Cyanoboraten datieren bis in die 1950er Jahre zurück und konzentrieren sich auf Alkali- und Übergangsmetallverbindungen mit dem Cyanotrihydridoborat Anion $[\text{H}_3\text{BCN}]^-$,^[216-219] welches seither intensiv untersucht wurde.^[220-221] Die Synthese der ersten Tetracyanoborate $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ist ebenfalls schon länger bekannt,^[222-223] allerdings sollte es bis zur Jahrtausendwende dauern, ehe diese Verbindungen strukturell eingehend charakterisiert werden konnten.^[224-225] Neben der Anionenmetathese in Lösung wurden mittlerweile weitere Synthesestrategien entwickelt, darunter auch Methoden der Festkörperchemie wie etwa Sinterprozesse, die zu einer hohen Reinheit der erhaltenen Cyanoborate führen.^[226-229] Durch Ionenaustausch lassen sich darüber hinaus beispielsweise aus $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ die Säuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) gewinnen.^[230] Diese sind wiederum gut geeignete Edukte, um in Säure-Base Reaktionen zahlreiche Übergangsmetallverbindungen mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion darzustellen, wie etwa $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$,^[231] $\text{Co}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[232] und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$.^[233] Ebenfalls zugänglich sind auf diese Weise die ersten Lanthanid-haltigen Tetracyanoborate, z. B. $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; } n \leq 3$).^[234-235]

Besondere Bedeutung kommt dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion außerdem als Komponente von ionischen Flüssigkeiten zu,^[236-239] die hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften^[240-241] mittlerweile sehr gut untersucht sind und aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität als Elektrolyt für den Einsatz in Solarzellen in Betracht gezogen werden.^[242-243]

Substituiert man eine Cyanogruppe des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions durch ein Wasserstoffatom, so gelangt man zum $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion (vgl. Abb. 2), welches als $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und

Ag[BH(CN)₃] schon länger bekannt ist.^[244] Erst kürzlich wurden effiziente Synthesemethoden beschrieben, durch die sich K[BH(CN)₃] gewinnen lässt.^[245-249] Dieses ist ein wichtiger Ausgangsstoff bei der Darstellung des Oxoniumsalzes H₃O[BH(CN)₃]^[250] und kann durch Deprotonierung zur Bildung von K₂[B(CN)₃] führen.^[251] Substituiert man ausgehend vom [BH(CN)₃]⁻-Anion erneut eine Cyanogruppe durch ein Wasserstoffatom, so gelangt man zum [BH₂(CN)₂]⁻-Anion. Dieses wurde in Form der Alkalimetallsalze Li[BH₂(CN)₂]^[244] und Na[BH₂(CN)₂]^[252-253] erstmals erwähnt und steht heute wieder im Fokus der Forschung, vor allen Dingen hinsichtlich neuer Synthesemethoden.^[246, 248-249, 254]

Darüber hinaus wurden schon ionische Flüssigkeiten mit dem [BH₂(CN)₂]⁻-Anion beschrieben,^[238] die als sogenannte hypergolische Flüssigkeiten bezüglich ihrer Eignung als Treibstoffkomponente untersucht wurden.^[255-256] Eine Substitution der Cyanogruppen ist nicht nur auf Wasserstoffatome beschränkt, sondern kann beispielsweise auch durch Fluoratome erfolgen. So gelang etwa die Synthese von M[BF(CN)₃]·MeCN (M = Cu, Ag)^[257] ausgehend vom [B(CN)₄]⁻-Anion und NaF, während Li[BF(CN)₃] und K[BF(CN)₃] ausgehend von LiBF₄ bzw. KBF₄ unter Verwendung von Me₃SiCN als Cyanidquelle erhalten wurden.^[258] Mittlerweile wurden weitere, vielfältige Synthesemethoden^[259-262] für K[BF(CN)₃] beschrieben, das selbst als Ausgangsstoff für die Synthese von K₂[B(CN)₃] dienen kann.^[263]

In jüngerer Zeit wurden auch Cyanoborate untersucht, die Perfluoralkylgruppen besitzen und als Komponenten von ionischen Flüssigkeiten interessant sind, da durch eine variable Länge der Seitenketten gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen genommen werden kann.^[264-265]

Die ersten Vertreter, die in diesem Zusammenhang beschrieben wurden, sind Verbindungen mit dem [(CF₃)₃BCN]⁻-Anion,^[266] z. B. K[(CF₃)₃BCN]^[267-268] und [Ph₃C][(CF₃)₃BCN].^[269] Weiterhin kann das [(CF₃)₃BCN]⁻-Anion durch seine Cyanogruppe als Ligand bei der Darstellung neuer Koordinationsverbindungen fungieren, was beispielsweise mit den Verbindungen [(Ph₃P)₃Rh{(CF₃)₃B(CN)}]^[270] und [Au(MeCN)₂][Au{(CF₃)₃B(CN)}]^[271] gezeigt werden konnte. Salze und ionische Flüssigkeiten, die drei Cyanogruppen und nur einen Perfluoralkyl-Rest R^F besitzen, also allgemein als [R^FB(CN)₃]⁻ formuliert werden können, wurden bereits beschrieben. Allerdings überwiegend hinsichtlich ihrer Synthese und der Eigenschaften der jeweiligen ionischen Flüssigkeiten, die durch ihre stark hydrophobe Natur interessant sein können, um eben diese Hydrophobie auch in potentiellen Koordinationsverbindungen zu implementieren.^[264-265, 272]

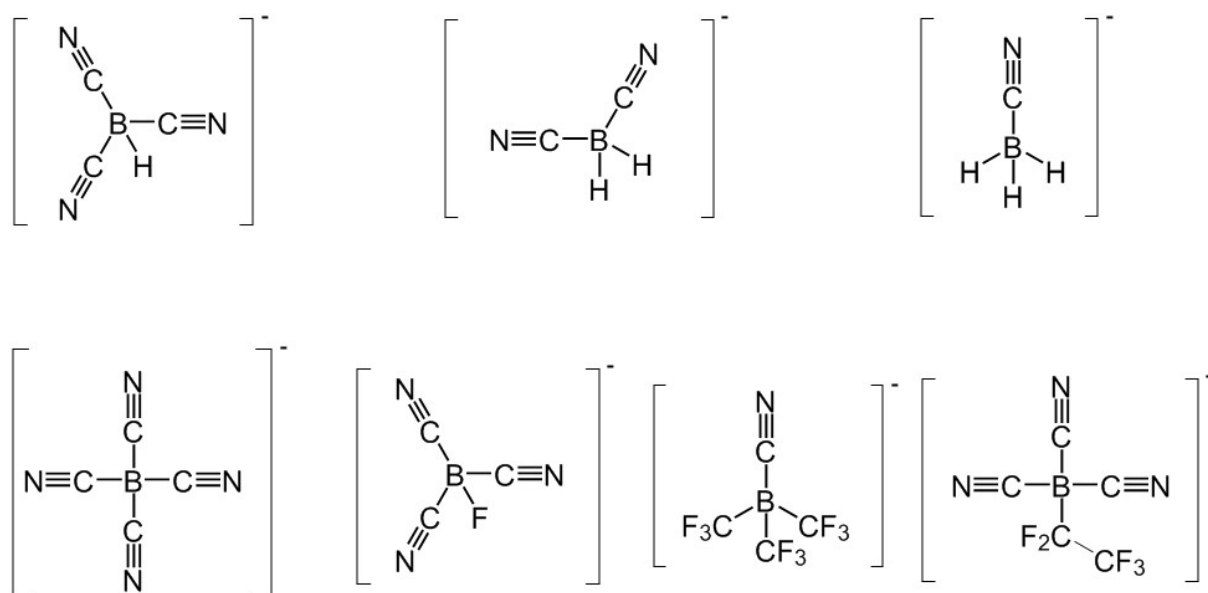


Abb. 2: Ausgewählte Cyanoborat-Anionen, die teilweise im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

2.4 Zur Chemie der eingesetzten Spiroborate

Spiroverbindungen sind im Allgemeinen zyklische Systeme, die zwei oder mehrere Ringe enthalten, die durch ein gemeinsames Atom verknüpft sind.^[273] Während die meisten derartigen Verbindungen als gemeinsames Atom ein Kohlenstoffatom enthalten und somit der organischen Chemie^[274-275] zugeordnet werden können, sind dennoch explizit auch weitere Elemente des Periodensystems in die Definition mit eingeschlossen, beispielsweise Silicium oder Schwefel.^[273] Schon früh wurden als Spirozentrum auch Boratome gewählt, die zur erfolgreichen Darstellung von neuen Komplexen, COFs und supramolekularen Polymeren führten und sich strukturell zumeist auf die Borsäure zurückführen lassen.^[276-279] Organische Oxo-Borate sind in den letzten Jahren zunehmend für die Forschung interessant geworden, da sie unter anderem hinsichtlich einer Verwendung in Halbleitern^[280-281] oder als Elektrolytmaterial in Li-Ionen-Batterien^[282-283] diskutiert werden, was beispielsweise an der hohen thermischen Stabilität solcher Verbindungen liegt.

Eine in diesem Zusammenhang intensiv diskutierte Verbindung ist Lithiumbis(oxalato)borat (= $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; $\text{Li}[\text{BOB}]$),^[284-286] das bezüglich seiner elektrochemischen^[287-289] und thermischen Eigenschaften^[290-291] gut untersucht wurde (vgl. Abb. 3). Eng verwandt mit $\text{Li}[\text{BOB}]$ sind Lithium(catecholato)(oxalato)borat (= $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]$; $\text{Li}[\text{Catbox}]$)^[292-295] und Lithiumbis(salicylato)borat (= $\text{Li}[\text{B}\{(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCO}_2)\}_2]$; $\text{Li}[\text{BSB}]$),^[288, 296-297] die ebenfalls auf ihre Eignung als potentielle Komponenten von Li-Ionen-Batterien hin untersucht wurden.

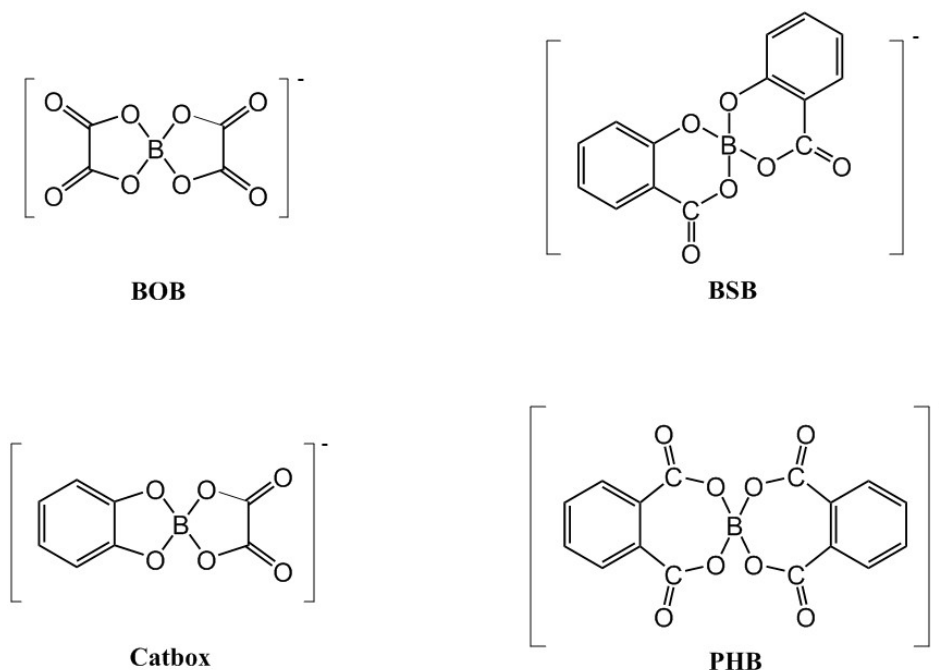


Abb. 3: Ausgewählte Spiroborat-Anionen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Ergänzt man das $[\text{BSB}]^-$ -Anion mit zwei weiteren CO-Gruppen, so gelangt man beispielsweise zum Kaliumbis(phthalato)borat (= $\text{K}[\text{B}\{(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO}_2\text{CO}_2)\}_2]$; $\text{K}[\text{PHB}]$),^[298-299] welches unter anderem als Edukt in der Synthese bimetallischer Komplexe verwendet wurde.

Für die Anionen $[\text{BOB}]^-$, $[\text{Catbox}]^-$ und $[\text{BSB}]^-$ wurden darüber hinaus schon ionische Flüssigkeiten beschrieben,^[300-302] von denen $[\text{EMIm}][\text{BOB}]$ bereits bei der Synthese neuer Mangan- und Cobaltborophosphate verwendet werden konnte.^[303-304] Die genannten Anionen vereint, dass sie durch ihre C=O-Einheiten in der Lage sein sollten, durch Koordination an Metallionen neue Koordinationsverbindungen aufzubauen, allerdings ist bezüglich der Koordinationschemie dieser Oxo-Borate nur wenig bekannt, abgesehen von wenigen Ausnahmen wie etwa der Struktur des $\text{Li}[\text{BOB}]$,^[305] Solvaten wie $\text{Li}[\text{BOB}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[306] sowie einiger Salze mit dem $[\text{BSB}]^-$ -Anion.^[307] Betrachtet man im Speziellen Lanthanid-haltige Verbindungen, so ist es angesichts einer großen Zahl literaturbekannter anorganischer Oxo-Borate^[308-312] überraschend, dass nur vergleichsweise wenige organische Ln-Oxo-Borate beschrieben wurden. Dazu gehört beispielsweise das Tetramethoxyborat Anion $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$, das bei der Synthese der Verbindungen $[\text{Ln}\{\text{B}(\text{OCH}_3)_4\}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)^[313] und $[\{\text{Na}\}\{(\text{sal})_3\text{Ln}\{\text{B}(\text{OCH}_3)_4\}\text{Ln}(\text{sal})_3\}]_n$ ($\text{sal}^- = \text{salicylato}$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Eu-Lu}$)^[314] erfolgreich eingesetzt werden konnte. Darüber hinaus konnten kürzlich neue strukturelle Einsichten durch makrozyklische Komplexe $[(\eta^2\text{-catechol-}\mu\text{-catecholborat})_3\text{Ln}(\text{thf})_3]\cdot\text{thf}$ ($\text{thf} = \text{Tetrahydrofuran}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)^[315] gewonnen und der Mechanismus, der zur Produktbildung führt, aufgeklärt werden.

2.5 Spektroskopische Eigenschaften von Ln³⁺-Ionen

Lanthanid-haltige Materialien erfahren stetig wachsendes Interesse in der gegenwärtigen chemischen und physikalischen Forschung, da sie aufgrund ihrer Photolumineszenzeigenschaften für eine Verwendung als neuartige Leuchtstoffe, in bildgebenden Verfahren und als neue Sensoren in Frage kommen.^[37-39, 316-318] Die besonderen photophysikalischen Eigenschaften, die Lanthanide maßgeblich von anderen Elementen wie etwa den Übergangsmetallen unterscheiden, werden im nun folgenden Unterkapitel erläutert. Ganz allgemein versteht man unter Photolumineszenz die spontane Emission von Strahlung aus elektronisch oder vibronisch angeregten Zuständen einer Spezies, die zuvor durch direkte Anregung mit ultravioletter (UV), sichtbarer (VIS) oder infraroter (IR) Strahlung populiert wurden.^[319] Die Anregung eines Elektrons folgt dabei zwei zentralen Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik, einerseits der Born-Oppenheimer-Näherung^[320] und ferner dem Franck-Condon-Prinzip.^[321-323] Erstere ist eine Annahme zur Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung und nutzt aus, dass die Anregung eines Elektrons sehr viel schneller verläuft als die Bewegung der Kerne, während das Franck-Condon-Prinzip Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Übergängen zwischen Schwingungszuständen trifft.

Die wahrscheinlichsten Übergänge, die man auch als vertikale Übergänge bezeichnet, sind diejenigen, bei denen sich die Kern-Kern-Abstände nur vernachlässigbar ändern. Wesentlich für die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs ist dabei das Überlappintegral der Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände.

Die Lanthanidionen Ln³⁺ weisen eine Vielzahl an elektronischen Zuständen auf, was an ihrer elektronischen Konfiguration liegt, die für den Grundzustand mit [Xe]4fⁿ (n = 0 – 14) angegeben wird. Die 4f-Orbitale werden sowohl durch die 54 Elektronen des Xenon-Kerns als auch durch große radiale Ausdehnung der 5s²5p⁶-Orbitale abgeschirmt, was dazu führt, dass die 4f-Valenzorbitale de facto als innere Orbitale angesehen werden können und maßgeblich für die physikalischen Eigenschaften der Lanthanide, nicht aber für deren chemische Eigenschaften verantwortlich sind.^[324]

Diese Abschirmung hat weiterhin zur Folge, dass der Einfluss bindender Liganden auf die 4f-Wellenfunktionen nur gering ist und es nur zu einer mäßigen Aufspaltung der Energieniveaus im Ligandenfeld kommt, weshalb man für die Lanthanide von diskreten Energieniveaus spricht. Diese können mittels quantenmechanischer Rechnungen ermittelt und mit der spektroskopischen Zuordnung der jeweiligen Energieniveaus in einem sogenannten Dieke-Diagramm veranschaulicht werden.^[325-326]

Abgesehen von La^{3+} und Lu^{3+} zeigen alle weiteren Lanthanide eine für das jeweilige Lanthanidion charakteristische Lumineszenz, die vom UV (Gd^{3+}) über den sichtbaren Bereich (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) bis in den NIR-Bereich (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) reicht und somit den ganzen Spektralbereich abdeckt.^[32] Basis dieser Lumineszenz sind intrakonfigurale $4f$ - $4f$ -Übergänge, die im Gegensatz zu Übergangsmetall-basierter Lumineszenz sehr schmale Banden in Anregungs- und Emissionsspektren ergeben. Diese werden beobachtet, weil bei Anregung eines $4f$ -Elektrons in ein höheres Energieniveau und der sich anschließenden Reorganisation der interatomare Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand näherungsweise gleichbleibt. Dies liegt daran, dass die $4f$ -Orbitale nur wenig an der Bindung zwischen Ln^{3+} und dem jeweiligen Liganden partizipieren und somit nur ein kleiner Stokes-Shift resultiert (siehe Abb. 4, rechts). Bei der Lichtabsorption kommt es zur Wechselwirkung eines Photons mit einem $4f$ -Elektron, die sich auf drei unterschiedliche Mechanismen zurückführen lässt. Zum einen kann dies durch Wechselwirkung elektrischer Dipole ungleicher Parität, des Weiteren durch magnetische Dipole gleicher Parität und schließlich durch elektrische Quadrupole erfolgen.^[324] Letztere sind in der Regel so schwach, dass sie kaum beobachtbar sind, ebenso wie die magnetischen Dipole, weshalb beide Mechanismen hier nicht näher besprochen werden sollen.

Nach der Regel von Laporte^[327] sind elektronische Übergänge gleicher Parität nicht erlaubt, weshalb für direkte $4f$ - $4f$ -Übergänge im Vergleich zu organischen Verbindungen nur niedrige molare Absorptionskoeffizienten bestimmt werden. Neben der Laporte-Regel greifen auch weitere quantenmechanische Auswahlregeln, etwa die Spinauswahlregel, welche besagt, dass sich der Gesamtspin bei einem Übergang nicht ändern darf, und somit $\Delta S = 0$ gilt.^[328] Trotz des quantenmechanischen Verbots werden direkte $4f$ - $4f$ -Übergänge beobachtet, was am Einfluss des Ligandenfelds liegt, das durch nicht-zentrosymmetrische Wechselwirkungen ein Mischen von Zuständen gegensätzlicher Parität mit den $4f$ -Wellenfunktionen bewirkt, sodass es zu einer Aufweichung der Auswahlregeln kommt und ein Übergang stattfinden kann. Hierbei spricht man von einem induzierten Dipol-Übergang.^[324]

Während $4f$ - $4f$ -Übergänge nach den Regeln der Quantenmechanik verboten sind, erfüllen interkonfigurale $5d$ - $4f$ -Übergänge diese Kriterien und weisen deshalb im Allgemeinen eine höhere Intensität auf. Die $5d$ -Orbitale sind dabei nicht abgeschirmt und somit wesentlich durch ihre chemische Umgebung beeinflussbar, was zu einer stärkeren Wechselwirkung mit den Orbitalen von Liganden führt. Folglich unterscheiden sich Grund- und angeregter Zustand hinsichtlich ihres interatomaren Abstands deutlich, was mit einem größeren Stokes-Shift einhergeht und in breiten Emissionsbanden resultiert (siehe Abb. 4, links).^[57]

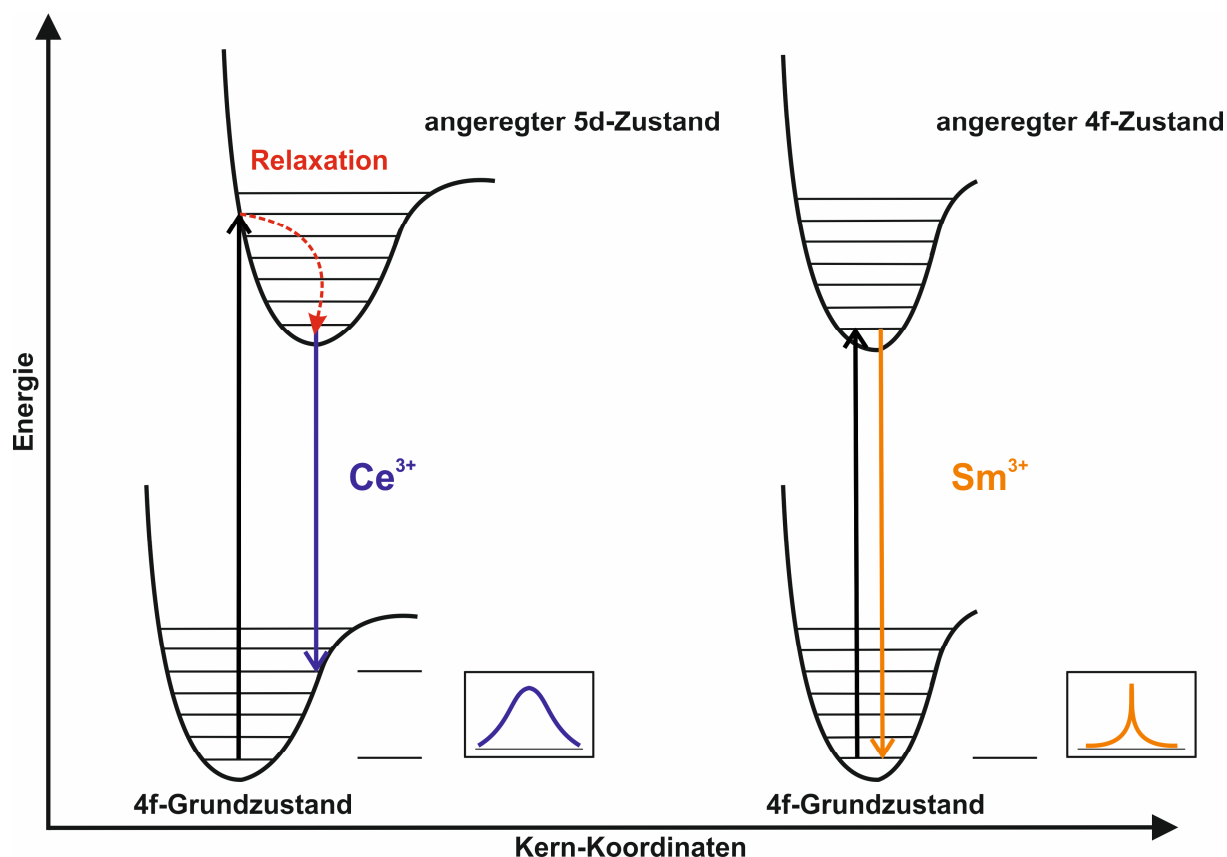


Abb. 4: Schematische Darstellung der Auswirkung unterschiedlicher Metall-Ligand-Abstände zwischen elektronischem Grundzustand und angeregtem Zustand auf die Bandbreite der Emission am Beispiel der Lanthanid-Ionen Ce^{3+} (links) und Sm^{3+} (rechts).

Sieht man von den dreiwertigen Ionen Ce^{3+} ($E > 32000 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda < 312 \text{ nm}$) sowie Pr^{3+} und Tb^{3+} ($E > 40000 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda < 250 \text{ nm}$) ab, liegen die erlaubten $5d-4f$ -Übergänge bei sehr hohen Energien ($E > 50000 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda < 200 \text{ nm}$), können aber durch entsprechende Wahl der Liganden in den sichtbaren Bereich verschoben werden, was beispielsweise beim Ce-YAG-Laser Anwendung findet.^[329-331]

Neben $4f-4f$ - und $5d-4f$ -Übergängen werden auch Charge-Transfer-Übergänge beobachtet. Diese liegen allerdings zumeist ebenfalls bei hohen Energien, weshalb hier deutlich weniger Beispiele bekannt sind.^[330] Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer Prozesse (LMCT) findet man etwa für Sm^{3+} , Eu^{3+} und Yb^{3+} , da diese noch vergleichsweise niedrige LMCT-Übergänge aufweisen ($\lambda \sim 200 - 250 \text{ nm}$).^[332] Weiterhin konnte Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) in wenigen Fällen für geeignete Liganden mit Ce^{3+} festgestellt werden.^[333] Ferner kann es bei geeigneter Lage der Energieniveaus zu einem Metall-Metall-Energie-Transfer (MMET) kommen, in dessen Verlauf Energie auch zwischen unterschiedlichen Lanthanid-Ionen übertragen werden kann. Dies konnte z.B. für Tb^{3+} - und Eu^{3+} -Ionen nachgewiesen

werden, die in ${}^{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3]\cdot 2\text{bipy}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) einen Energieübertrag von den ${}^5\text{D}_4$ -Zuständen der Tb^{3+} -Ionen auf die ${}^5\text{D}_0$ -Zustände der Eu^{3+} -Ionen zeigen.^[334]

Da die $4f$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanid-Ionen nach den Auswahlregeln verboten sind, treten sie bei direkter Anregung nur mit vergleichsweise schwacher Intensität auf. Dies kann man umgehen, indem man den eingangs erwähnten Antenneneffekt ausnutzt.^[58-61] Dazu werden in Koordinationsverbindungen gezielt Liganden eingesetzt, die selbst gute Lichtabsorber sind, und die durch Anregung mit Licht die aufgenommene Energie auf die Lanthanid-Ionen übertragen können. Die Lichtabsorption findet im Allgemeinen in einem breiten Bereich durch $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge statt. Die Energie-Transfer Prozesse, die dann ablaufen können, sind in Abb. 5 vereinfacht dargestellt. Zunächst kommt es zur Lichtabsorption durch den Liganden und die damit einhergehende Population von angeregten Zuständen ${}^1\text{S}_n^*$. Anstelle einfacher Emission durch Fluoreszenz kann mittels eines strahlungslosen Übergangs (= *intersystem crossing*, ISC) nun die aufgenommene Energie von einem dieser Zustände auf einen angeregten Triplett-Zustand ${}^3\text{T}_n^*$ übertragen werden.

Von diesen angeregten Triplett-Zuständen kann nun entweder Ligand-zentrierte Emission beobachtet werden, die sich in der Regel nur geringfügig von der Emission des freien Liganden unterscheidet, oder es kommt zu einem strahlungslosen Übertrag der Energie auf angeregte Zustände der Ln^{3+} -Ionen und anschließende Metall-zentrierte, für das jeweilige Lanthanid-Ion charakteristische, Emission. Dieser strahlende Übergang findet gemäß Kasha's Regel^[335] aus dem untersten angeregten Zustand in den Grundzustand statt, und kann in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erfolgen.

Für einen effektiven Energieübertrag auf die Lanthanid-Ionen konnten bisher einige Kriterien aufgeklärt werden. So sollten die angeregten Zustände des Liganden energetisch über den angeregten Zuständen der Lanthanid-Ionen liegen, um einen Rücktransfer von Energie zu vermeiden. Ferner sollte die Energiedifferenz zwischen angeregtem Singulett- und Triplett-Zustand des Liganden etwa 5000 cm^{-1} betragen, während für den energetischen Abstand zwischen angeregtem Triplett-Zustand des Liganden und dem untersten, angeregten Zustand des Lanthanid-Ions eine Differenz zwischen 2000 und 3500 cm^{-1} als besonders vorteilhaft eingeschätzt wird.^[336] In Konkurrenz zu den hier beschriebenen Energietransferprozessen stehen verschiedene andere Prozesse,^[337-338] beispielsweise ein direkter Austausch von Energie mittels Elektronenaustausch (Dexter-Mechanismus)^[339] oder ein Energieübertrag mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen einem angeregten Donor-Molekül und einem Akzeptor (Förster-Mechanismus).^[340]

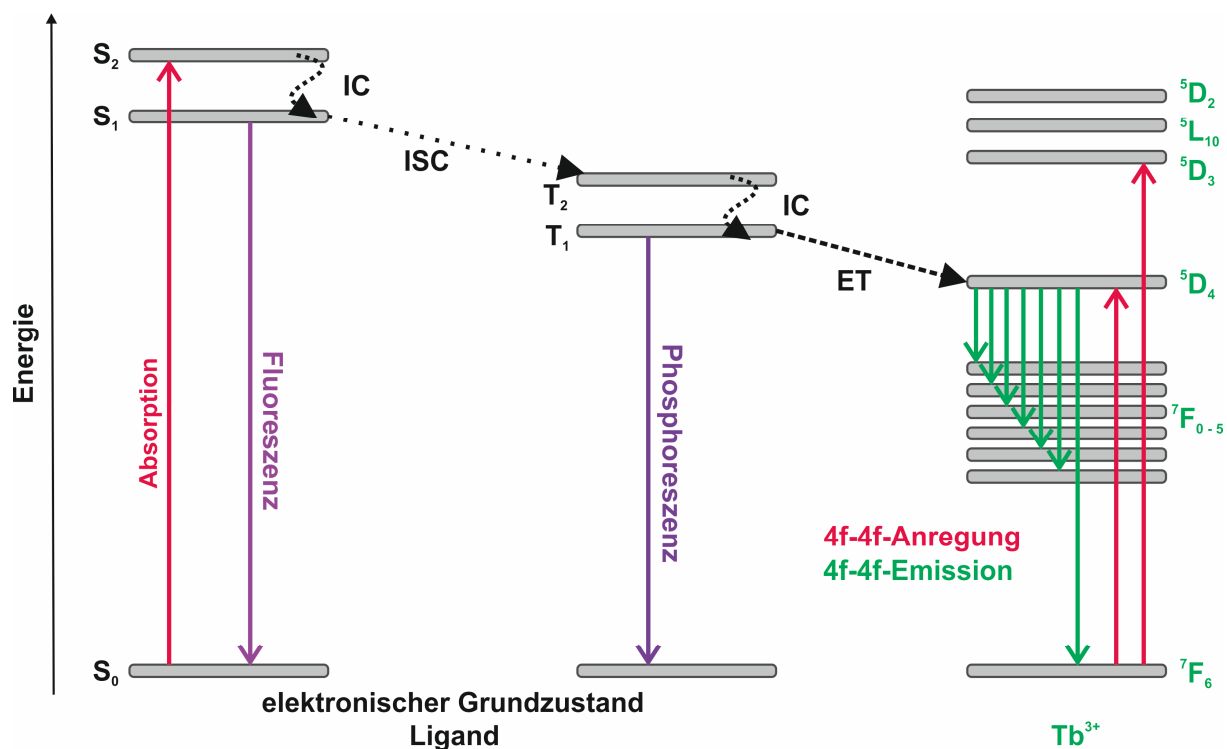


Abb. 5: Schematische Darstellung (Jablonski-Diagramm) der wesentlichen Übergänge und Energietransfer-Prozesse, die in Lanthanid-haltigen Verbindungen ablaufen können, anhand einer Tb^{3+} -haltigen Verbindung. S = Singulettzustände; T = Triplettzustände; IC = interne Konversion (nicht-strahlend); ISC = intersystem crossing (nicht-strahlend); ET = Energietransfer (nicht-strahlend). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Veranschaulichung von Energierücktransfer-Prozessen verzichtet. Eigene Darstellung in Anlehnung an die Literatur.^[336]

Darüber hinaus kann auch eine Reabsorption der Emission des Liganden durch die Lanthanid-Ionen stattfinden, was sich an prägnanten Einschnitten in den Anregungs- und Emissionsspektren erkennen lässt, die auf diskrete Übergänge von 4f-Zuständen zurückzuführen sind. Dieses als Inner-Filter-Effekt bezeichnete Phänomen wurde erstmals für Pyren beschrieben,^[341] konnte mittlerweile aber auch für Lanthanid-haltige Verbindungen mit 1,2,3-Triazol bzw. 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen als Ligand nachgewiesen werden.^[342-343]

Um die Lumineszenzeigenschaften verschiedener Verbindungen miteinander vergleichen zu können, werden für gewöhnlich zwei wesentliche Parameter herangezogen, einerseits die Lebensdauer der angeregten Zustände τ_{obs} , außerdem die Quantenausbeute Q , die im einfachsten Sinne als Quotient der Anzahl der emittierten Photonen und der absorbierten Photonen angegeben wird.

Quantenausbeute und Lebensdauer der angeregten Zustände stehen über die Rate mit der die angeregten Zustände depopuliert werden ($= k_{\text{obs}}$) in einem mathematischen Zusammenhang,^[324] der in Gleichung 1 erfasst ist:

$$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{k^{\text{rad}}}{k_{\text{obs}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau^{\text{rad}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Hierbei bezeichnen k^{rad} bzw. τ^{rad} die Ratenkonstante respektive die Lebensdauer der zugrundeliegenden strahlenden Übergänge. Die in Gleichung 1 angegebene intrinsische Quantenausbeute bezieht sich dabei auf die Metall-zentrierte Emission, die auf eine direkte Anregung in $4f$ -Zustände folgt. Diese Größe erfasst somit alle nichtstrahlenden Deaktivierungsprozesse, die mit der Lanthaniden-Lumineszenz zusammenhängen.

3. Spezieller Teil: Neue Koordinationsverbindungen auf Basis von Cyanoboraten

In den folgenden Kapiteln 3 und 4 werden die Ergebnisse dieser Arbeit dezidiert erläutert und diskutiert. Um die detaillierten Erkenntnisse übersichtlicher zu präsentieren und eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde eine Unterteilung nach den jeweiligen eingesetzten Borat-Anionen vorgenommen. Zunächst wird es deshalb in Kapitel 3 um neue Koordinationsverbindungen gehen, die mit unterschiedlichen Cyanoborat-Anionen, wie z. B. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, erhalten wurden. In Unterkapitel 3.1 werden die verschiedenen Syntheserouten beschrieben, die zur Darstellung der Zielverbindungen verfolgt wurden. Diese umfassen neben Reaktionen in Lösung wie Solvothermalsynthesen auch erstmals Ionothermalsynthesen mit Cyanoboraten. Anschließend erfolgt in Unterkapitel 3.2 eine strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Produkte mittels Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie. Eine Analyse der Zielverbindungen mit schwingungsspektroskopischen Methoden wie IR- (= Infrarot) und Raman-Spektroskopie und insbesondere eine detaillierte Betrachtung der Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Verbindungen wird in Kapitel 3.3 vorgenommen. Abschließend werden in Kap. 3.4 die thermischen Eigenschaften einiger ausgewählter, neuer Lanthanid-Cyanoborate diskutiert.

3.1 Synthesestrategie zur Darstellung neuer Lanthanid-Cyanoborate

Zur Darstellung der neuartigen Koordinationspolymere auf Basis von Lanthaniden und Cyanoboraten wurden in dieser Arbeit mehrere verschiedene synthetische Routen untersucht. Diese reichen von Reaktionen in Lösung über Solvothermalsynthesen bis hin zu Ionothermalsynthesen. Einige Anmerkungen zum allgemeinen präparativen Arbeiten sowie die detaillierten Synthesevorschriften für die einzelnen Verbindungen finden sich in Kap. 6.1 bzw. Kap. 6.3. Eine zusammenfassende Übersicht über die mittels Solvothermal- und Ionothermalsynthese erhaltenen neuen Verbindungen ist in Abbildung 6 dargestellt.

Für die Durchführung von Reaktionen von Lanthanid-haltigen Verbindungen mit Cyanoborat-Anionen in Lösung wurden verschiedene Lösemittel untersucht. Dabei erwiesen sich insbesondere Acetonitril und Pyridin als geeignetes Reaktionsmedium für die erfolgreiche Darstellung neuer Koordinationsverbindungen auf Basis der verwendeten Cyanoborate.

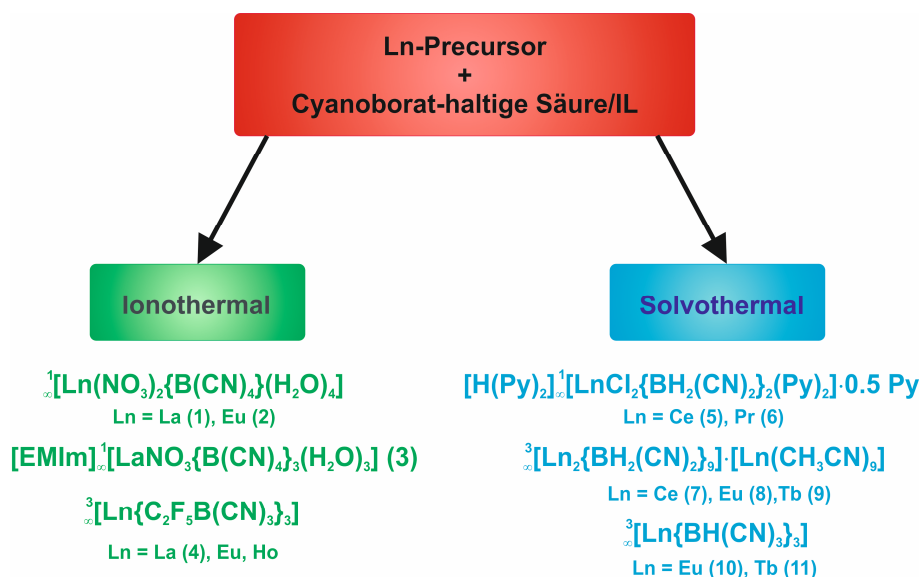


Abb. 6: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit mittels Solvothormal- und Ionothemalsynthese erhaltenen Lanthanid-Koordinationsverbindungen mit Cyanoborat-Anionen.

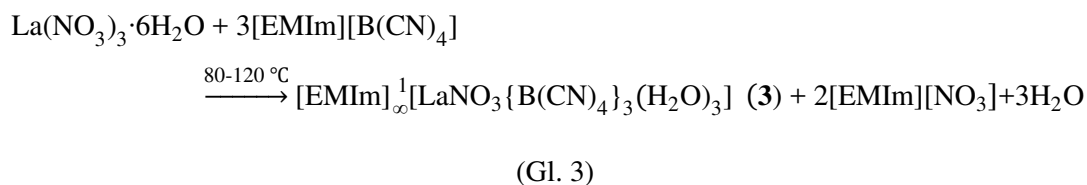
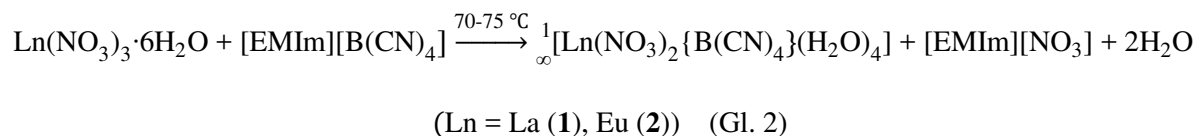
Beide Lösemittel nehmen hierbei allerdings Einfluss auf die Produktbildung, da sie bezüglich der Koordination an Lanthanid-Ionen in Konkurrenz zu den Cyanoborat-Anionen stehen.

Dies gilt insbesondere für Pyridin, das im Vergleich zu Acetonitril eine größere Donorstärke^[344] aufweist und somit im Vergleich dieser beiden Lösemittel die größere Tendenz zu einer direkten Koordination an die Lanthanid-Ionen zeigt, was anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen illustriert werden kann.

Neben den angesprochenen Reaktionen in Lösung wurden in dieser Arbeit auch erstmals Ionothemalsynthesen mit ionischen Flüssigkeiten durchgeführt, die Cyanoborat-Anionen enthalten. Bei dieser Synthesemethode fungiert die jeweilige ionische Flüssigkeit zum einen als Lösemittel, dient zugleich aber auch als Reaktionspartner, was sich anhand der beobachteten Produkte zeigt, die Kationen und Anionen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten enthalten können. Entscheidend für die Durchführung von Reaktionen in ILs ist eine für diese Substanzklasse vergleichsweise niedrige Viskosität, die es erlaubt, auf zusätzliche Lösemittel zu verzichten, wodurch die Konkurrenz bezüglich einer Koordination an Lanthanid-Ionen durch Lösemittelmoleküle vermieden werden kann.

Aufgrund ihrer niedrigen Dichte und Viskosität ($\rho = 1.04 \text{ g cm}^{-3}$; $\eta = 21 \text{ mPas}$)^[345] sowie der potentiellen Verknüpfungsmöglichkeiten durch die vier CN-Gruppen im Cyanoborat-Anion, erweist sich die ionische Flüssigkeit [EMIm][B(CN)₄] als geeignet zur Darstellung neuer Lanthanid-Koordinationspolymere. Da sowohl wasserfreie als auch wasserhaltige Lanthanidchloride in Umsetzungen mit [EMIm][B(CN)₄] keinerlei Reaktion oder

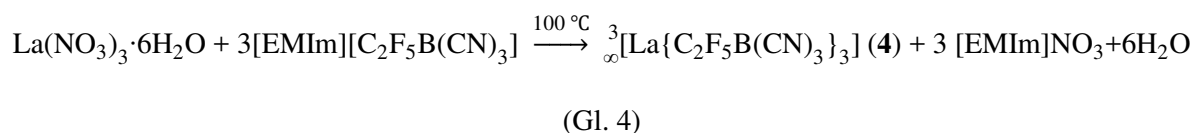
Produktbildung zeigten, wurden stattdessen die wasserhaltigen Nitrato $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Löst man diese in $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und erhitzt das Gemisch auf Temperaturen von $75\text{ }^\circ\text{C}$, so bilden sich die Koordinationspolymere ${}^\infty[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Eu (**2**)) (vgl. Gl. 2). Die Produktbildung ist bei diesen Reaktionen sehr stark temperaturabhängig, was sich durch ein weiteres Erhitzen in einem Temperaturbereich von $80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $120\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, in dem sich das strangartige, anionische Koordinationspolymer $[\text{EMIm}]{}^1_{}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) isolieren lässt (vgl. Gl. 3).^[346] Bemerkenswerterweise kommt es bei dieser Reaktion zu einer Transformation der reinen ionischen Flüssigkeit in ein Koordinationspolymer, bei dem sowohl das Kation als auch das Anion der IL an der Produktbildung beteiligt sind. Derartige strukturelle Umwandlungen sind für Koordinationspolymere und MOFs bekannt^[347] und lassen sich, wie am vorliegenden Beispiel illustriert, beispielsweise über die Reaktionstemperatur steuern, was kürzlich auch für ionische Flüssigkeiten realisiert wurde, bei denen es darüber hinaus möglich ist, zwischen einzelnen Strukturtypen reversibel hin- und herzuwechseln.^[179, 348-349]



Eine vergleichbare ionothermale Synthese erwies sich als Schlüssel zur Darstellung von messbaren Einkristallen der homoleptischen Verbindung ${}^3_{}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) (vgl. Gl. 4). Diese konnte zuvor nur in der hydratisierten Form ${}^3_{}[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{OH}_2)_n]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}; n = 3$) ausgehend von $\text{H}_3\text{O}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ dargestellt und charakterisiert werden. Durch Trocknung der hydratisierten Verbindungen bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum konnten auch wasserfreie, mikrokristalline Verbindungen ${}^3_{}[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) erhalten werden. Allerdings war die Charakterisierung der Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse auf diesem Weg nicht möglich. Erst die in Gl. 4 beschriebene Ionothermalsynthese erlaubte die Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse und konnte durch pulverdiffraktometrische Messungen auch den isotypen Charakter dieser Substanzen nachweisen. Interessanterweise beobachtet man im Unterschied zu den Verbindungen **1** – **3** bei

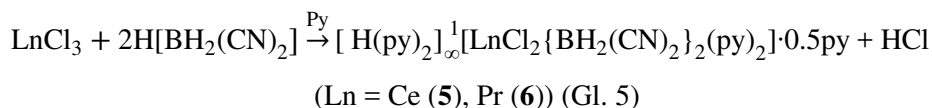
der Synthese von **4** ein wasserfreies Produkt, obwohl ebenso vom wasserhaltigen $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen wird. Die Ursache dafür könnte in den hydrophoben Perfluoralkylresten liegen, die dazu führen können, dass bei der Bildung von **4** die koordinierenden Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre der Lanthanid-Ionen entfernt werden.

Die Arbeiten in diesem Bereich erfolgten in enger Zusammenarbeit mit *Tatjana Ribbeck* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Maik Finze* an der Universität Würzburg und konnten in einem gemeinsamen Artikel in der Fachliteratur veröffentlicht werden.^[350] Die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen ${}^3[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{OH}_2)_n]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}; n = 3$) sowie ${}^3[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) wurde dabei im Arbeitskreis *Finze* durchgeführt, während die Ionothermalsynthese von ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) und die Charakterisierung der Photolumineszenzeigenschaften aller erhaltenen Verbindungen Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind und in Kap. 3.3 näher erläutert werden.

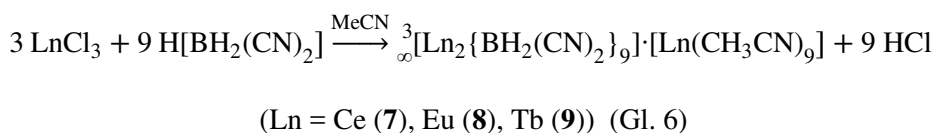


Verwendet man anstelle der ionischen Flüssigkeiten die Lösemittel Pyridin und Acetonitril sowie Cyanoborat-Säuren als Edukte, so ist in Gegenwart von Lanthanidchloriden die wesentliche Triebkraft bei der Produktbildung die Freisetzung von HCl. Ein wesentliches Kriterium für die Durchführung solcher Synthesen ist hierbei die thermische Stabilität der verwendeten Cyanoborate.

Für die Säure $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ beobachtet man beispielsweise bereits bei Temperaturen um 100°C eine beginnende Zersetzung, was den für Syntheserouten zugänglichen Bereich limitiert.^[250] Für Umsetzungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit den Lanthanidchloriden wurden deshalb zunächst moderate Temperaturbedingungen knapp oberhalb der Raumtemperatur untersucht und sukzessive eine Erhöhung der Temperatur in kleinen Schritten ($\Delta T \sim 5 \text{ K}$) vorgenommen. Wird dabei Pyridin als Lösungsmittel verwendet, so beobachtet man ab einer Reaktionstemperatur von etwa 80°C die Bildung von nadelförmigen Kristallen in der Reaktionslösung. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur kann zu Gunsten einer höheren Ausbeute bis auf 100°C erfolgen und führt letztlich zur Bildung der eindimensionalen, strangartigen Koordinationspolymere $[\text{H}(\text{py})_2]{}^1_2[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{py} = \text{Pyridin}$; $\text{Ln} = \text{Ce}$ (**5**), Pr (**6**)), deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie aufgeklärt werden konnte (vgl. Gl. 5).

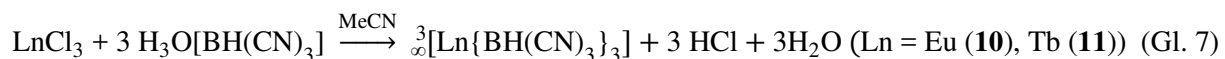


Ein Wechsel des Lösemittels von Pyridin zu Acetonitril hat weitgehende Folgen für die resultierenden Verbindungen. So wird zwar unter denselben Synthesebedingungen mit einer Reaktionstemperatur um 80 °C gearbeitet, allerdings beobachtet man mitnichten die Bildung eindimensionaler Koordinationspolymere, sondern dreidimensionale, anionische Gerüststrukturen ${}^3_{\infty}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) in deren Poren die Komplexe $[\text{Ln}(\text{CH}_3(\text{CN})_9)]^{3+}$ zum Ladungsausgleich eingelagert sind (vgl. Gl. 6).^[351] Im Unterschied zu den Verbindungen **5** und **6** koordinieren die Acetonitrilmoleküle aufgrund ihrer, im Vergleich zu Pyridin geringeren Donorstärke, nicht an die Lanthanid-Ionen, die die Konnektoren der Gerüststruktur darstellen, sondern sättigen lediglich die Koordinationssphäre derjenigen Lanthanid-Ionen ab, die in den Poren von **7** – **9** für die Kompensation der negativen Ladung der Gerüststruktur sorgen.



Noch deutlicher wird die schwächer ausgeprägte Donorstärke der Acetonitrilmoleküle bei Synthesen mit dem $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion, in denen die Lösemittelmoleküle weder an Lanthanid-Ionen koordinieren, noch in die Struktur eingelagert sind.

Wie auch bei den Reaktionen mit den $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen ist die thermische Stabilität der Säure, hier in Form des Oxoniumsalzes $\text{H}_3\text{O}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, ausschlaggebend für die Synthesebedingungen. Da für $\text{H}_3\text{O}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ eine beginnende Zersetzung der Verbindung oberhalb von Temperaturen um 120 – 150 °C beobachtet wird,^[250, 352] wurde für die Reaktionen mit dreiwertigen Lanthanidchloriden in Acetonitril eine niedrigere Synthesetemperatur von 90 °C gewählt. Diese Solvothermalsynthesen führen zu einem vollständigen Austausch der Chlorid-Ionen durch $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und zur Bildung homoleptischer Gerüststrukturen ${}^3_{\infty}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)) unter Freisetzung von HCl als Nebenprodukt (vgl. Gl. 7).^[353] Beide Verbindungen zeigen nach Anregung mit UV-Licht die für das jeweilige Lanthanid-Ion charakteristische Lumineszenz, die in Kap. 3.3 genauer erörtert wird.



3.2 Strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate

Im folgenden Abschnitt wird in den jeweiligen Unterkapiteln eine eingehende strukturelle Charakterisierung der dargestellten Lanthanid-Cyanoborate vorgenommen, die durch Umsetzung von Lanthanidchloriden mit unterschiedlichen Cyanoborat-haltigen Vorläufern einerseits solvothermal und andererseits auch ionothermal erhalten werden konnten. Zunächst erfolgt dazu eine Diskussion der jeweiligen erhaltenen Strukturen anhand der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch pulverdiffraktometrische Messungen an den jeweiligen Bulk-Substanzen, um zum einen eine Übereinstimmung der Struktur der gemessenen Einkristalle mit dem Bulk-Material aufzuzeigen und zum anderen, um die Reaktionsprodukte auf das potentielle Vorhandensein weiterer kristalliner Phasen hin zu überprüfen. Ferner können durch die Gegenüberstellung der experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramme zueinander isotype Strukturen mit unterschiedlichen Lanthanid-Ionen ermittelt werden. Außerdem kann auf Basis der gemessenen Diffraktogramme und den aus Einkristallstrukturdaten erhaltenen Informationen eine Bestimmung der Gitterparameter isotyper Verbindungen mittels Rietveld-Methoden vorgenommen werden.

Die strukturelle Vielfalt der in dieser Arbeit dargestellten Lanthanid-Koordinationsverbindungen mit Cyanoborat-Anionen erstreckt sich dabei von strangartigen, eindimensionalen Koordinationspolymeren wie $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Eu (**2**)) bis hin zu dreidimensionalen Gerüststrukturen wie $[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_3$ (**4**). Grundsätzlich gilt, dass in der Präsenz stärkerer Donormoleküle wie Pyridin und Wasser, die bezüglich der Koordination an Lanthanid-Ionen in Konkurrenz zu den Cyanoborat-Anionen stehen, die Bildung von eindimensionalen Koordinationspolymeren bevorzugt ist. Dieser Umstand zeigt sich etwa bei den Verbindungen $[\text{EMIm}]^1_\infty[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) sowie $[\text{H}(\text{py})_2]^\infty[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**5**), Pr (**6**)). Im Einklang mit dieser Beobachtung steht, dass in Gegenwart schwächerer Donormoleküle wie Acetonitril die dreidimensionalen Koordinationspolymere $[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) und $[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**10**), Tb (**11**)) gebildet werden.

Betrachtet man die polymeren Einheiten der erhaltenen Verbindungen, so lässt sich eine Unterteilung in neutrale und anionische Koordinationspolymere vornehmen. Zu ersteren gehören etwa die durch Ionothermalsynthese erhaltenen Verbindungen **1** und **2** sowie die homoleptischen Koordinationspolymere **4**, **10** und **11**. Im Unterschied dazu sind die polymeren

Einheiten der Verbindungen **3**, **5** und **6** jeweils einfach und von **7 – 9** dreifach negativ geladen. Die Ladungskompensation erfolgt dabei auf vielfältige Weise, so kommt es etwa bei **3** durch die Beteiligung der [EMIm]⁺-Kationen zu einem Ladungsausgleich, während in **5** und **6** die Bildung des Pyridinium-Kations [H(py)₂]⁺ zur Ladungsneutralität führt. Im Fall der Verbindungen **7 – 9** sind es homoleptische Komplexe [Ln(CH₃CN)₉]³⁺ (Ln = Ce (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)), die in die Poren des Gerüsts $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]^{3-}$ eingelagert sind und so dessen negative Ladung ausgleichen.

Die Lanthanid-Ionen in den Verbindungen **1 – 11** weisen Koordinationszahlen auf, die von acht (**5** und **6**) bis zu zehn (**1 – 3**) reichen können. Die beobachteten Koordinationsphären können somit durch unterschiedliche und vielgestaltige Koordinationspolyeder beschrieben werden, auf die in den nachfolgenden Unterkapiteln im Rahmen der Strukturdiskussionen detailliert eingegangen wird.

3.2.1 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ln = La (**1**), Eu (**2**)) sowie von [EMIm]⁺ $\frac{1}{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**)

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur der eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ln = La (**1**), Eu (**2**)) sowie von [EMIm]⁺ $\frac{1}{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) anhand von Verbindung **1** und **3** aufgeklärt werden. Die Bestätigung des isotypen Charakter der Verbindungen **1** und **2** gelang mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen. Durch Vergleich mit den jeweiligen aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogrammen konnte darüber hinaus die Phasenreinheit der Bulk-Substanzen der Verbindungen **1 – 3** gezeigt werden. Ausgewählte kristallographische Daten sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **1** und **3** sind in Tabelle 1 bzw. 2 und 3 aufgeführt.

Die Verbindung $\frac{1}{\infty}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Das La³⁺-Ion weist in **1** ein zweifach überkapptes, quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder auf. Dieses wird von zwei Stickstoffatomen der [B(CN)₄]⁻-Anionen und insgesamt acht Sauerstoffatomen gebildet (vgl. Abb. 7). Von diesen gehören jeweils vier zu den Nitratgruppen und koordinierenden Wassermolekülen.

Die La – N-Atomabstände von 262.9(2) bzw. 268.9(2) pm zeigen eine gute Übereinstimmung mit La – N-Atomabständen literaturbekannter Verbindungen, beispielsweise den zweidimensionalen Koordinationspolymeren $\frac{2}{3}[\{\text{La}_2\{\text{B}_2(\text{CN})_6\}_3(\text{OH}_2)_8\}\cdot 2.7\text{H}_2\text{O}]$ (La–N: 263.7 – 268.7 pm)^[354] oder $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2\cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ (La–N: 262.3 – 269.9 pm).^[355]

Tabelle 1: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{2}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) und $[\text{EMIm}]_2^+[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**).

Verbindung	La (1)	La (3)
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_8\text{BLaN}_6\text{O}_{10}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{B}_3\text{LaN}_{15}\text{O}_6$
Molare Masse / g mol^{-1}	449.88	710.80
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a / pm	1190.2(2)	956.1(2)
b / pm	1162.9(2)	2068.8(4)
c / pm	1085.0(2)	1648.7(3)
β / °	111.77(3)	104.85(3)
V / 10^6 pm^3	1394.7(6)	3152.2(12)
Z		4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	2.143	1.498
μ / cm^{-1}	31.26	14.12
$F(000)$	864.0	1400.0
Messtemperatur T / K		100(2)
Messbereich / °	$5.08 \leq 2\theta \leq 55.99$	$3.23 \leq 2\theta \leq 56.65$
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$	
Zahl der gemessenen Reflexe	18300	48007
Zahl der unabhängigen Reflexe	3061	7852
R(int)	0.0315	0.0461
Zahl der verfeinerten Parameter	203	414
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^[a]	0.0202	0.0302
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0254	0.0392
w R_2 (alle Daten) ^[b]	0.0460	0.0746
S	1.034	1.052
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	0.81/–0.86	1.65/–1.13

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_C|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_C|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_C = berechneter Strukturfaktor.

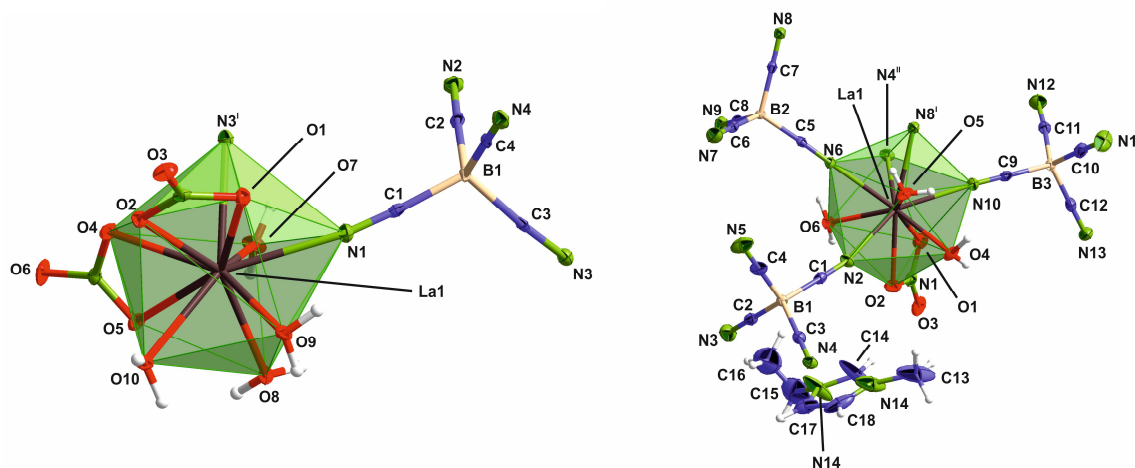


Abb. 7: Erweiterte Koordinationssphäre der La^{3+} -Ionen in $[\infty[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]]$ (**1**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Atome (links). Symmetrieeoperation: I: $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$. Erweiterte Koordinationssphäre der La^{3+} -Ionen in $[\text{EMIm}]_\infty[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von der Atome von 50 % (rechts). Symmetrieeoperationen: I: $2 - x, 1 - y, 2 - z$; II: $1 + x, y, z$. Auf eine Beschriftung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils verzichtet.^[346]

Tabelle 2: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel in $[\infty[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]]$ (**1**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
La1 – N2	262.9(2)	N1 – La1 – N3 ^I	70.99(7)
La1 – N3 ^I	268.9(2)	N1 – La1 – O1	74.49(6)
La1 – O1	267.2(2)	O7 – La1 – N1	68.82(7)
La1 – O2	259.9(2)	O2 – La1 – O1	48.50(6)
La1 – O4	255.3(2)	O4 – La1 – O5	47.27(6)
La1 – O5	279.6(2)	O8 – La1 – O7	72.26(6)
La1 – O7	258.4(2)	O9 – La1 – O7	127.35(6)
La1 – O8	250.3(2)	O1 – N5 – O2	115.7(2)
La1 – O9	253.7(2)	O5 – N6 – O4	116.8(2)
La1 – O10	255.5(2)	C1 – B1 – C3	112.2(2)
B1 – C1	159.2(4)	C4 – B1 – C2	112.3(2)
B1 – C2	159.5(4)	N1 – C1 – B1	175.1(3)
C1 – N1	113.5(3)	N3 – C3 – B1	175.0(3)
C2 – N2	114.0(4)	N2 – C2 – B1	175.3(3)

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

Bei den La – O-Atomabständen muss unterschieden werden, ob die Sauerstoffatome Teil der Nitratgruppen oder von Wassermolekülen sind, da die Atomabstände La – O von ersteren mit 255.3(2) – 279.6(2) pm im Allgemeinen länger sind als für letztere mit 250.3(2) – 258.4(2) pm. Diese Beobachtungen decken sich mit La – O-Atomabständen, die für vergleichbare Ver-

bindungen wie etwa $[\text{La}(\text{NO}_3)_4(\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{N}_8(\text{H}_2\text{O})_2)] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (La – O (H₂O): 250.6 – 258.3 pm; La – O (NO₃⁻): 259.3 – 282.0 pm)^[357] oder $[\text{La}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{NH})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3]$ (La – O (H₂O): 252.9 – 256.7 pm; La – O (NO₃⁻): 262.1 – 269.2 pm)^[358] ebenfalls diesen Effekt zeigen. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ Anionen in **1** koordinieren jeweils zwei benachbarte La³⁺-Ionen, sodass es zur Ausbildung eines eindimensionalen Koordinationspolymers kommt (vgl. Abb. 8).

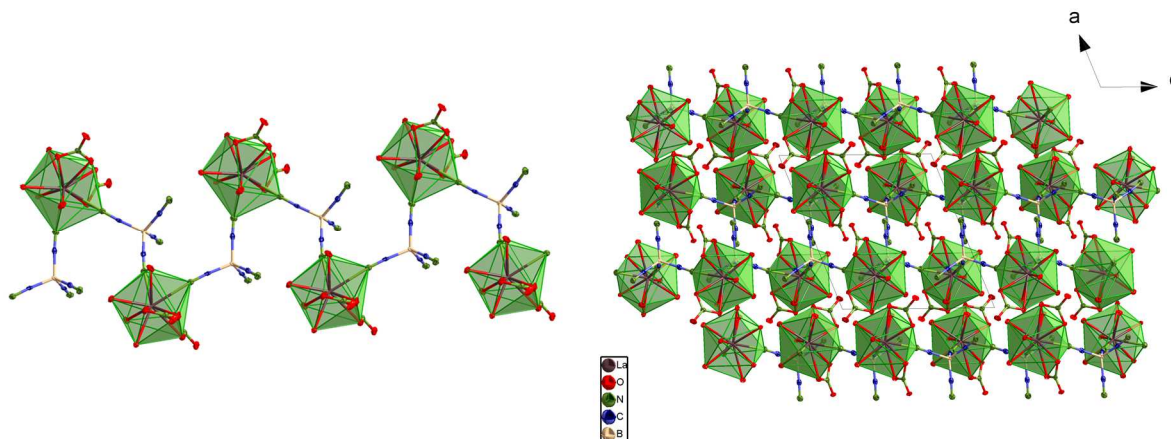


Abb. 8: Ausschnitt aus der strangartigen Struktur von $\frac{1}{6}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) (links). Kristallstruktur von **1** mit Koordinationspolyedern (grün) entlang der *b*-Achse (rechts). Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.^[346]

Tabelle 3: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel in der Verbindung $[\text{EMIm}]^+[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
La1 – N1	271.1(2)	N4 ^{II} – La1 – N2	138.35(7)
La1 – N4 ^{II}	270.9(2)	N6 – La1 – N2	74.87(7)
La1 – N6	270.0(2)	N2 – La1 – N8 ^I	126.67(7)
La1 – N8 ^I	273.6(3)	N10 – La1 – N2	147.75(7)
La1 – N10	269.8(2)	O1 – La1 – O2	47.95(7)
La1 – O1	261.3(2)	O4 – La1 – O5	69.06(7)
La1 – O2	266.5(2)	O5 – La1 – O6	128.45(7)
La1 – O4	250.0(4)	O6 – La1 – N4 ^{II}	69.29(7)
La1 – O5	252.5(2)	O6 – La1 – N6	64.73(7)
La1 – O6	253.4(2)	O6 – La1 – N8 ^I	116.53(7)
B1 – C1	159.9(4)	O6 – La1 – N10	135.33(8)
B1 – C2	159.2(4)	N2 – C1 – B1	178.2(3)
B1 – C3	159.3(4)	N3 – C2 – B1	178.3(3)
B1 – C4	158.7(4)	N4 – C3 – B1	176.8(3)
C1 – N2	114.4(4)	N5 – C4 – B1	178.7(3)
C2 – N3	113.7(4)	C2 – B1 – C1	110.5(2)
C3 – N4	113.9(4)	C3 – B1 – C1	109.6(2)
C4 – N5	113.8(4)	C4 – B1 – C1	109.0(2)

I: 2 – x, 1 – y, 2 – z; II: 1+x, y, z.

Die Verbindung $[\text{EMIm}]_{\infty}^{\text{I}}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Im Unterschied zu **1** enthält **3** ein anionisches Koordinationspolymer mit mehr $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen und $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen zur Ladungskompensation. Wie bei **1** weist auch das La^{3+} -Ion in **3** eine Koordinationszahl von zehn und ein zweifach überkappedtes, quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder auf. Im Gegensatz zu **1** wird dieses aber von fünf Stickstoffatomen der $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen und fünf Sauerstoffatomen gebildet, wovon drei zu Wassermolekülen und zwei zur Nitratgruppe gehören (vgl. Abb. 7, rechts).

Die La – N-Atomabstände in **3** liegen in einem Bereich von 269.8(2) – 273.6(2) pm und zeigen damit ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den bereits oben genannten Cyanoboraten^[354] oder Cyaniden.^[355] Die La – O-Atomabstände der Nitratgruppe von 261.3(2) und 266.5(2) pm sowie die La – O-Abstände der koordinierenden Wassermoleküle in einem Bereich von 250.0(4) – 253.4(2) pm können erneut unterschieden werden und zeigen gute Übereinstimmung mit den oben erwähnten Verbindungen.^[357-358]

Jeweils zwei der insgesamt drei $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen verknüpfen benachbarte La^{3+} -Ionen, während das dritte $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion als terminaler Ligand fungiert. Dies führt zur Ausbildung eines doppelsträngigen, eindimensionalen und anionischen Koordinationspolymers, in dessen Struktur die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen zum Ladungsausgleich eingelagert sind (vgl. Abb. 9). Diese weisen aufgrund der Rotation der Methyl- bzw. Ethylgruppen für diese Alkylreste vergleichsweise große thermische Schwingungsellipsoide auf, was in den Abbildungen 7 und 9 erkennbar ist und des Öfteren für Imidazolium-Kationen beobachtet werden kann.^[359-361]

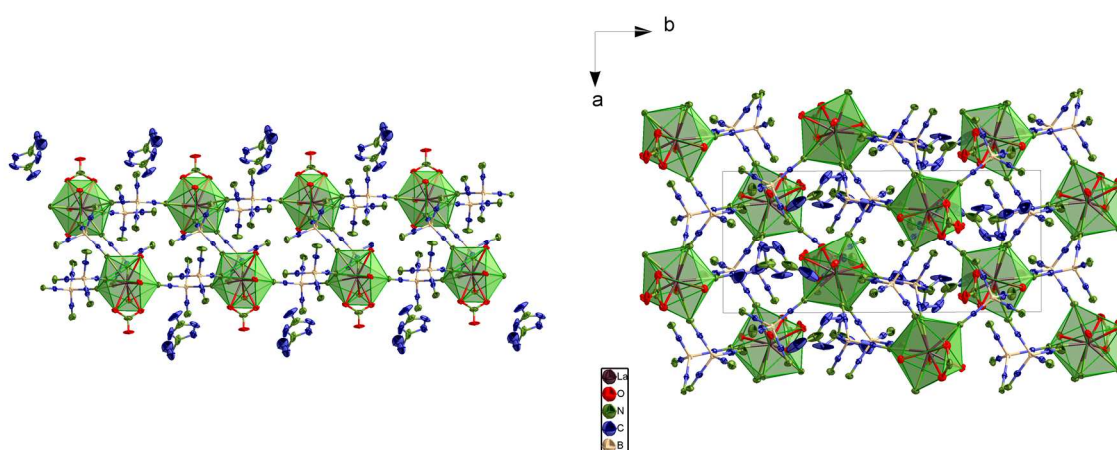


Abb. 9: Ausschnitt aus der strangartigen Struktur von $[\text{EMIm}]_{\infty}^{\text{I}}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) (links). Kristallstruktur von **3** mit Koordinationspolyedern (grün) entlang der c -Achse (rechts). Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.^[346]

Der Einbau der [EMIm]⁺-Kationen in Verbindung **3** unterstreicht den struktur-dirigierenden Einfluss der ionischen Flüssigkeit, da die beobachtete Struktur in konventionellen Lösungsmitteln nicht zugänglich ist. Beispiele aus der Literatur, die einen ähnlichen Effekt zeigen sind unter anderem die MOFs [EMIm]₃[La(nip)BrCl] (H₂nip = 5-Nitroisophthalsäure)^[184] und [EMIm]₃[Ln(2,5-tdc)₂] (Ln = Nd, Eu; tdc²⁻ = Thiophen-2,5-dicarboxylat),^[362] in denen die [EMIm]⁺-Kationen jeweils in die Poren der anionischen Netzwerke eingelagert sind und so zum Ladungsausgleich der Verbindungen führen.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung von $\frac{1}{2}$ [Ln(NO₃)₂{B(CN)₄}(H₂O)₄] (Ln = La (**1**), Eu (**2**)) zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Pulverdiffraktogramme von **1** und **2** mit dem aus den Einkristallstrukturdaten von **1** simulierten Diffraktogramm. Dies weist auf das Vorhandensein von lediglich einer kristallinen Phase in den Bulk-Substanzen hin und bestätigt zudem den isotypen Charakter der Verbindungen **1** und **2** (vgl. Abb. 10). Aus den erhaltenen experimentellen Daten konnten durch Rietveld-Verfeinerung ergänzend die Gitterparameter der beiden Verbindungen bestimmt werden, die in Tabelle 4 aufgeführt sind (vgl. Abb. 77, Kap. 6.4.2).

Ein Vergleich des experimentell gemessenen Pulverdiffraktogramms von [EMIm]₃[LaNO₃{B(CN)₄}₃(H₂O)₃] (**3**) mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm zeigt ebenfalls eine insgesamt gute Übereinstimmung, jedoch lassen sich vereinzelt Reflexe erkennen, in denen die Intensität der erwarteten Reflexe entweder zu hoch oder zu niedrig ist, was auf eine Vorzugsorientierung der Kristallite hindeutet (vgl. Abb. 10).

Tabelle 4: Mittels Rietveld-Verfeinerung aus den experimentellen Pulverdiffraktogrammen (RT) erhaltene Gitterparameter der Verbindungen $\frac{1}{2}$ [Ln(NO₃)₂{B(CN)₄}(H₂O)₄] (Ln = La (**1**), Eu (**2**)) sowie [EMIm]₃[LaNO₃{B(CN)₄}₃(H₂O)₃] (**3**).

Verbindung	La (1)	Eu (2)	La (3)
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / pm	1206.3(2)	1198.0(3)	961.0(3)
<i>b</i> / pm	1172.3(5)	11.513(2)	2069.7(8)
<i>c</i> / pm	1090.6(9)	10.743(3)	1660.6(6)
β / °	112.14(5)	111.42(2)	104.85(2)
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	1428.7(2)	1379.3(5)	3193.0(2)
S (GOF)	1.67	1.34	3.37

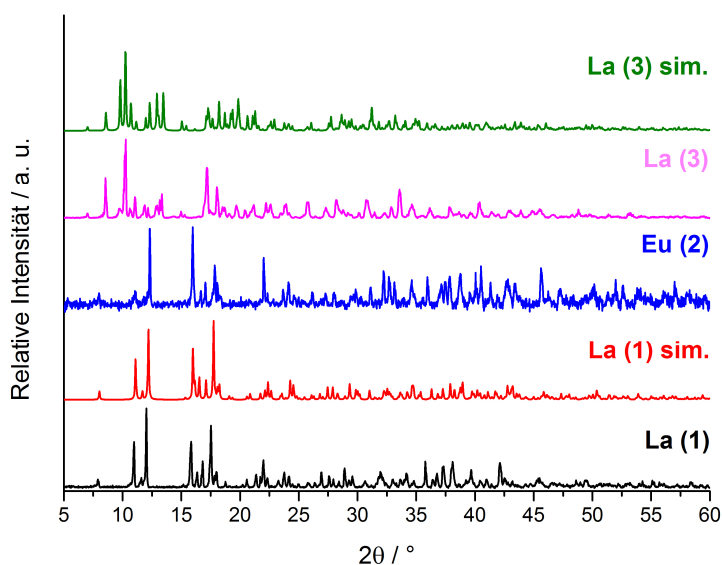


Abb. 10: Vergleich der experimentell gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (1), Eu (2)) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **1** simuliert wurde, sowie das gemessene Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{EMIm}]^+[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (3) im Vergleich mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **3** simulierten Pulverdiffraktogramm.

3.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{3}{\infty}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (4)

Die Struktur des homoleptischen, dreidimensionalen Koordinationspolymers $\frac{3}{\infty}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (4) konnte durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Darüber hinaus gelang es mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen und durch Vergleich mit einem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm die Phasenreinheit der Bulk-Substanz nachzuweisen. Ausgewählte kristallographische Daten sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **4** sind in Tabelle 5 bzw. 6 aufgeführt.

Die Verbindung $\frac{3}{\infty}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (4) kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_3/m$. Das La^{3+} -Ion in **4** weist eine Koordinationszahl von neun auf und wird von insgesamt neun Stickstoffatomen der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen koordiniert, weshalb die Koordinationssphäre durch ein dreifach überkapptes, trigonales Prisma beschrieben werden kann (vgl. Abb. 11).

Die La – N-Atomabstände von 263.2(2) und 264.1(2) pm zeigen eine gute Übereinstimmung mit La – N-Atomabständen in vergleichbaren, bekannten Verbindungen wie zum Beispiel $\frac{2}{3}[\{\text{La}_2\{\text{B}_2(\text{CN})_6\}_3(\text{OH}_2)_8\} \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}]$ (La – N: 264.6 – 264.9 pm)^[354] oder $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ (La–N: 262.3 – 269.9 pm).^[355] Durch die $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen werden die La^{3+} -Ionen in **4** so verknüpft, dass sich eine dreidimensionale, homoleptische Gerüststruktur ausbildet (vgl. Abb. 12).

Tabelle 5: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{3}{2}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**).

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{B}_3\text{N}_9\text{F}_{15}\text{La}$
Molare Masse / g mol^{-1}	762.58
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
a / pm	13.162(4)
b / pm	13.162(4)
c / pm	8.359(2)
V / 10^6 pm^3	1254.2(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	2.019
μ / cm^{-1}	18.40
$F(000)$	720.0
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$3.57 \leq 2\theta \leq 56.57$
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	18408
Zahl der unabhängigen Reflexe	1120
R(int)	0.0455
Zahl der verfeinerten Parameter	75
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^[a]	0.0199
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0223
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0542
S	0.995
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	0.49/–0.42

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_C|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_C|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_C = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 6: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von $\frac{3}{2}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
La1 – N1	263.2(2)	N1 – La1 – N2 ^{III}	132.35(4)
La1 – N1 ^I	263.2(2)	N1 ^{III} – La1 – N2 ^{IV}	70.10(5)
La1 ^{III} – N2	264.1(2)	N1 ^I – La1 – N2 ^{III}	70.53(5)
La1 – N2 ^{III}	264.1(2)	N2 ^{VI} – La1 – N2 ^{VII}	95.29(8)
B1 – C1	159.8(4)	N2 ^{VII} – La1 – N2 ^V	140.63(3)
B1 – C2	159.3(3)	N2 ^{IV} – La1 – N2 ^{VIII}	71.39(6)
C1 – N1	113.3(4)	N1 – C1 – B1	176.0(3)
C2 – N2	114.0(3)	C1 – N1 – La1	170.1(2)
C3 – F1	136.2(2)	C2 – N2 – La1 ^{VI}	170.3(2)
C4 – F3	133.6(3)	F1 – C3 – B1	110.5(2)

I: $1 + y - x, 1 - x, z$; II: $1 - y, x - y, z$; III: $2 - x, 1 - y, 1 - z$; IV: $y, 1 - x + y, -\frac{1}{2} + z$; V: $-y + x, -1 + x, -\frac{1}{2} + z$; VI: $2 - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; VII: $y, 1 - x + y, 1 - z$; VIII: $-y + x, -1 + x, 1 - z$.

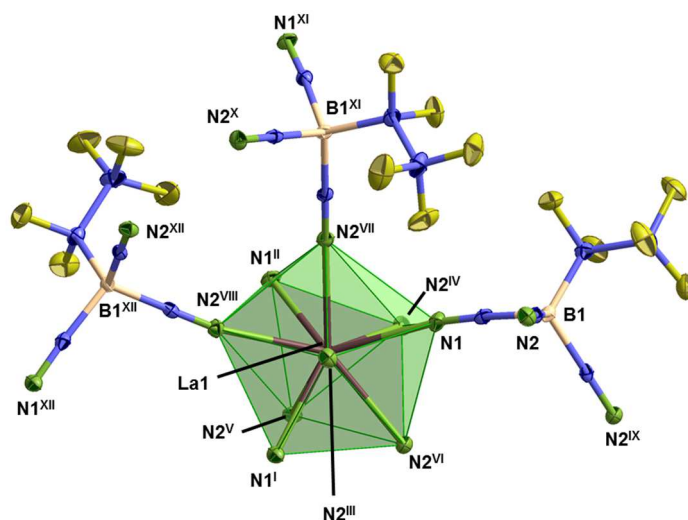


Abb. 11: Erweiterte Koordinationssphäre der La^{3+} -Ionen in $\frac{3}{2}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf eine Beschriftung der Fluoratome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Symmetrieoperationen: I: $1 + y - x, 1 - x, z$; II: $1 - y, x - y, z$; III: $2 - x, 1 - y, 1 - z$; IV: $y, 1 - x + y, -\frac{1}{2} + z$; V: $-y + x, -1 + x, -\frac{1}{2} + z$; VI: $2 - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; VII: $y, 1 - x + y, 1 - z$; VIII: $-y + x, -1 + x, 1 - z$; IX: $x, y, \frac{1}{2} - z$.^[350]

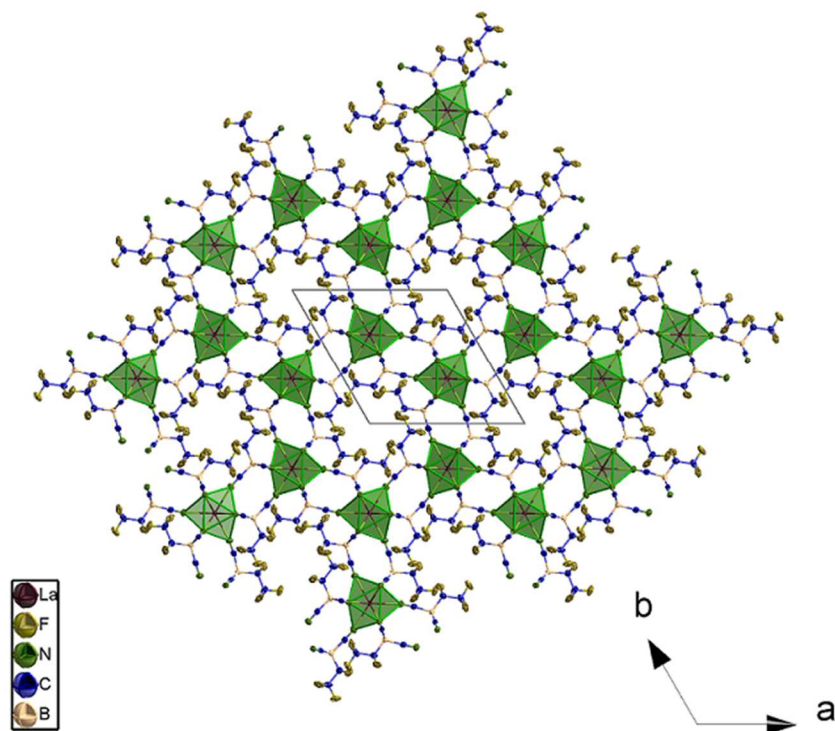


Abb. 12: Kristallstruktur von **4** mit Koordinationspolyedern (grün) entlang der c -Achse.^[350]

In Abbildung 12 wird deutlich, dass die Perfluoralkyl-Reste der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen so angeordnet sind, dass sich in der Kristallstruktur von **4** Kanäle ergeben, die auf eine potentielle Porosität von **4** hindeuten. Allerdings zeigt sich bei einer Ansicht entlang der a -Achse (Abb. 13), dass die $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen auf eine Weise alternierend arrangiert sind, dass daraus eine Verengung der Kanäle resultiert. Eine Quantifizierung des potentiell zugänglichen Volumens kann mit dem Programm Platon vorgenommen werden und ergab ein Porenvolumen in einer Größenordnung von rund 28 \AA^3 , was eine Erklärung dafür sein kann, dass die bei der Synthese vorhandenen Wassermoleküle nicht in die Kristallstruktur eingelagert sind, da diese ein größeres Volumen beanspruchen ($V \sim 40 \text{ \AA}^3$).^[363-364]

Durch Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von ${}^3_0[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **4** simulierten Diffraktogramm, konnte eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Diffraktogramme festgestellt werden, was für das Vorhandensein nur einer kristallinen Phase in der Bulk-Substanz spricht (vgl. Abb. 14). Darüber hinaus konnten durch Rietveld-Methoden aus den experimentellen Diffraktogrammen einerseits die Gitterparameter des in dieser Arbeit synthetisierten Koordinationspolymers **4** und darüber hinaus die Gitterparameter der im Kooperationsprojekt mit dem Arbeitskreis *Finze* von

Tatjana Ribbeck dargestellten, zu **4** isotypen Verbindungen ${}^3[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 7 aufgeführt und zeigen aufgrund des abnehmenden Ionenradius der jeweiligen Lanthanidionen die erwartete Abnahme der jeweiligen Gitterparameter.

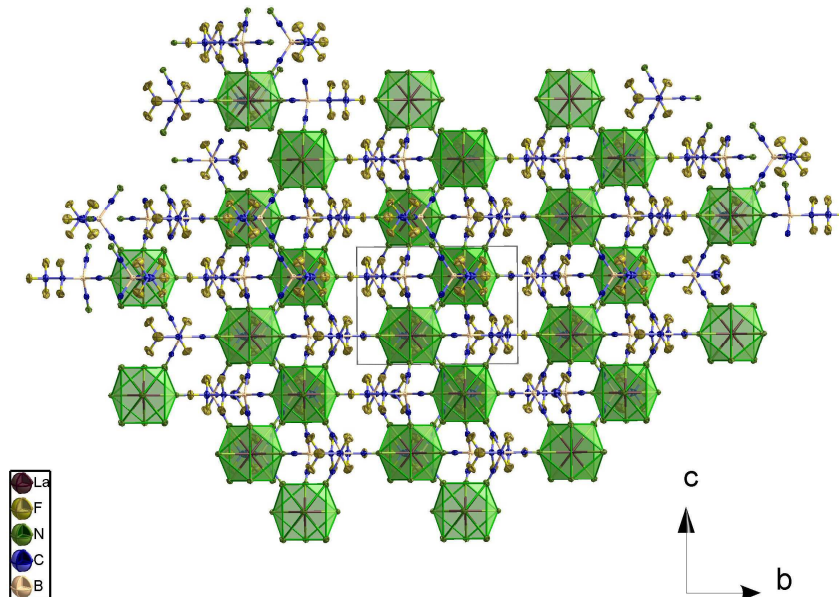


Abb. 13: Kristallstruktur von **4** mit Koordinationspolyedern (grün) entlang der a -Achse.^[350]

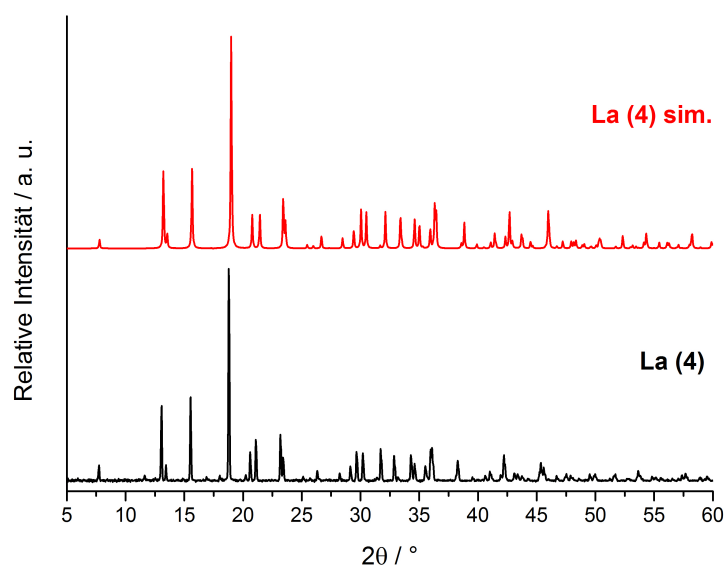


Abb. 14: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Verbindung ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **4** simuliert wurde.^[350]

Tabelle 7: Verfeinerte Gitterparameter aus den experimentellen Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen $\frac{3}{2}[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = La (**4**), Eu, Ho).

Verbindung	La (4)	Eu	Ho
Kristallsystem		hexagonal	
Raumgruppe		$P6_3/m$	
a / pm	1315.00(8)	1295.73(11)	1293.18(9)
b / pm	1315.00(8)	1295.73(11)	1293.18(9)
c / pm	841.34(10)	822.30(5)	817.82(12)
V / 10^6 pm ³	1259.9(2)	1193.8(2)	1184.4(2)
S (GOF)	1.47	1.13	1.60

3.2.3 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (Ln = Ce (**5**), Pr (**6**))

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur der eindimensionalen Koordinationspolymere $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (Ln = Ce (**5**), Pr (**6**)) anhand von Verbindung **6** aufgeklärt werden. Durch Pulverdiffraktometrie war es ferner möglich, den isotypen Charakter der Verbindungen **5** und **6** zu bestätigen und durch Vergleich mit einem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm die Phasenreinheit der Bulk-Substanzen nachzuweisen. Ausgewählte kristallographische Daten sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **6** sind in Tabelle 8 bzw. 9 aufgeführt.

Die Verbindung $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Pr^{3+} -Ion weist eine Koordinationszahl von acht auf und besitzt ein Dodekaeder als Koordinationspolyeder. Dieses wird von zwei terminalen Chloratomen, zwei Stickstoffatomen, die zu terminalen Pyridinmolekülen gehören und insgesamt vier Stickstoffatomen der μ -verbrückenden $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen gebildet (vgl. Abb. 15, links).

Die Pr – Cl-Atomabstände von 274.3(2) bzw. 275.2(2) pm zeigen hierbei eine gute Übereinstimmung mit Pr – Cl-Atomabständen, wie sie etwa für $\frac{2}{3}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (bipy = 4,4'-Bipyridin; Pr – Cl: 269.3 – 273.0 pm)^[365] oder $\frac{2}{3}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$ (Pr – Cl: 265.8 – 282.6 pm) gefunden wurden.^[366]

Tabelle 8: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**).

Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{B}_4\text{Cl}_4\text{N}_{17}\text{Pr}_2$
Molare Masse / g mol^{-1}	1396.96
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / pm	898.4(2)
b / pm	1270.4(3)
c / pm	1563.0(3)
α / °	67.96(3)
β / °	83.23(3)
γ / °	69.96(3)
V / 10^6 pm^3	1553.6(7)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	1.488
μ / cm^{-1}	17.71
$F(000)$	698.0
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$2.81 \leq 2\theta \leq 56.77$
Röntgenstrahlung	Mo- K_{α} , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	23807
Zahl der unabhängigen Reflexe	7738
$R(\text{int})$	0.0783
Zahl der verfeinerten Parameter	408
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^{[\text{a}]}$	0.0468
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0766
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0864
S	0.987
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	0.98/-1.27

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_C|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_C|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_C = berechneter Strukturfaktor.

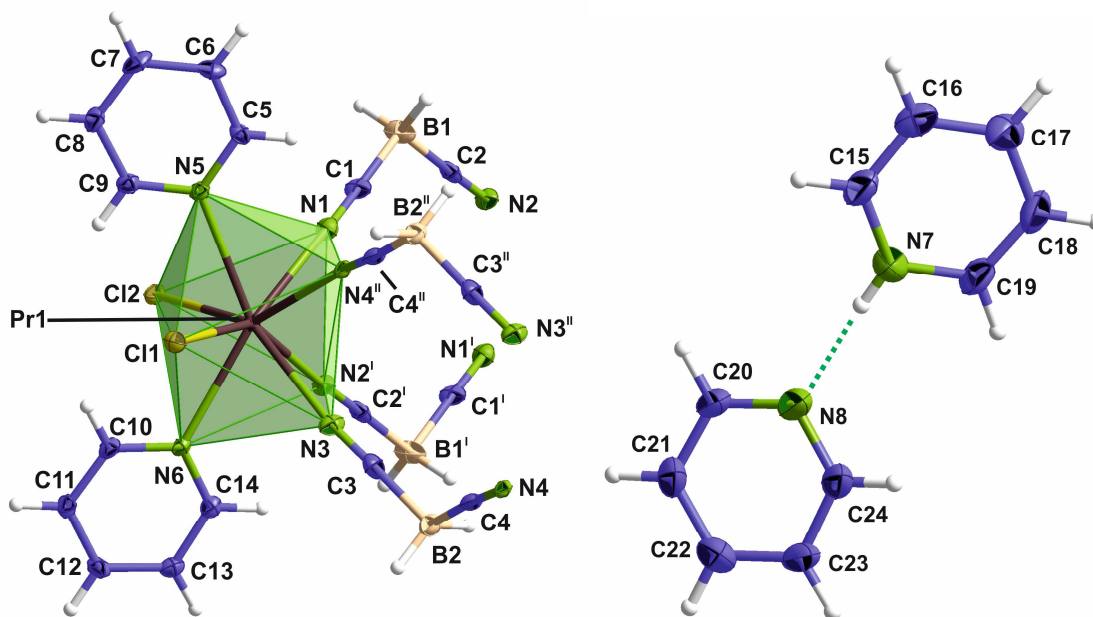


Abb. 15: Erweiterte Koordinationssphäre von Pr^{3+} in $[\text{H}(\text{py})_2]_2^+[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % (links). Symmetrieeoperationen: I: $1 - x, 2 - y, -z$; II: $2 - x, 1 - y, -z$. Das Kation $[\text{H}(\text{py})_2]^+$ ist über eine lineare Wasserstoffbrücke verknüpft und führt zum Ladungsausgleich von Verbindung **6** (rechts). Auf eine Beschriftung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Bei den Pr – N-Atomabständen muss unterschieden werden, ob es sich bei dem N-haltigen Liganden um die verbrückenden $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen handelt oder um die terminalen Pyridinmoleküle. Für erstere finden sich kürzere Pr – N-Atomabstände in einem Bereich von 259.1(4) – 261.8(4) pm die gute Übereinstimmung mit Pr – N-Abständen zeigen, die etwa für $[\text{Pr}_2(\text{TCNQ})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{EtOH})_2][2\text{TCNQ}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-*p*-chinodimethan; Pr – N: 262.8 – 266.0 pm)^[367] angegeben wurden.

Die Pr – N-(Pyridyl)-Abstände von 266.3 bzw. 268.5 pm stehen darüber hinaus ebenfalls im Einklang mit Pr – N-Abständen, wie sie etwa in $\frac{2}{3}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (Pr – N: 263.7 – 267.3 pm)^[365] beobachtet wurden. Ferner entsprechen auch die B – C-Abstände, die in einem Bereich von 157.1(7) – 160.5(7) pm liegen, den erwarteten B – C-Abständen, die etwa für $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (B – C: 159.5 pm)^[354] gefunden werden.

Tabelle 9: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^+[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Pr1 – C11	275.2(2)	C11 – Pr1 – C12	107.74(4)
Pr1 – C12	274.3(2)	N1 – Pr1 – C11	142.57(8)
Pr1 – N1	259.1(4)	N1 – Pr1 – C12	81.42(7)
Pr1 – N2 ^I	261.8(4)	N2 ^I – Pr1 – C11	146.47(8)
Pr1 – N3	259.4(4)	N2 ^I – Pr1 – C12	82.87(9)
Pr1 – N4 ^{II}	259.5(3)	N1 – Pr1 – N2 ^I	69.26(11)
Pr1 – N5	268.5(3)	N1 – Pr1 – N3	112.13(12)
Pr1 – N6	266.3(3)	N1 – Pr1 – N4 ^{II}	74.39(12)
B1 – C1	157.6(7)	N1 – Pr1 – N5	72.05(11)
B1 – C2	159.4(7)	N1 – Pr1 – N6	140.62(11)
N7 – H7	82(3)		

I: 1 – x, 2 – y, –z; II: 2 – x, 1 – y, –z.

Die Pr^{3+} -Ionen in **6** werden durch die $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen so verknüpft, dass daraus ein anionisches, eindimensionales Koordinationspolymer resultiert (vgl. Abb. 16, oben).

Zur Ladungskompensation der Verbindung führt das Kation $[\text{H}(\text{py})_2]^+$, dessen Pyridinmoleküle über eine lineare Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft sind (vgl. Abb. 15, rechts). Der beobachtete N – H-Atomabstand von 82(3) pm liegt dabei in einem Bereich, der typisch für Pyridinium-Kationen ist und zeigt gute Übereinstimmung mit dem N – H-Abstand, der beispielsweise für $[\text{HPy}]_2[\text{YbCl}_5(\text{Py})]$ (N – H: 85 pm)^[368] gefunden wurde. Zusätzlich zu den $[\text{H}(\text{py})_2]^+$ -Kationen ist auch ein Pyridin-Molekül in die Kristallstruktur eingelagert, welches über interatomare π - π -Wechselwirkungen mit den Kationen interagiert, mit dem anionischen Strang aber keine Wechselwirkung aufweist (vgl. Abb. 16, unten).

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^+[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (Ln = Ce (**5**), Pr (**6**)) mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **6** simulierten Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen und –intensitäten und belegt somit den isotypen Charakter der Verbindungen **5** und

6 (vgl. Abb. 17). Lediglich ein Fremdreflex bei $2\theta = 8.75^\circ$ im Diffraktogramm von **5** weist auf das Vorhandensein einer kristallinen Nebenphase in der Bulk-Substanz hin. Ein Abgleich mit den Edukten CeCl_3 und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ sowie weiteren auf $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen basierenden Verbindungen ergab hierbei allerdings keine Übereinstimmung, weshalb die Struktur dieser Nebenphase unbekannt bleibt. Im Diffraktogramm von **6** konnte dieser Reflex nicht beobachtet werden, weshalb $[\text{H}(\text{py})_2]_\infty[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**) dort als einzige kristalline Phase im Bulk-Material vorhanden ist.

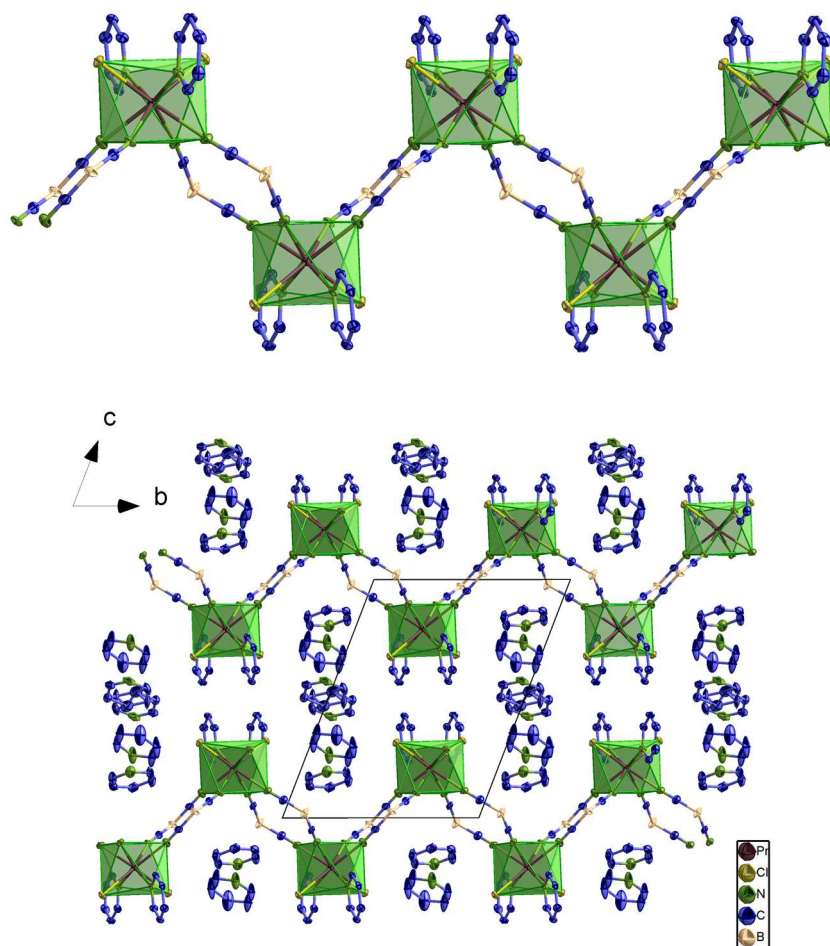


Abb. 16: Ausschnitt aus der strangartigen Struktur des anionischen, eindimensionalen Koordinationspolymers in $[\text{H}(\text{py})_2]_\infty[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**) (oben). Kristallstruktur von **6** mit Koordinationspolyedern entlang der a -Achse (unten). Auf eine Darstellung von Wasserstoffatomen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

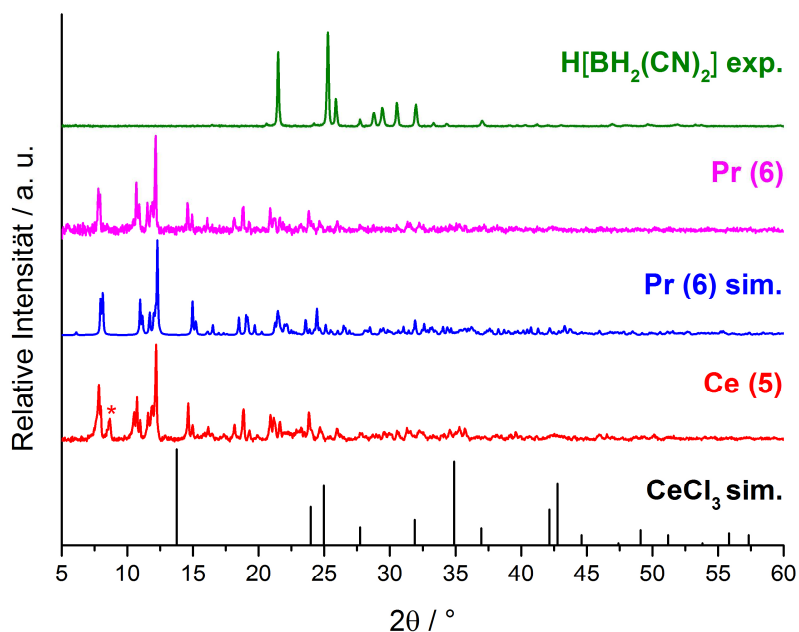


Abb. 17: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**5**), Pr (**6**)) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **6** simuliert wurde. Außerdem sind die Reflexlagen und –intensitäten für CeCl_3 sowie das experimentell bestimmte Diffraktogramm von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ abgebildet. Ein Fremdreﬂex bei $2\theta = 8.75^\circ$ im experimentellen Diffraktogramm von **5** wurde mit einem Stern markiert.

3.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{3}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**))

Die Aufklärung der Struktur der dreidimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{3}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) konnte anhand eines Einkristalls von Verbindung **9** durchgeführt werden. Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen war es außerdem möglich, den isotypen Charakter der Verbindungen **7** – **9** zu verifizieren und durch Vergleich mit einem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm die Phasenreinheit der jeweiligen Bulk-Substanzen zu überprüfen. Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **9** sowie Atomabstände und interatomare Winkel sind in Tabelle 10 bzw. 11 zusammengefasst.

Die Verbindung $\frac{3}{\infty}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_3/m$. Die beiden kristallographisch unabhängigen Tb^{3+} -Ionen in **9** weisen jeweils eine Koordinationszahl von neun auf, zeigen dabei aber unterschiedliche Koordinationspolyeder. Die Tb^{3+} -Ionen Tb1, die Bestandteil der anionischen Gerüststruktur $\frac{3}{\infty}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]^{3-}$ sind, werden von insgesamt neun Stickstoffatomen koordiniert, die so angeordnet sind, dass daraus ein überkapptes quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder resultiert (vgl. Abb. 18, links).

Zwar werden die Tb^{3+} -Ionen Tb2 im kationischen Komplex $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ ebenfalls von neun Stickstoffatomen koordiniert, diese gehören jedoch zu Acetonitrilmolekülen und führen durch ihre Anordnung zu einem dreifach überkappten, trigonalen Prisma als Koordinationspolyeder (vgl. Abb. 18, rechts). Diese Beobachtung steht im Einklang mit verwandten Verbindungen wie beispielsweise $[\text{Ln}(\text{MeCN})_9][\text{AsF}_6]_3 \cdot n\text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, $n = 1$; $\text{Ln} = \text{Sm}$, $n = 3$) oder $[\text{Pr}(\text{MeCN})_9][\text{AlCl}_4]_3 \cdot \text{MeCN}$, deren Koordinationssphäre ebenfalls durch dreifach überkappte, trigonale Prismen beschrieben werden kann.^[369]

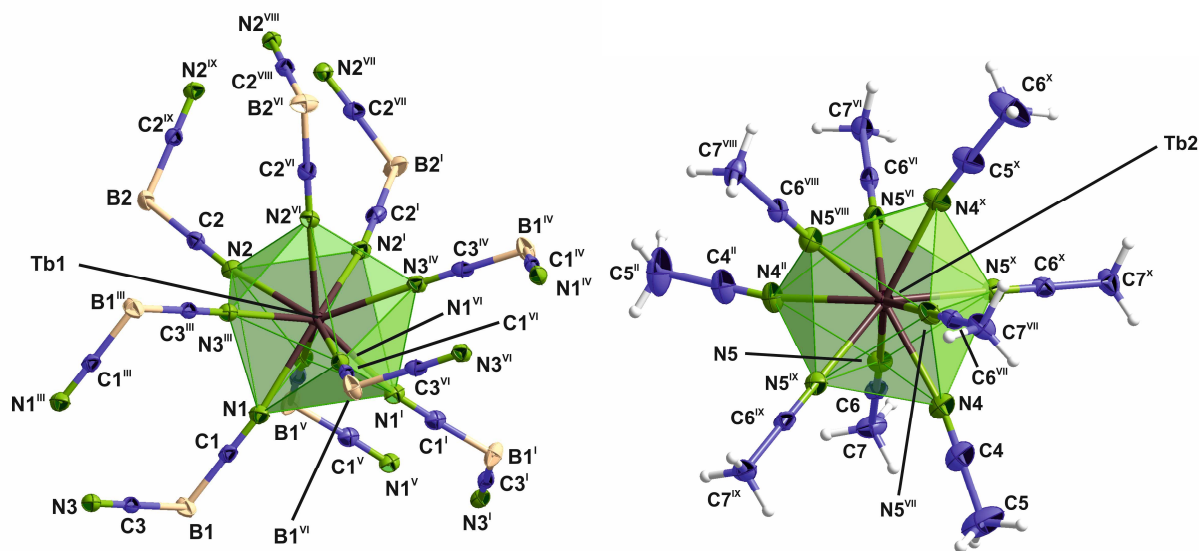


Abb. 18: Erweiterte Koordinationssphäre der Tb^{3+} -Ionen (links) sowie Tb^{3+} -Ionen (rechts) in $\frac{3}{\infty}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % (links). Symmetrieeoperationen: I: $1 - y$, $1 + x - y$, z ; II: $y - x$, $1 - x$, z ; III: $-y + x$, x , $1 - z$; IV: $1 - x$, $1 - y$, $1 - z$; V: y , $1 - x + y$, $1 - z$; VI: $2 - y$, $2 + x - y$, $\frac{1}{2} - z$; VII: $y - x$, $2 - x$, z ; VIII: x , y , $\frac{1}{2} - z$; IX: $y - x$, $2 - x$, $\frac{1}{2} - z$; X: $2 - y$, $2 + x - y$, z . Auf eine Beschriftung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 10: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung $\overset{3}{\text{Tb}}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**).

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{B}_9\text{N}_{27}\text{Tb}_3$
Molare Masse / g mol^{-1}	1429.96
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
a / pm	1383.0(2)
b / pm	1383.0(2)
c / pm	2291.1(5)
V / 10^6 pm^3	3692.2(13)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	1.286
μ / cm^{-1}	28.83
$F(000)$	1380.0
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$3.40 \leq 2\theta \leq 56.63$
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	56950
Zahl der unabhängigen Reflexe	3153
R(int)	0.0536
Zahl der verfeinerten Parameter	112
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^{[a]}$	0.0317
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0431
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0968
S	1.112
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	3.49/-0.56

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_C|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_C|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_C = berechneter Strukturfaktor.

Die Abstände Tb1 – N in $\overset{3}{\text{Tb}}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) liegen in einem Bereich von 249.4(3) – 253.8(4) pm und zeigen damit eine gute Übereinstimmung mit den Ln – N-Atomabständen in vergleichbaren Verbindungen wie $\text{Ln}[\text{N}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Eu – N: 248.9 – 262.4 pm; Ln = Tb, Tb – N: 243.9 – 248.1 pm).^[370] Darüber hinaus stehen auch die Abstände Tb2 – N mit 249.7(4) – 251.3(6) pm im kationischen Komplex $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ von **9** im Einklang mit den oben erwähnten, literaturbekannten Verbindungen und zeigen des Weiteren auch eine gute Übereinstimmung mit den Abständen Ln – N, die für vergleichbare

Komplexe wie $[\text{Ln}(\text{MeCN})_9][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, $\text{Sm} - \text{N}$: 253 pm; $\text{Ln} = \text{Gd}$, $\text{Gd} - \text{N}$: 255 pm; $\text{Ln} = \text{Dy}$, $\text{Dy} - \text{N}$: 252 pm)^[371] sowie $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{MeCN}$ ($\text{Cp}^- = \text{Cyclopentadienyl}$; $\text{Tb} - \text{N}$: 249.5 pm)^[372] beobachtet wurden. Auch die B – C-Abstände von 158.2(6) – 158.7(6) pm entsprechen den B – C-Abständen, die etwa für Verbindung **6** (B – C: 157.1 – 160.5 pm) oder bekannte Cyanoborate wie $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (B – C: 159.5 pm)^[354] gefunden wurden.

Tabelle 11: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel, die für die Verbindung $\frac{3}{2}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) beobachtet wurden.

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Tb1 – N1	249.6(4)	N2 ^I – Tb1 – N2	74.14(13)
Tb1 – N2	249.4(3)	N2 ^{II} – Tb1 – N1	138.32(11)
Tb1 – N3 ^{III}	253.8(4)	N2 ^{II} – Tb1 – N1 ^{II}	89.28(12)
Tb2 – N4	251.3(6)	N2 ^{II} – Tb1 – N3 ^{III}	69.10(11)
Tb2 – N5	249.7(4)	N2 ^I – Tb1 – N3 ^{IV}	133.42(11)
B1 – C1	158.5(6)	N3 ^{III} – Tb1 – N3 ^V	119.96(6)
B1 – C3	158.7(6)	N5 ^{VII} – Tb2 – N4	134.46(8)
B2 – C2	158.2(6)	N5 ^{VIII} – Tb2 – N4	68.87(12)
C1 – N1	114.5(5)	N5 ^{VI} – Tb2 – N5 ^{VII}	139.00(7)
C2 – N2	114.7(5)	C1 – N1 – Tb1	168.7(3)
C3 – N3	114.5(6)	C2 – N2 – Tb1	172.6(3)
C4 – N4	112.9(9)	C4 – N4 – Tb2	169.9(4)
C5 – N6	113.4(6)	C6 – N5 – Tb2	177.5(4)

I: 1 – y, 1 + x – y, z; II: y – x, 1 – x, z; III: –y + x, x, 1 – z; IV: 1 – x, 1 – y, 1 – z; V: y, 1 – x + y, 1 – z; VI: 2 – y, 2 + x – y, ½ – z; VII: y – x, 2 – x, z; VIII: x, y, ½ – z; IX: y – x, 2 – x, ½ – z; X: 2 – y, 2 + x – y, z.

Die Tb1-Atome in ${}^3[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) werden von den $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen so verknüpft, dass jedes Tb1-Atom von jeweils vier weiteren Tb1-Atomen umgeben ist. Von diesen liegen drei in der kristallographischen *ab*-Ebene und sind über jeweils zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen mit dem originären Tb1-Atom verknüpft. Das vierte Tb1-Atom, welches in der kristallographischen *ac*-Ebene liegt, ist hingegen durch drei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen mit dem zentralen Tb1-Atom verbunden (vgl. Abb. 19).

Durch diesen Verknüpfungsmodus resultiert ein dreifach negativ geladenes, dreidimensionales Koordinationspolymer ${}^3[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]^{3-}$, in dessen Poren die dreifach positiv geladenen Komplexe $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ eingelagert sind, sodass in Summe ein Ladungsausgleich stattfindet (vgl. Abb. 20).

Der Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **9** simulierten Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Diffraktogramme. Darüber hinaus lässt sich durch die Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme der isotype Charakter der Verbindungen **7** – **9** nachweisen (vgl. Abb. 21). Außerdem konnten durch Anwendung von Rietveld-Methoden anhand der Struktur von **9** die Gitterparameter von **7** – **9** bestimmt werden, die in Tabelle 12 aufgeführt sind (vgl. Abb. 78, Kap. 6.4.2). Die anhand der experimentellen Daten aus Pulverdiffraktogrammen bestimmten Gitterparameter zeigen hierbei im Vergleich zu den Gitterparametern aus Einkristallstrukturdaten eine deutliche Verkürzung der *c*-Achse bei gleichzeitiger Vergrößerung der *a*- und *b*-Achse. Insgesamt kommt es dabei zu einer Vergrößerung des Volumens der Elementarzelle, was anhand der bei RT größeren thermischen Auslenkungen der Atome zu erwarten ist.

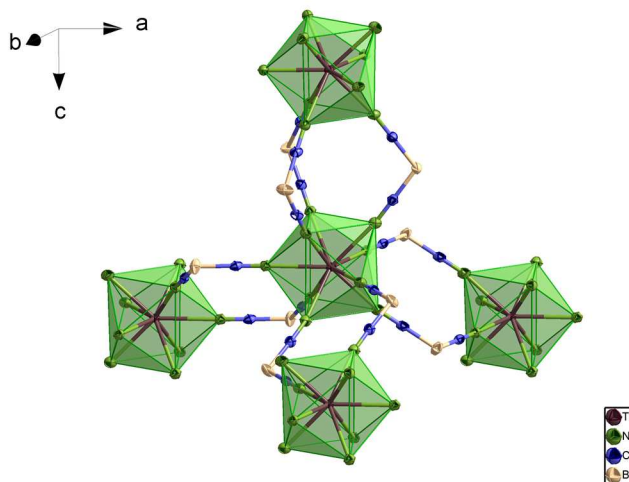


Abb. 19: Ausschnitt aus der anionischen Gerüststruktur von ${}^3[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

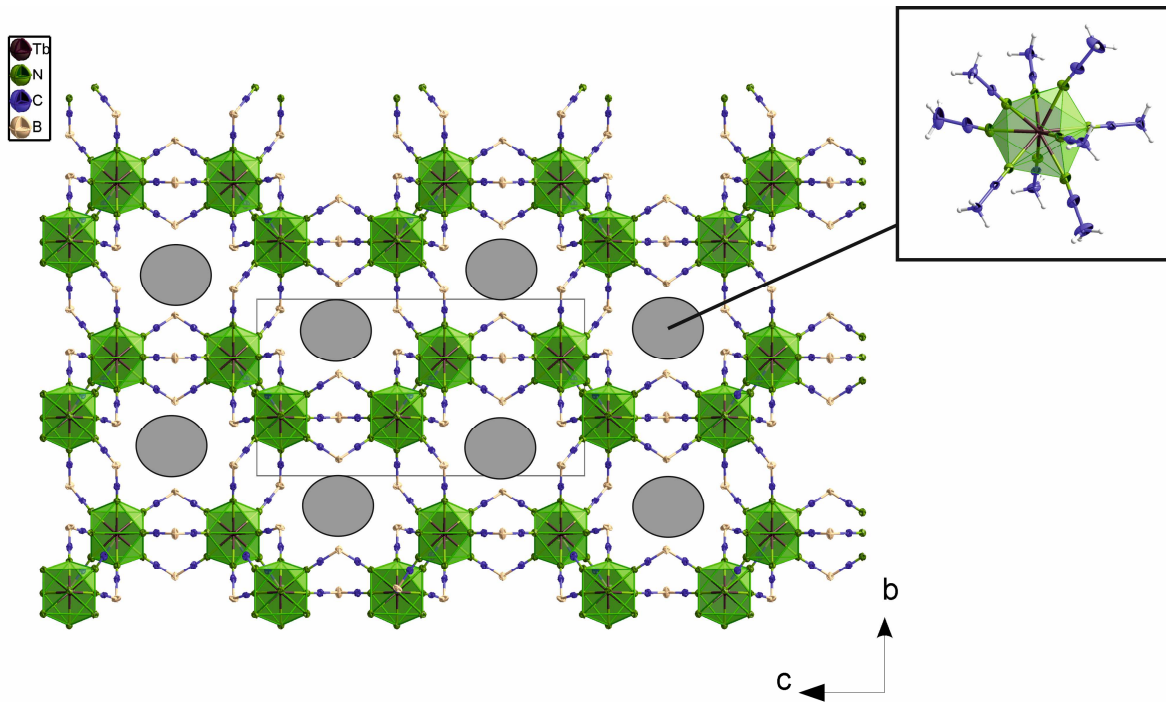


Abb. 20: Kristallstruktur von $\frac{3}{2}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) entlang der a -Achse. Die in die Poren eingelagerten Komplexe $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ sind als graue Ellipsen nur schematisch dargestellt. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

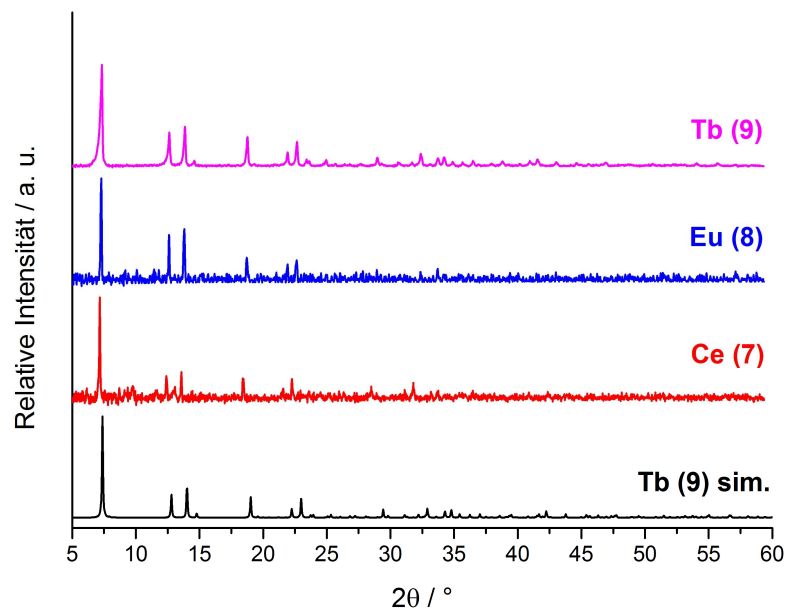


Abb. 21: Vergleich der experimentell gemessenen Pulverdiffraktogramme der Koordinationspolymere $\frac{3}{2}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **9** simuliert wurde.

Tabelle 12: Verfeinerte Gitterparameter (RT) aus den experimentellen Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen $\overset{3}{\text{[Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9\cdot\text{[Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]}$ (Ln = Ce (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) sowie die Gitterparameter, die durch Einkristallstrukturanalyse für **9** erhalten wurden.

Verbindung	Ce (7)	Eu (8)	Tb (9)	Tb (9) ^{SC}
Kristallsystem	hexagonal			
Raumgruppe	<i>P6₃/m</i>			
<i>a</i> / pm	1390.8(9)	1390.7(4)	1395.0(2)	1383.0(2)
<i>b</i> / pm	1390.8(9)	1390.7(4)	1395.0(2)	1383.0(2)
<i>c</i> / pm	2245(2)	2244(6)	2246.5(3)	2291.1(5)
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	3762(2)	3759(3)	3791.3(9)	3692.2(13)
S (GOF)	1.02	1.90	1.09	1.11

SC = Daten aus der Einkristallstrukturanalyse bei T = 100 K.

3.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $\overset{3}{\text{[Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]}$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**))

Mittels Einkristallstrukturanalyse wurde die Struktur der homoleptischen, dreidimensionalen Koordinationspolymere $\overset{3}{\text{[Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]}$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)) anhand eines Einkristalls von Verbindung **11** bestimmt. Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnte der isotype Charakter der Verbindungen **10** und **11** bestätigt und durch Vergleich mit einem aus Einkristallstrukturdaten von **11** simulierten Pulverdiffraktogramm die Phasenreinheit der Bulk-Substanzen aufgezeigt werden. Ausgewählte kristallographische Daten sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **11** sind in Tabelle 13 bzw. 14 aufgeführt.

Die Verbindung $\overset{3}{\text{[Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]}$ (**11**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Cmcm*. Das Tb³⁺-Ion weist dabei ein dreifach überkapptes, trigonales Prisma als Koordinationspolyeder auf, das von neun Stickstoffatomen gebildet wird, die zu verschiedenen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen gehören (vgl. Abb. 22).

Die Tb – N-Atomabstände liegen in einem Bereich von 249.3(4) – 251.7(5) pm und zeigen gute Übereinstimmung mit Tb – N-Abständen in der Literatur, beispielsweise in $[\text{Tb}\{(\text{NC})_2\text{NH}_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (Tb – N: 244.6 pm).^[373] Allerdings sind die Tb – N-Abstände deutlich kürzer als in den Dicyanobenzol-Gerüststrukturen wie etwa $\overset{3}{\text{[TbCl}_3\{1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2\}]}$ (Tb – N: 261 pm),^[374] was auf einen ausgeprägten Donor-Charakter der $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen hindeutet. Darüber hinaus zeigen auch die B – C-Abstände, die in einem Bereich von

158.8(7) – 160.1(8) pm liegen, eine gute Übereinstimmung mit den B – C-Abständen in typischen Cyanoborat-Verbindungen, wie etwa K[B(CN)₄] (B – C: 159.5 pm).^[354]

Die Tb³⁺-Ionen in **11** werden durch die [BH(CN)₃]⁻-Anionen derart verknüpft, dass daraus homoleptische, dreidimensionale Gerüststrukturen resultieren (vgl. Abb. 22).

Tabelle 13: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{3}{2}[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (**11**).

Summenformel	C ₉ H ₃ B ₃ N ₉ Tb
Molare Masse / g mol ⁻¹	428.55
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>
<i>a</i> / pm	805.4(2)
<i>b</i> / pm	1648.6(3)
<i>c</i> / pm	1511.8(3)
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	2007.2(7)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm ⁻³	1.418
μ / cm ⁻¹	35.28
<i>F</i> (000)	800.0
Messtemperatur <i>T</i> / K	100(2)
Messbereich / °	4.94 ≤ 2θ ≤ 56.62
Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71.07 pm
Zahl der gemessenen Reflexe	15087
Zahl der unabhängigen Reflexe	1383
R(int)	0.0573
Zahl der verfeinerten Parameter	72
R ₁ für Reflexe mit F ₀ > 2σ(F ₀) ^[a]	0.0221
R ₁ (alle Daten) ^[a]	0.0246
wR ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0563
<i>S</i>	1.204
Max./ Min. Restelektronendichte / e10 ⁻⁶ pm ⁻³	1.62/-0.88

[a] $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F₀ = beobachteter Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor.

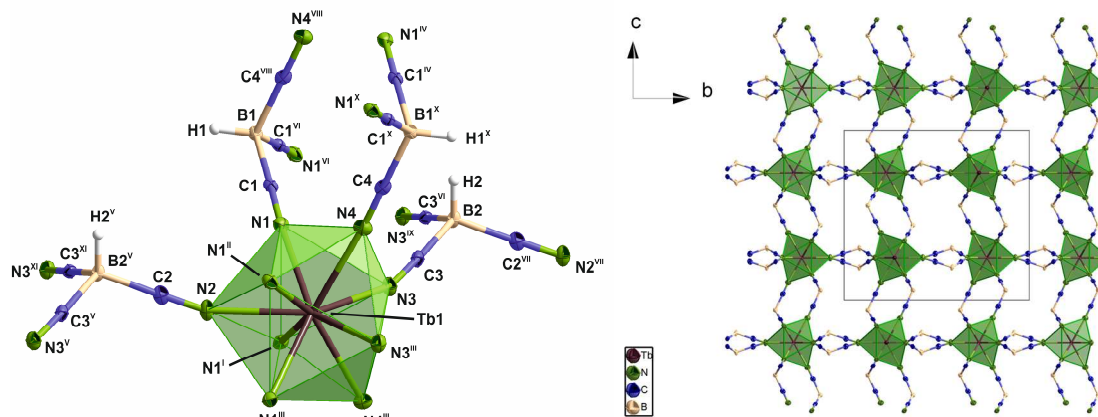


Abb. 22: Erweiterte Koordinationssphäre der Tb^{3+} -Ionen in $[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (**11**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % (links). Symmetrieeoperationen: I: $x, y, \frac{1}{2} - z$; II: $-x, y, z$; III: $-x, y, \frac{1}{2} - z$; IV: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; V: $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; VI: $1 - x, y, z$; VII: $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$; VIII: $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; IX: $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; X: $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; XI: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$. Kristallstruktur von **11** entlang der a -Achse (rechts) mit Koordinationspolyedern (grün). Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.^[353]

Tabelle 14: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von $[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (**11**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Tb1 – N1	250.2(3)	N1 – Tb1 – N2	69.60(6)
Tb1 – N2	251.7(5)	N1 – Tb1 – N4	69.47(8)
Tb1 – N3	249.3(4)	N3 – Tb1 – N1	73.74(9)
Tb1 – N4	251.7(4)	N3 – Tb1 – N2	133.91(9)
B1 – C1	159.4(4)	N3 – Tb1 – N4	70.30(7)
B2 – C3	160.1(8)	N4 – Tb1 – N2	119.08(9)
C1 – N1	114.0(4)	N1 – C1 – B1	178.7(3)
C2 – N2	115.4(10)	C1 – N1 – Tb1	172.5(2)
C3 – N3	116.0(7)	C3 – N3 – Tb1	159.6(3)
C4 – N4	113.7(6)	N3 – C3 – B2	177.3(6)

Der Abgleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\frac{3}{2}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**10**), Tb (**11**)) mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **11** simulierten Diffraktogramm zeigt zum einen eine sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Diffraktogramme und damit verbunden das Vorhandensein nur einer kristallinen Phase in den jeweiligen Bulk-Substanzen und lässt zum anderen den isotypen Charakter der Verbindungen **10** und **11** erkennen (vgl. Abb. 23).

Aus den experimentellen Daten konnten darüber hinaus durch Rietveld-Verfeinerung anhand der Kristallstruktur von **11** die Gitterparameter der beiden Verbindungen bestimmt werden, die in Tabelle 15 aufgeführt sind (vgl. Abb. 24 und Abb. 79, Kap. 6.4.2). Diese zeigen im Vergleich zu den Gitterparametern, die aus der Einkristallstrukturanalyse von **11** erhalten wurden eine Vergrößerung der Achsen und des Zellvolumens, die aus größeren thermischen Auslenkungen der Atome bei Raumtemperatur resultieren.

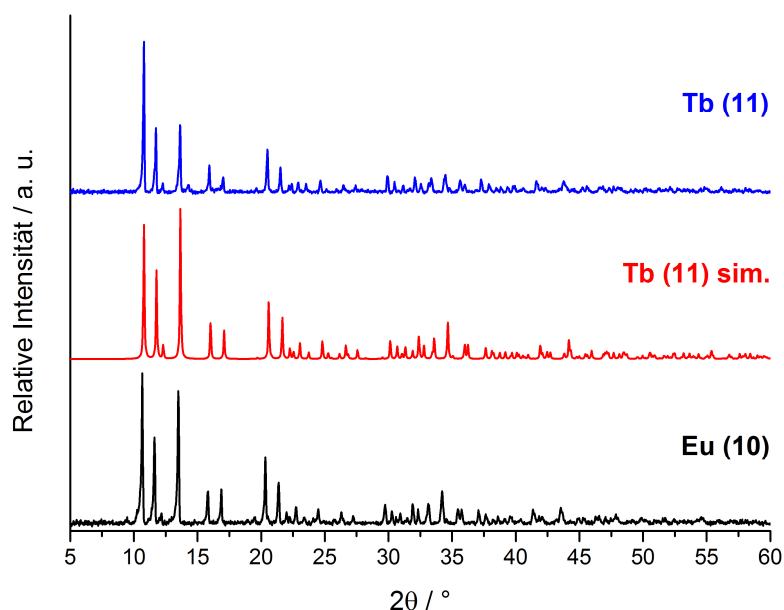


Abb. 23: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\frac{3}{2}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**10**), Tb (**11**)) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **11** simuliert wurde.^[353]

Tabelle 15: Verfeinerte Gitterparameter (RT) aus den experimentellen Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)) und die Gitterparameter, die durch Einkristallstrukturanalyse von **11** bestimmt wurden.

Verbindung	Eu (10)	Tb (11)	Tb (11) ^{SC}
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>		
<i>a</i> / pm	807.11(4)	804.43(7)	805.4(2)
<i>b</i> / pm	1654.5(4)	1651.0(5)	1648.6(3)
<i>c</i> / pm	1519.5(4)	1517.8(9)	1511.8(3)
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	2029.2(2)	2016.0(3)	2007.2(7)
S (GOF)	1.33	1.40	1.204

SC = Daten aus der Einkristallstrukturanalyse bei T = 100 K.

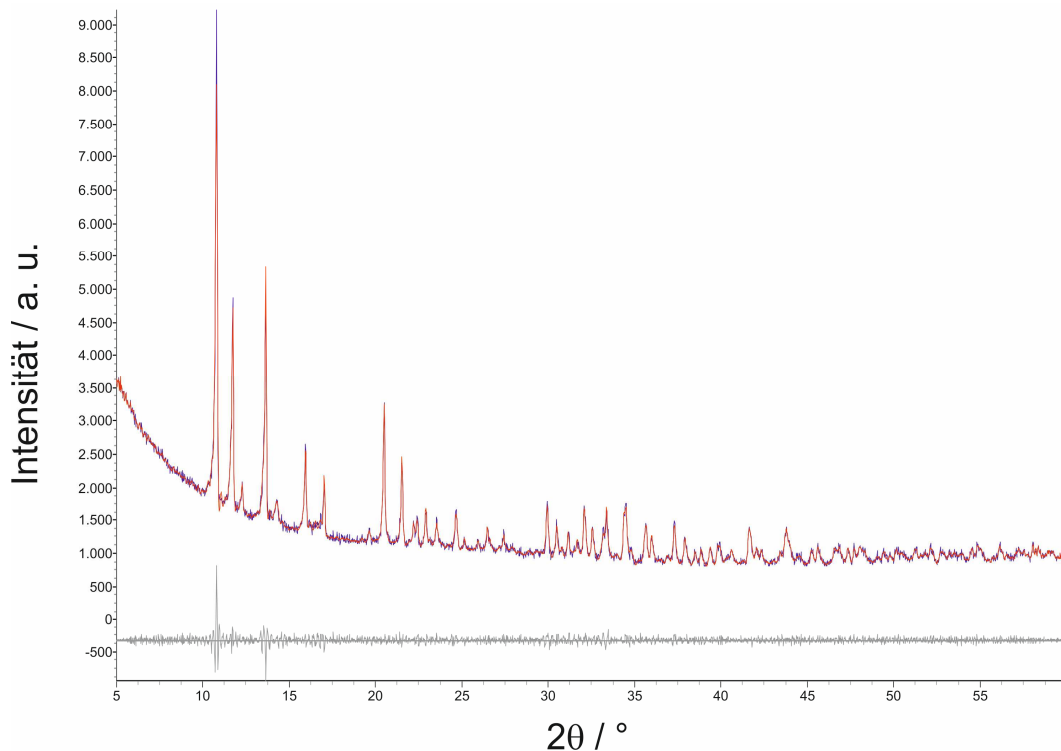


Abb. 24: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **11** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **11** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Zusätzlich ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme abgebildet (grau).

3.3 Photolumineszenz- und Schwingungsspektroskopie der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Photolumineszenzstudien und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Lanthanid-Cyanoboraten vorgestellt und diskutiert.

Die Verbindung $[\text{H}(\text{py})_2]_2[\text{CeCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**5**) zeigt dabei eine breite Emissionsbande im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums, die auf den spektroskopisch erlaubten $5d-4f$ -Übergängen der Ce^{3+} -Ionen basiert.^[57]

Eine ähnliche Bande im blauen Spektralbereich lässt sich für die Verbindung $[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**7**) beobachten, während die zu **7** isotypen Verbindungen $[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**8**), Tb (**9**)) die für die jeweiligen Lanthanid-Ionen typischen Emissionsspektren auf Basis von $4f-4f$ -Übergängen zeigen, die auf eine direkte Anregung der jeweiligen Ionen zurückgeführt werden können, aber auch Hinweise auf einen Antenneneffekt aufweisen.^[55-56] Für **8** und **9** konnten die Abklingzeiten der zu Grunde liegenden Lumineszenzprozesse bestimmt werden, die in einer Größenordnung liegen, die typisch für Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} ist.^[324]

Auch die dreidimensionalen Koordinationspolymere $[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**10**), Tb (**11**)) weisen die für die jeweiligen Lanthanid-Ionen charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge in den Emissionsspektren auf.^[353] Dabei konnte anhand der Bestimmung der Abklingzeiten auch die Beteiligung höher angeregter Zustände am gesamten Lumineszenzprozess der Verbindungen festgestellt werden.

Genau wie die Verbindungen **8** und **10** zeigt auch das eindimensionale, strangartige Koordinationspolymer $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**) ein für Eu^{3+} -Ionen typisches Emissionsspektrum, das überwiegend auf der direkten Anregung der Eu^{3+} -Ionen basiert, aber auch Hinweise auf einen möglichen Antenneneffekt der $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen zeigt.

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Verbindungen lassen sich für die dreidimensionalen Koordinationspolymere $[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**4**), Eu , Ho) mehrere unterschiedliche Lumineszenzphänomene beobachten.^[350] Die Verbindung $[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ zeigt einerseits charakteristische Banden im Anregungs- und Emissionsspektrum, die für eine direkte Anregung der Eu^{3+} -Ionen sprechen. Andererseits lassen sich aber auch Beiträge der Ligandenanregung feststellen, sodass zumindest von einem teilweisen Energieübertrag der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen auf die Eu^{3+} -Ionen ausgegangen werden kann. Dies wird durch die im Anregungs- und Emissionsspektrum von **4** auftretenden, breiten Banden nahegelegt, die zur

Beschreibung der Lumineszenzeigenschaften des Anions $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ herangezogen werden können, da die La^{3+} -Ionen keine $4f$ -Übergänge aufweisen und somit nicht am beobachteten Lumineszenzprozess teilnehmen. Interessanterweise zeigt die isotype Verbindung ${}^3[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ diese Charakteristika nicht, sondern weist stattdessen einen Inner-Filter-Effekt auf, der mit der Absorption der Fluoreszenz des Anions $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ einhergeht.^[350]

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung mittels IR-Spektroskopie der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen zeigt das Vorhandensein spezifischer Banden, etwa der B – H Schwingungen, die eine eingehende Beschreibung der jeweiligen Bulk-Substanzen erlauben. Für die beiden eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_\infty[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) und $[\text{EMIm}]{}^1_\infty[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) wurden darüber hinaus auch Raman-Spektren aufgenommen, die eine eindeutige Identifikation der Borat-Einheiten in den Bulk-Produkten von **1** und **3** ermöglichen.

3.3.1 Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate

Die beobachteten Lumineszenzeigenschaften der Verbindung $[\text{H}(\text{py})_2]{}^1_\infty[\text{CeCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (**5**) basieren auf $5d$ - $4f$ -Übergängen, die entsprechend der spektroskopischen Auswahlregeln erlaubt sind (vgl. Kap. 2.5). Üblicherweise finden diese Übergänge im UV-Bereich statt, können aber etwa für Ce^{3+} -Ionen durch eine geeignete chemische Umgebung in den sichtbaren Bereich verschoben werden. Dies führt für **5** beispielsweise zu einer Lumineszenz im blauen Spektralbereich, die auf Übergängen von $4f^05d^1$ -Energieniveaus in $4f^1$ -Energieniveaus basiert und ein Emissionsmaximum bei $\lambda = 428$ nm aufweist (vgl. Abb. 25). Aufgrund des nephelauxetischen Effekts sind die $5d$ -Energieniveaus in **5** gegenüber freien Ce^{3+} -Ionen energetisch abgesenkt und in die Zustände ${}^2\text{F}_{5/2}$ und ${}^2\text{F}_{7/2}$ aufgespaltet, was die breite Bandenform der beobachteten Emission erklärt.^[375] Das Anregungsspektrum von $[\text{H}(\text{py})_2]{}^1_\infty[\text{CeCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (**5**) zeigt hingegen ein lokales Maximum bei $\lambda = 288$ nm, sowie ein globales Maximum bei $\lambda = 364$ nm. Letzteres kann durch einen Übergang vom $4f^1$ -Energieniveau in das $5d^1$ -Energieniveau erklärt werden, der typischerweise für Ce^{3+} -Ionen in diesem Wellenlängenbereich liegt.^[376] Eine exakte Zuordnung der Bande bei $\lambda = 288$ nm kann nicht erfolgen, da zwei Prozesse denkbar sind, die mit den vorliegenden Informationen nicht unterschieden werden können. Zum einen sind Triplett-Zustände der Verbindung **5** eine denkbare Erklärung, allerdings kann auch die Wechselwirkung zwischen koordinierenden und eingelagerten Pyridinmolekülen ursächlich für die Bande sein.

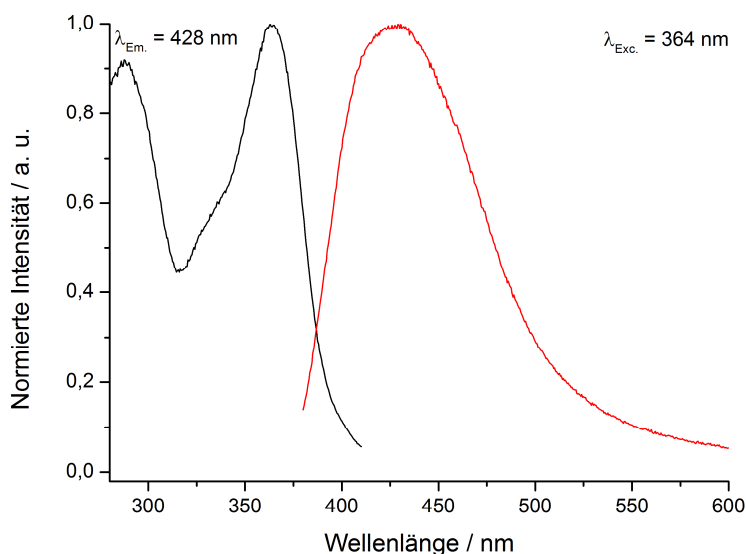


Abb. 25: Gemessenes Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{CeCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**5**).

Die Verbindung ${}^3[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**7**) weist wie schon für **5** beschrieben eine breite Emissionsbande im blauen Spektralbereich auf (vgl. Abb. 26). Diese zeigt ein Maximum bei $\lambda = 425$ nm und beruht ebenfalls auf den spektroskopisch erlaubten $5d$ - $4f$ -Übergängen.

Im Gegensatz zu **7** beobachtet man in den Emissionsspektren der zu **7** isotypen Verbindungen ${}^3[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**8**), Tb (**9**)) die charakteristischen $4f$ - $4f$ -Übergänge für Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} (vgl. Abb. 26 und Tabelle 16).

Die intensivsten Banden sind dabei den Übergängen ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ bei $\lambda = 698$ nm für **8** und ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ bei $\lambda = 541$ nm für **9** zuzuordnen. In den Anregungsspektren von **8** und **9** treten darüber hinaus ebenfalls scharfe Banden auf, die charakteristisch für die jeweiligen Lanthanid-Ionen sind und für eine direkte Anregung der jeweiligen Verbindungen sprechen.

Für die Verbindungen **8** und **9** war es möglich, die Abklingzeiten der Lanthanid-basierten Emission zu bestimmen (vgl. Tabelle 16 und Tabelle 46, Kap. 6.4.2).

Tabelle 16: Beobachtete intra- $4f$ -Übergänge (Anregung und Emission) sowie Abklingzeiten von ${}^3[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**8**), Tb (**9**)).

	Intra- $4f$ -Übergänge	Wellenlänge / nm	Abklingzeit / ms
Eu^{III} (8)	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4, {}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7, {}^5\text{L}_6$	360, 374, 383, 393	$\tau_1 = 1.448(3)$
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_4$	579, 593, 612, 650, 698	$\tau_2 = 0.459(3)$ $\tau_3 = 2.323(4)$
Tb^{III} (9)	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_3$	350, 358, 368, 377	$\tau_1 = 1.697(2)$
	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4, {}^7\text{F}_3$	486, 541, 581, 619	$\tau_2 = 3.363(9)$

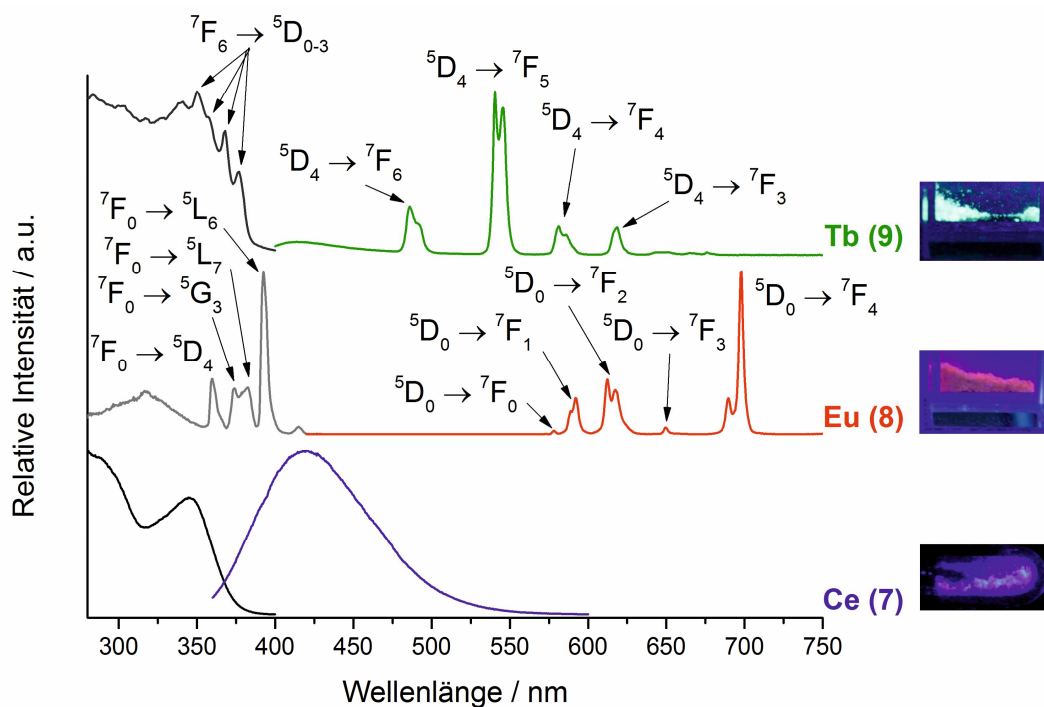


Abb. 26: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3_2[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (7) (unten; $\lambda_{\text{em.}} = 425$ nm; $\lambda_{\text{exc.}} = 346$ nm), ${}^3_2[\text{Eu}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (8) (mittig; $\lambda_{\text{em.}} = 698$ nm; $\lambda_{\text{exc.}} = 393$ nm), sowie ${}^3_2[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (9) (oben; $\lambda_{\text{em.}} = 541$ nm; $\lambda_{\text{exc.}} = 350$ nm). Außerdem Fotografien von 7, 8 und 9 bei Anregung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc.}} = 365$ nm).

Dabei wurden für ${}^3_2[\text{Eu}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (8) insgesamt drei Lebensdauern mit $\tau_{1,2,3} = 1.448(3)$, $0.459(3)$, $2.323(4)$ ms (B_1 : 49/37/14 %) festgestellt (vgl. Abb. 27). Dies ist insofern bemerkenswert, da zwei kristallographische Lagen für die Eu^{3+} -Ionen vorliegen und somit auch zwei Abklingzeiten erwartet wurden. Die kürzere Abklingzeit $\tau_2 = 0.459(3)$ ms spricht hier für die Beteiligung höherer Zustände mit Übergängen ${}^5\text{D}_{1,2} \rightarrow {}^7\text{F}_J$, da für diese Prozesse im Allgemeinen deutlich kürzere Abklingzeiten beobachtet werden.^[377] Denkbar ist auch das Auftreten eines Antenneneffekts durch die beteiligten Liganden, da in den Anregungsspektren von 8 und 9 neben den scharfen Banden, die mit einer direkten Anregung assoziiert werden, auch breite Banden beobachtet werden, die diese Erklärung unterstützen können. Eine Beteiligung der Liganden an der Emission kann allerdings nicht näher quantifiziert werden, da diese Prozesse im Vergleich zur Lanthanid-basierten Emission deutlich kürzer sind und somit von letzterer überlagert werden. Im Gegensatz zu 8 beobachtet man für ${}^3_2[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (9) wie erwartet zwei Prozesse mit $\tau_{1,2} = 1.697(2)$, $3.363(9)$ ms (B_1 : 66/34 %). Die bestimmten Abklingzeiten liegen sowohl für 8 als auch 9 in einem Größenordnungsbereich, der typisch für Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} ist.^[378-380]

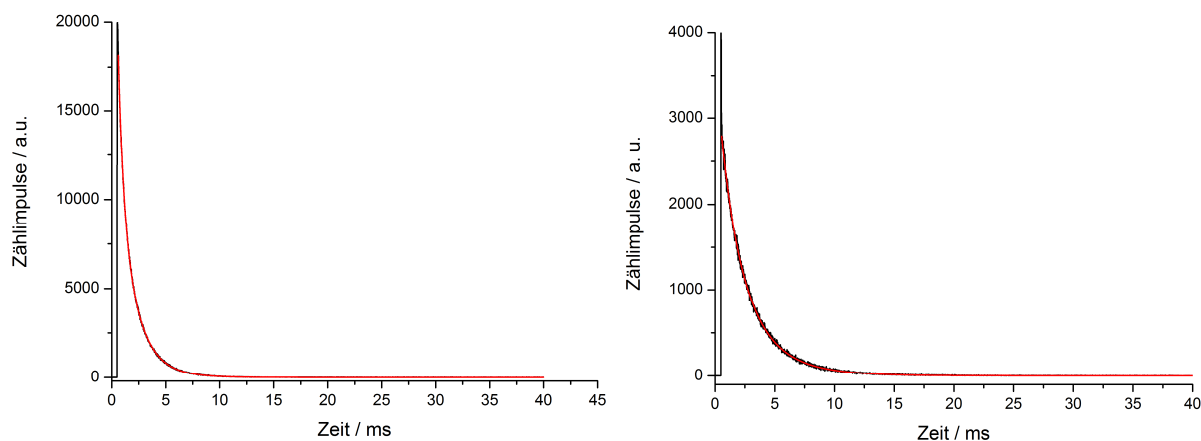


Abb. 27: Lumineszenz-Abklingkurven (schwarz) sowie Anpassungsfunktionen (rot) für **8** (links; $\lambda_{\text{exc.}} = 393 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 698 \text{ nm}$) und **9** (rechts; $\lambda_{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 541 \text{ nm}$).

Das eindimensionale Koordinationspolymer ${}^{\infty}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**) weist bei Anregung mit UV-Licht die für Eu^{3+} -Ionen typischen Lumineszenzeigenschaften auf. Wie auch bei Verbindung **8** beobachtet, zeigt das Emissionsspektrum von **2** die charakteristischen $4f$ - $4f$ -Übergänge für Eu^{3+} mit einem Maximum für den Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bei $\lambda = 615 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 28 und Tabelle 17). Dies ist vor allem im Vergleich zu Verbindung **8** interessant, für die der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ als Emissionsmaximum gefunden wird. Diese Unterschiede der Maxima in den Emissionsspektren lassen sich durch die verschiedenen Koordinationssphären der Eu^{3+} -Ionen in **2** und **8** erklären. Bei Verbindungen mit quadratischen Antiprismen als Koordinationspolyeder und D_{4d} -Symmetrie ist der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ verboten und tritt im Vergleich zum Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ bei verringerter Intensität auf.^[377] Zwar beobachtet man für beide Verbindungen **2** und **8** überkappte, quadratische Antiprismen als Koordinationspolyeder, allerdings führen die heteroleptischen Liganden in **2** zu einer stärkeren Verzerrung des Polyeders als es die homoleptischen Liganden in **8** bewirken, wodurch das Verbot des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs gelockert und dieser Übergang als Maximum im Emissionsspektrum von **2** beobachtet wird.

Tabelle 17: Beobachtete intra- $4f$ -Übergänge (Anregung und Emission) für die Verbindung ${}^{\infty}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**).

Verbindung	Intra- $4f$ -Übergänge		Wellenlänge / nm
Eu^{III} (2)	${}^7\text{F}_0 \rightarrow$	${}^5\text{H}_3, {}^5\text{D}_4, {}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7, {}^5\text{L}_6$	317, 361, 374, 380, 394
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow$	${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_4$	579, 592, 615, 652, 694

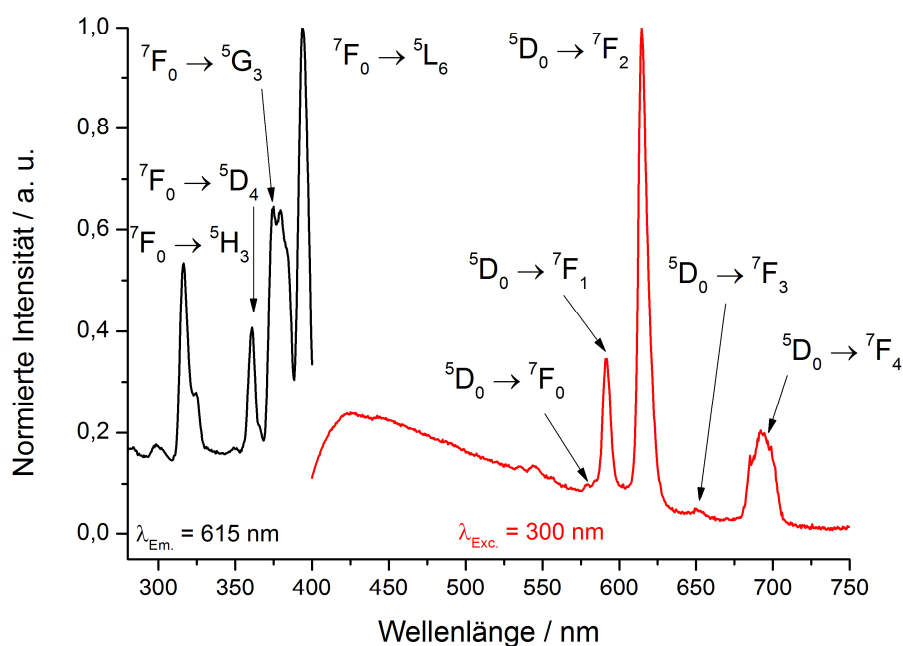


Abb. 28: Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**).

Die breite Bande, die sich von $\lambda = 400$ nm bis etwa $\lambda = 550$ nm erstreckt, ist zum einen auf die Präsenz von geringen Anteilen $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und der damit verbundenen Lumineszenz, d.h. den Übergängen $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1^*$, des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations zurückzuführen. Zum anderen ist ein Antenneneffekt durch die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen in **2** denkbar, wofür auch der vergleichsweise hohe Untergrund der Anregungs- und Emissionsspektren spricht. Eine Quantifizierung und Unterscheidung der Prozesse ist aufgrund der vorhandenen Daten allerdings nicht möglich.

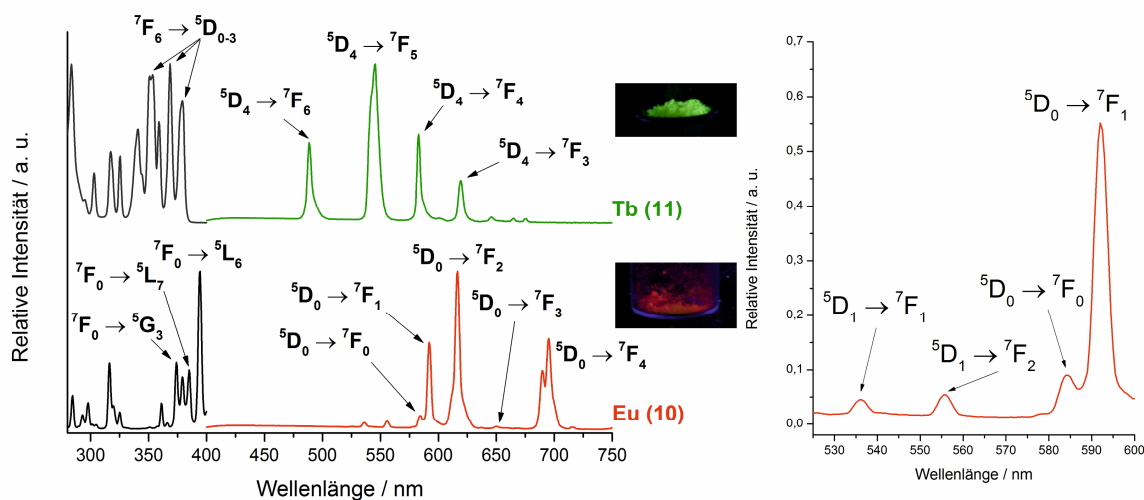
Das Auftreten der charakteristischen und intensiven Anregungsbanden für Eu^{3+} -Ionen im Anregungsspektrum von **2** weist hingegen auf einen direkten Anregungsprozess hin, der maßgeblich für die Lumineszenz von Verbindung **2** verantwortlich ist.

Die beiden Koordinationspolymere $[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**10**), Tb (**11**)) zeigen bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) eine intensive Photolumineszenz in den für die jeweiligen Lanthanidionen typischen Lumineszenzfarben (vgl. Abb. 29).

Die Emissionsspektren von **10** und **11** zeigen hierbei die charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge für Eu^{3+} und Tb^{3+} (vgl. Abb. 29 und Tabelle 18). Darüber hinaus weisen die Anregungsspektren von **10** und **11** scharfe Banden auf, die auf eine direkte Anregung der $4f$ -Zustände der jeweiligen Lanthanidionen zurückzuführen sind.

Tabelle 18: Beobachtete intra-4f-Übergänge (Anregung und Emission) und Abklingzeiten von ${}^3[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)).

	Intra-4f-Übergänge	Wellenlänge / nm	Abklingzeit / ms
Eu ^{III} (10)	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7, {}^5\text{L}_6$	374, 385, 395	$\tau_1 = 4.435(6)$
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_4$	584, 592, 616, 652, 696	$\tau_2 = 0.682(9)$
Tb ^{III} (11)	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_3$	353, 359, 369, 379	$\tau_1 = 1.473(8)$
	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4, {}^7\text{F}_3$	489, 546, 583, 620	$\tau_2 = 3.937(2)$

**Abb. 29:** Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (**10**) (unten; $\lambda_{\text{em.}} = 617$ nm; $\lambda_{\text{exc.}} = 300$ nm) sowie ${}^3[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (**11**) (oben; $\lambda_{\text{em.}} = 545$ nm; $\lambda_{\text{exc.}} = 300$ nm). Außerdem Fotografien von **10** und **11** bei Anregung mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc.}} = 365$ nm) sowie ein vergrößerter Ausschnitt des Emissionsspektrums von **10** (rechts).

Die Abklingzeiten der Lanthanid-basierten Emission wurden für die jeweiligen Lanthanid-Ionen mit $\tau_{1,2} = 0.682(9), 4.435(6)$ ms ($B_1: 55/45$ %) für **10** sowie $\tau_{1,2} = 1.473(8), 3.937(2)$ ms ($B_1: 77/23$ %) für **11** bestimmt (vgl. Tabelle 18 und Tabelle 47 in Kap. 6.4.2). Diese Lebensdauern sind zwar relativ lang, liegen aber dennoch in einem Größenordnungsbereich, der für Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen beobachtet werden kann.^[378-380] Die Anpassung der Abklingkurven erfolgte bi-exponentiell, ergab also jeweils zwei unterschiedliche Abklingzeiten, obwohl in den Verbindungen nur eine kristallographische Lage beobachtet wird (vgl. Abb. 80, Kap. 6.4.2). Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte das Vorliegen eines zusätzlichen Antenneneffekts durch den Liganden sein, allerdings gibt es dafür keine eindeutigen Anzeichen in den jeweiligen Anregungs- und Emissionsspektren. Darüber hinaus erlauben die langen Abklingzeiten der Lanthanid-Ionen keine Identifizierung von eventuellen

Ligand-induzierten Prozessen, da diese wesentlich schneller ablaufen und somit von den Lanthanid-basierten Prozessen überlagert werden.

Eine weitere Erklärung ist das Auftreten einer Emission aus höheren Zuständen, was insbesondere bei Eu^{3+} beobachtet werden konnte. So wurde bereits bei einigen Eu^{3+} -haltigen Verbindungen festgestellt, dass es zum Überlappen der Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ mit den Übergängen aus höheren Zuständen ${}^5\text{D}_{1,2} \rightarrow {}^7\text{F}_j$ kommen kann.^[377] Im Emissionsspektrum von **10** können darüber hinaus die Übergänge ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ bei $\lambda = 536 \text{ nm}$ und ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bei $\lambda = 556 \text{ nm}$ identifiziert werden (vgl. Abb. 29, rechts).^[381] Da die Abklingzeiten für Übergänge aus den ${}^5\text{D}_1$ -Zuständen für gewöhnlich deutlich kürzer sind als für Übergänge aus den ${}^5\text{D}_0$ -Zuständen, lässt sich somit die beobachtete Abklingzeit $\tau_1 = 0.682(9) \text{ ms}$ den Übergängen aus den höheren Zuständen zuordnen.^[377]

Die Verbindungen ${}^3[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**4**), Eu , Ho) wurden im Rahmen einer Kooperation mit *Tatjana Ribbeck* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Maik Finze* hinsichtlich ihrer Photolumineszenzeigenschaften untersucht.^[350] Dabei erfolgte die Synthese der Verbindungen im Arbeitskreis Finze, während die eingehende Charakterisierung der Photolumineszenz im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Wie schon bei den Verbindungen **2**, **8** und **10** beobachtet man auch für ${}^3[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ im Emissionsspektrum die charakteristischen $4f\text{-}4f$ -Übergänge von Eu^{3+} mit einem Maximum für den Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bei $\lambda = 615 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 30 und Tabelle 19). Im Anregungsspektrum lassen sich hingegen einerseits Übergänge $*\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ und scharfe Banden der direkten $4f\text{-}4f$ -Anregung von Eu^{3+} erkennen, was einen zumindest teilweise stattfindenden Antenneneffekt durch das Anion $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ nahelegt. Die Abklingzeit für den gesamten Photolumineszenzprozess konnte für ${}^3[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ mit $\tau_1 = 3.741(16) \text{ ms}$ bestimmt werden, ist zwar vergleichsweise lang, liegt aber in einer Größenordnung, die bereits für andere Verbindungen mit Eu^{3+} -Ionen gefunden wurde.^[338, 350] Eine Quantifizierung der Ligand-basierten Prozesse ist dabei nicht möglich, da die Abklingzeiten solcher Prozesse deutlich kürzer sind, als für Lanthanid-basierte Emission und somit von diesen überlagert werden.

Um eine Beteiligung der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen am Lumineszenzprozess festzustellen, kann Verbindung **4** herangezogen werden. Das Anregungs- und Emissionsspektrum von **4** zeigt jeweils breite Banden mit einem Maximum bei $\lambda = 364 \text{ nm}$ für die Anregung sowie einem Maximum bei $\lambda = 463 \text{ nm}$ für die Emission (vgl. Abb. 30). Damit eignet sich die Verbindung ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) als Referenz, um einen potentiellen Antenneneffekt des Anions $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ feststellen zu können, da La^{3+} keine $4f\text{-}4f$ -Übergänge aufweist und somit

die für **4** beobachtete Lumineszenz zumindest teilweise auf die Anionen zurückgeführt werden kann, da strukturelle Phänomene wie Charge-Transfer-Übergänge oder die Bildung von Excimeren bzw. Exciplexen für die $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen als unwahrscheinlich angesehen werden können.

Als potentieller Emittter im nahinfraroten Spektralbereich (NIR) wurde auch ${}^3_0[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ eingehend hinsichtlich seiner Lumineszenzeigenschaften analysiert. Bemerkenswerterweise beobachtet man aber im NIR-Bereich keinerlei Emission der Verbindung. Stattdessen zeigen das Anregungs- und Emissionsspektrum im UV- und sichtbaren Bereich intensive Reabsorptionsprozesse (vgl. Abb. 31 und Tabelle 19).

Tabelle 19: Beobachtete intra-4f-Übergänge (Anregung und Emission) von ${}^3_0[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ sowie intra-4f-Übergänge (Reabsorption) von ${}^3_0[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$.^[350]

Verbindung	Intra-4f-Übergänge	Wellenlänge / nm
Eu^{III}	${}^7\text{F}_0 \rightarrow$	${}^5\text{D}_4, {}^5\text{L}_8, {}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7, {}^5\text{L}_6$
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow$	${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_4$
Intra-4f-Übergänge (Reabsorption)		
Ho^{III}	${}^5\text{I}_8 \leftarrow$	${}^3\text{K}_6, {}^3\text{L}_9, {}^3\text{H}_6, ({}^5\text{G}, {}^3\text{G})_5, {}^5\text{G}_6, {}^5\text{F}_8, {}^5\text{F}_4, {}^5\text{F}_5$

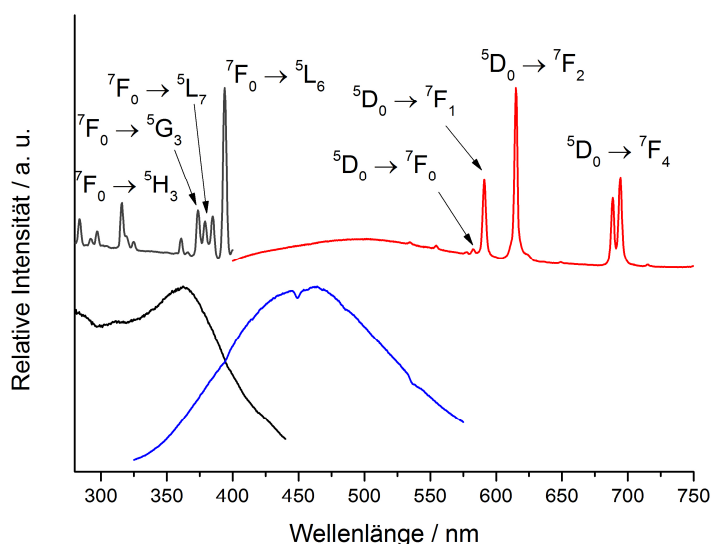


Abb. 30: Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (blau) von ${}^3_0[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) ($\lambda_{\text{em.}} = 463 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$) sowie Anregungs- (grau) und Emissionsspektrum (rot) von ${}^3_0[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\lambda_{\text{em.}} = 615 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$).^[350]

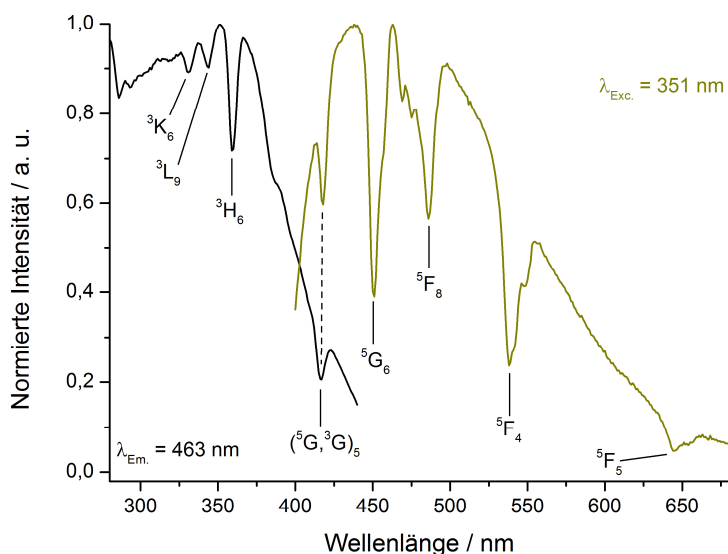


Abb. 31: Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (gelb) von ${}^3[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$.^[350]

Dabei absorbieren die Ho^{3+} -Ionen Energie, die von der Fluoreszenz des Anions herrührt. Diese Reabsorption manifestiert sich in den jeweiligen Spektren in der Form scharfer Banden, die mit den $4f$ -Übergängen der Ho^{3+} -Ionen erklärt werden können.

Die intensivste Bande bei $\lambda = 451 \text{ nm}$ kann so beispielsweise dem Übergang ${}^5\text{G}_6 \leftarrow {}^5\text{I}_8$ zugeordnet werden. Der Reabsorptionsprozess, der in der Literatur auch als Inner-Filter-Effekt bezeichnet wird (vgl. Kap. 2.5), kann dadurch veranschaulicht werden, dass Kation und Anion als separate Chromophore fungieren und es somit nicht zu einem Antenneneffekt kommt, was bereits anhand anderer Lanthanid-haltiger Koordinationsverbindungen nachgewiesen werden konnte.^[342-343]

3.3.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate

Im nun folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der IR- und Raman-Spektroskopie für die Verbindungen **1** – **11** zusammenfassend vorgestellt und erläutert. Ausgewählte und für die jeweiligen Verbindungen charakteristische Banden sind dazu in Tabelle 20 zusammengetragen. Eine schwingungsspektroskopische Untersuchung der Verbindungen ${}^3[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**4**), Eu , Ho) erfolgte im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Maik Finze* und wurde bereits eingehend in der Literatur^[350] diskutiert, weshalb an dieser

Stelle nicht mehr im Detail auf diese Verbindungen eingegangen wird. Die charakteristische Schwingung $\tilde{\nu}(\text{CN})$ wird hierbei bei $\tilde{\nu} = 2259$ bzw. 2262 cm^{-1} (La) sowie $\tilde{\nu} = 2263$ bzw. 2264 cm^{-1} (Eu, Ho) beobachtet und tritt somit in einem Bereich auf, der für diese Schwingungsbande erwartet wird.^[350]

In den gemessenen IR-Spektren von ${}^1_{\infty}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) sowie $[\text{EMIm}]^1_{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) lassen sich zunächst einige Schwingungsbanden identifizieren, die den Valenz- und Deformationsschwingungen der koordinierenden Wassermoleküle zugeschrieben werden können (vgl. Abb. 81, Kap. 6.4.2). So beobachtet man die Valenzschwingungen $\tilde{\nu}(\text{OH})$ anhand breiter Banden zwischen $\tilde{\nu} = 3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ für **1** und zwischen $\tilde{\nu} = 3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ für **3**. Die Deformationsschwingungen $\delta(\text{OH})$ findet man hingegen bei $\tilde{\nu} = 1632 \text{ cm}^{-1}$ für **1** und $\tilde{\nu} = 1639 \text{ cm}^{-1}$ für **3**.

Tabelle 20: Ausgewählte Schwingungsbanden für die in dieser Arbeit dargestellten Lanthanid-Cyanoborate.

Verbindung	Schwingungsbande	Wellenzahl / cm^{-1}
${}^1_{\infty}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1)	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	2258
$[\text{EMIm}]^1_{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (3)	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	2256
$[\text{H}(\text{py})_2]_2^1_{\infty}[\text{CeCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (5)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2384 2216
$[\text{H}(\text{py})_2]_2^1_{\infty}[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (6)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2384 2216
${}^3_{\infty}[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (7)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2408 2280, 2219
${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (8)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2392 2276, 2224
${}^3_{\infty}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (9)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2410 2287, 2226
${}^3_{\infty}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (10)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2443, 2414 2255
${}^3_{\infty}[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (11)	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ $\tilde{\nu}(\text{CN})$	2442, 2414 2255

Darüber hinaus treten auch charakteristische Schwingungsbanden der NO_3^- -Anionen in den IR-Spektren auf. Diese können unter anderem anhand der anti-symmetrischen und symmetrischen Streckerschwingungen $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ und $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ nachgewiesen werden. Erstere finden sich bei $\tilde{\nu} = 1316 \text{ cm}^{-1}$ für **1** und $\tilde{\nu} = 1300 \text{ cm}^{-1}$ für **3**, letztere bei $\tilde{\nu} = 1029 \text{ cm}^{-1}$ für **1** und $\tilde{\nu} = 1036 \text{ cm}^{-1}$ für **3**.^[382] Im IR-Spektrum von **3** können außerdem einige Schwingungsbanden den Schwingungsbanden des $[\text{EMIm}]^+$ Kations zugeordnet werden. Dieses kann beispielsweise anhand von C – H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3165$ und 3119 cm^{-1} sowie der C=C-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 1673$ und 1659 cm^{-1} identifiziert werden.

Bemerkenswerterweise zeigen die IR-Spektren von **1** und **3** jedoch nur Banden schwacher Intensität die den C – N-Valenzschwingungen der Cyanoborat-Einheiten zugewiesen werden können. Aus diesem Grund wurden für **1** und **3** zusätzlich Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Diese weisen eindeutig auf die Präsenz der $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen in den Bulk-Produkten von **1** und **3** hin, da in den jeweiligen Raman-Spektren die charakteristischen C – N- Frequenzen bei $\tilde{\nu} = 2258 \text{ cm}^{-1}$ für **1** und $\tilde{\nu} = 2256 \text{ cm}^{-1}$ für **3** beobachtet werden können (vgl. Abb. 32).

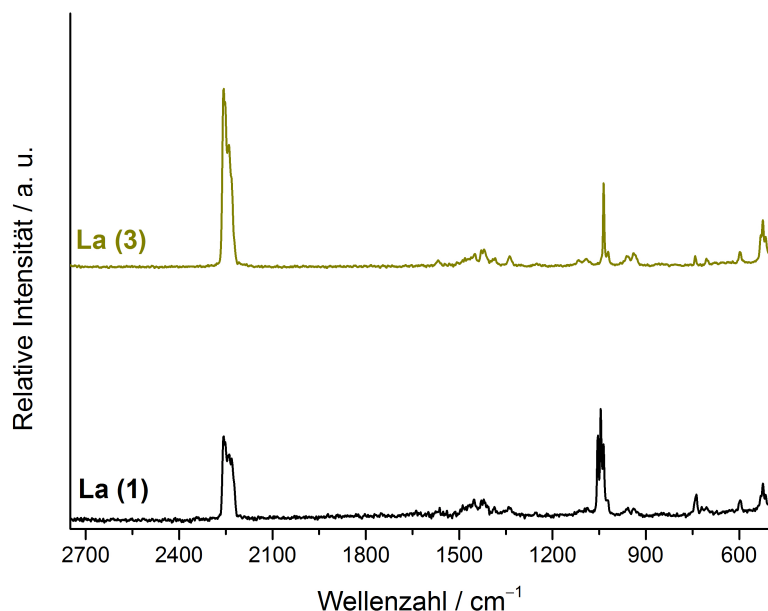


Abb. 32: Raman-Spektren der Verbindungen $\frac{1}{6}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) sowie $[\text{EMIm}]^+[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**).

Die IR-Spektren der Verbindungen $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^+[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**5**), Pr (**6**)) zeigen charakteristische Banden, die die Präsenz der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen in den jeweiligen Bulk-Substanzen nachweisen. So können für **5** und **6** die Banden bei $\tilde{\nu} = 2384 \text{ cm}^{-1}$ den B–H-Valenzschwingungen und die Banden bei $\tilde{\nu} = 2216 \text{ cm}^{-1}$ den C–N-Valenzschwingungen der Cyanoborat-Einheiten zugeordnet werden (vgl. Abb. 33).^[224, 383]

Darüber hinaus lassen sich signifikante Schwingungsbanden der Pyridin-Moleküle in den IR-Spektren identifizieren. Die Banden bei $\tilde{\nu} = 1633 \text{ cm}^{-1}$ für **5** bzw. $\tilde{\nu} = 1631 \text{ cm}^{-1}$ für **6** lassen sich mit den Valenzschwingungen der C=C-Doppelbindungen erklären, während die Banden bei $\tilde{\nu} = 1603, 1529$ und 1482 cm^{-1} für **5** sowie $\tilde{\nu} = 1599, 1531, 1482$ und 1440 cm^{-1} für **6** unterschiedlichen Schwingungsmoden des aromatischen Ringsystems zugeordnet werden können, die charakteristisch für Pyridin sind.^[384]

Das über Wasserstoffbrückenbindung assoziierte Proton des Pyridinium-Kations $[\text{H}(\text{py})_2]^+$ ist einerseits anhand der für acide Protonen typischen Schulter im Bereich zwischen 2600 und 3000 cm^{-1} in den IR-Spektren von **5** und **6** beobachtbar und kann darüber hinaus auch durch die N–H-Valenzschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 3220 \text{ cm}^{-1}$ in beiden IR-Spektren deutlich identifiziert werden.^[385]

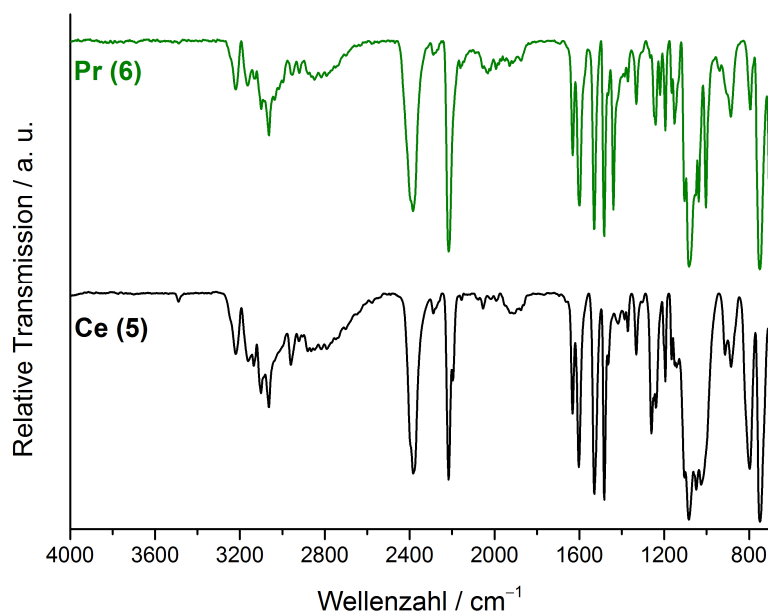


Abb. 33: IR-Spektren der Verbindungen $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^+[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**5**), Pr (**6**)).

Wie auch schon die Verbindungen **5** und **6** weisen auch die dreidimensionalen Koordinationspolymere ${}^3_6[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) Schwingungsbanden auf, die eine Identifikation der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen in den Bulk-Produkten der jeweiligen Verbindungen erlauben (vgl. Abb. 82, Kap. 6.4.2). Dabei treten in den IR-Spektren der genannten Verbindungen Schwingungsbanden auf, die sich den B – H-Valenzschwingungen zuordnen lassen, beispielsweise bei $\tilde{\nu} = 2541$ und 2408 cm^{-1} im IR-Spektrum von **7**.^[383]

Im Einklang mit den Erkenntnissen, die mittels Einkristallstrukturanalyse gewonnen wurden, lassen sich für die C – N-Valenzschwingungen für jede Verbindung jeweils zwei Schwingungsbanden identifizieren, nämlich bei $\tilde{\nu} = 2280$ und 2219 cm^{-1} für **7**, $\tilde{\nu} = 2276$ und 2224 cm^{-1} für **8** und $\tilde{\nu} = 2287$ und 2226 cm^{-1} für **9**. Erstere Banden werden dabei den C – N-Valenzschwingungen der koordinierenden Acetonitril-Moleküle in den kationischen Komplexen $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ zugeordnet, da diese in Bereichen auftreten, die typisch für Lanthanid-Acetonitrilkomplexe sind und üblicherweise zwischen 2280 und 2320 cm^{-1} beobachtet werden.^[369, 386-387] Demnach können die Banden zwischen 2219 und 2226 cm^{-1} für **7 – 9** den C – N-Valenzschwingungen der koordinierenden $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen zugewiesen werden.

Die Verbindungen ${}^3_6[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)) weisen C – N-Valenzschwingungen der Cyanogruppen in den $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen auf, die im Vergleich zu **7 – 9** nochmals um rund 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschoben sind (vgl. Abb. 34).

So beobachtet man diese charakteristischen Schwingungsbanden in den IR-Spektren von **10** und **11** bei $\tilde{\nu} = 2255 \text{ cm}^{-1}$, was in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen steht.^[250-251, 354] Auch die Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2443$ und 2414 cm^{-1} für **10** sowie $\tilde{\nu} = 2442$ und 2414 cm^{-1} für **11** zeigen die Präsenz der $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen in den jeweiligen Bulk-Produkten an, da sie den B – H-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.^[383] Die breite Bande zwischen $\tilde{\nu} = 3200$ und 3600 cm^{-1} lässt sich auf die O – H-Valenzschwingungen von Wassermolekülen zurückführen, die aufgrund der Synthese von **10** und **11** noch in den Bulk-Substanzen vorhanden sind.

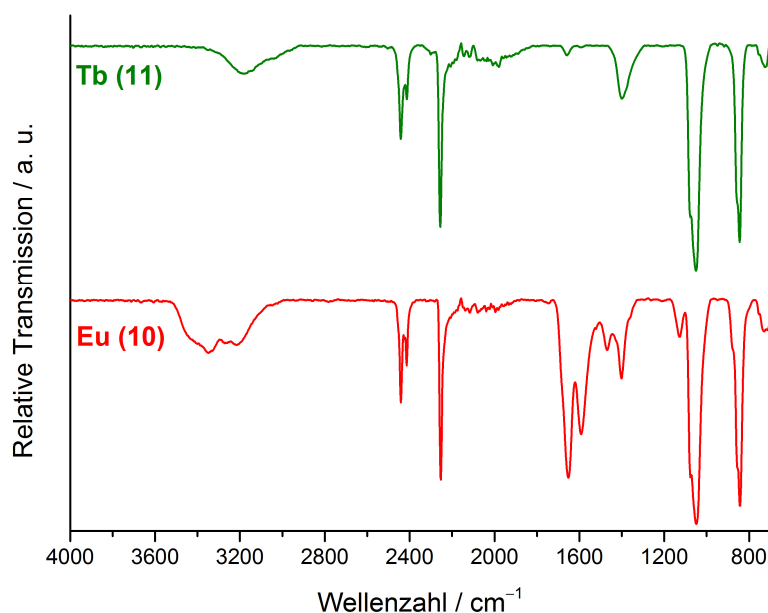


Abb. 34: IR-Spektren der Verbindungen ${}^3_0[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (10), Tb (11)).

3.4 Thermische Eigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate

Im folgenden Abschnitt werden die thermischen Eigenschaften der Verbindungen $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (6), ${}^3_0[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (7), Tb (9)) und ${}^3_0[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (11) vorgestellt und diskutiert. Dazu wurden die genannten Substanzen mittels simultaner Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie mit einer konstanten Heizrate von 3 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von $30 \text{ }^\circ\text{C} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Messungen fanden in einem kontinuierlichen Argon-Stickstoff-Gasstrom mit einer Durchflussrate von 40 mL min^{-1} statt.

Das eindimensionale Koordinationspolymer $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (6) ist bis zu einer Temperatur von etwa $130 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil (vgl. Abb. 35), ehe zwischen $130 \text{ }^\circ\text{C}$ und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ein endothermes Signal 1 beobachtet wird. Ein weiteres, deutlich schwächer ausgeprägtes, endothermes Signal 2 lässt sich zwischen $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $280 \text{ }^\circ\text{C}$ erkennen. Zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $280 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man dabei einen Massenverlust von ca. 25 %, der auf die Freisetzung der eingelagerten und koordinierenden Pyridinmoleküle zurückgeführt werden kann (berechneter Massenverlust: 26 %).

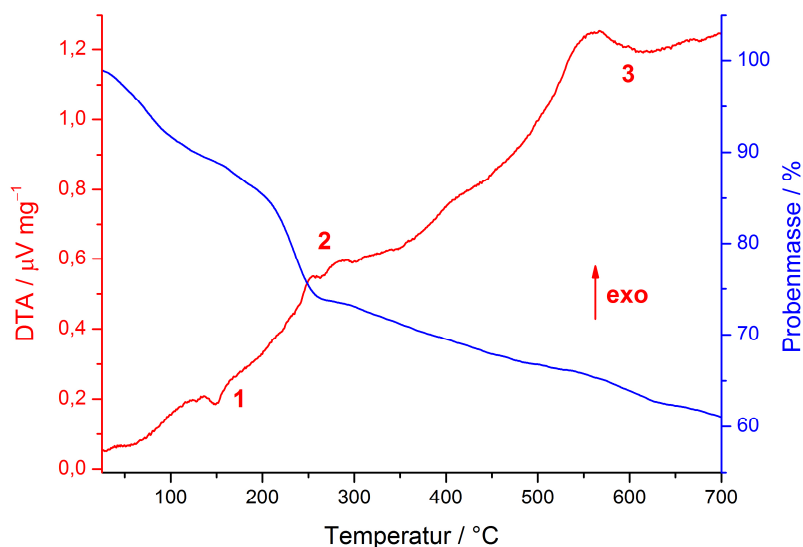


Abb. 35: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ (**6**) mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} .

Oberhalb von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man einen exothermen Prozess, der in einen endothermen Prozess übergeht (Signal 3). Ein solcher exo/endo-Prozess ist hinsichtlich einer seriösen Deutung nur schwer einzuordnen, könnte bei Verbindung **6** aber mit der Freisetzung von HCN aus den $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen einhergehen. Die TG-Kurve liefert allerdings keine Indizien für die weiter ablaufenden Prozesse, sondern zeigt ab $300 \text{ }^\circ\text{C}$ einen kontinuierlichen Massenverlust bis hin zu einer verbleibenden Restmasse mit einem Massenanteil von 61 %.

Im Gegensatz zu **6** ist die Verbindung $\frac{3}{\infty}[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**7**) nur bis etwa $90 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil, ehe erste Anzeichen für eine Zersetzung beobachtet werden. So hängt das endotherme Signal 1 zwischen $90 \text{ }^\circ\text{C}$ und $105 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Massenverlust von rund 11 % zusammen (Abb. 36). Da das Signal nicht besonders ausgeprägt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Gerüststruktur bei dieser Temperatur erhalten bleibt. Stattdessen wird angenommen, dass der eingelagerte, kationische Komplex $[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$ vier Äquivalente der koordinierten Acetonitrilmoleküle verliert (ber. Massenverlust: 12 %).

Weiter beobachtet man ein breites, endothermes Signal 2 zwischen $240 \text{ }^\circ\text{C}$ und $350 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie einen einsetzenden endothermen Prozess ab $390 \text{ }^\circ\text{C}$, der aber für höhere Temperaturen von einem starken, exothermen Prozess überlagert wird (Signal 3). Die Signale 2 und 3 werden beide mit einem Kollaps der Gerüststruktur in **7** assoziiert, jedoch ist eine detaillierte Interpretation schwierig, da neben dem erwähnten endo/exo-Prozess auch die TG-Kurve keine Indizien für ablaufende Prozesse liefert, sondern eine kontinuierliche Massenabnahme zeigt.

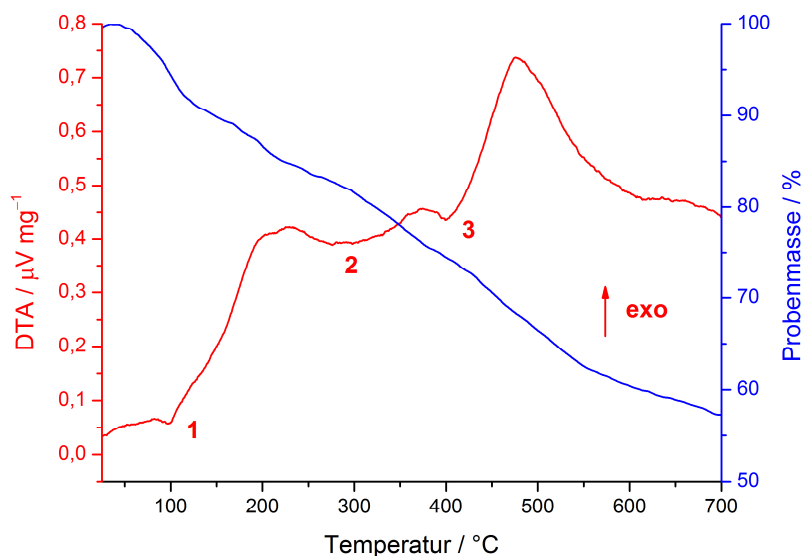


Abb. 36: Simultane DTA/TG-Untersuchung von ${}^3[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**7**) mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} .

Auch die zu **7** isotype Verbindung ${}^3[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (**9**) liefert keine weiteren Hinweise bezüglich der ablaufenden thermischen Prozesse. Die DTA/TG-Untersuchung von **9** zeigt ein endothermes Signal *1* zwischen $340 \text{ }^\circ\text{C}$ und $380 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen exo/endo-Prozess ab $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (Signal *2*), allerdings von geringerer Intensität als bei **7** (vgl. Abb. 83, Kap. 6.4.2). Darüber hinaus zeigt die TG-Kurve für **9** ebenfalls eine kontinuierliche Massenabnahme, weshalb an dieser Stelle keine detaillierte Interpretation vorgenommen werden kann.

Das dreidimensionale Koordinationspolymer ${}^3[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (**11**) zeigt eine thermische Stabilität bis zu etwa $260 \text{ }^\circ\text{C}$, ehe das endotherme Signal *1* zwischen $260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine beginnende Zersetzung der Verbindung **11** hinweist (vgl. Abb. 37). Dieses Signal geht mit einem Massenverlust von rund $11 \text{ }%$ einher, der allerdings nicht den $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen zugeschrieben werden kann. Möglicherweise kommt es daher zunächst zu einer Abspaltung einzelner CN-Gruppen der verbrückenden $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen, ehe die Gerüststruktur vollständig kollabiert.

Das endotherme Signal *2* zwischen $450 \text{ }^\circ\text{C}$ und $475 \text{ }^\circ\text{C}$ geht direkt in ein exothermes Signal über. Dieser endo/exo-Prozess lässt sich der Freisetzung eines $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions zuordnen, da er mit einem Massenverlust von etwa $20 \text{ }%$ zusammenhängt (ber. Massenverlust: $21 \text{ }%$). Die Restmasse der DTA/TG-Untersuchung von **11** macht einen Massenanteil von $60 \text{ }%$ aus, allerdings kann über deren Zusammensetzung keine dezidierte Aussage getroffen werden.

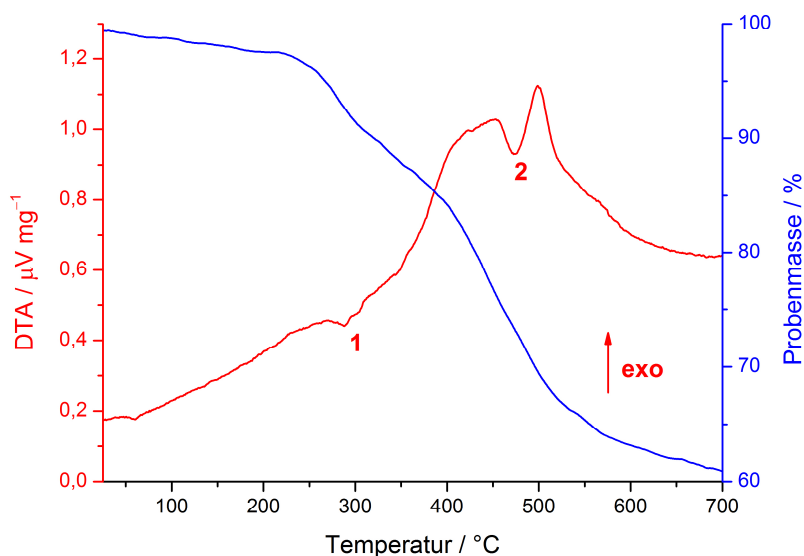


Abb. 37: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $[Tb\{BH(CN)_3\}_3]$ (**11**) mit einer Heizrate von $3\ K\ min^{-1}$.

Insgesamt zeigen die DTA/TG-Untersuchungen von **6**, **7**, **9** und **11**, dass die erhaltenen Lanthanid-Koordinationsverbindungen, sieht man von einer Freisetzung der an den Verbindungen beteiligten Lösemittelmoleküle ab, bis hin zu einem Temperaturbereich von rund $240\ ^{\circ}C$ thermisch stabil sind. Damit weisen sie eine deutlich höhere thermische Stabilität auf, als die jeweils verwendeten Edukte $H[BH_2(CN)_2]$ sowie $[H_3O][BH(CN)_3]$, die nur bis etwa $100\ ^{\circ}C - 120\ ^{\circ}C$ thermisch stabil sind.^[250, 352]

4. Spezieller Teil: Neue Koordinationsverbindungen auf Basis von Spiroboraten

Im nun folgenden Kapitel 4 werden neue Koordinationsverbindungen vorgestellt, die durch Umsetzung von Lanthanid-haltigen Verbindungen mit Salzen und ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Spiroborat-Anionen dargestellt wurden. Wie in Kapitel 3 wird es auch in Kapitel 4 zunächst um die Synthesestrategie gehen, die zur erfolgreichen Darstellung der neuen Verbindungen führte. Anschließend erfolgen in den Kapiteln 4.2 und 4.3 eine strukturelle Charakterisierung der Produkte mit röntgenographischen Methoden bzw. eine schwingungsspektroskopische Analyse und insbesondere eine umfassende Charakterisierung der Photolumineszenz-Eigenschaften der Zielverbindungen. Darüber hinaus wird im Unterkapitel 4.4 abschließend noch auf die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen eingegangen.

4.1 Synthesestrategie zur Darstellung neuer Lanthanid-Spiroborate

Im nun folgenden Kapitel werden zunächst verschiedene Syntheserouten besprochen, die zur Darstellung neuer Koordinationsverbindungen auf Basis von Lanthanidchloriden und Spiroboraten führten. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen neuen Lanthanid-Cyanoboraten bauen die Experimente zur Darstellung neuer Lanthanid-Spiroborate auf den Erkenntnissen auf, die in der Masterarbeit des Verfassers gewonnen werden konnten.^[388] Dort wurden erste Versuche durchgeführt, die Reaktivität von Spiroboraten wie Li[BOB] (BOB⁻ = Bisoxalatoborat) gegenüber Lanthanidchloriden und -nitraten gezielt zu verstehen. Dabei zeigte sich bemerkenswerterweise keine direkte Koordination der Lanthanid-Ionen an die Oxo-Borat-Einheiten der jeweiligen Anionen, sondern eine Reaktion mit den Oxalat-Gruppen der Anionen. So konnte beispielsweise durch Umsetzung von PrCl₃ und Li[Catbox] (Catbox⁻ = Catecholato-oxalatoborat) in Pyridin der Komplex [B₂O(C₆H₄O₂)(py)₄][PrCl₅(py)] erhalten werden, der die Abspaltung einer Oxalatgruppe vom Bor-Atom zeigt, während die Catechol-Einheit dort verbleibt.^[389]

Weiterführende Studien im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergänzen diesen Befund um den Einsatz der ionischen Flüssigkeiten [EMIm] bzw. [BMIm][Catbox] anstelle des Lithiumsalzes Li[Catbox] (für die Synthesevorschriften siehe auch Kapitel 6.3). Diese führten bei Umsetzung mit Lanthanidnitraten wie La(NO₃)₃·6H₂O oder Lanthanidchloriden wie EuCl₃·6H₂O zur Bildung von Feststoffen, die mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie als die

literaturbekannten Verbindungen $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ respektive $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden konnten (siehe Abb. 38; Abb. 84 in Kap. 6.4.2).^[390-391] Dies belegt ebenfalls, dass die Catbox-Anionen in Gegenwart Lewis-acider Verbindungen eine Transformation durchlaufen, in deren Verlauf eine Oxalat-Gruppe der Catbox-Anionen an die Lanthanid-Ionen übertragen wird, was letztlich zur Ausbildung der genannten Lanthanid-Oxalate als thermodynamisch stabile Produkte führt.

Setzt man zum Vergleich $\text{Li}[\text{BOB}]$ in Reaktionen mit beispielsweise YCl_3 in DMF um, so lässt sich ebenfalls ein Transfer der Oxalatgruppen auf das Yttrium-Ion beobachten. Dieser Prozess ist temperaturabhängig und führt bei Temperaturen bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst zur Bildung eines Komplexes $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**) der anhand von Einkristallstrukturdaten charakterisiert werden konnte und in Kapitel 4.2.1 näher diskutiert wird. Ab Temperaturen von $85\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einem weiteren Transfer einer Oxalatgruppe und der Ausbildung des eindimensionalen Koordinationspolymers ${}_{\infty}[\text{LiYCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dmf})_3]$, das im Rahmen der Masterarbeit des Verfassers mittels Einkristallstrukturanalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte und im Rahmen dieser Doktorarbeit auch mittels Pulverdiffraktometrie als einziges, kristallines Bulk-Produkt nachgewiesen werden konnte (vgl. Abb. 38).^[388]

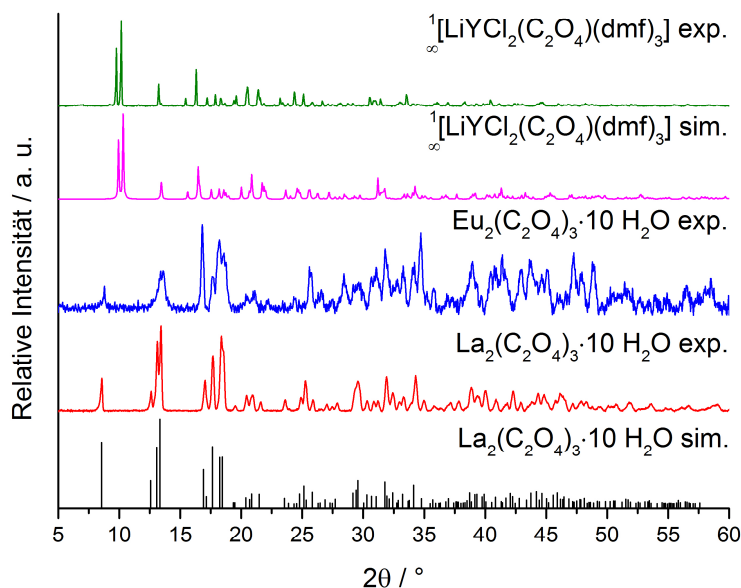
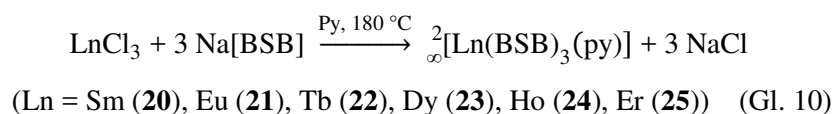
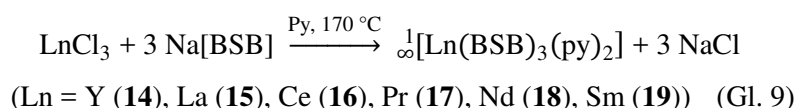
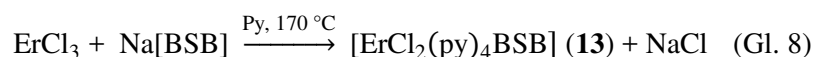


Abb. 38: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme und simulierten Pulverdiffraktogramme von ${}_{\infty}[\text{LiYCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dmf})_3]$ sowie ein Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, die durch Umsetzungen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{EMIm}][\text{Catbox}]$ bzw. $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{BMIm}][\text{Catbox}]$ erhalten wurden. Zusätzlich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als Strichprofil angegeben.^[390]

Da Substanzen mit [BOB]⁻- bzw. [Catbox]⁻-Anionen in Gegenwart Lewis-acider Lanthanidverbindungen, wie beschrieben unter Bildung neuer Oxo-Borate oder bekannter Lanthanidoxalate reagieren, wurde mit Na[BSB] (BSB⁻ = Bis(salicylato)borat) eine weitere Borat-haltige-Verbindung in Reaktionen mit Lanthanidchloriden eingesetzt. Im Gegensatz zu den erwähnten Reaktionsverläufen zeigen diese Synthesen in Pyridin einen vollständigen Einbau der [BSB]⁻-Anionen in die jeweiligen Produkte. Diese Reaktionen lassen sich als Salzmetathesen beschreiben, in deren Verlauf es zu einer schrittweisen Substitution der Chlorid-Ionen der jeweiligen Lanthanidchloride durch [BSB]⁻-Anionen kommt, was zur Bildung von Komplexen, und schließlich unter vollständiger Substitution zu eindimensionalen bzw. zweidimensionalen Koordinationspolymeren führt. Als Nebenprodukt dieser Reaktionen fällt NaCl an, das mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden konnte.

Die angesprochenen Synthesen in Pyridin wurden solvothermal bei 170 °C durchgeführt, da unterhalb dieser Temperatur keine Reaktion beobachtet werden konnte. Zunächst bilden sich dabei monomere Komplexe, was anhand der Verbindung [ErCl₂(py)₄BSB] (**13**) belegt werden konnte (vgl. Gl. 8).^[392] Diese können in einer Kondensationsreaktion unter Freisetzung der Hälfte der koordinierenden Pyridinmoleküle und vollständiger Substitution der beiden Chlorid-Liganden Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Pr (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)) bilden (vgl. Gl. 9).^[392-393] Im Einklang mit den aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion^[394-395] abnehmenden Ionenradien schreitet die Kondensationsreaktion unter Abgabe eines weiteren Äquivalents der koordinierenden Pyridinmoleküle und einer leicht erhöhten Reaktionstemperatur von 180 °C fort, was schließlich zur Bildung der zweidimensionalen Koordinationspolymere $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)) führt (vgl. Gl. 10).^[392]



Neben den Ionenradien hat auch die verwendete Menge an Pyridin einen Einfluss darauf, welche Produkte gebildet werden. So wurde insgesamt ein Bereich von 4 bis 12 Äquivalenten Pyridin in Bezug auf die Einwaage an Na[BSB] untersucht, was für Sm und Er zu jeweils unterschiedlichen Produkten führte. Somit ist davon auszugehen, dass einerseits der Ionenradius und andererseits die Menge an eingesetztem Lösungsmittel darüber entscheiden, welche Struktur gebildet wird. Ein solcher Effekt spiegelt sich auch bei der Darstellung der gemischten Produkte $\frac{1}{2}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) wider, in denen die Bildung der eindimensionalen Struktur gegenüber der zweidimensionalen Struktur bevorzugt ist.

Die spektroskopisch relevanten Vertreter der dargestellten Verbindungen mit dem [BSB]⁻-Anion zeigen die charakteristische Photolumineszenz der jeweiligen Lanthanid-Ionen und darüber hinaus lässt sich anhand der spektroskopischen Untersuchungen ein Antenneneffekt des [BSB]⁻-Anions nachweisen. Dies wird im Detail in Kapitel 4.3 vorgestellt und diskutiert. Zusätzlich zu den beschriebenen solvothermalen Synthesen mit Na[BSB] wurden auch Ionothermal-synthesen mit [EMIm][BSB] untersucht. Dabei erwies sich die hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeit jedoch als synthetische Herausforderung, da diese einerseits die Isolierung potentieller Produkte erschwert oder verhindert und andererseits der zugängliche Temperaturbereich deutlich eingeschränkt wird, da die [EMIm]⁺-Kationen thermisch weniger belastbar sind als die Na⁺-Ionen.^[396] Um eine Vergleichbarkeit mit den mit Na[BSB] erhaltenen Produkten zu gewährleisten und die Viskosität der IL herabzusetzen, wurden auch Reaktionen mit [EMIm][BSB] mit zusätzlichem Pyridin durchgeführt. Im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen Synthesen mit [EMIm][B(CN)₄] konnte jedoch keine Beteiligung der Borat-Anionen an einer Produktbildung beobachtet werden. Stattdessen wurde der Komplex [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**) isoliert, in dem die Kationen der ionischen Flüssigkeit zur Ladungsneutralität beitragen.

Eng verwandt mit [EMIm][BSB] ist [EMIm][PHB] (PHB⁻ = Bis(phthalato)borat), das ebenfalls auf seine Eignung zur Darstellung neuer Lanthanid-Oxoborate hin untersucht wurde. Eine Reaktion von [EMIm][PHB] mit Tb(NO₃)₃·6H₂O in wässriger Lösung führte bereits bei Raumtemperatur zur Bildung nadelförmiger Kristalle, die mittels Einkristallstrukturanalyse als eindimensionales Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) identifiziert werden konnten und die für Tb³⁺ charakteristische Photolumineszenz aufweisen. Mit dieser Verbindung schließt sich der Kreis bezüglich der Synthesen mit den [BOB]⁻- respektive [Catbox]⁻-Anionen, da auch das Koordinationspolymer **30** keine direkte Koordination des [PHB]⁻-Anions an das Tb³⁺-Ion zeigt, sondern stattdessen nur ein Fragment (*o*-C₆H₄(CO₂)₂)

eines $[\text{PHB}]^-$ -Anions zu einem thermodynamisch stabilen Produkt führt, wengleich in **30** zwei $[\text{PHB}]^-$ -Anionen zum Ladungsausgleich in die Kristallstruktur eingelagert sind. Dies unterstreicht allerdings eindrucksvoll die Sonderstellung, die das $[\text{BSB}]^-$ -Anion in dieser Gruppe von Spiroboraten einnimmt, da nur mit diesem Borat-Anion Koordinationsverbindungen mit den Lanthaniden zugänglich sind, die einen vollständigen Einbau des Borat-Anions in die Produktverbindungen zeigen. Darüber hinaus weisen diese Verbindungen mit insgesamt drei zugänglichen Strukturmotiven und den durch den Antenneneffekt des $[\text{BSB}]^-$ -Anions intensiven Lumineszenzeigenschaften nicht nur eine große strukturelle Vielfalt, sondern auch vielversprechende Materialeigenschaften auf.

4.2 Strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate

In den folgenden Abschnitten wird eine eingehende strukturelle Charakterisierung der dargestellten Lanthanid-Spiroborate vorgenommen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten werden konnten. Dabei wird zunächst eine Diskussion der jeweiligen erhaltenen Strukturen anhand der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse vorgenommen. Diese werden dann, sofern dies möglich war, durch pulverdiffraktometrische Messungen an den jeweiligen Bulk-Substanzen ergänzt. Auf diese Weise kann eine Übereinstimmung der Struktur der gemessenen Einkristalle mit dem Bulk-Material aufgezeigt werden und das Vorhandensein weiterer kristalliner Phasen nachgewiesen werden. Außerdem können durch Abgleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme zueinander isotype Strukturen ermittelt werden, deren Gitterparameter darüber hinaus mittels Rietveld-Methoden bestimmt werden können.

Der Komplex $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**) offenbart bezüglich der Kristallstruktur interessante Parallelen zu der Verbindung $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{py})_4][\text{PrCl}_5(\text{py})]$, die bereits an anderer Stelle eingehend charakterisiert und vorgestellt wurde.^[388-389] Beide Verbindungen weisen jeweils zwei kristallographisch unabhängige Boratome auf, die die für Bor typische, tetraedrische Koordinationssphäre zeigen (vgl. Abb. 39 und 40). Darüber hinaus sind die beiden Boratome sowohl in **12** als auch in $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{py})_4][\text{PrCl}_5(\text{py})]$ über ein Sauerstoffatom verbrückt. Wesentlich für die Bildung beider Verbindungen ist jeweils die Abspaltung einer Oxalat-Gruppe von den zu Grunde liegenden Anionen $[\text{BOB}]^-$ bzw. $[\text{Catbox}]^-$. Außerdem weisen sowohl **12** als auch $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{py})_4][\text{PrCl}_5(\text{py})]$ eine Beteiligung der jeweiligen Lösungsmittel Pyridin und Dimethylformamid an der Koordinationssphäre auf.

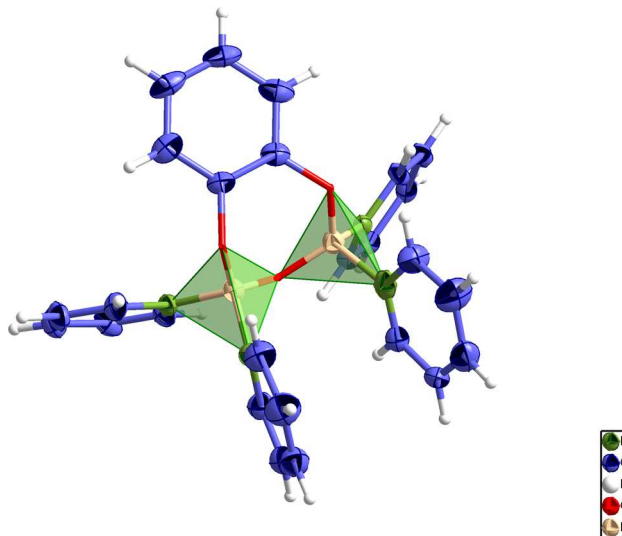


Abb. 39: Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unabhängigen Boratome im Kation von $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{py})_4][\text{PrCl}_5(\text{py})]$. Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % in Anlehnung an die Literatur.^[389]

Während für **12** eine Transformation des $[\text{BOB}]^-$ -Anions auftritt, konnte für den Komplex $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**) erstmals der vollständige Einbau eines Spiroborat-Anions in eine Zielverbindung beobachtet werden. Der Komplex **13** stellt eine wesentliche Vorstufe der Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Pr (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)) dar, deren Struktur anhand der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **17** aufgeklärt werden konnte. In den Verbindungen **14** – **19** weisen die Ln^{3+} -Ionen eine Koordinationszahl von acht auf und besitzen eine dodekaedrische Koordinationssphäre. Die $[\text{BSB}]^-$ -Anionen verknüpfen dabei jeweils zwei benachbarte Ln^{3+} -Ionen, sodass es zur Ausbildung eindimensionaler, strangartiger Koordinationspolymere kommt. Im Zuge eines abnehmenden Ionenradius und durch geringere Lösungsmittelzugabe lässt sich der Verknüpfungsgrad weiter erhöhen, wodurch die Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)) gebildet werden. Die Ln^{3+} -Ionen zeigen hier eine Koordinationszahl von 7+1 und ebenfalls eine dodekaedrische Koordinationssphäre, allerdings kommt es durch die Beteiligung eines Sauerstoffatoms der Borat-Einheit im Vergleich zu den Verbindungen **14** – **19** zu einer zusätzlichen Verknüpfung und damit zur Ausbildung der zweidimensionalen, netzwerkartigen Struktur der Verbindungen **20** – **25**.

Mittels Pulverdiffraktometrie konnte für alle Verbindungen **13** - **25** eine gute Übereinstimmung zwischen den jeweiligen, aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen und den experimentell erhaltenen Diffraktogrammen der Bulk-Substanzen nachgewiesen werden.

Darüber hinaus war es für **14** – **19** sowie **20** – **25** möglich, den isotypen Charakter nachzuweisen und durch Rietveld-Methoden die Gitterparameter der jeweiligen Verbindungen bei Raumtemperatur zu bestimmen. Die Synthese von **14** – **25** wird von der Bildung von NaCl als Nebenprodukt der Salz-Metathese begleitet, welches anhand der charakteristischen Reflexlagen und -intensitäten in geringen Mengen in den Bulk-Substanzen nachgewiesen werden konnte. Ferner konnte durch Pulverdiffraktometrie die Struktur der gemischten Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) als isotyp zu den eindimensionalen Koordinationspolymeren **14** – **19** bestimmt werden.

Interessante Struktur motive lassen sich beim Komplex $[\text{EMIm}]_2[\text{YCl}_5(\text{py})]$ (**29**) sowie dem Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) beobachten. Dabei weisen beide Verbindungen intermolekulare Wechselwirkungen auf, die großen Einfluss auf die Anordnung der einzelnen Baueinheiten in der Kristallstruktur der jeweiligen Verbindung haben. So führen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Chloratomen in der Koordinationssphäre der Y^{3+} -Ionen und Wasserstoffatomen der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen in der Kristallstruktur von **29** zu einer kettenförmigen Anordnung der Komplexe.

Die $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $[\text{PHB}]^-$ -Anionen, die in die Kristallstruktur von **30** eingelagert sind, und den an die Tb^{3+} -Ionen koordinierenden Wassermolekülen führen dazu, dass es in **30** zur Ausbildung eines supramolekularen, zweidimensionalen Netzwerks kommt. In diesem dienen zwei $[\text{PHB}]^-$ -Anionen zum Ladungsausgleich des kationischen Strangs $\frac{1}{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Die Verknüpfung benachbarter Tb^{3+} -Ionen erfolgt hierbei durch Phthalsäure-Moleküle, die aus der Zersetzung eines $[\text{PHB}]^-$ -Anions resultieren.

4.2.1 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**)

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur des Spiroborat-Komplexes $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**) aufgeklärt werden. Ausgewählte kristallographische Daten sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **12** sind in Tabelle 21 bzw. 22 aufgeführt.

Der Komplex $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die beiden kristallographisch unabhängigen Boratome werden von jeweils vier Sauerstoffatomen koordiniert und weisen somit ein Tetraeder als Koordinationspolyeder auf (vgl. Abb. 40). Die Boratome sind über ein Sauerstoffatom μ -verknüpft und werden darüber hinaus von einem Oxalat-Ion sowie einem DMF-Molekül koordiniert. Der Spiroborat-Komplex

12 ist selbst neutral und weist somit keine Gegenionen auf. Die beobachteten B – O-Atomabstände liegen in einem Bereich von 138.7(3) – 151.0(3) pm und zeigen damit eine gute Übereinstimmung mit B – O Abständen in beispielsweise [Ph₃PNPPh₃][B₂O(C₆H₄O₂)₂(OAc)] (B – O: 137.5 – 161.7 pm)^[397] oder [EMIm][B₅H₄O₁₀] (B – O: 135.7 – 147.4 pm).^[398]

Tabelle 21: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von [B₂O(C₂O₄)₂(dmf)₂] (**12**).

Summenformel	C ₁₀ H ₁₄ B ₂ N ₂ O ₁₁
Molare Masse / g mol ⁻¹	359.85
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / pm	806.2(2)
<i>b</i> / pm	1214.4(2)
<i>c</i> / pm	1574.4(3)
β / °	96.04(3)
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	1532.8(5)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm ⁻³	1.559
μ / cm ⁻¹	1.39
<i>F</i> (000)	744.0
Messtemperatur <i>T</i> / K	100(2)
Messbereich / °	4.24 ≤ 2 θ ≤ 56.90
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 71.07 pm
Zahl der gemessenen Reflexe	17979
Zahl der unabhängigen Reflexe	3829
R(int)	0.0824
Zahl der verfeinerten Parameter	282
R ₁ für Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 2 σ (<i>F</i> ₀) ^[a]	0.0594
R ₁ (alle Daten) ^[a]	0.1156
wR ₂ (alle Daten) ^[b]	0.1475
<i>S</i>	1.024
Max./ Min. Restelektronendichte / e10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.37/-0.29

[a] $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$.^[356] *F*₀ = beobachteter Strukturfaktor; *F*_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 22: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel in $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
B1 – O1	150.4(3)	O1 – B1 – O2	106.3(2)
B1 – O2	150.5(3)	O5 – B1 – O1	106.1(2)
B1 – O5	148.9(3)	O5 – B1 – O2	103.6(2)
B1 – O6	138.7(3)	O6 – B1 – O1	110.6(2)
B2 – O6	139.7(3)	O6 – B1 – O2	113.9(2)
B2 – O7	151.0(3)	B1 – O6 – B2	127.4(2)

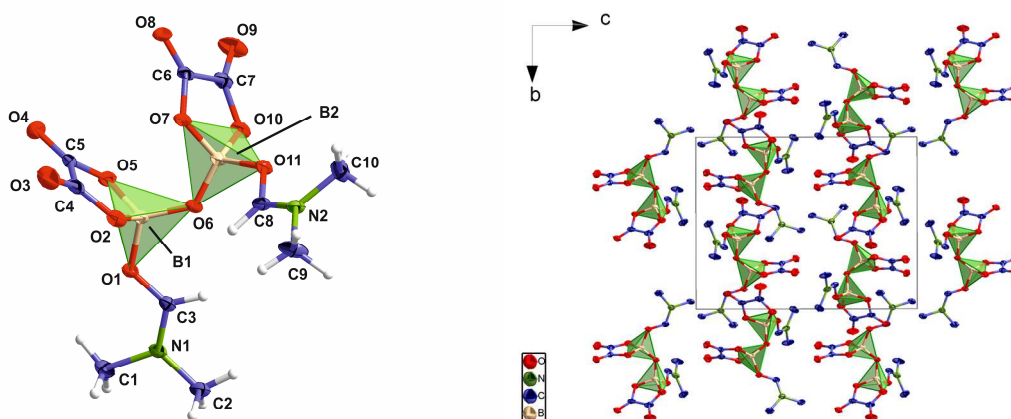


Abb. 40: Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unabhängigen Boratome in $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**) (links). Kristallstruktur von **12** entlang der a -Achse (rechts) mit Koordinationspolyedern (grün). Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf eine Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.^[389]

4.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**)

Durch Einkristallstrukturanalyse wurde die Struktur des Komplexes $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**) aufgeklärt. Ferner konnte mittels Pulverdiffraktometrie und durch Vergleich mit einem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm die Phasenreinheit der erhaltenen Bulk-Substanz nachgewiesen werden. Ausgewählte kristallographische Daten sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **13** sind in Tabelle 23 bzw. 24 aufgeführt.

Tabelle 23: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**).

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Er}$
Molare Masse / g mol^{-1}	837.58
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / pm	944.3(2)
b / pm	1283.4(3)
c / pm	1559.9(3)
α / °	108.22(3)
β / °	92.20(3)
γ / °	109.83(3)
V / 10^6 pm^3	1667.1(7)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	1.669
μ / cm^{-1}	27.29
$F(000)$	830.0
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$2.79 \leq 2\theta \leq 56.05$
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	23064
Zahl der unabhängigen Reflexe	7017
$R(\text{int})$	0.0320
Zahl der verfeinerten Parameter	433
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^{[\text{a}]}$	0.0256
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0326
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0563
S	1.076
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	0.47/−0.46

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_c|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindung $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Er^{3+} -Ion in **13** weist eine pentagonale Bipyramide als Koordinationspolyeder auf, in dem die Chloratome die axialen Positionen einnehmen, während die vier Stickstoffatome der Pyridinmoleküle und ein Sauerstoffatom des terminalen $[\text{BSB}]^-$ -Anions die äquatoriale Ebene der Bipyramide bilden (vgl. Abb. 41).

Tabelle 24: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von [ErCl₂(py)₄BSB] (**13**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Er1 – Cl1	255.6(2)	Cl1 – Er1 – Cl2	178.77(2)
Er1 – Cl2	257.6(2)	O1 – Er1 – Cl1	84.60(6)
Er1 – O1	230.3(2)	O1 – Er1 – Cl2	95.10(6)
Er1 – N1	248.3(3)	O1 – Er1 – N1	77.93(8)
Er1 – N2	251.9(2)	O1 – Er1 – N2	147.39(8)
Er1 – N3	250.0(3)	O1 – Er1 – N3	141.89(8)
Er1 – N4	252.0(3)	O1 – Er1 – N4	72.37(8)
B1 – O2	150.8(4)	N1 – Er1 – Cl1	92.01(7)
B1 – O3	145.9(4)	N1 – Er1 – Cl2	89.10(7)
B1 – O4	143.4(4)	N1 – Er1 – N2	69.56(8)
B1 – O5	146.3(4)	N1 – Er1 – N3	139.50(8)
		N1 – Er1 – N4	149.46(8)
		O3 – B1 – O2	110.7(3)
		O4 – B1 – O2	107.1(3)
		O5 – B1 – O2	106.1(3)

Die Er – Cl-Atomabstände von 255.6(2) bzw. 257.6(2) pm stehen in Einklang mit Er – Cl-Abständen, die beispielsweise in [ErCl₂{(Ph₂P)N}(thf)₃] (Er – Cl: 257.2 – 258.3 pm)^[399] oder [ErCl₂(thf)₅][ErCl₄(thf)₂] (Er – Cl: 255.4 – 259.8 pm)^[400] gefunden wurden. Darüber hinaus steht auch der Er – O-Atomabstand von 230.3(2) pm in guter Übereinstimmung mit den Er – O-Abständen bekannter Verbindungen, wie etwa [Er(acac)₃(phen)] (acac⁻ = Acetylacetonat, phen = 1,10-Phenanthrolin; Er – O: 228.7 – 232.4 pm).^[401]

Die Er – N-Atomabstände liegen in einem Bereich von 248.3(3) – 252.0(3) pm und stehen somit ebenfalls im Einklang mit den Er – N-Abständen, wie sie z. B. in [Er(dien)₂AsS₄] (dien = Diethylentriamin; Er – N: 248.0 – 254.5 pm)^[402] beschrieben werden. Darüber hinaus zeigen auch die B – O-Atomabstände von 143.4(4) – 150.8(4) pm eine gute Übereinstimmung mit den B – O-Abständen bekannter Verbindungen, beispielsweise in (F₅C₆O)₃B·thf (B – O: 143.1 – 155.8 pm).^[403]

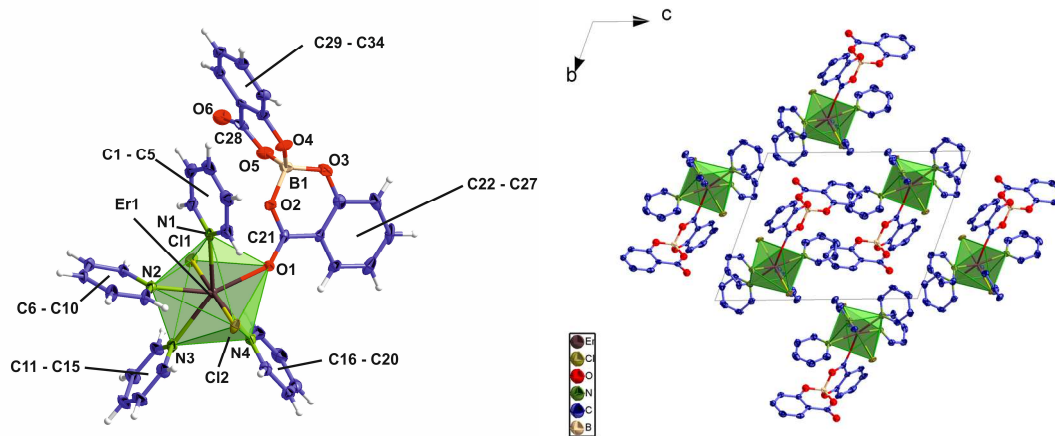


Abb. 41: Erweiterte Koordinationssphäre der Er^{3+} -Ionen in $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**) (links). Kristallstruktur von **13** entlang der a -Achse (rechts) mit Koordinationspolyedern (grün). Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.^[392]

Die Untersuchung der Bulk-Substanz von **13** mittels Pulverdiffraktometrie zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des gemessenen Diffraktogramms mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **13** simulierten Diffraktogramm, was für das Vorhandensein nur einer kristallinen Phase im Bulk-Material spricht (vgl. Abb. 42).

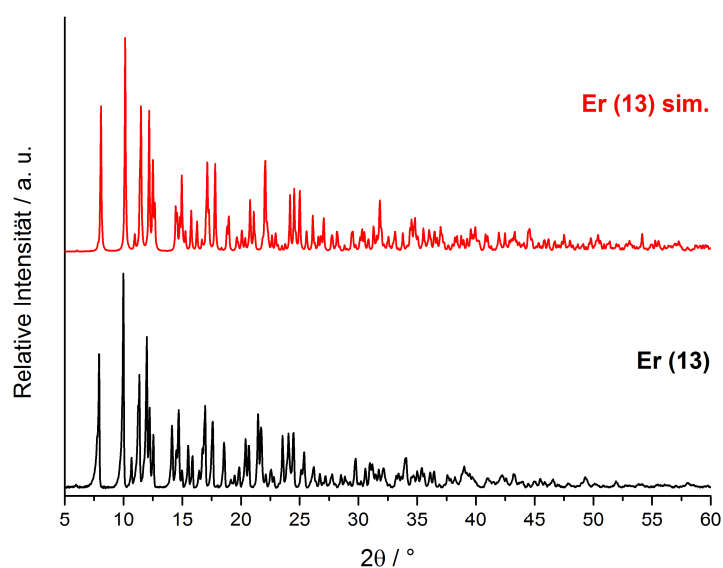


Abb. 42: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Verbindung $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **13** simuliert wurde.^[392]

Tabelle 25: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}^1_2[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**).

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{B}_3\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Pr}$
Molare Masse / g mol^{-1}	1148.23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a / pm	1421.4(3)
b / pm	1681.7(3)
c / pm	2016.8(4)
β / °	93.30(3)
V / 10^6 pm^3	4813(2)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	1.584
μ / cm^{-1}	10.94
$F(000)$	2312.9
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$3.42 \leq 2\theta \leq 56.74$
Röntgenstrahlung	Mo- K_{α} , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	59313
Zahl der unabhängigen Reflexe	11946
$R(\text{int})$	0.0396
Zahl der verfeinerten Parameter	684
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^{[\text{a}]}$	0.0284
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0378
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0783
S	1.059
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	1.35/−0.89

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_C|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_C|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_C = berechneter Strukturfaktor.

Die Pr – O-Atomabstände liegen in einem Bereich von 239.7(2) – 246.8(2) pm und stehen in Einklang mit Pr – O-Abständen, die etwa für $[\text{Pr}(\text{thd})_3(\text{m-HBz})]$ (thd[−] = Tetramethylheptandioat und m-HBz = meso-Hydrobenzoin; Pr – O: 236.8 – 265.1 pm)^[404] oder $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ (thz = Thiazol; Pr – O: 242.6 – 249.3 pm)^[405] gefunden wurden. Auch die Pr – N-Atomabstände von 262.8(2) pm bzw. 266.9(4) pm zeigen eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Pr – N-Abständen, wie sie beispielsweise in der Verbindung $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})_6]$ (Pr – N: 263.7 – 267.3 pm)^[365] beschrieben wurden.

Tabelle 26: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von $\frac{1}{2}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Pr1 – O1	240.9(2)	O1 – Pr1 – O4	76.00(6)
Pr1 – O4	243.4(2)	O1 – Pr1 – O13	75.74(5)
Pr1 – O7	239.7(2)	O4 – Pr1 – O13	98.34(6)
Pr1 – O10	246.8(2)	O18 ^I – Pr1 – O4	145.32(5)
Pr1 – O13	243.2(2)	O18 ^I – Pr1 – O4	102.22(6)
Pr1 – O18 ^I	240.0(2)	O18 ^I – Pr1 – O13	137.55(5)
Pr1 – N1	266.9(4)	O7 – Pr1 – O1	129.32(6)
Pr1 – N2	262.8(2)	N1 – Pr1 – N2	73.40(6)
B1 – O5	147.4(3)	N1 – Pr1 – O1	75.19(5)
B1 – O6	145.8(3)	N1 – Pr1 – O13	150.91(6)
B1 ^{II} – O11	147.8(3)	O6 – B1 – O5	113.9(2)
B1 ^{II} – O12	144.7(3)	O12 ^I – B1 – O5	106.3(2)

I: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; II: $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

Darüber hinaus zeigen die Boratome eine für Borate typische, tetraedrische Koordinationssphäre, die allerdings leicht verzerrt ist, was sich unter anderem an den Winkeln O6 – B1 – O5 bzw. O12^I – B1 – O5 mit 113.9(2)° und 106.3(2)° erkennen lässt, da diese vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° abweichen. Die B – O-Atomabstände liegen in einem Bereich von 144.7(3) – 147.8(3) pm und zeigen somit ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den B – O-Abständen bekannter Verbindungen wie etwa $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{sal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (B – O: 142.8 – 149.4 pm).^[406]

Jedes Pr³⁺-Ion ist über insgesamt drei [BSB][−]-Anionen mit den jeweils nachfolgenden Pr³⁺-Ionen verknüpft, sodass es zur Ausbildung von eindimensionalen, strangartigen Koordinationspolymeren kommt (vgl. Abb. 44). Durch den sterischen Anspruch der [BSB][−]-Anionen kommt es zu einer alternierenden Anordnung der Anionen sowie der endständigen Pyridinmoleküle (vgl. Abb. 44).

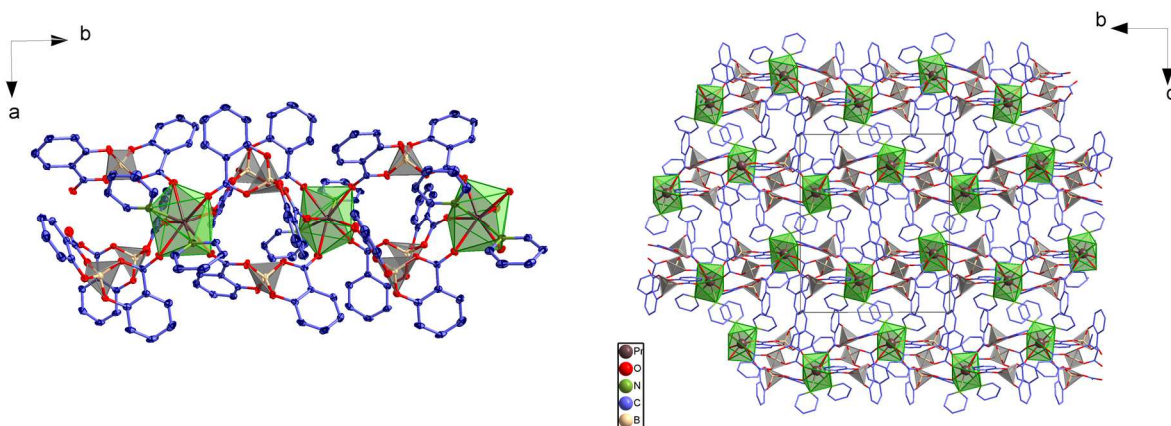


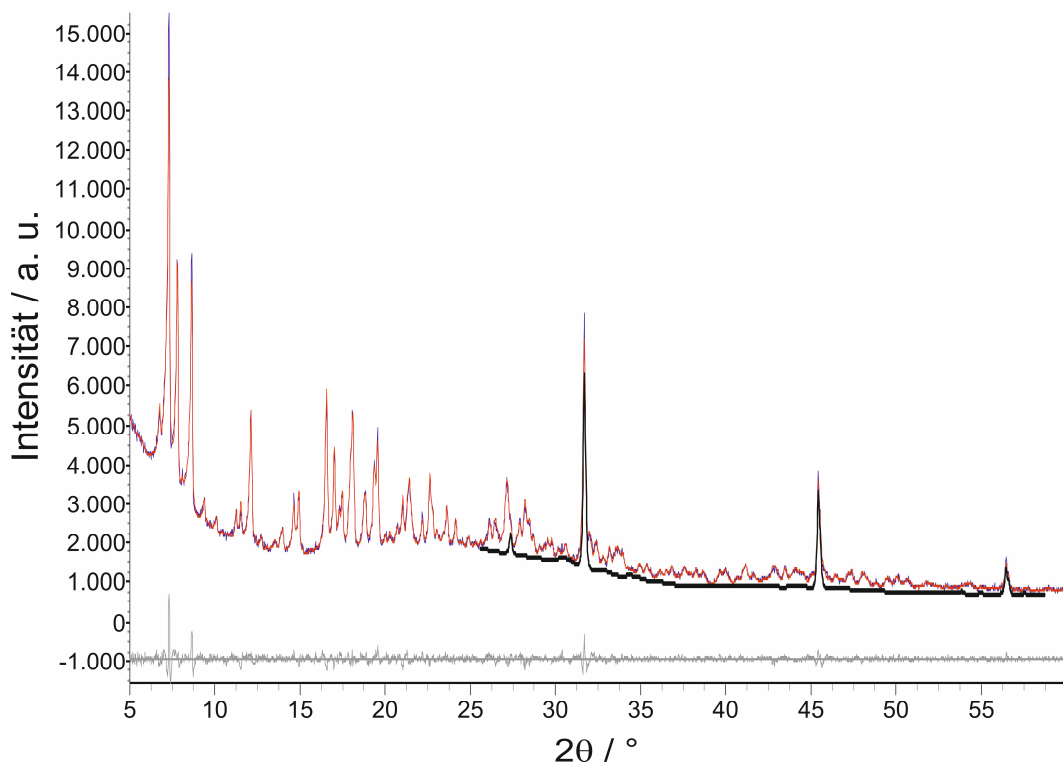
Abb. 44: Ausschnitt aus der strangartigen Struktur von $\frac{1}{6}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**) (links). Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Kristallstruktur von **17** mit Koordinationspolyedern für Pr^{3+} (grün) und die Boratome der Borat-Einheiten (grau) entlang der a -Achse (rechts). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde eine Darstellung als Stäbchenmodell gewählt und auf die Wasserstoffatome verzichtet.^[393]

Durch pulverdiffraktometrische Messungen konnten ferner die Produkte $\frac{1}{6}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Nd (**18**), Sm (**19**)) als zu **17** isotype Verbindungen identifiziert werden. Darüber hinaus war es möglich, die Gitterparameter der Verbindungen mittels Rietveld-Methoden zu bestimmen (vgl. Abb. 45 und Abb. 85, Kap. 6.4.2), welche zusammenfassend in Tabelle 27 aufgeführt sind. Diese zeigen den aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion erwarteten Verlauf mit kleineren Gitterparametern für die Elemente mit höherer Ordnungszahl. Einzige Ausnahme hierbei ist Verbindung **19**, die diesem Trend nur für den Winkel β folgt und ansonsten größere Gitterparameter als Verbindung **18** aufweist.

Vergleicht man die gemessenen Diffraktogramme der Verbindungen **14** – **19** mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **17** simulierten Pulverdiffraktogramm, so beobachtet man eine sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen experimentellen Daten mit der Simulation (vgl. Abb. 46). Allerdings ist für alle Verbindungen erkennbar, dass noch eine zweite, kristalline Phase in geringen Mengen im Bulk-Material der jeweiligen Substanzen vorliegt. Diese kann als NaCl identifiziert werden, das im Verlauf der Synthesen als Nebenprodukt der Anionen-Metathese entsteht, und dessen Reflexlagen und -intensitäten in den jeweiligen Diffraktogrammen markiert sind.

Tabelle 27: Verfeinerte Gitterparameter aus den experimentellen Pulverdiffraktogrammen (RT) der Verbindungen $\frac{1}{x}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Nd (**18**), Sm (**19**)).

Verbindung	Y (14)	La (15)	Ce (16)	Nd (18)	Sm (19)
Kristallsystem	monoklin				
Raumgruppe	$P2_1/n$				
a / pm	1419.5(3)	1428.5(5)	1426.2(11)	1423.9(9)	1426.9(7)
b / pm	1680.7(4)	1697.7(6)	1693.4(13)	1690.0(10)	1691.2(8)
c / pm	2029.5(4)	2049.2(6)	2044.1(14)	2040.1(11)	2043.0(9)
$\beta / ^\circ$	93.63(2)	94.07(2)	94.01(5)	93.94(4)	93.90(3)
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	4832(2)	4957(3)	4925(6)	4898(5)	4919(4)
S (GOF)	2.15	1.16	1.06	1.26	1.12

**Abb. 45:** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **15** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **17** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Zusätzlich sind die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme (grau) und das simulierte Diffraktogramm von NaCl abgebildet (schwarz).

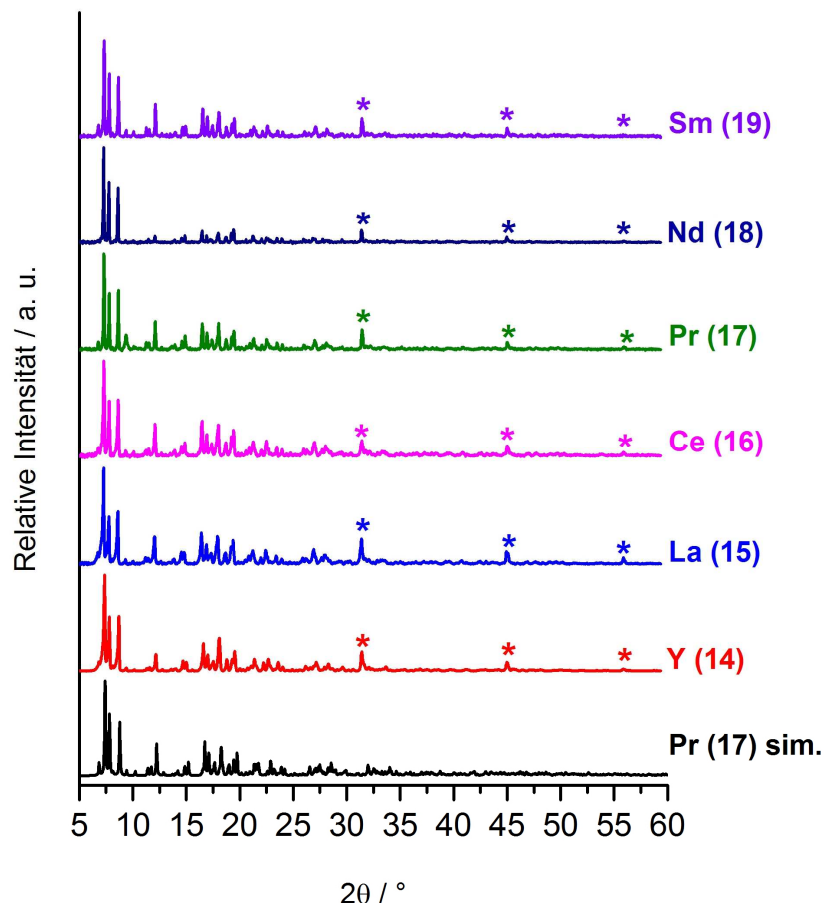


Abb. 46: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (14), La (15), Ce (16), Pr (17), Nd (18), Sm (19)) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **17** simuliert wurde. In den gemessenen Diffraktogrammen sind die Reflexlagen von NaCl mit * markiert.

4.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25))

Die Struktur der zweidimensionalen Koordinationspolymere $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25)) wurde anhand eines Einkristalls von Verbindung **22** bestimmt. Darüber hinaus konnte mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen und durch Vergleich mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **22** simulierten Pulverdiffraktogramm der isotype Charakter der Verbindungen **20** – **25** belegt werden. Ausgewählte kristallographische Daten der Strukturbestimmung sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **22** sind in Tabelle 28 bzw. 29 aufgeführt.

Tabelle 28: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}^2_8[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**).

Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Tb}$
Molare Masse / g mol^{-1}	1087.15
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / pm	1257.0(3)
b / pm	1360.1(3)
c / pm	1381.5(4)
α / °	74.15(3)
β / °	73.92(3)
γ / °	77.54(3)
V / 10^6 pm^3	2157.9(9)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	1.673
μ / cm^{-1}	17.22
$F(000)$	1084.5
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$3.14 \leq 2\theta \leq 56.68$
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	38986
Zahl der unabhängigen Reflexe	10736
$R(\text{int})$	0.0312
Zahl der verfeinerten Parameter	630
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^{[\text{a}]}$	0.0260
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0325
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0533
S	1.045
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	0.72/−0.65

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_C|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_C|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_C = berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindung $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Tb^{3+} -Ion in **22** ist dabei von sieben Sauerstoffatomen, die zu den $[\text{BSB}]^-$ -Anionen gehören und einem Stickstoffatom, das dem endständigen Pyridinmolekül zugeordnet ist, koordiniert, sodass es eine Koordinationszahl 7+1 aufweist und die Koordinationssphäre mit einem verzerrten Dodekaeder als Koordinationpolyeder beschrieben werden kann (vgl. Abb. 47).

Die beobachteten Tb – O-Atomabstände liegen in einem Bereich von 228.3(2) – 241.9(2) pm mit Ausnahme des Abstandes Tb1 – O18, der mit 286.0 pm deutlich länger ist. Der Unterschied in den Tb – O-Atomabständen ist auf die kürzeren Abstände für die Carboxylat-Gruppen der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen und den längeren Tb – O-Abstand zu einem Sauerstoffatom der Borat-Einheit zurückzuführen. Die Tb – O-Atomabstände stehen sowohl für den kürzeren Bereich als auch für den langen Tb – O-Abstand in gutem Einklang mit bekannten Verbindungen, beispielsweise $[\text{Tb}(\text{bpydc})(\text{HCOO})]$ (bpydc = 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat; Tb – O: 227.2 – 257.1 pm)^[407] oder $[\text{Tb}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_4$ (Tb – O: 229.8 – 291.0 pm).^[408]

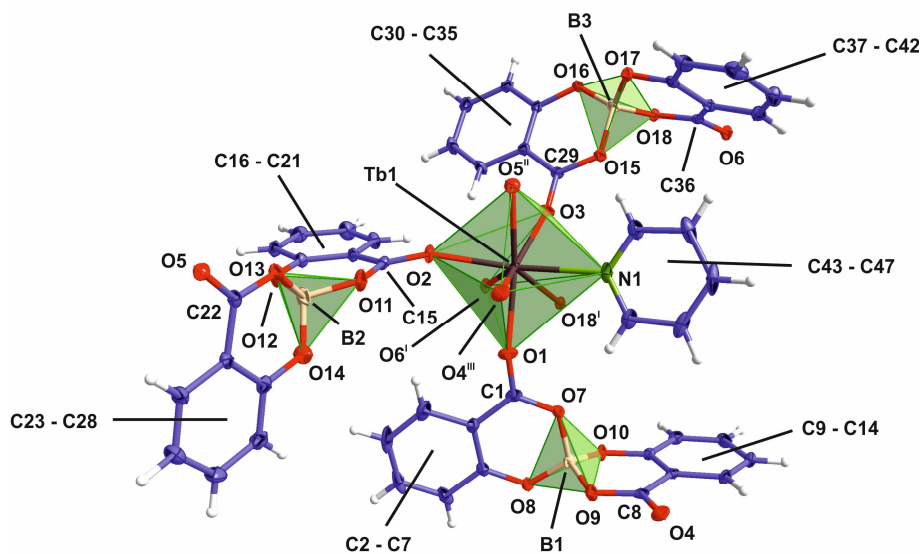


Abb. 47: Erweiterte Koordinationssphäre der Tb^{3+} -Ionen in $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf eine Beschriftung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Symmetrieeoperationen: I: $1 - x, 1 - y, -z$; II: $1 - x, -y, 1 - z$; III: $1 - x, 1 - y, 1 - z$.^[392]

Tabelle 29: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Tb1 – O1	228.9(2)	O1 – Tb1 – O3	135.31(6)
Tb1 – O2	228.3(2)	O1 – Tb1 – O6 ^I	75.46(5)
Tb1 – O3	229.5(2)	O1 – Tb1 – O18 ^I	70.89(5)
Tb1 – O4 ^{III}	231.0(2)	O2 – Tb1 – O1	94.54(6)
Tb1 – O5 ^{II}	235.0(2)	O2 – Tb1 – O3	105.84(5)
Tb1 – O6 ^I	241.9(2)	O2 – Tb1 – O6 ^I	71.92(5)
Tb1 – O18 ^I	286.0(2)	O2 – Tb1 – O18 ^I	119.87(5)
Tb1 – N1	248.0(2)	N1 – Tb1 – O1	91.33(6)
B1 – O7	150.3(3)	N1 – Tb1 – O2	162.73(6)
B1 – O8	143.3(3)	N1 – Tb1 – O3	80.81(6)
B1 – O9	148.5(3)	O7 – B1 – O8	113.2(2)
B1 – O10	143.8(3)	O7 – B1 – O9	104.7(2)

I: 1 – x, 1 – y, –z; II: 1 – x, –y, 1 – z; III: 1 – x, 1 – y, 1 – z.

Des Weiteren zeigt auch der Tb – N-Atomabstand von 248.0(2) pm eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Verbindungen wie etwa $\frac{2}{3}[\text{TbTz}^*_3]$ (Tz*⁻ = 1,2,3-Triazolot; Tb – N: 236.3 – 259.7 pm).^[409] Auch die B – O-Atomabstände der tetraedrisch koordinierten Boratome der Borat-Einheiten liegen mit 142.2(3) – 150.3(3) pm in einem Bereich, der typisch für derartige Atomabstände ist.^[397] Die Tb³⁺-Ionen in **22** sind über die [BSB]⁻-Anionen derart verknüpft (μ_3 -1 κ O:2 κ O:3 κ O), dass eine zweidimensionale, netzwerkartige Struktur resultiert (vgl. Abb. 48).

Mittels pulverdiffraktometrischer Messungen konnten außerdem die Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)) als zu **22** isotype Strukturen verifiziert werden. Durch Anwendung von Rietveld-Methoden war es ferner möglich, die Gitterparameter der dargestellten Verbindungen zu bestimmen, welche zusammenfassend in Tabelle 30 aufgeführt sind (vgl. Abb. 49 und Abb. 86, Kap. 6.4.2).

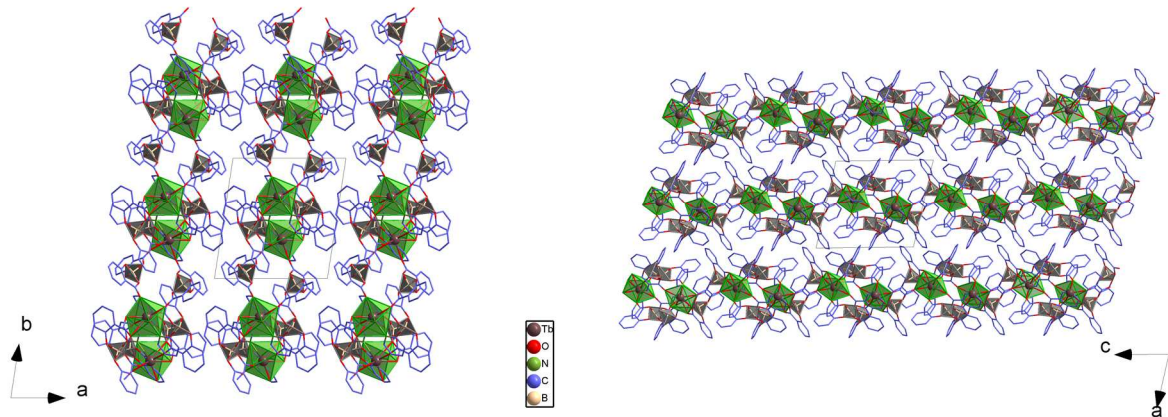


Abb. 48: Kristallstruktur von $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) mit Koordinationspolyedern für Tb^{3+} (grün) und die Boratome der Borat-Einheiten (grau) entlang der c -Achse (links) sowie entlang der b -Achse (rechts). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde für beide Abbildungen eine Darstellung als Stäbchenmodell gewählt und auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet.^[392]

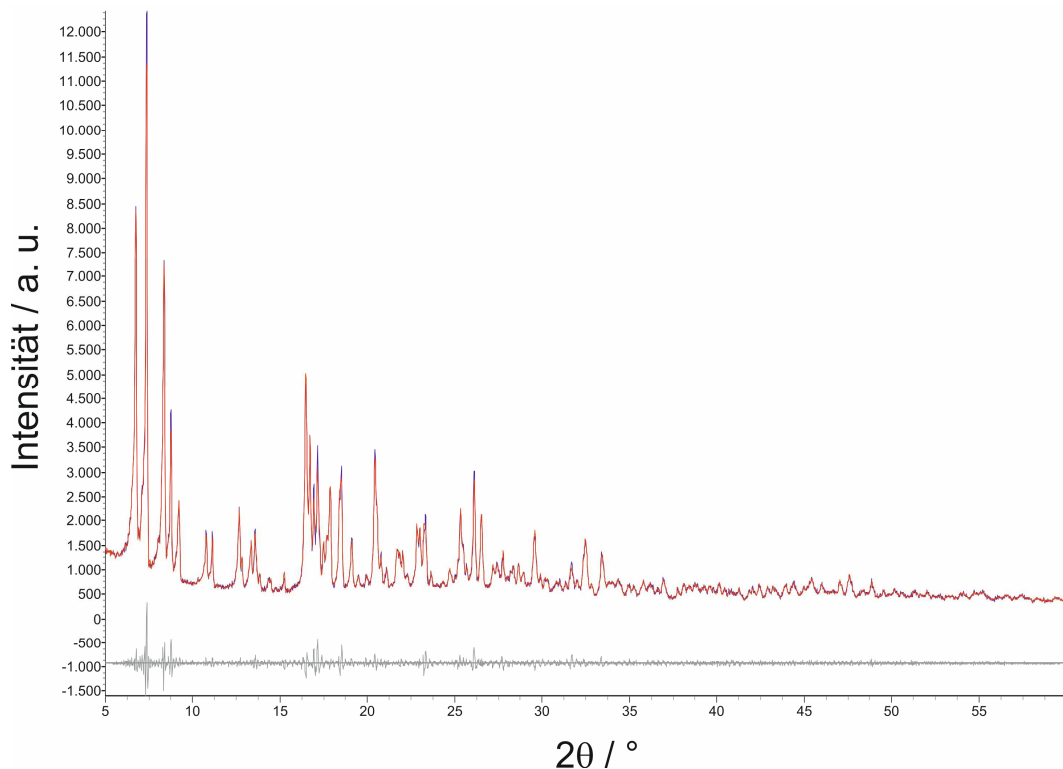


Abb. 49: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **24** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **22** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Zusätzlich ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme (grau) abgebildet.

Tabelle 30: Verfeinerte Gitterparameter aus den experimentellen Pulverdiffraktogrammen (RT) der Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)).

Verbindung	Sm (20)	Eu (21)	Dy (23)	Ho (24)	Er (25)
Kristallsystem	triklin				
Raumgruppe	$P\bar{1}$				
a / pm	1267.8(2)	1268.4(3)	1265.5(5)	1264.2(2)	1264.0(2)
b / pm	1379.1(2)	1381.6(3)	1378.9(5)	1378.9(6)	1377.8(2)
c / pm	1409.9(2)	1409.4(3)	1400.7(5)	1398.3(8)	1396.1(2)
$\alpha / ^\circ$	73.27(2)	73.31(2)	73.46(3)	73.52(2)	73.60(1)
$\beta / ^\circ$	73.36(1)	73.40(2)	73.45(3)	73.46(1)	73.47(1)
$\gamma / ^\circ$	76.83(1)	76.82(2)	76.78(3)	76.77(4)	76.78(1)
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	2233.4(7)	2238(1)	2217(2)	2211.5(3)	2206.9(3)
S (GOF)	1.09	1.04	1.06	1.63	1.51

Die so bestimmten Parameter zeigen, wie auch im vorangehenden Abschnitt zu den ein-dimensionalen Koordinationspolymeren $\frac{1}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Pr (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)) diskutiert, den aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion zu erwartenden Verlauf mit kleineren Gitterparametern für die jeweiligen Elemente mit höherer Ordnungszahl.

Vergleicht man die experimentell bestimmten Diffraktogramme der Verbindungen **20** – **25** mit einem aus den Einkristallstrukturdaten von **22** simulierten Pulverdiffraktogramm, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen experimentellen Daten mit der Simulation fest und kann somit den isotypen Charakter der untersuchten Verbindungen belegen (vgl. Abb. 50). Allerdings ist wie auch im vorherigen Abschnitt bereits diskutiert für alle Verbindungen erkennbar, dass NaCl als zweite, kristalline Phase in geringen Mengen im Bulk-Material der jeweiligen Substanzen vorliegt. Die entsprechenden Reflexlagen und -intensitäten sind in den jeweiligen Diffraktogrammen markiert.

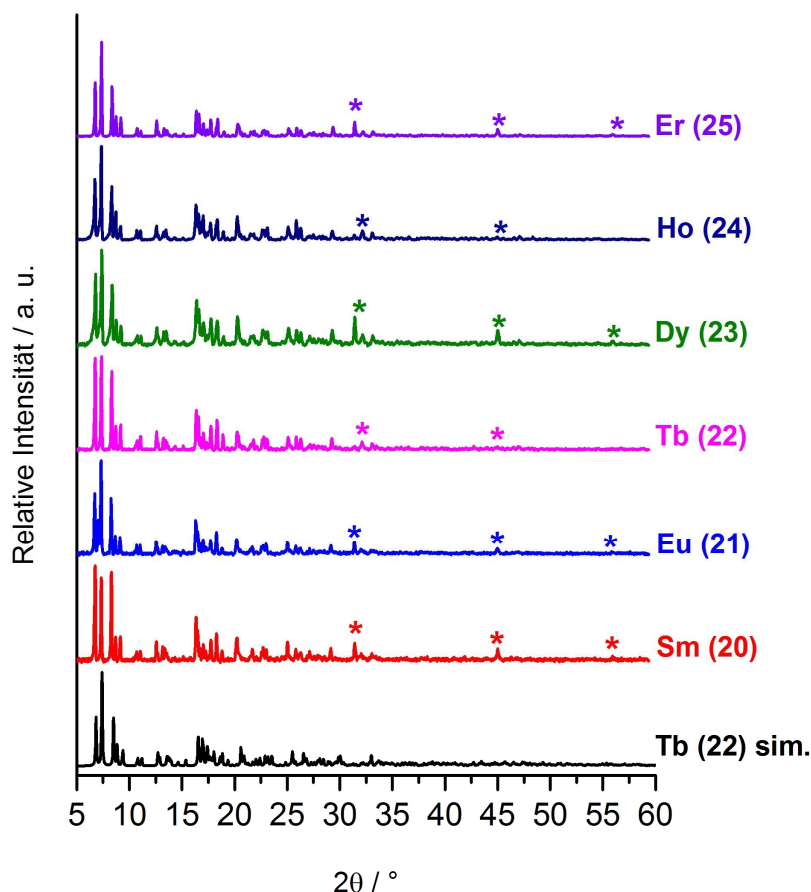


Abb. 50: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25)) mit dem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von 22 simuliert wurde. In den gemessenen Diffraktogrammen sind die Reflexlagen von NaCl mit * markiert.

4.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (26), 0.50 (27), 0.25 (28))

Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnten die gemischten, eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (26), 0.50 (27), 0.25 (28)) strukturell charakterisiert werden. Während die reinen Verbindungen $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (21) und $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (22) zweidimensionale Koordinationspolymere ausbilden, sind die gemischten Verbindungen 26 – 28 isotyp zu den eindimensionalen Koordinationspolymeren $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (14), La (15), Ce (16), Pr (17), Nd (18), Sm (19)). Damit zeigt sich, dass offensichtlich auch mit Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen die eindimensionale Struktur zugänglich ist, wenngleich diese bislang nur für die Mischung der beiden Ionen nachgewiesen werden konnte. Wie in Kap. 4.1 bereits erwähnt spielen die

Reaktionstemperatur und die Menge des verwendeten Lösungsmittels Pyridin die zentrale Rolle, wenn es darum geht, welche Struktur gebildet wird. Im vorliegenden Fall ist sehr wahrscheinlich eine geringfügig zu niedrige Reaktionstemperatur ausschlaggebend dafür, dass sich nicht die zweidimensionalen Koordinationspolymere $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ bilden, da die Menge an eingesetztem Pyridin sich an der Synthesevorschrift für die zweidimensionalen Koordinationspolymere orientiert. Dennoch lässt sich anhand eines Vergleichs der experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **26** – **28** mit den aus den Einkristallstrukturdaten der Verbindungen **17** bzw. **22** simulierten Diffraktogrammen feststellen, dass die erhaltenen Phasen isotyp zu $\frac{1}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ sind.

Dies zeigt sich angesichts einer guten Übereinstimmung der Reflexlagen- und intensitäten der experimentellen Diffraktogramme mit dem simulierten Diffraktogramm des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{3}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**), während mit dem simulierten Diffraktogramm von $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) nur eine geringfügige Übereinstimmung ersichtlich ist und diese Struktur somit höchstens als Nebenphase vorliegt (vgl. Abb. 51).

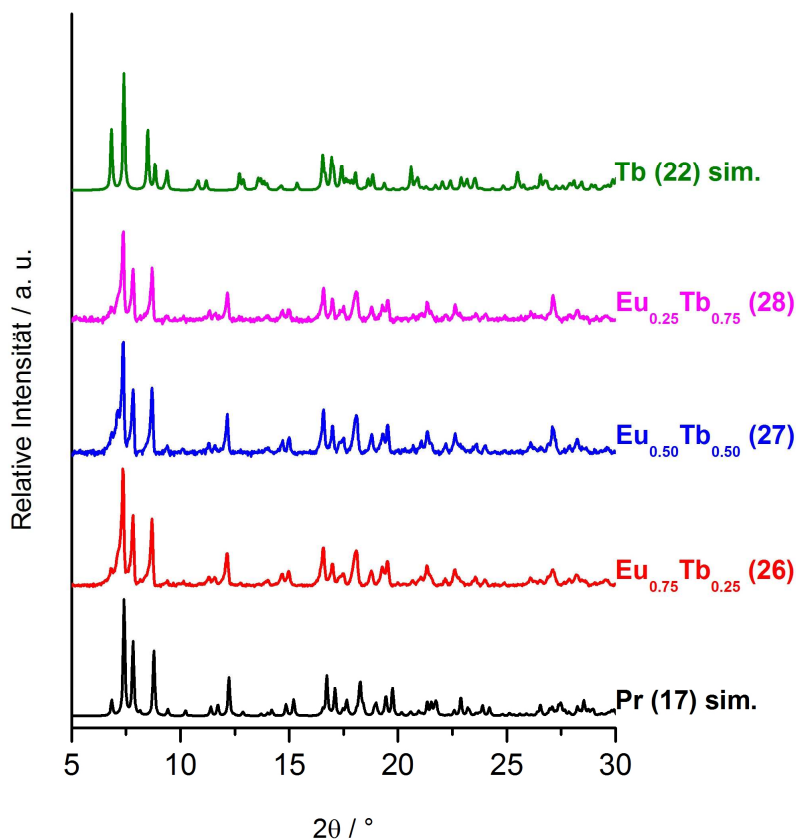


Abb. 51: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\frac{1}{3}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) mit Pulverdiffraktogrammen, die aus den Einkristallstrukturdaten von $\frac{1}{3}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**) und $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) simuliert wurden.

4.2.6 Strukturelle Charakterisierung von [EMIm]₂[YCl₅(py)] (29)

Durch Einkristallstrukturanalyse wurde die Struktur des Komplexes [EMIm]₂[YCl₅(py)] (29) erfolgreich aufgeklärt. Ausgewählte kristallographische Daten der Kristallstrukturanalyse sowie Atomabstände und interatomare Winkel für 29 sind in Tabelle 31 bzw. 32 zusammengestellt.

Tabelle 31: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von [EMIm]₂[YCl₅(py)] (29).

Summenformel	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₅ N ₅ Y
Molare Masse / g mol ⁻¹	567.59
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> / pm	997.9(2)
<i>b</i> / pm	1447.7(3)
<i>c</i> / pm	1640.8(3)
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	2370.5(8)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm ⁻³	1.590
μ / cm ⁻¹	30.37
<i>F</i> (000)	1152.0
Messtemperatur <i>T</i> / K	100(2)
Messbereich / °	4.96 ≤ 2θ ≤ 56.67
Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71.07 pm
Zahl der gemessenen Reflexe	32580
Zahl der unabhängigen Reflexe	2961
R(int)	0.0332
Zahl der verfeinerten Parameter	131
R ₁ für Reflexe mit F ₀ > 2σ(F ₀) ^[a]	0.0820
R ₁ (alle Daten) ^[a]	0.0977
wR ₂ (alle Daten) ^[b]	0.2304
<i>S</i>	1.054
Max./ Min. Restelektronendichte / e10 ⁻⁶ pm ⁻³	3.66/-1.52

[a] $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F₀ = beobachteter Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 32: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel von [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Y1 – Cl1	260.1(2)	Cl1 – Y1 – Cl2 ^I	96.66(4)
Y1 – Cl2	262.5(2)	Cl1 – La1 – Cl3 ^I	91.60(4)
Y1 – Cl2 ^I	262.5(2)	Cl2 ^I – La1 – Cl2	166.68(7)
Y1 – Cl3	261.0(2)	Cl3 – La1 – Cl2 ^I	90.16(7)
Y1 – Cl3 ^I	261.0(2)	Cl3 – La1 – Cl2	89.47(7)
Y1 – N1	249.0(7)	N1 – Y1 – Cl1	180.0(4)
C1 – N1	134.4(7)	N1 – Y1 – Cl2	83.34(4)
C1 – C2	139.3(8)	N1 – Y1 – Cl3	88.40(4)
C2 – C3	139.3(8)	C1 – N1 – Y1	121.3(4)

I: 1 – x, y, ½ – z.

Die Verbindung [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbcn*. Das Y³⁺-Ion in **29** wird von insgesamt fünf Chloratomen und einem Stickstoffatom, das zu einem Pyridinmolekül gehört, koordiniert und weist somit eine Koordinationszahl von sechs und ein verzerrtes Oktaeder als Koordinationspolyeder auf (vgl. Abb. 52).

Die Y – Cl-Atomabstände liegen in einem Bereich von 260.1(2) – 262.5(2) pm und zeigen gute Übereinstimmung mit Y – Cl-Abständen, die beispielsweise für [YCl₃(py)₄] (Y – Cl: 258.7 – 263.8 pm)^[410] und [YCl₂(Ph₃PO)₄]Cl·2.5EtOH·H₂O (Y – Cl: 261.3 – 262.5 pm)^[411] gefunden wurden. Auch der Y – N-Atomabstand von 249.0(7) pm steht im Einklang mit Y – N-Abständen, die etwa in [η^1 : η^5 -(Me₂NCH₂CH₂)C₂B₉H₁₀]YCl(thf)₂ (Y – N: 250.2 pm)^[412] beobachtet wurden. Verbindung **29** weist eine große strukturelle Ähnlichkeit mit Komplexen der Zusammensetzung [HPy]₂[LnCl₅(py)] (Ln = Eu, Er, Yb)^[368] auf, die ebenfalls eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre für die jeweiligen Lanthanid-Ionen zeigen. Während in diesen Verbindungen Pyridinium-Kationen zur Ladungsneutralität führen, dienen in **29** die in die Kristallstruktur eingelagerten Kationen [EMIm]⁺ der ionischen Flüssigkeit zur Ladungskompensation (vgl. Abb. 53).

Ebenso wie in den Komplexen [HPy]₂[LnCl₅(py)] (Ln = Eu, Er, Yb)^[368] können auch für [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**) Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden. Diese treten in **29**

zwischen Cl2 und dem an C9 gebundenen Wasserstoffatom H9 auf und liegen mit einem Abstand Cl – H von 263.9(8) pm in einem Bereich, der typisch für intermolekulare Cl – H-Abstände ist, wie sie auch für [HPy]₂[LnCl₅(py)] (Ln = Eu, Er, Yb; Cl – H: 255 – 275 pm)^[368] bestimmt wurden (vgl. Abb. 52). Durch die Wasserstoffbrücken werden die oktaedrischen Komplexe derart assoziiert, dass es zu einer kettenartigen Anordnung entlang der *b*-Achse in der Kristallstruktur kommt (vgl. Abb. 53).

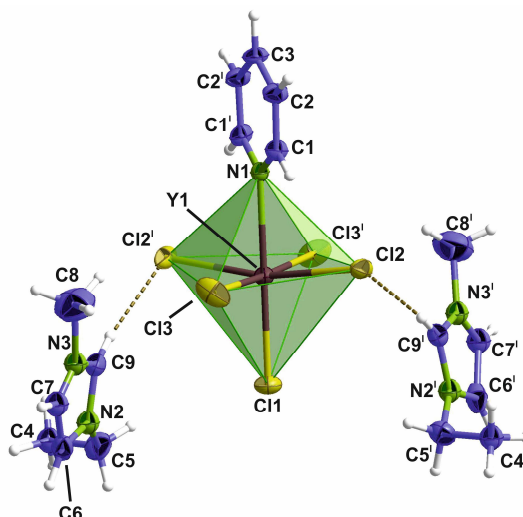


Abb. 52: Erweiterte Koordinationssphäre der Y³⁺-Ionen in [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Chlor- und Wasserstoffatomen sind gelb gestrichelt eingezeichnet. Symmetrieoperation: I: 1 – x, y, ½ – z.

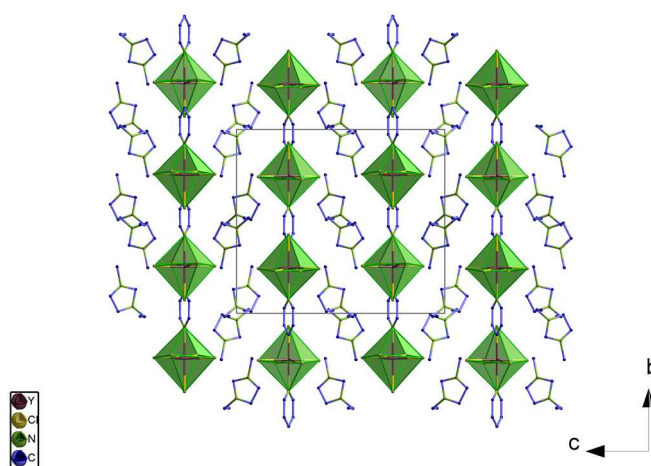


Abb. 53: Kristallstruktur von **29** entgegen der *a*-Achse mit Koordinationspolyedern (grün). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine Darstellung als Stäbchenmodell gewählt und auf eine Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet.

4.2.7 Strukturelle Charakterisierung von $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**)

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) aufgeklärt werden. Die Untersuchung der Bulk-Substanz von **30** mittels Pulverdiffraktometrie ergab eine gute Übereinstimmung zwischen einem aus den Einkristallstrukturdaten von **30** simulierten Pulverdiffraktogramm und dem experimentell gemessenen Diffraktogramm. Ausgewählte kristallographische Daten der Strukturbestimmung sowie Atomabstände und interatomare Winkel für **30** sind in Tabelle 33 bzw. 34 aufgeführt.

Die Verbindung $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Tb^{3+} -Ion in **30** wird von insgesamt acht Sauerstoffatomen koordiniert (vgl. Abb. 54).

Die Koordinationssphäre von **30** kann durch ein Dodekaeder beschrieben werden. Von den acht Sauerstoffatomen gehören insgesamt sechs zu koordinierenden Wassermolekülen und zwei zu Phthalsäure-Molekülen, die benachbarte Tb^{3+} -Ionen derart verknüpfen, dass daraus strangartige, kationische Koordinationspolymere $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ resultieren (vgl. Abb. 55).

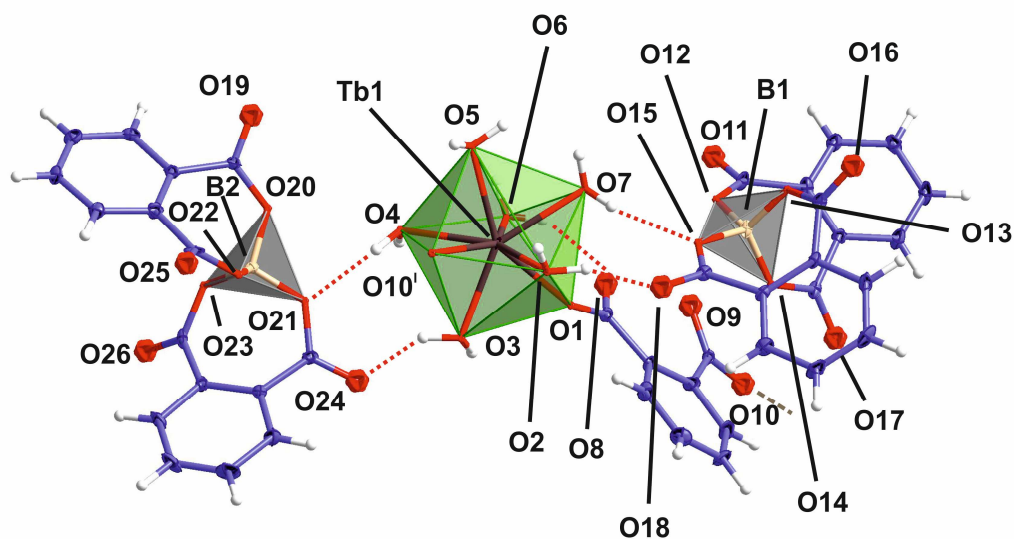


Abb. 54: Erweiterte Koordinationssphäre der Tb^{3+} -Ionen in $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) mit einer Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Symmetrieoperation: I: $-1 + x, y, z$. Auf eine Bezeichnung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen sind rot gestrichelt eingezeichnet.

Tabelle 33: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse des eindimensionalen Koordinationspolymers $^1_\infty[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**).

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{O}_{26}\text{Tb}$
Molare Masse / g mol^{-1}	1109.19
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / pm	990.6(2)
b / pm	1411.8(3)
c / pm	1666.5(3)
α / °	72.95(3)
β / °	86.35(3)
γ / °	71.99(3)
V / 10^6 pm^3	2118.3(9)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / g cm^{-3}	1.739
μ / cm^{-1}	17.69
$F(000)$	1110.0
Messtemperatur T / K	100(2)
Messbereich / °	$2.56 \leq 2\theta \leq 57.04$
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Zahl der gemessenen Reflexe	32924
Zahl der unabhängigen Reflexe	10747
$R(\text{int})$	0.0531
Zahl der verfeinerten Parameter	618
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^{[\text{a}]}$	0.0599
R_1 (alle Daten) ^[a]	0.0696
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.1451
S	1.111
Max./ Min. Restelektronendichte / $\text{e}10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	8.77/-2.17

[a] $R_1 = \sum[|F_0| - |F_c|]$. [b] $wR_2 = [\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_0|^2)^2]^{1/2}$.^[356] F_0 = beobachteter Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor.

Tabelle 34: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel im eindimensionalen Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**).

Atom 1 – Atom 2	Atomabstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Tb1 – O1	232.9(4)	O1 – Tb1 – O2	75.6(2)
Tb1 – O2	234.9(4)	O1 – Tb1 – O4	129.2(2)
Tb1 – O3	231.7(4)	O1 – Tb1 – O5	144.3(3)
Tb1 – O4	238.7(4)	O1 – Tb1 – O6	77.0(2)
Tb1 – O5	237.0(4)	O1 – Tb1 – O7	72.1 (2)
Tb1 – O6	237.1(4)	O1 – Tb1 – O10 ^I	131.4(2)
Tb1 – O7	239.1(5)	O2 – Tb1 – O4	142.2(2)
Tb1 – O10 ^I	233.1(4)	O2 – Tb1 – O5	101.9(2)
O8 – H6A	208.2(3)	O2 – Tb1 – O6	144.8(2)
O15 – H7A	215.6(3)	O2 – Tb1 – O7	75.0(2)
O18 – H2B	181.8(3)	O3 – Tb1 – O1	70.3(2)
O21 – H4A	210.4(3)	O13 – B1 – O12	108.6(5)
O24 – H3B	189.1(3)	O13 – B1 – O14	114.7(5)
B – O (Ø)	145.4	O13 – B1 – O15	111.6(5)

I: – 1 + x, y, z.

Die Tb – O-Atomabstände liegen in einem Bereich von 231.7(4) – 239.1(5) pm und zeigen gute Übereinstimmung mit Tb – O-Abständen, die beispielsweise für [Tb(bpydc)(HCOO)] (bpydc = 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat; Tb – O: 227.2–257.1 pm)^[407] gefunden wurden. Darüber hinaus zeigen auch die gemittelten B – O-Atomabstände von 145.4 pm gute Übereinstimmung mit typischen B – O-Abständen, die etwa in [Mg(H₂O)₆][B(sal)₂]·4H₂O (B – O: 142.8 – 149.4 pm)^[406] beschrieben wurden.

Bemerkenswerterweise lassen sich in **30** interatomare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen beobachten. Diese liegen zwischen Sauerstoffatomen der [PHB][–]-Anionen, die zur Ladungskompensation von Verbindung **30** dienen, und Wasserstoffatomen der koordinierenden Wassermoleküle vor.

Dadurch werden die strangartigen Koordinationspolymere ${}^1_2[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit jeweils zwei $[\text{PHB}]^-$ -Anionen so assoziiert, dass zweidimensionale, supramolekulare Netzwerke entstehen (vgl. Abb. 54 und 55). Die $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen $181.8(3) - 215.6(3)$ pm und damit in einem Größenordnungsbereich, der typisch für moderate Wasserstoffbrückenbindungen ist.^[413]

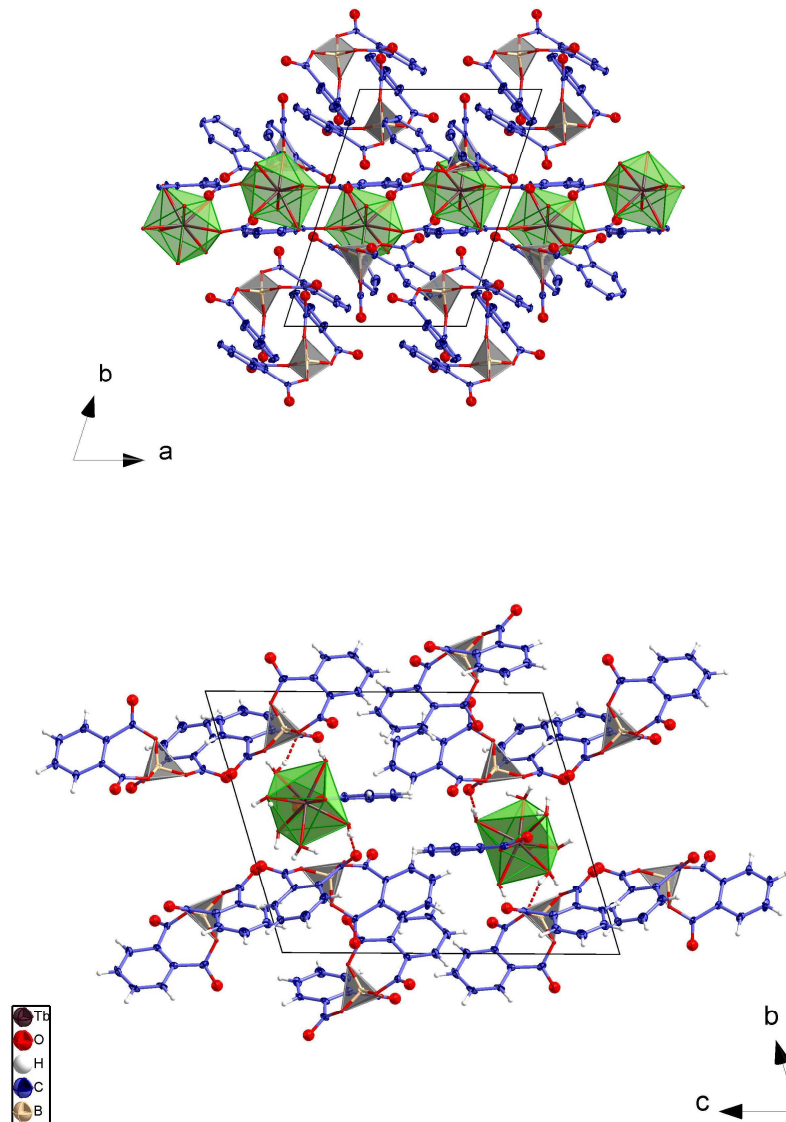


Abb. 55: Kristallstruktur von **30** entlang der c -Achse (oben) und der a -Achse (unten) mit Koordinationspolyedern für Tb^{3+} (grün) sowie Bor (grau). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde oben auf eine Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Wasserstoffbrückenbindungen sind unten rot gestrichelt eingezeichnet.

Mittels Pulverdiffraktometrie konnte die Bulk-Substanz von **30** charakterisiert werden. Dabei stellt man eine insgesamt gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell gemessenen Pulverdiffraktogramm und einem aus den Einkristallstrukturdaten von **30** simulierten Pulverdiffraktogramm fest (vgl. Abb. 56). Dies ist besonders gut für den Hauptreflex bei $2\theta = 11.02^\circ$ sowie die Nebenreflexe bei $2\theta = 5.50, 6.67$ und 7.33° gegeben. Für einige Reflexe mittlerer Intensität zwischen $2\theta = 13 - 20^\circ$ ist die Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten hingegen deutlich geringer, was unter Umständen an einer gegenüber der Einkristallstruktur veränderten Orientierung der kristallinen Phase liegen kann und somit für das Vorhandensein eines Polymorphs bei Raumtemperatur spricht. Betrachtet man die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie in Kombination mit den Ergebnissen der Elementaranalyse (vgl. Kap. 6.3), so kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung ${}^1_6[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) erfolgreich als Bulk-Produkt erhalten wurde.

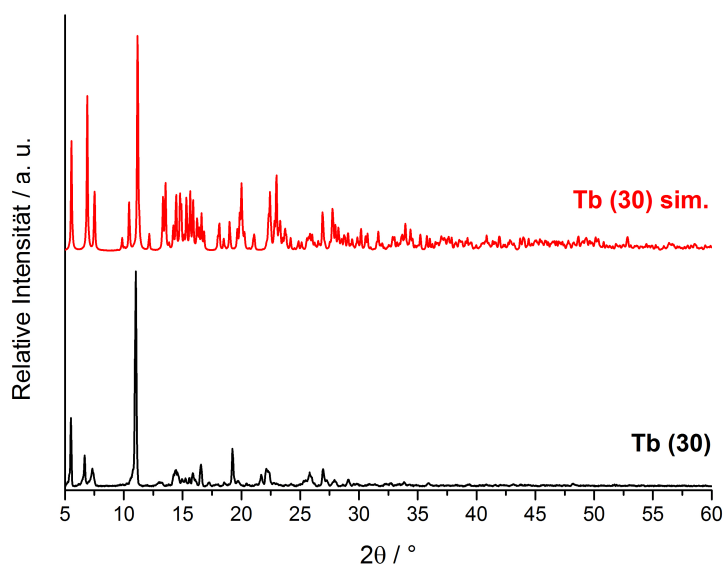


Abb. 56: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms des eindimensionalen Koordinationspolymers ${}^1_6[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) mit einem Pulverdiffraktogramm, das aus den Einkristallstrukturdaten von **30** simuliert wurde.

4.3 Photolumineszenz- und Schwingungsspektroskopie der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Photolumineszenzstudien und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Lanthanid-Spiroboraten vorgestellt und diskutiert.

Die eindimensionalen und zweidimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), Ce (**16**), Sm (**19**)) bzw. $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**)) zeigen unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften. So beobachtet man für **14** die Fluoreszenz des $[\text{BSB}]^-$ -Anions, während für **16** Emission im blauen Spektralbereich auf Basis von $5d-4f$ -Übergängen auftritt. Die Verbindungen **18**, **19**, **20**, **22** und **23** weisen in den Emissionsspektren die für die jeweiligen Lanthanid-Ionen charakteristischen Banden auf Basis von $4f-4f$ -Übergängen auf, sodass ein breiter Spektralbereich vom blauen bis ins Nahinfrarot zugänglich wird. Die Emission der Verbindungen beruht dabei auf einem Antenneneffekt des $[\text{BSB}]^-$ -Anions, das angeregt wird und diese Anregungsenergie auf die Lanthanid-Ionen übertragen kann, was letztlich zu einer vergleichsweise intensiven Lumineszenz führt, die bereits mit dem bloßen Auge erkennbar ist. Anhand der Bestimmung der Abklingzeiten und Quantenausbeuten für die lumineszierenden Verbindungen kann dieser Antenneneffekt bestätigt werden.

Das eindimensionale Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) weist die für Tb^{3+} -Ionen charakteristischen Übergänge im Emissionsspektrum auf und zeigt folglich eine intensive, grüne Lumineszenz. Dabei können zwei zu Grunde liegende Anregungsprozesse unterschieden werden, nämlich einerseits eine direkte Anregung der Tb^{3+} -Ionen und andererseits ein Antenneneffekt des an die Tb^{3+} -Ionen koordinierenden Phthalat-Ions.

Im Gegensatz dazu stehen die Verbindungen **21** und **24**, die keinen oder einen nur schwach ausgeprägten Antenneneffekt aufweisen. Die Emission in **21** beruht stattdessen auf der direkten Anregung der Eu^{3+} -Ionen, während in **24** ein Inner-Filter-Effekt auftritt, der eine Reabsorption der Fluoreszenz der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen bedeutet.

Durch die Darstellung der gemischten Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) war es außerdem möglich, Mischfarben der Lumineszenz zu generieren, die so für die reinen Ionen Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} nicht beobachtbar sind.

Darüber hinaus zeigt der Komplex $[\text{EMIm}]_2[\text{YCl}_5(\text{py})]$ (**29**) eine breite Bande im blauen Spektralbereich. Diese Emission lässt sich hierbei auf $^*S_1 \rightarrow S_0$ Übergänge der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen zurückführen.

Weiterhin konnten alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Lanthanid-Spiroborate mittels IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dies erlaubt weitere Aussagen hinsichtlich der Zusammensetzung der jeweiligen Bulk-Substanzen anhand der Identifizierung charakteristischer, funktioneller Gruppen in den IR-Spektren.

4.3.1 Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate

Die eindimensionalen Koordinationspolymere $\frac{1}{2}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**14**), Ce (**16**), Sm (**19**)) zeigen bei Anregung mit Licht einer UV-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) Lumineszenz. Dabei basieren die Lumineszenzeigenschaften von **14**, **16** und **19** jedoch auf gänzlich unterschiedlichen Prozessen. Da Y^{3+} keine 4f-Elektronen besitzt, eignet sich Verbindung **14**, um die Beteiligung des $[\text{BSB}]^-$ -Anions an den Lumineszenzeigenschaften der zu **14** isotypen Lanthanid-Spiroborate zu charakterisieren. Im Emissionsspektrum von **14** beobachtet man eine breite Emissionsbande, die vom UV bis in den blauen Spektralbereich reicht und ein Maximum bei $\lambda = 371 \text{ nm}$ aufweist (vgl. Abb. 57). Im Anregungsspektrum von **14** lässt sich ein Maximum bei $\lambda = 340 \text{ nm}$ erkennen, das auf $^*S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge des $[\text{BSB}]^-$ -Anions zurückzuführen ist und in den Anregungsspektren aller Verbindungen mit dem $[\text{BSB}]^-$ -Anion auftritt. Ferner kann auch die Abklingzeit von $\tau_1 = 1.863(2) \text{ ns}$ für **14** herangezogen werden, um Rückschlüsse bezüglich der beteiligten $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zu ziehen. Ob und inwiefern auch die koordinierenden Pyridinmoleküle zur Photolumineszenz der Verbindungen beitragen ist schwierig aufzuklären. Da allerdings in den Anregungs- und Emissionsspektren und auch bei Betrachtung der Abklingzeit der Verbindung **14** keine Hinweise auf eine Beteiligung der für Pyridin typischen Triplettzustände gefunden wurden, wird die Fluoreszenz kurzlebigen *S_n -Zuständen der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zugeordnet, wenngleich nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, dass auch angeregte Zustände der Pyridinmoleküle populiert werden. Einen weiteren Hinweis, dass die Lumineszenz von **14** hauptsächlich auf die $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zurückgeht liefern das Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{Na}[\text{BSB}]$ (vgl. Abb. 87, Kap. 6.4.2), das kein Pyridin enthält, hinsichtlich der beobachteten Banden aber große Ähnlichkeit zu den Spektren von Verbindung **14** aufweist und die $^*S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge des $[\text{BSB}]^-$ -Anions durch eine Bande bei $\lambda = 330 \text{ nm}$ im Anregungsspektrum erkennen lässt.

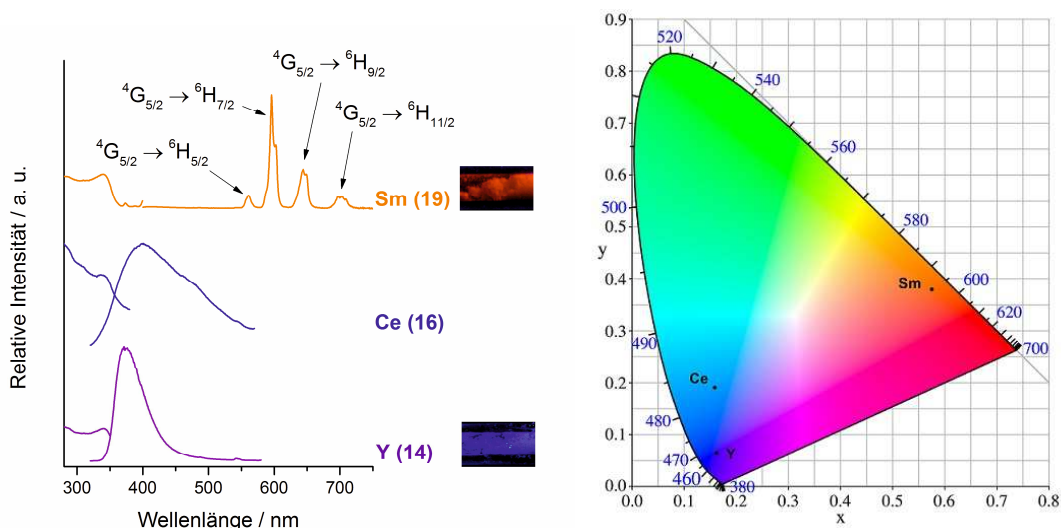


Abb. 57: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^1\text{[Ln(BSB)}_3\text{(py)}_2\text{]}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**14**), Ce (**16**), Sm (**19**)) bei Raumtemperatur (links; $\lambda_{\text{em.}} = 371 \text{ nm}$ (**14**), 401 nm (**16**), 595 nm (**19**); $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$). Fotografien von **14** und **19** bei Anregung mit UV-Licht (Mitte; $\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$). Farbpunktdiagramm mit den eingetragenen Farbkoordinaten von **14**, **16** und **19** (rechts).

Ob die koordinierenden Pyridinmoleküle Einfluss auf die Lumineszenz der erhaltenen Verbindungen haben, kann auch anhand des Komplexes $[\text{EMIm}]_2[\text{YCl}_5(\text{py})]$ (**29**) diskutiert werden. So beobachtet man im Anregungsspektrum von **29** eine breite Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 331 \text{ nm}$, während das Emissionsspektrum eine ebenfalls breite Bande mit einem Maximum im blauen Spektralbereich bei $\lambda = 398 \text{ nm}$ aufweist (vgl. Abb. 58). Für die Lumineszenz von **29** können grundsätzlich sowohl die Pyridinmoleküle als auch die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen verantwortlich sein. Pyridin und auch Pyridin-Derivate weisen aber für gewöhnlich sowohl ${}^*S_1 \leftarrow S_0$ - als auch ${}^*\pi \leftarrow \pi$ -Übergänge zwischen etwa 260 und 300 nm auf.^[414-416]

Da Hinweise darauf im Anregungsspektrum von **29** fehlen, sind die beobachteten Banden wahrscheinlich auf die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen in **29** zurückzuführen. Von diesen ist bekannt, dass sie ab Anregungswellenlängen von etwa 300 nm und darüber Fluoreszenz zeigen können, die abhängig von der jeweiligen Anregungswellenlänge zunehmend in den blauen Spektralbereich verschoben werden kann.^[417] Dieses Verhalten wird sowohl bei reinen ionischen Flüssigkeiten als auch bei Salzen, die in ionischen Flüssigkeiten gelöst sind, festgestellt.^[418-419] Aus diesem Grund wird die Bande im Anregungsspektrum von **29** ${}^*S_1 \leftarrow S_0$ Übergängen der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen zugeschrieben, die zu der breiten Fluoreszenzbande im blauen Spektralbereich des Emissionsspektrums von **29** führen. Allerdings ist eine Beteiligung von Pyridin nicht gänzlich auszuschließen, da stets auch angeregte Zustände populiert werden können, die selbst nicht emittieren und somit nicht in den Spektren ersichtlich sind.

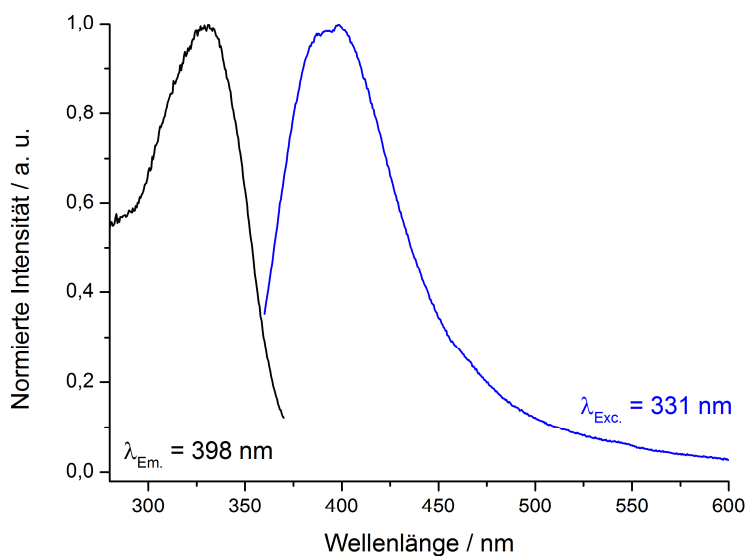


Abb. 58: Anregungs- und Emissionsspektrum von [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**).

Im Gegensatz zu **14** beruht die breite Bande im Emissionsspektrum von $\frac{1}{\infty}$ [Ce(BSB)₃(py)₂] (**16**) auf spektroskopisch erlaubten $5d-4f$ -Übergängen (vgl. Abb. 57). Aufgrund der Kristallfeldaufspaltung ist diese Bande in den blauen Spektralbereich verschoben und weist ein Emissionsmaximum bei $\lambda = 401$ nm auf. Wie auch bei **14** beobachtet man im Anregungsspektrum von **16** eine ausgeprägte Bande bei $\lambda = 340$ nm, die wie bereits zuvor eingehend erläutert, den ${}^*S_1 \leftarrow S_0$ Übergängen des [BSB]⁻-Anions zugeordnet wird.

Während man für **14** und **16** breite Emissionsbanden beobachtet, zeigt $\frac{1}{\infty}$ [Sm(BSB)₃(py)₂] (**19**) die für Sm³⁺ typischen Übergänge mit einem Maximum für den Übergang ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ bei $\lambda = 595$ nm (vgl. Abb. 57 und Tabelle 35). Darüber hinaus zeigen sich im Anregungs- und Emissionsspektrum von **19** keine Hinweise auf Ligand-basierte Fluoreszenz, was für einen Energietransfer vom [BSB]⁻-Anion auf die Sm³⁺-Ionen spricht.

Die Verbindung $\frac{1}{\infty}$ [Nd(BSB)₃(py)₂] (**18**) emittiert im Unterschied zu **14**, **16** und **19** im nahinfraroten Spektralbereich, der für das menschliche Auge nicht sichtbar ist. Wie schon für **19** beobachtet man auch für **18** die charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge im Emissionsspektrum, das ein Maximum für den Übergang ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ bei $\lambda = 1062$ nm aufweist (vgl. Abb. 59 und Tabelle 35). Die Emission ist im NIR für Nd³⁺-Ionen vergleichsweise intensiv, was ebenfalls auf einen erfolgreichen Energietransfer vom [BSB]⁻-Anion auf die Nd³⁺-Ionen hindeutet.

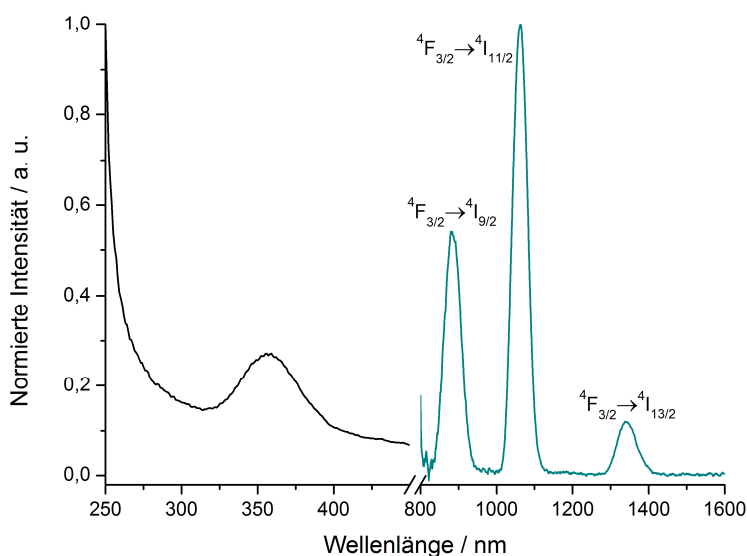


Abb. 59: Anregungs- und Emissionsspektrum von ${}^1_{\infty}[\text{Nd}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**18**) bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{em.}} = 1062 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$).

Auch die zweidimensionalen Koordinationspolymere ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**)) zeigen bei Anregung mit Licht einer UV-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) Lumineszenz in der für das jeweilige Lanthanid-Ion typischen Lumineszenzfarbe. Die Emissionsspektren aller Verbindungen **20** – **23** basieren dabei auf den $4f$ - $4f$ -Übergängen, die charakteristisch für das jeweilige Lanthanid-Ion sind (vgl. Tabelle 35 und Abb. 60). Die Anregungsspektren von **20** – **24** weisen dabei wie auch **14**, **16**, **18** und **19** eine Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 340$ – 350 nm auf, die hauptsächlich auf ${}^*S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge des $[\text{BSB}]^-$ -Anions zurückgeht, wie bereits für die Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Y}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**14**) dargelegt wurde.

Tabelle 35: Beobachtete intra- $4f$ -Übergänge (Emission) von ${}^1_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Nd (**18**), Sm (**19**)) und ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**)) sowie intra- $4f$ -Übergänge (Reabsorption) von ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**24**).

Verbindung	Intra- $4f$ -Übergänge (Emission)		Wellenlänge / nm
Nd ^{III} (18)	${}^4F_{3/2} \rightarrow$	${}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$	883, 1062, 1344
Sm ^{III} (19)	${}^4G_{5/2} \rightarrow$	${}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2}, {}^6H_{11/2}$	560, 595, 644, 702
Sm ^{III} (20)	${}^4G_{5/2} \rightarrow$	${}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2}, {}^6H_{11/2}$	560, 596, 642, 703
Eu ^{III} (21)	${}^5D_0 \rightarrow$	${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4$	578, 592, 613, 652, 699
Tb ^{III} (22)	${}^5D_4 \rightarrow$	${}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3$	488, 542, 581, 620
Dy ^{III} (23)	${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}, {}^6H_{13/2}, {}^6H_{11/2}, {}^6H_{9/2}$	483, 574, 662, 752
Intra- $4f$ -Übergänge (Reabsorption)			
Ho ^{III} (24)	${}^5I_8 \leftarrow$	$({}^5G, {}^3G)_5, {}^5G_6, {}^5F_4$	418, 452, 538

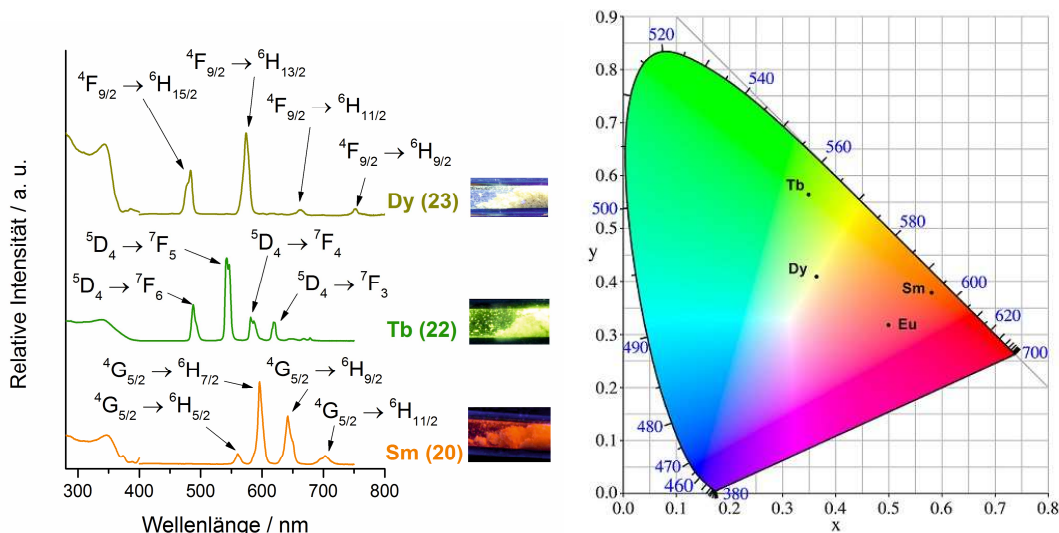


Abb. 60: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Tb (**22**), Dy (**23**)) bei Raumtemperatur (links; $\lambda_{\text{em.}}$ = 596 nm (**20**), 545 nm (**22**), 574 nm (**23**); $\lambda_{\text{exc.}}$ = 300 nm). Fotografien von **20**, **22** und **23** bei Anregung mit UV-Licht (Mitte; $\lambda_{\text{exc.}}$ = 365 nm). Farbpunktdiagramm mit den eingetragenen Farbkoordinaten von **20** – **23** (rechts).

Mit Ausnahme von Eu^{3+} (**21**) zeigen **20** – **24** keine oder nur vernachlässigbare, direkte Anregung der Ln^{3+} -Ionen in den jeweiligen Spektren, was wiederum für einen Energietransfer von den $[\text{BSB}]^-$ -Anionen auf die Ln^{3+} -Ionen spricht. Die Verbindungen **20**, **22** und **23** zeigen intensive Emission mit charakteristischen Maxima für die Übergänge ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (**20**), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (**22**) und ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (**23**) bei λ = 596 nm (**20**), 542 nm (**22**) und 574 nm (**23**), was zu den für das jeweilige Lanthanid-Ion typischen Lumineszenzfarben führt, die in einem Farbpunktdiagramm festgehalten wurden (vgl. Abb. 60, rechts).

Die Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**21**) und ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**24**) zeigen im Vergleich zu den übrigen beschriebenen Koordinationspolymeren mit dem $[\text{BSB}]^-$ -Anion zusätzliche Lumineszenzphänomene. Wie bereits weiter oben erwähnt weist das Anregungsspektrum von **21** deutlich die scharfen Banden auf, die für eine direkte Anregung der Eu^{3+} -Ionen in Verbindung **21** sprechen (vgl. Abb. 61). Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die für **21** beobachtete Lumineszenz nicht nur auf einem Antenneneffekt seitens der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen basiert. Im Fall von Verbindung **24** findet man hingegen Anzeichen für einen Inner-Filter-Effekt, der sich in charakteristischen Reabsorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich manifestiert (vgl. Tabelle 35 und Abb. 61). Die Ho^{3+} -Ionen absorbieren dabei die Energie der Fluoreszenz der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen, wobei es zu keinem Antenneneffekt durch die $[\text{BSB}]^-$ -Anionen kommt.

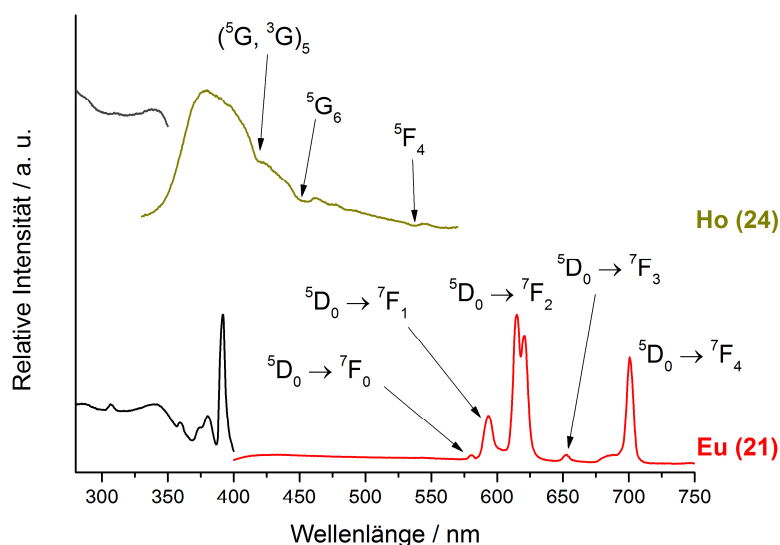


Abb. 61: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**21**), Ho (**24**)) bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{em.}} = 615 \text{ nm}$ (**21**), 375 nm (**24**); $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$).

Durch die Bestimmung der Abklingzeiten für die Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**14**), Sm (**19**)) und ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**)) konnten weitere Erkenntnisse über die Lumineszenzprozesse in den jeweiligen Verbindungen gewonnen werden (vgl. Tabelle 36 und Tabelle 48 sowie Abb. 88 – 90, Kap. 6.4.2). Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erörtert, wird dabei die Abklingzeit $\tau_1 = 1.863(2) \text{ ns}$, die für die Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Y}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**14**) ermittelt werden konnte, als Vergleich für die übrigen Verbindungen herangezogen und überwiegend auf kurzlebige *S_n -Zustände der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zurückgeführt. Eine Beteiligung der koordinierenden Pyridinmoleküle an der Photolumineszenz wird insgesamt wie zuvor erwähnt im Vergleich zu den $[\text{BSB}]^-$ -Anionen als geringer eingeschätzt, kann aber dennoch nicht ausgeschlossen werden.

Die Lanthanid-basierten Emissionsprozesse weisen im Vergleich zum Liganden deutlich längere Abklingzeiten von $\tau_1 = 45.46(8) \mu\text{s}$ für **19** (Sm), $\tau_1 = 49.82(7) \mu\text{s}$ für **20** (Sm), $\tau_{1,2} = 1.375(2) \text{ ms}$ für **21** (Eu), $\tau_{1,2} = 1.260(4) \text{ ms}$ für **22** (Tb) und $\tau_{1,2} = 25.87(2) \mu\text{s}$ für **23** (Dy) auf. Diese Abklingzeiten liegen in einem Größenordnungsbereich, der typisch für die jeweiligen Lanthanid-Ionen ist.^[378, 380, 420-422] Die längeren Lanthanid-basierten Abklingzeiten lassen allerdings keine Rückschlüsse über die Art und Beteiligung der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zu, da diese Prozesse auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala stattfinden.

Tabelle 36: Abklingzeiten und absolute Quantenausbeuten der Verbindungen ${}^1_8[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), Sm (**19**)) und ${}^2_8[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**)).

Verbindung	Abklingzeit	Quantenausbeute / %
Y (14)	$\tau_1 = 1.863(2)$ ns	14.34
Sm (19)	$\tau_1 = 45.46(8)$ μs	1.03
Sm (20)	$\tau_1 = 49.82(7)$ μs	0.93
Eu (21)	$\tau_1 = 1.375(2)$ ms, $\tau_2 = 0.346(3)$ ms	0.10
Tb (22)	$\tau_1 = 1.260(4)$ ms, $\tau_2 = 2.018(4)$ ms	33.39
Dy (23)	$\tau_1 = 25.87(2)$ μs , $\tau_2 = 56.65(4)$ μs	3.43

Neben den Abklingzeiten wurden für die Verbindungen ${}^1_8[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), Sm (**19**)) und ${}^2_8[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**)) auch Quantenausbeuten bestimmt. Dabei zeigt sich für die Lanthanid-haltigen Verbindungen ein klarer Trend: mit zunehmender Beteiligung direkter Anregung an den Lumineszenzprozessen nehmen die Quantenausbeuten drastisch ab. Dabei zeigt Verbindung **22** (Tb) keinerlei direkte Anregung in den jeweiligen Anregungs- und Emissionsspektren und weist mit 33.39 % die höchste Quantenausbeute aller untersuchten Verbindungen auf. Schon Verbindung **23** (Dy) zeigt mit 3.43 % einen deutlichen Einbruch in der Quantenausbeute, der sich für die Sm-haltigen Verbindungen **19** und **20** mit 1.03 % und 0.93 % fortsetzt. Verbindung **21** (Eu) zeigt beinahe ausschließlich direkte Anregung und weist daher mit 0.10 % die niedrigste Quantenausbeute für die dargestellten Lanthanid-Spiroborate auf. Dies steht im Einklang mit dem Paritätsverbot direkter $4f-4f$ -Übergänge. Die Verbindung ${}^1_8[\text{Y}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**14**) zeigt ebenfalls eine Abnahme der Quantenausbeute auf 14.34 % im Vergleich zu **22**, die aber dennoch deutlich größer als für **19**, **20** und **23** ausfällt.

Betrachtet man die erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse zusammenfassend, so erweist sich das $[\text{BSB}]^-$ -Anion als geeigneter Linker für Lanthanid-basierte Emission, sofern es in Form starrer Koordinationspolymere immobilisiert wird. Mit Ausnahme der Verbindungen **21** (Eu) und **24** (Ho) lässt sich für alle weiteren, charakterisierten Verbindungen ein Energietransfer von den $[\text{BSB}]^-$ -Anionen auf die jeweiligen Lanthanid-Ionen beobachten, der etwa für **18** (Nd) und **22** (Tb) vergleichsweise intensive Lumineszenz nach sich zieht (vgl. schematische Darstellung in Abb. 62).

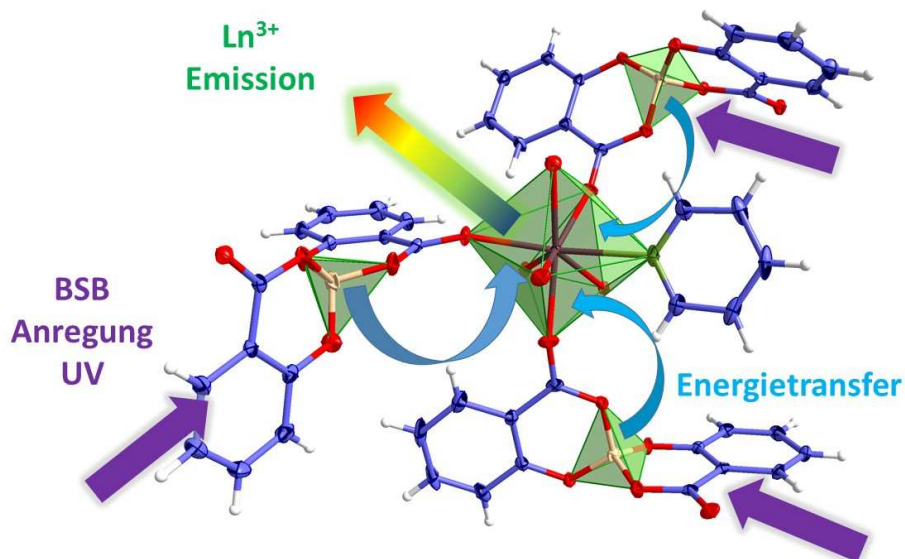


Abb. 62: Schematische Darstellung des Antenneneffekts der [BSB]⁻-Anionen am Beispiel der Verbindung $\frac{2}{\infty}$ [Tb(BSB)₃(py)] (**22**).

Aufgrund der vielfältigen spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen $\frac{1}{\infty}$ [Ln(BSB)₃(py)₂] (Ln = Y (**14**), Ce (**16**), Sm (**19**)) und $\frac{2}{\infty}$ [Ln(BSB)₃(py)] (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**)) wurden Überlegungen angestellt, auch Verbindungen mit zwei verschiedenen Lanthanid-Ionen und dem [BSB]⁻-Anion darzustellen. Diese können durch den unterschiedlichen Gehalt der Lanthanid-Ionen zu Mischfarben der Photolumineszenz führen, was bereits anhand von Verbindungen wie $\frac{2}{\infty}$ [Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl₆(bipy)₃]·2bipy ($0 \leq x, y \leq 0.5$) erfolgreich durchgeführt werden konnte.^[334] Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch Variation des Gehalts an Eu³⁺- und Tb³⁺-Ionen die gemischten Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}$ [Eu_xTb_{1-x}(BSB)₃(py)₂] ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) synthetisiert werden. Diese zeigen bei Anregung mit Licht einer UV-Lampe ($\lambda = 365$ nm) Lumineszenz, deren Intensität mit steigendem Eu³⁺-Gehalt abnimmt, was bereits mit dem Auge sichtbar ist (vgl. Abb. 63).

Die Emissionsspektren von **26** – **28** weisen wie erwartet die charakteristischen Übergänge der Eu³⁺- und Tb³⁺-Ionen auf (Abb. 63 sowie Abb. 91 und 92, Kap. 6.4.2). Dabei sind stets die Übergänge desjenigen Lanthanid-Ions am intensivsten, das in einem größeren Gehalt im jeweiligen Koordinationspolymer vorliegt. So sind die Übergänge $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ bei $\lambda = 543$ nm in $\frac{1}{\infty}$ [Eu_xTb_{1-x}(BSB)₃(py)₂] ($x = 0.25$ (**28**)) respektive $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ bei $\lambda = 698$ nm in $\frac{1}{\infty}$ [Eu_xTb_{1-x}(BSB)₃(py)₂] ($x = 0.75$ (**26**)) die Maxima der jeweiligen Emissionsspektren (vgl. Abb. 63 und Abb. 92, Kap. 6.4.2).

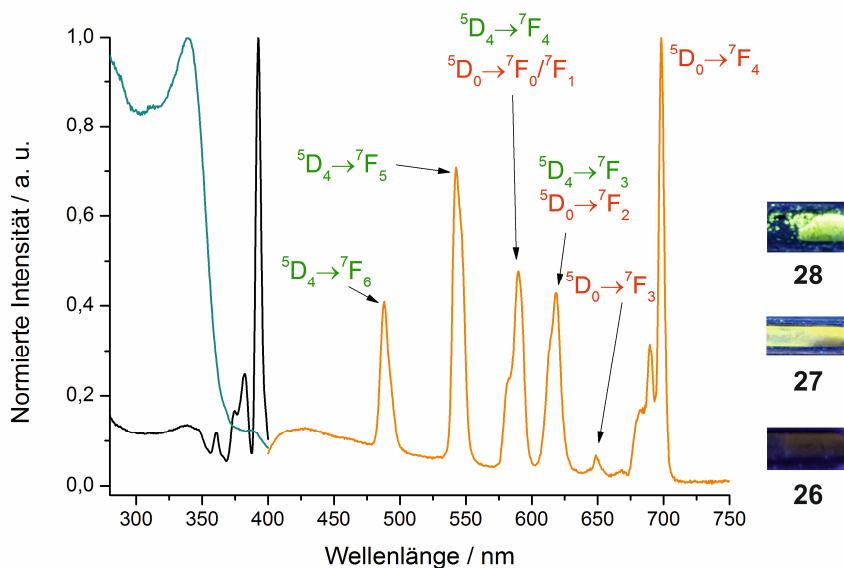


Abb. 63: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**)) bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{em.}} = 543$ nm (türkis), 698 nm (schwarz); $\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm). Außerdem Fotografien der gemischten Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) bei Anregung mit Licht einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc.}} = 365$ nm).

Im Vergleich zu ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**21**) kommt es in **26** zu einer Umkehr im Intensitätsverhältnis der für Eu^{3+} charakteristischen Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Während in **21** der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bei $\lambda = 615$ nm am intensivsten ist, weist **26** als intensivsten Übergang den Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ bei $\lambda = 698$ nm auf. Dies liegt zum einen an der veränderten Koordinationssphäre der Eu^{3+} -Ionen in **26** – **28**, die anstelle der Koordinationszahl 7+1 in **21**, durch die Koordinationszahl acht in **26** – **28** gekennzeichnet ist. Durch die stärker verzerrte Koordinationssphäre in **21** kommt es im Vergleich zu **26** zu einer Erniedrigung der Symmetrie und somit zu einer Lockerung des spektroskopischen Verbots für den Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.^[377] Eine weitere Erklärung für den intensiven Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ in **26** kann die durch den zusätzlichen Pyridin-Liganden erhöhte Polarisierbarkeit der koordinierenden Liganden darstellen, da es bei einer größeren Polarisierbarkeit zu einem besseren Überlapp zwischen Ligand- und Lanthanid-Orbitalen kommt, die letztlich zu einer Vergrößerung der Intensität des Übergangs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ führt.^[423-424]

In der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.50$ (**27**)) ist der Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Ionen bei $\lambda = 543$ nm hingegen intensiver als der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ der Eu^{3+} -Ionen bei $\lambda = 699$ nm (Abb. 91, Kap. 6.4.2). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Tb^{3+} -Ionen durch einen Antenneneffekt des $[\text{BSB}]^-$ -Anions angeregt werden, während die Eu^{3+} -Ionen überwiegend direkt angeregt werden, was spektroskopisch verboten ist und somit zu einer

geringeren Intensität führt. Bestätigt wird dieser Umstand durch die Anregungsspektren der Verbindungen **26** – **28**, die für Eu^{3+} die charakteristischen scharfen Banden aufweisen, die mit einer direkten Anregung einhergehen (vgl. Abb. 63 sowie Abb. 91 und 92, Kap. 6.4.2). Im Gegensatz dazu beobachtet man für Tb^{3+} in **26** – **28** keine direkte Anregung, sondern breite Banden, die auf ${}^*S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge des $[\text{BSB}]^-$ -Anions zurückgehen.

Bemerkenswerterweise kommt es mit einem größeren Gehalt an Tb^{3+} -Ionen in den Verbindungen **27** und **28** zu einer erneuten Umkehr in der Intensität der Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sowie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ der Eu^{3+} -Ionen. Dies kann zum einen daran liegen, dass es neben eindeutig Eu^{3+} - bzw. Tb^{3+} -Ionen zuzuordnenden Übergängen in den Emissionsspektren von **26** – **28** auch Banden gibt, bei denen es zu einer Überlagerung von Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Übergängen kommt. So lässt sich beispielsweise die Bande bei etwa $\lambda = 615$ nm sowohl dem Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ der Eu^{3+} -Ionen als auch dem Übergang ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ der Tb^{3+} -Ionen zuordnen (vgl. Abb. 63 sowie Abb. 91 und 92, Kap. 6.4.2). Zum anderen ist es denkbar, dass es in den Verbindungen **27** und **28** zu einem Metall-Metall-Energie-Transfer von den Tb^{3+} -Ionen auf die Eu^{3+} -Ionen kommt, was zum Beispiel anhand der Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) gezeigt werden konnte.^[334] Dabei kann Energie von den 5D_4 -Zuständen der Tb^{3+} -Ionen auf die energetisch geringfügig tiefer liegenden 5D_0 -Zustände der Eu^{3+} -Ionen übertragen werden, was zu einer Lockerung des Paritätsverbots führen kann und damit zu einer größeren Intensität des Übergangs ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ in **27** und **28**.

Durch den unterschiedlichen Gehalt an Eu^{3+} und Tb^{3+} in den Verbindungen **26** – **28** kommt es zu einem Mischen der Lumineszenzfarben der jeweiligen Lanthanid-Ionen, was zu Chromatizitäten führt, die im Gegensatz zu den reinen Ionen deutlich verändert sind (vgl. Abb. 64). Durch Eintragung der entsprechenden Farbkoordinaten der Emission von **26** – **28** in ein Farbpunktdiagramm findet man für **26** einen schwach orange-roten, für **27** einen gelben und für **28** einen gelb-grünen Farbton der jeweiligen Lumineszenz.

Somit ist es möglich, die Lumineszenzfarbe von Verbindungen mit dem $[\text{BSB}]^-$ -Anion durch den Gehalt an verschiedenen Lanthanid-Ionen zu beeinflussen und Mischfarben zu kreieren, die mit den reinen Lanthanid-Ionen nicht zugänglich sind.

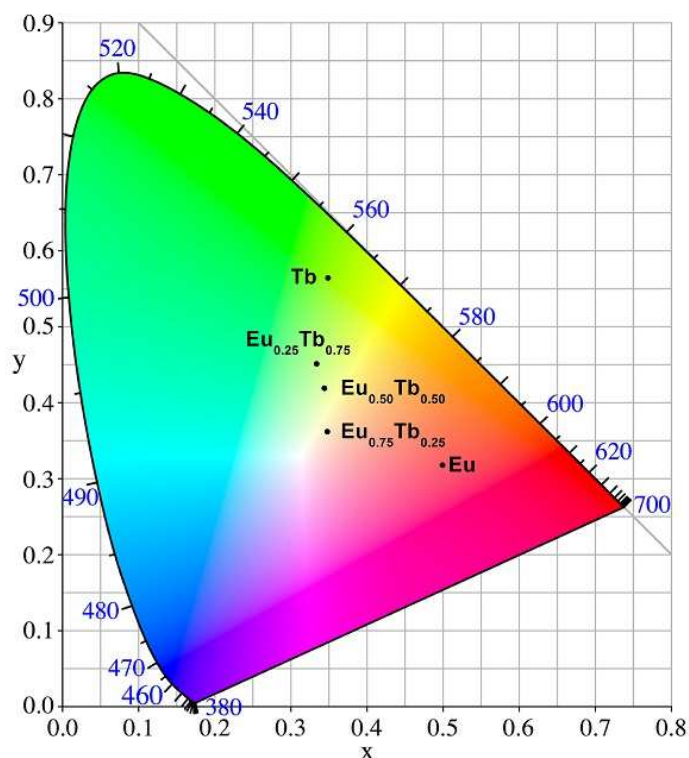


Abb. 64: Farbpunktendiagramm mit den Farbkordinaten der Verbindungen $\frac{1}{2}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (26), 0.50 (27), 0.25 (28)) sowie zum Vergleich den Farbkordinaten der Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (21), Tb (22)).

Auch das eindimensionale Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (30) zeigt bei Anregung mit Licht einer UV-Lampe ($\lambda = 365$ nm) intensive Lumineszenz in der für Tb^{3+} -Ionen charakteristischen grünen Farbe (vgl. Abb. 65). Das Emissionsspektrum von 30 weist die charakteristischen scharfen Banden der Tb^{3+} -Übergänge auf (vgl. Abb. 65 und Tabelle 37) und zeigt ein Maximum für den Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ bei $\lambda = 542$ nm. Im Anregungsspektrum von 30 lassen sich neben einer breiteren Bande bei $\lambda = 312$ nm ebenfalls signifikante Banden beobachten, die für eine direkte Anregung der Tb^{3+} -Ionen sprechen und den Übergängen ${}^7\text{F}_6 \leftarrow {}^5\text{D}_{0-3}$ zugeordnet werden können (vgl. Tabelle 37).

Tabelle 37: Beobachtete intra-4f-Übergänge (Anregung und Emission) sowie die Abklingzeit von $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (30).

	Intra-4f Übergänge	Wellenlänge /nm	Abklingzeit / ms
Tb^{III} (30)	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_3$	352, 359, 370, 378	$\tau_1 = 0.461(2)$
	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_0$	486, 542, 585, 618, 643, 667, 677	

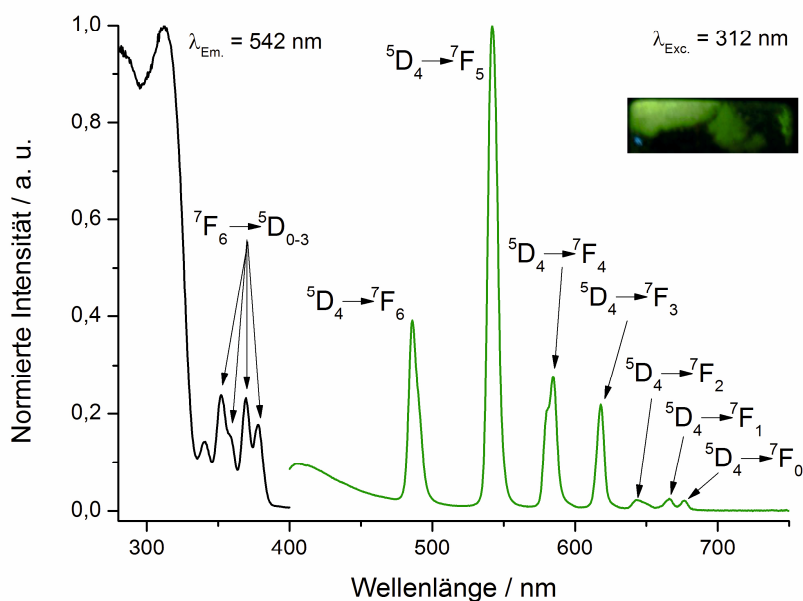


Abb. 65: Anregungs- und Emissionsspektrum von ${}^1_{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**). Außerdem eine Fotografie der Bulk-Substanz von **30** bei Anregung mit Licht einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc.}} = 365$ nm).

Die Bande bei $\lambda = 312$ nm kann ${}^1S_1 \leftarrow S_0$ Übergängen des an Tb^{3+} koordinierenden Phthalsäurerests zugeordnet werden. Somit kann die Anregung der Tb^{3+} -Ionen in **30** einerseits direkt erfolgen und andererseits über einen Antenneneffekt des Phthalat-Anions. Dieser ist allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als in der vergleichbaren Tb^{3+} -haltigen Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**), was sich beispielsweise an der für **30** bestimmten Abklingzeit feststellen lässt (vgl. Tabelle 37 sowie Tabelle 48 und Abb. 90, Kap. 6.4.2).

Diese ist mit $\tau_1 = 0.461(2)$ ms zwar in einem Größenordnungsbereich, der für Lanthanid-Ionen typisch ist, allerdings gegenüber der Abklingzeit von $\tau_1 = 1.260(4)$ ms (**22**) deutlich verkürzt.^[378, 380] Dies kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss der Wassermoleküle in der Koordinationssphäre der Tb^{3+} -Ionen zurückgeführt werden, die dafür bekannt sind, durch vibronische Kopplung der OH-Schwingungen Energie von Ln^{3+} -Ionen abzuziehen, was zu einem Rückgang der Intensität der Emission bei gleichzeitiger Verkürzung der Lebensdauer angeregter Zustände einhergeht.^[425]

4.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate

Im nachfolgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen für die Verbindungen **13** – **30** zusammenfassend vorgestellt und diskutiert. Ausgewählte und für die Verbindungen $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**), ${}^1[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Pr (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)) sowie ${}^2[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)) charakteristische Banden sind dazu in Tabelle 38 zusammengetragen. Für eine ausführliche Auflistung aller Schwingungsbanden sei auf die Synthesevorschriften in Kapitel 6.3 verwiesen.

Die IR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **13** – **25** kann anhand zweier signifikanter, charakteristischer Schwingungsbanden erfolgen. Dies ist zum einen die Valenzschwingung der C=O-Gruppe der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen, die für $\text{Na}[\text{BSB}]$ bei $\tilde{\nu} = 1611 \text{ cm}^{-1}$ gefunden wird. Durch Koordination an die Lanthanid-Ionen kommt es zu einer bathochromen Verschiebung dieser Schwingungsbande um 6 bis 14 cm^{-1} in den Verbindungen **13** – **25** (vgl. Tabelle 38 sowie Abb. 66 und 67). Darüber hinaus ist auch die Valenzschwingung der $[\text{BO}_4]$ -Einheit in den Verbindungen geeignet, um das Vorhandensein der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen in den Bulk-Substanzen von **13** – **25** nachzuweisen. Diese Bande tritt üblicherweise bei Wellenzahlen von ungefähr $\tilde{\nu} = 750 \text{ cm}^{-1}$ auf und kann in allen IR-Spektren der synthetisierten Verbindungen beobachtet werden.^[426] Weiterhin werden für die Verbindungen **13** – **25** auch mehrere Schwingungsbanden zwischen $\tilde{\nu} = 1200 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Diese sind auf B–O–C-Valenzschwingungen zurückzuführen, die durch Wechselwirkung der aromatischen Ringe und der $[\text{BO}_4]$ -Einheiten der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zustande kommen.

Neben den charakteristischen Schwingungen, die den $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zugeschrieben werden können, beobachtet man in den IR-Spektren von **13** – **25** auch Schwingungsbanden, die auf verschiedene Schwingungsmodi der koordinierenden Pyridinmoleküle zurückgehen (vgl. Abb. 66 und 67, sowie Abb. 93 – 95, Kap. 6.4.2). Dies umfasst beispielsweise die C-H-Valenzschwingungen die bei einigen Verbindungen wie beispielsweise **13** (vgl. Abb. 93, Kap. 6.4.2) bei $\tilde{\nu} \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden können. Darüber hinaus sind die Schwingungsbanden zwischen $\tilde{\nu} = 1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, die für alle Verbindungen **13** – **25** beobachtet werden, kennzeichnend für die Valenzschwingungen der aromatischen Pyridinringe. Allerdings kann hier auch eine Überlagerung mit Valenzschwingungen stattfinden, die

auf die Phenylringe der [BSB]⁻-Anionen zurückzuführen sind. Dies lässt eine Unterscheidung der jeweiligen Ringsysteme folglich nicht zu.

Tabelle 38: Ausgewählte Schwingungsbanden für die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen [ErCl₂(py)₄BSB] (**13**), ¹_∞[Ln(BSB)₃(py)₂] (Ln = Y (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Pr (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)) sowie ²_∞[Ln(BSB)₃(py)] (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)).

Verbindung	Schwingungsbande	Wellenzahl / cm ⁻¹
[ErCl ₂ (py) ₄ BSB] (13)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1598
	$\tilde{\nu}$ (BO)	754
¹ _∞ [Y(BSB) ₃ (py) ₂] (14)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1600
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
¹ _∞ [La(BSB) ₃ (py) ₂] (15)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1599
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
¹ _∞ [Ce(BSB) ₃ (py) ₂] (16)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1599
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
¹ _∞ [Pr(BSB) ₃ (py) ₂] (17)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1597
	$\tilde{\nu}$ (BO)	750
¹ _∞ [Nd(BSB) ₃ (py) ₂] (18)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1599
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
¹ _∞ [Sm(BSB) ₃ (py) ₂] (19)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1599
	$\tilde{\nu}$ (BO)	750
² _∞ [Sm(BSB) ₃ (py)] (20)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1597
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
² _∞ [Eu(BSB) ₃ (py)] (21)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1599
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
² _∞ [Tb(BSB) ₃ (py)] (22)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1601
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
² _∞ [Dy(BSB) ₃ (py)] (23)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1601
	$\tilde{\nu}$ (BO)	752
² _∞ [Ho(BSB) ₃ (py)] (24)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1605
	$\tilde{\nu}$ (BO)	754
² _∞ [Er(BSB) ₃ (py)] (25)	$\tilde{\nu}$ (COO)	1601
	$\tilde{\nu}$ (BO)	755

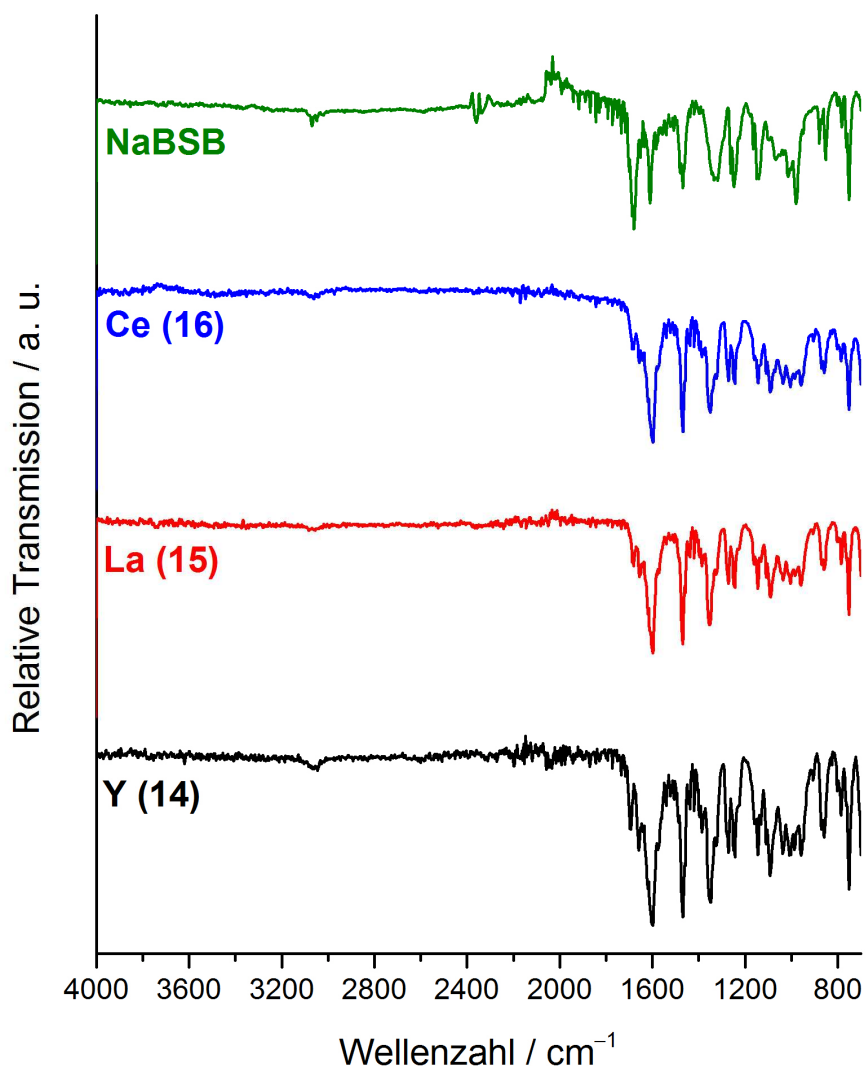


Abb. 66: IR-Spektren der Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (14), La (15), Ce (16)) im Vergleich mit dem IR-Spektrum von NaBSB.

Eine Unterscheidung der Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (14), La (15), Ce (16), Pr (17), Nd (18), Sm (19)) sowie $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25)) ist anhand der IR-spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich. Dies liegt daran, dass die Vertreter beider Strukturtypen dieselben charakteristischen Schwingungsbanden aufweisen, die allenfalls marginal gegeneinander verschoben sind.

Dies spiegelt sich auch in den IR-Spektren der Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (26), 0.50 (27), 0.25 (28)) wider (vgl. Abb. 96, Kap. 6.4.2). Die IR-Spektren von 26 – 28 weisen sowohl die charakteristischen Banden der C=O-Einheiten bei etwa $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ auf, als auch die Bande der B-O-Valenzschwingung bei rund $\tilde{\nu} = 750 \text{ cm}^{-1}$. Da diese sich für alle drei Verbindungen kaum verändern, ist ebenfalls keine Unterscheidung der einzelnen Verbindungen anhand ihrer IR-Spektren möglich.

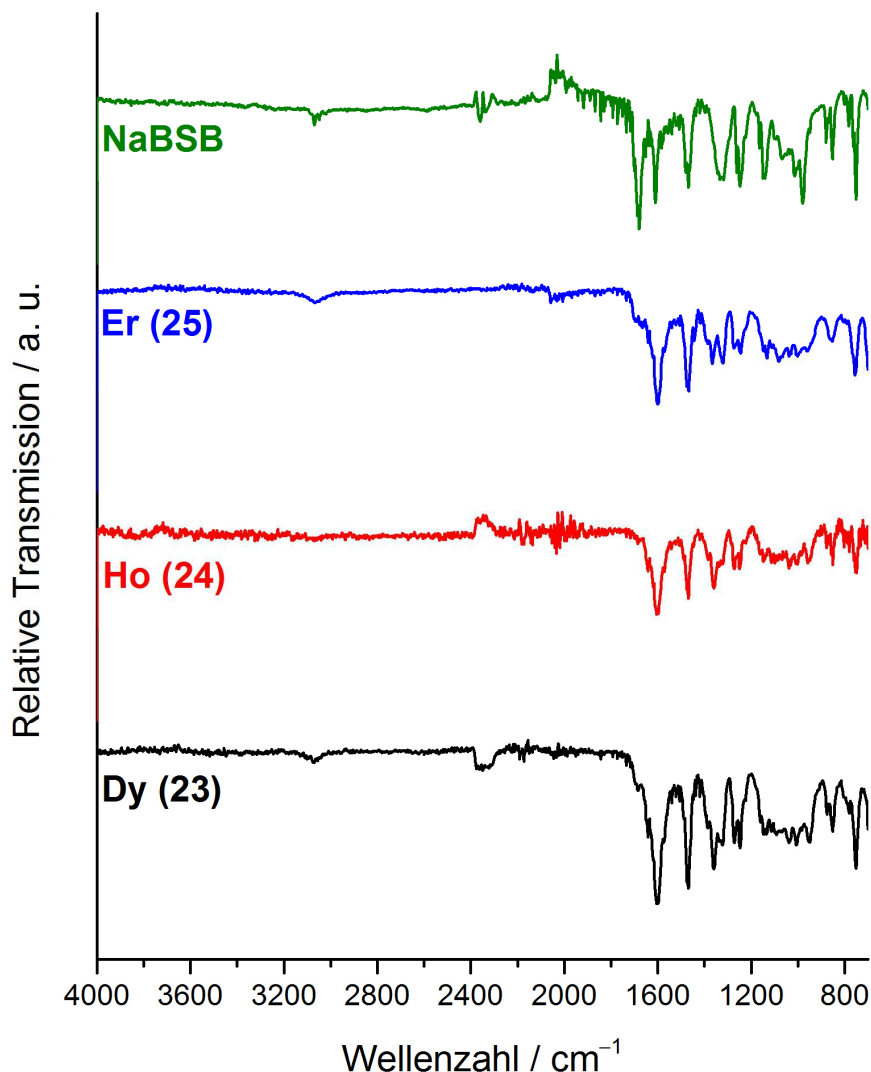


Abb. 67: IR-Spektren der Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)) im Vergleich mit dem IR-Spektrum von NaBSB.

Das IR-Spektrum der Verbindung $[\text{EMIm}]_2[\text{YCl}_5(\text{py})]$ (**29**) ist hingegen von den Schwingungsbanden des koordinierenden Pyridinmoleküls sowie den $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen geprägt (vgl. Abb. 68). Allerdings ist auch hier keine Unterscheidung zwischen den beiden letztgenannten Molekülen möglich. Dies liegt daran, dass die C-H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3063$ und 3098 cm^{-1} , die Valenzschwingungen der C=C-Doppelbindungen bei $\tilde{\nu} = 1632 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Valenzschwingungen der aromatischen Ringsysteme bei $\tilde{\nu} = 1442$ und 1486 cm^{-1} sowohl den Pyridinmolekülen, als auch den $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen zugeordnet werden können.^[427-428] Die für eine Unterscheidung der beiden Moleküle relevanten symmetrischen und asymmetrischen C-H-Valenzschwingungen der Alkylreste der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen zwischen 2900 und 3000 cm^{-1} sind im IR-Spektrum von **29** von einer breiten Bande überdeckt,

die auf OH-Valenzschwingungen von Wassermolekülen zurückgeht, die aufgrund des hygroskopischen Charakters von **29** während der Messung detektiert wurden.

Das IR-Spektrum der Verbindung $\frac{1}{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) weist einige charakteristische Banden auf (vgl. Abb. 69). Dies umfasst zunächst eine breite Bande zwischen $\tilde{\nu} = 3000$ und 3600 cm^{-1} , die den koordinierenden Wassermolekülen in **30** zuzuordnen ist. Die intensive und scharfe Bande bei $\tilde{\nu} = 1666 \text{ cm}^{-1}$ kann sowohl mit Valenzschwingungen der C=O-Gruppen als auch der C=C-Doppelbindungen erklärt werden. Wie auch in den zuvor beschriebenen Verbindungen finden sich auch im IR-Spektrum von **30** charakteristische Schwingungsbanden aromatischer Ringsysteme. Diese treten bei $\tilde{\nu} = 1453$ und 1478 cm^{-1} auf und können den Phthalsäureresten in den $[\text{PHB}]^-$ -Anionen zugeordnet werden. Dies gilt ebenso für die Bande bei $\tilde{\nu} = 725 \text{ cm}^{-1}$, die charakteristisch für die $[\text{BO}_4]$ -Einheiten der $[\text{PHB}]^-$ -Anionen ist.

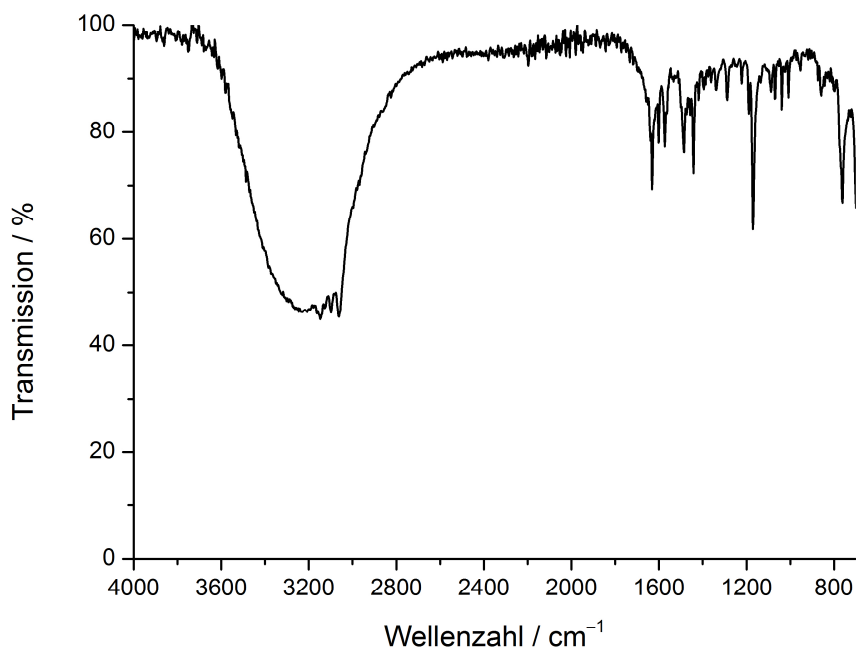


Abb. 68: IR-Spektrum der Verbindung $[\text{EMIm}]_2[\text{YCl}_5(\text{py})]$ (**29**).

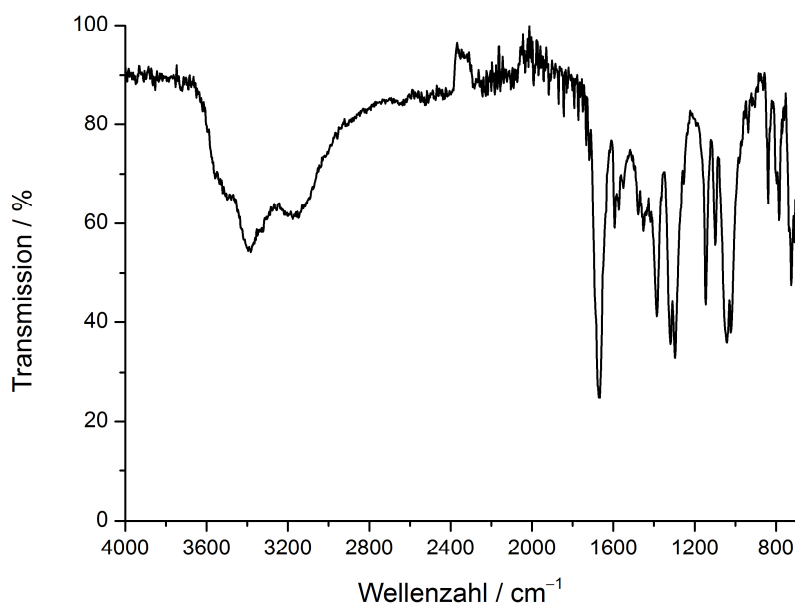


Abb. 69: IR-Spektrum der Verbindung $\frac{1}{2}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**).

4.4 Thermische Eigenschaften der erhaltenen Lanthanid-Spiroborate

In diesem Abschnitt werden die thermischen Eigenschaften der Verbindungen mit dem $[\text{BSB}]^-$ -Anion anhand der ausgewählten Vertreter $\frac{1}{2}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**16**), Pr (**17**)) sowie $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**22**), Dy (**23**)) erläutert und hinsichtlich der auftretenden thermischen Prozesse diskutiert. Dazu wurden die genannten Substanzen **16**, **22** und **23** mittels simultaner Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie mit einer konstanten Heizrate von 3 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von $30 \text{ }^\circ\text{C} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Außerdem wurde das eindimensionale Koordinationspolymer **17** mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von $30 \text{ }^\circ\text{C} - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ charakterisiert. Alle durchgeführten Messungen fanden in einem kontinuierlichen Argon-Stickstoff-Gasstrom mit einer Durchflussrate von 40 mL min^{-1} statt.

Das eindimensionale Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Ce}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**16**) ist bis zu einem Temperaturbereich von etwa $210 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil (vgl. Abb. 70). Damit weist **16** eine höhere thermische Stabilität auf, als das in dieser Arbeit verwendete Salz $\text{Na}[\text{BSB}]$, welches sich als Feststoff bereits ab $160 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt (vgl. Abb. 97, Kap. 6.4.2).

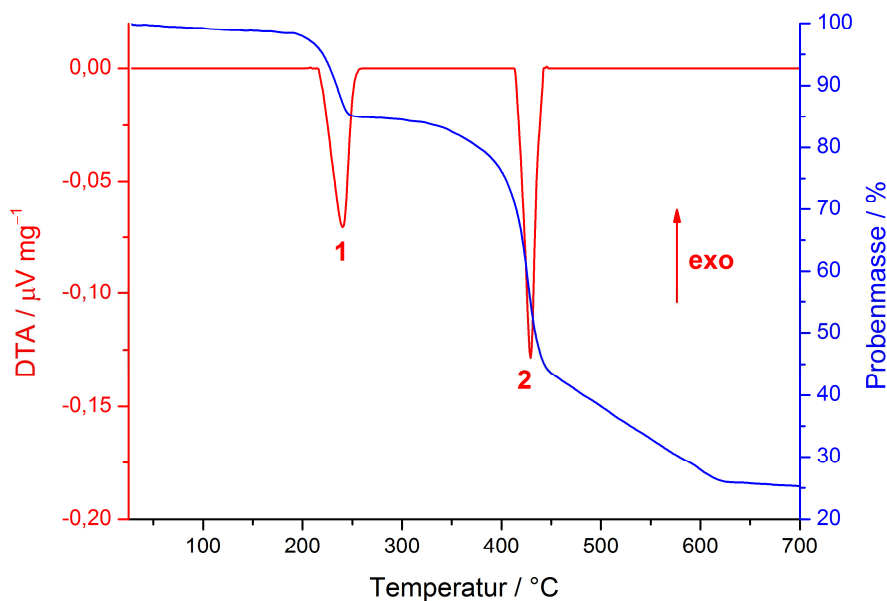


Abb. 70: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $\frac{1}{2}[\text{Ce}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**16**) mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} .

Das endotherme Signal *1*, das bei 215 °C einsetzt, hängt mit einem Massenverlust von 13% zusammen, der sich durch die Freisetzung der koordinierenden Pyridinmoleküle erklären lässt (ber. Massenverlust: 14%). Das endotherme Signal *2*, das zwischen 410 und 440 °C auftritt, ist mit einem signifikanten Massenverlust von etwa 45% verbunden und korrespondiert mit der Zersetzung des Koordinationspolymers **16**. Eine potentielle Erklärung für den Massenverlust ist die Freisetzung von zwei Äquivalenten der koordinierenden $[\text{BSB}]^-$ -Anionen, wenngleich der experimentell beobachtete Massenverlust geringfügig niedriger ausfällt als hierfür zu erwarten wäre (ber. Massenverlust: 49%). Die Restmasse der DTA/TG-Untersuchung von **16** beträgt etwa 25% , allerdings sind keine empirischen Aussagen hinsichtlich der Zusammensetzung des Rückstands möglich.

Im Gegensatz zu **16** weist die isotype Verbindung $\frac{1}{2}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**) eine geringfügig höhere thermische Stabilität auf, was sich beispielsweise anhand des endothermen Signals *1* zeigt, das bei 220 °C einsetzt (vgl. Abb. 71) und mit einem Massenverlust von 13% einhergeht, der erneut der Freisetzung der koordinierenden Pyridinmoleküle zugeschrieben wird (ber. Massenverlust: 14%). Das endotherme Signal *2* tritt in einem Temperaturbereich zwischen 440 °C und 475 °C auf und belegt damit die höhere thermische Stabilität von **17** im Vergleich zu **16**. Signal *2* hängt mit einem Massenverlust von 26% zusammen, der auf die Zersetzung

des eindimensionalen Koordinationspolymers hindeutet und mit der Abgabe eines [BSB]⁻-Anions assoziiert wird (ber. Massenverlust: 25 %). Darüber hinaus beobachtet man ein zusätzliches endothermes Signal 3 bei 795 °C, das mit keinem Massenverlust einhergeht, sondern den Schmelzpunkt von NaCl anzeigt.^[429] Dieses ist somit in geringen Anteilen in der Bulk-Substanz von **17** vorhanden, was auch mittels Pulverdiffraktometrie gezeigt werden konnte (vgl. Kap. 4.2.3).

Das zweidimensionale Koordinationspolymer $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) zeigt verglichen mit den Verbindungen **16** und **17** eine nochmals größere thermische Stabilität, da das erste endotherme Signal 1 bei 250 °C einsetzt (vgl. Abb. 72). Der mit dem Signal 1 zusammenhängende Massenverlust von 6 % wird hierbei der Abgabe des koordinierenden Pyridinmoleküls in **22** zugeordnet (ber. Massenverlust: 7 %).

Das endotherme Signal 2 setzt bei etwa 430 °C ein, wird allerdings ab etwa 440 °C von einem stark exothermen Signal überlagert. Aufgrund dieses endo/exo-Prozesses ist eine Interpretation der DTA -Untersuchung nur bis zum Beginn des endothermen Prozesses seriös möglich. Auch scheint sich im Unterschied zu **16** und **17** ein weiteres, endothermes Signal 3 zwischen 550 °C und 610 °C anzudeuten, dessen Deutung sich aus genanntem Grund ebenfalls schwierig gestaltet.

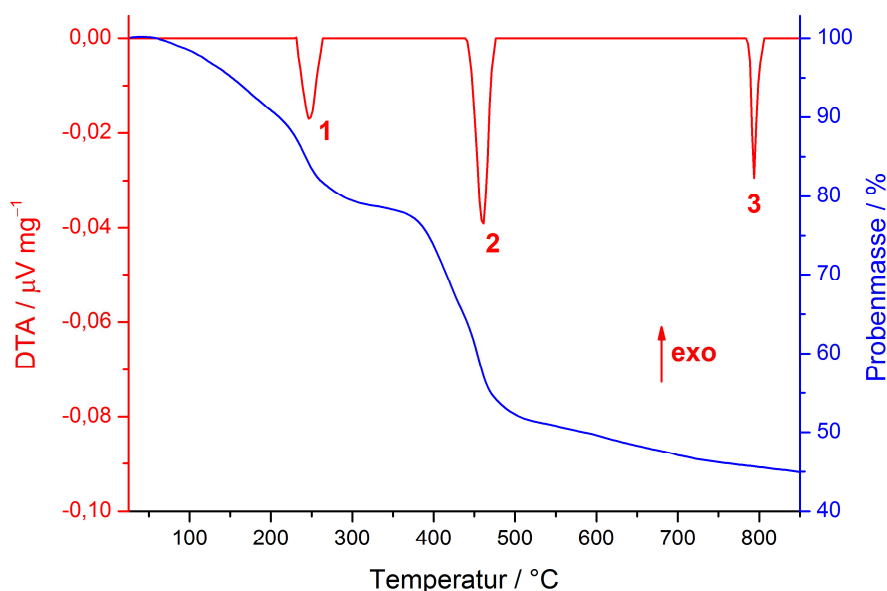


Abb. 71: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $\frac{1}{3}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**) mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} .

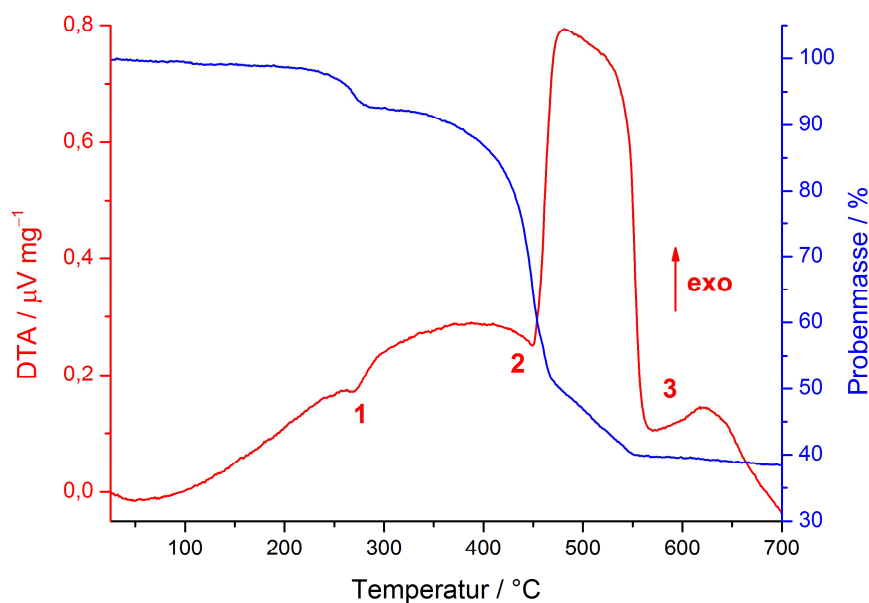


Abb. 72: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**) mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} .

Anhand der TG-Kurve können hierbei zusätzliche Rückschlüsse gezogen werden, da die beschriebenen Prozesse mit einem mehrstufigen Massenverlust von insgesamt 53 % korrespondieren, der mit der Abgabe zweier koordinierender $[\text{BSB}]^-$ -Anionen verbunden ist (ber. Massenverlust: 52 %). Über die Zusammensetzung der verbliebenen Restmasse von etwa 38 % kann hingegen keine Aussage getroffen werden.

Die experimentellen Befunde der thermischen Analyse von **22** werden durch die Ergebnisse der DTA/TG-Untersuchungen von $\frac{2}{3}[\text{Dy}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**23**) bestätigt (vgl. Abb. 73).

Dabei beobachtet man zunächst ein endothermes Signal *1* bei 240 °C , das mit einem Massenverlust von 6 % einhergeht und die Freisetzung des koordinierenden Pyridinmoleküls anzeigt (ber. Massenverlust: 7 %). Wie auch schon für **22** tritt auch für **23** ein weiteres endothermes Signal *2* bei 430 °C auf, das ab 450 °C erneut von einem stark exothermen Prozess überlagert wird. Somit können auch bei **23** Rückschlüsse hinsichtlich der DTA-Kurve nur bis zum Einsetzen dieses endo/exo-Prozesses gezogen werden. Dies gilt auch für das endotherme Signal *3*, das zwischen 600 °C und 630 °C festgestellt werden kann. Die beobachteten Prozesse hängen allerdings mit einem Massenverlust von insgesamt 55 % zusammen, der erneut der Freisetzung von zwei Äquivalenten an $[\text{BSB}]^-$ -Anionen zugeordnet wird (ber. Massenverlust: 52 %).

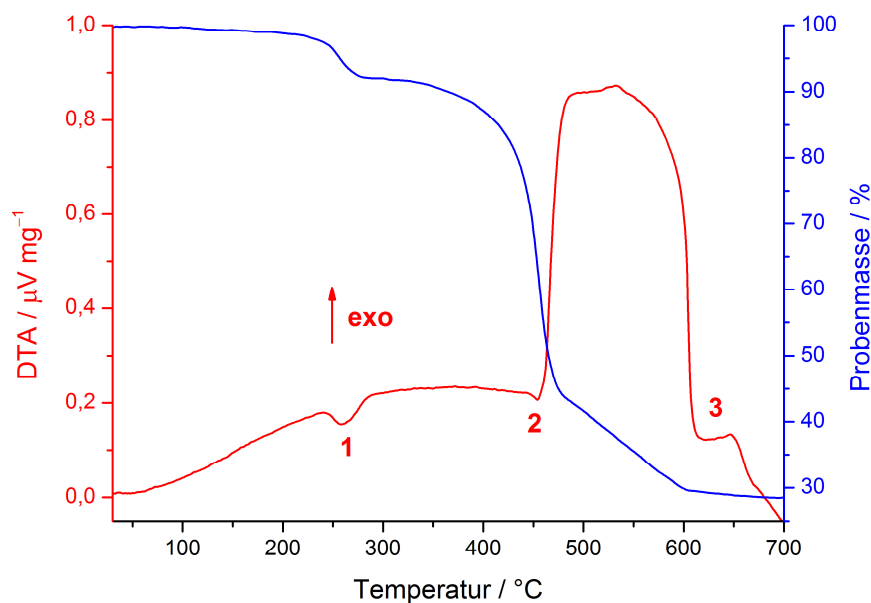


Abb. 73: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $\frac{2}{\infty}[\text{Dy}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**23**) mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} .

Somit zeigen sowohl die Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**16**), Pr (**17**)) als auch $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**22**), Dy (**23**)) abgesehen von der Freisetzung der koordinierenden Pyridinmoleküle eine thermische Stabilität bis hin zu Temperaturen von etwa $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ehe eine Zersetzung mit Abgabe der $[\text{BSB}]^-$ -Anionen eintritt. Damit erweisen sich die Lanthanid-haltigen Verbindungen **16**, **17**, **22** und **23** als deutlich stabiler als vergleichbare Verbindungen, wie etwa das Salz $\text{Na}[\text{BSB}]$, das als Feststoff bereits ab Temperaturen von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung zeigt (vgl. Abb. 97, Kap. 6.4.2).

5. Zusammenfassung

Das wesentliche Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese von neuen Lanthanid-Koordinationsverbindungen auf Basis von Cyano- und Spiroboraten. Hierzu konnten vielfältige Syntheserouten untersucht und entwickelt werden, die eine Koordination der jeweiligen Borat-Anionen an die eingesetzten Lanthanid-Ionen ermöglichen und so zu Zielverbindungen führen, die in Form von Komplexen oder Koordinationspolymeren vorliegen können. Zentrales Interesse galt hierbei den Eigenschaften der Zielverbindungen, vor allem den Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Koordinationspolymere und MOFs. Darüber hinaus wurden die Verbindungen auch eingehend hinsichtlich ihrer thermischen und schwingungsspektroskopischen Charakteristika analysiert und diskutiert.

Die strukturelle Vielfalt der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen erstreckt sich von eindimensionalen, strangartigen Koordinationspolymeren bis hin zu dreidimensionalen Gerüststrukturen für die untersuchten Lanthanid-Cyanoborate, während die neuen Lanthanid-Spiroborate neben Komplexen und eindimensionalen Koordinationspolymeren auch zweidimensionale Koordinationspolymere mit Schichtstrukturen ausbilden können. Eine Übersicht über die erhaltenen Lanthanid-Cyanoborate und Lanthanid-Spiroborate geben die Abbildungen 74 und 75.

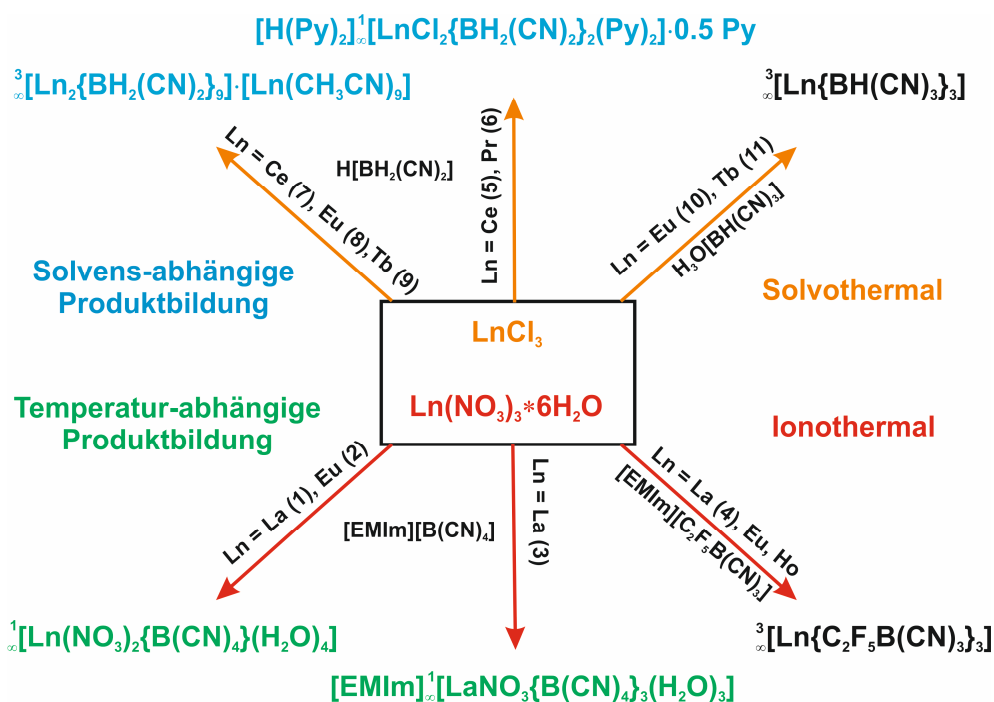


Abb. 74: Schematische Übersicht der Verbindungen, die in dieser Arbeit mit Cyanoborat-Anionen dargestellt werden konnten.

Wie bereits angesprochen, standen als Borat-haltige Liganden eine Reihe unterschiedlicher Säuren, ionischer Flüssigkeiten sowie Salze zur Verfügung, deren Anionen sich der Gruppe der Cyanoborate oder der Spiroborate zuordnen lassen. Diese wurden in Gegenwart von Lanthanid-Salzen wie LnCl_3 oder $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Lösung oder der reinen ionischen Flüssigkeit umgesetzt und bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber den Lanthanid-Ionen untersucht.

Dabei konnten mittels Ionothermalsynthese die eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Eu (**2**)) sowie $[\text{EMIm}]^1_2[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) und das homoleptische, dreidimensionale Koordinationspolymer ${}^3_2[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (**4**) erhalten werden. Die Bildung der Verbindungen **1** – **3** ist von der Reaktionstemperatur abhängig und zeigt für **3** bemerkenswerterweise eine vollständige Transformation der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ in das anionische Koordinationspolymer **3**. Allen Verbindungen **1** – **4** ist gemein, dass durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ bzw. $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ als Reaktionsmedium und -partner ein ausgeprägter struktur-dirigierender Einfluss der jeweiligen IL beobachtet werden kann, der zu Produkten führt, die aus Lösung so nicht erhalten werden können.

Während bei den genannten Ionothermalsynthesen die verwendete IL großen Einfluss auf die Produktbildung hat, kommt bei Solvothermalsynthesen dem eingesetzten Lösungsmittel große Bedeutung zu, was sich anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen illustrieren lässt. Bei Reaktionen der Säuren $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{H}_3\text{O}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Lanthanidchloriden in Pyridin oder Acetonitril zeigt sich, dass die Donorstärke des jeweiligen Lösemittels entscheidend für die beobachteten Strukturen ist. So finden sich in der direkten Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen in den eindimensionalen, strangartigen Koordinationspolymeren $[\text{H}(\text{py})_2]{}^1_2[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2] \cdot 0.5\text{py}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**5**), Pr (**6**)) neben den verknüpfenden $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen auch koordinierende Pyridinmoleküle. Im Gegensatz dazu treten die Acetonitrilmoleküle, die eine geringere Donorstärke aufweisen, in den Verbindungen ${}^3_2[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**7**), Eu (**8**), Tb (**9**)) lediglich in der Koordinationssphäre der in die Gerüststruktur eingelagerten Komplexe $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ auf, während für die dreidimensionalen Koordinationspolymere ${}^3_2[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**10**), Tb (**11**)) keine Beteiligung der Lösemittelmoleküle an den erhaltenen Produkten beobachtet wird.

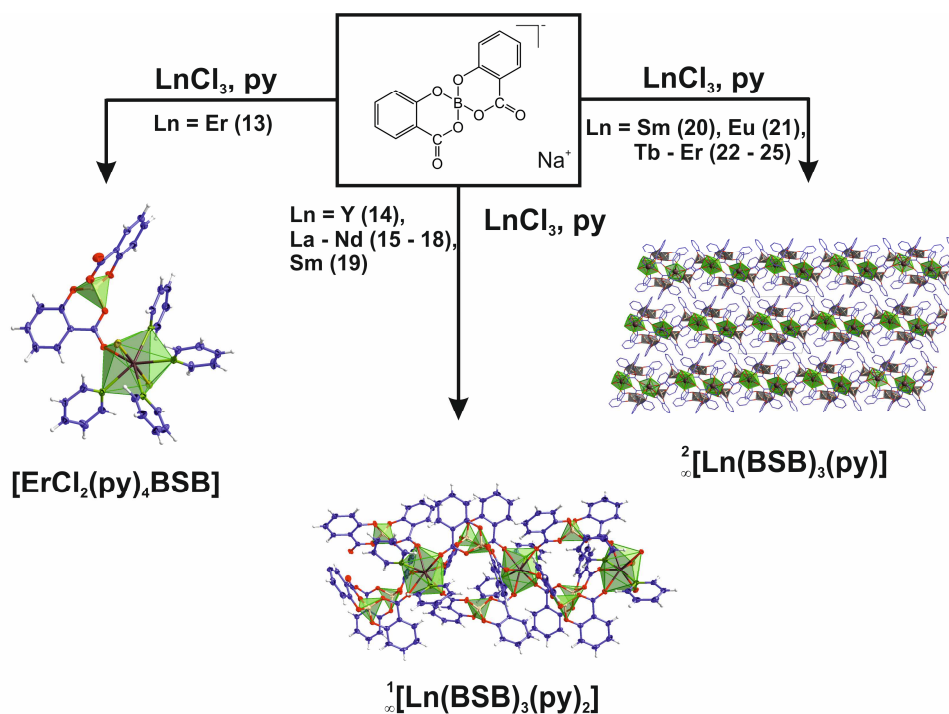


Abb. 75: Schematische Übersicht der Verbindungen, die in dieser Arbeit mit dem $[\text{BSB}]^-$ -Anion dargestellt werden konnten.

Neben den erwähnten Cyanoboraten wurden auch Spiroborate in dieser Arbeit verwendet und hinsichtlich ihrer Eignung zum Aufbau neuer Koordinationsverbindungen mit Lanthanidionen untersucht. Dabei erwies sich die Auswahl geeigneter Spiroborate als Herausforderung, da etwa die Anionen $[\text{BOB}]^-$ (BOB = Bisoxalatoborat) und $[\text{Catbox}]^-$ (Catbox = Catecholato-oxalatoborat) in Gegenwart der Lewis-aciden Lanthanidverbindungen zu einer Abgabe von funktionellen Gruppen wie etwa Oxalateinheiten neigen. Dies konnte beispielsweise anhand der Bildung des Komplexes $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**) oder der literaturbekannten Verbindungen $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu}$) gezeigt werden, wobei sich letztere bei der Umsetzung von ionischen Flüssigkeiten mit dem $[\text{Catbox}]^-$ -Anion und $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildeten.

Im Unterschied dazu lassen sich bei Reaktionen der Lanthanidchloride mit $\text{Na}[\text{BSB}]$ (BSB = Bis(salicylato)borat) durch Anionenmetathese in Pyridin vielfältige Produkte darstellen (vgl. Abb. 75). Dabei kommt es zunächst zur Bildung von Komplexen, was anhand der Verbindung $[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (**13**) aufgezeigt werden konnte. Durch den vollständigen Austausch der Chlorid-Ionen durch $[\text{BSB}]^-$ -Anionen können die eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_\infty[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y (14), La (15), Ce (16), Pr (17), Nd (18), Sm (19)}$) sowie die zweidimensionalen, schichtstrukturartigen Koordinationspolymere ${}^2_\infty[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25)}$) erhalten werden. Ob sich die ein-

oder zweidimensionalen Koordinationspolymere bilden hängt hierbei vom Ionenradius des jeweiligen Lanthanid-Ions und von der Menge an eingesetztem Pyridin ab.

Außer den solvothermalen Synthesen der Verbindungen **13** – **25** wurden auch ionothermale Synthesen mit den ionischen Flüssigkeiten [EMIm][BSB] und [EMIm][PHB] (PHB = Bis(phthalato)borat) untersucht. Dabei konnte allerdings kein oder kein vollständiger Einbau der jeweiligen Anionen beobachtet werden. Stattdessen wurden Komplexe [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**) und Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}$ [Tb{*o*-C₆H₄(CO₂)₂}(H₂O)₆][PHB]₂ (**30**) erhalten.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Lanthanid-Koordinationsverbindungen mit Cyano- und Spiroboraten zeigen interessante Lumineszenzeigenschaften, die auf unterschiedliche Prozesse zurückgeführt werden können. Dies umfasst einerseits Verbindungen, deren Lumineszenz von Liganden-basierten Prozessen herrührt, was beispielsweise auf $\frac{3}{\infty}$ [La{C₂F₅B(CN)₃}]₃ (**4**) und den Komplex [EMIm]₂[YCl₅(py)] (**29**) zutrifft. Darüber hinaus kann Lumineszenz beobachtet werden, die auf den spektroskopisch erlaubten 5*d*-4*f*-Übergängen der Ce³⁺-Ionen in den Cyanoborat-haltigen Koordinationspolymeren [H(py)₂]_∞[CeCl₂{BH₂(CN)₂}]₂(py)₂·0.5py (**5**), $\frac{3}{\infty}$ [Ce₂{BH₂(CN)₂}]₉·[Ce(CH₃CN)₉] (**7**) und auch in dem auf dem [BSB]⁻-Anion basierenden Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}$ [Ce(BSB)₃(py)₂] (**16**) beruht. Die meisten Verbindungen in dieser Arbeit zeigen Lumineszenz auf Basis von charakteristischen 4*f*-4*f*-Übergängen der jeweiligen Lanthanidionen, wobei diese wiederum nach den Prozessen unterteilt werden können, die der Anregung der Lanthanid-Ionen zugrunde liegen. So kann für die Verbindungen $\frac{3}{\infty}$ [Ln{BH(CN)₃}]₃ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)) nur direkte Anregung beobachtet werden, während für die Koordinationspolymere $\frac{3}{\infty}$ [Ln₂{BH₂(CN)₂}]₉·[Ln(CH₃CN)₉] (Ln = Eu (**8**), Tb (**9**)) und $\frac{1}{\infty}$ [Eu(NO₃)₂{B(CN)₄}(H₂O)₄] (**2**) sowie auch die Spiroborat-haltige Verbindung $\frac{1}{\infty}$ [Tb{*o*-C₆H₄(CO₂)₂}(H₂O)₆][PHB]₂ (**30**) neben deutlich erkennbarer direkter Anregung auch Hinweise auf einen Antenneneffekt der jeweiligen Anionen vorliegen. Ein ausgeprägter Antenneneffekt des [BSB]⁻-Anions lässt sich für $\frac{1}{\infty}$ [Ln(BSB)₃(py)₂] (Ln = Y (**14**), Ce (**16**), Nd (**18**), Sm (**19**)) und $\frac{2}{\infty}$ [Ln(BSB)₃(py)] (Ln = Sm (**20**), Tb (**22**), Dy (**23**)) nachweisen. Ausnahme bildet hier $\frac{2}{\infty}$ [Eu(BSB)₃(py)] (**21**) dessen Spektren überwiegend direkte Anregung der Eu³⁺-Ionen anzeigen. Im Unterschied zu den bisher erwähnten Verbindungen kann für $\frac{2}{\infty}$ [Ho(BSB)₃(py)] (**24**) und $\frac{3}{\infty}$ [Ho{C₂F₅B(CN)₃}]₃ ein Inner-Filter-Effekt festgestellt werden, der auf Reabsorptionsprozesse der Ho³⁺-Ionen zurückzuführen ist.

Durch die Darstellung von gemischten Koordinationspolymeren $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)) war es außerdem möglich, die Lumineszenz der zu Grunde liegenden Ionen derart zu beeinflussen, dass Mischfarben beobachtet werden konnten. Durch Variation des Gehalts an Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} ist somit eine gezielte Abstimmung der Lumineszenzfarben dieser Verbindungen durchführbar.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit 30 neue Lanthanid-haltige Komplexe und Koordinationspolymere auf Basis von Cyano- und Spiroboraten erfolgreich synthetisiert und umfassend charakterisiert werden, insbesondere hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften, die auf vielfältige photophysikalische Prozesse zurückgeführt werden können.

6. Anhang

6.1 Präparative Methoden, verwendete Chemikalien und Geräte

In den folgenden Abschnitten werden einige Anmerkungen zur allgemeinen Arbeitsweise gemacht, die für die durchgeführten Synthesen relevant sind. Darüber hinaus wird eine Übersicht der verwendeten Chemikalien, Geräte und Software gegeben, die im Verlauf der Arbeiten, die dieser Dissertation zu Grunde liegen, zum Einsatz kamen.

6.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und verwendete Chemikalien

Soweit nicht anders in den Synthesevorschriften angegeben, wurden alle experimentellen Arbeitsschritte unter Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Dazu wurde entweder in Handschuhkästen gearbeitet oder unter Anwendung von Vakuum-Schutzgas- sowie Schlenk-Techniken. Als Reaktionsgefäße wurden überwiegend Ampullen aus Duran[®]-Glas verwendet, die zuvor selbstständig aus Glasrohren ($\varnothing = 10$ mm, Wandstärke: 1.8 mm) angefertigt wurden. Die Bearbeitung der Ampullen (Länge: 8 – 14 cm) erfolgte dabei mit einem Sauerstoff-Propangas-Brenner. Damit die Glasampullen auch an Vakuum-Schutzgas-Anlagen verwendet werden konnten, wurden Aufsätze verwendet, die mit einer Quetschdichtung mit einfacher Verschraubung und Glasschliff versehen sind (sogenannte „Quick-Fit“-Technik). Nach der Einwaage der jeweiligen Reaktanden wurden die befüllten Ampullen unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) am Sauerstoff-Propangas-Brenner abgeschmolzen.

Das kontrollierte Erhitzen der Ansätze in Glasampullen wurde mit Röhrenöfen durchgeführt, deren zylindrische Röhren aus Korund-Keramik gefertigt sind. Das Aufheizen erfolgte mit einem Kanthal-Heizdraht, der asymmetrisch um das Ofenrohr gewickelt ist. Die Steuerung des Heizvorgangs wurde mit Temperaturreglern (Modell 2416, Fa. Eurotherm) und NiCr/Ni-Temperaturelementen gewährleistet.

Die für die Synthesen verwendeten Lanthanidchloride wurden, sofern nicht anders genannt, gemäß der Ammoniumhalogenid-Route^[430] selbst dargestellt. Die eingesetzten Borate wurden durch Mitarbeiter des Arbeitskreises von *Prof. Dr. Maik Finze* dargestellt und für die Experimente in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt. Die getrockneten Lösemittel wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Eine genaue Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien ist in Tabelle 39 gegeben.

Tabelle 39: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad / %
YCl ₃	Strem Chemicals	99.9
LaCl ₃	eigene Darstellung	-
CeCl ₃	abcr	99.9
PrCl ₃		
NdCl ₃		
SmCl ₃		
EuCl ₃	eigene Darstellung	-
TbCl ₃		
DyCl ₃		
HoCl ₃		
ErCl ₃		
EuCl ₃ ·6H ₂ O	Chempur	99.9
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Merck	99.0
Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	eigene Darstellung	-
Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	abcr	99.9
H[BH ₂ (CN) ₂]		
H ₃ O[BH(CN) ₃]		
[EMIm][B(CN) ₄]	Darstellung durch Mitarbeiter aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Maik Finze	-
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN) ₃]		
[EMIm][B(C ₆ H ₄ O ₂)(C ₂ O ₄)]		
[BMIm][B(C ₆ H ₄ O ₂)(C ₂ O ₄)]		
Na[B{(C ₆ H ₄)(OCO ₂) ₂ }		
[EMIm][B{(C ₆ H ₄)(OCO ₂) ₂ }		
[EMIm][B{(C ₆ H ₄)(CO ₂ CO ₂) ₂ }		
Li[B(C ₂ O ₄) ₂]	Chemetall	99.0
Acetonitril	Hausbestand	-
Dimethylformamid	Alfa Aesar	99.9
Methanol	Hausbestand	-
Pyridin	Alfa Aesar	99.5

6.1.2 Verwendete Geräte und Programme

In Tabelle 40 sind die Geräte aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Die Programme, die zur Auswertung und Aufbereitung der unterschiedlichen Messdaten sowie zur graphischen Darstellung von Ergebnissen und Abbildungen verwendet wurden, sind in Tabelle 41 zusammengetragen.

Tabelle 40: Übersicht über die Geräte, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Gerätebezeichnung	Hersteller und Modellbezeichnung
Einkristalldiffraktometer	AXS Apex II (Fa. Bruker)
Pulverdiffraktometer	D8 Discover (Fa. Bruker)
IR-Spektrometer	Nicolet-380 (Fa. Thermo)
IR-Spektrometer	FT-IR Alpha (Fa. Bruker)
Raman-Spektrometer	IFS-120 (Fa. Bruker)
Fluoreszenz-Spektrometer	Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon GmbH)
NIR-Spektrometer	Quanta Master TM Model QM-2000-4 (Fa. Photon Technology International)
Fluoreszenz-Spektrometer	FLS920 (Fa. Edinburgh Instruments)
Fluoreszenz-Spektrometer	Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon GmbH) mit Ulbricht-Kugel
DTA/TG-Analysengerät	STA 409 (Fa. Netzsch)
Elementaranalysatoren	Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar Analysensysteme GmbH)
Handschuhkasten	LABMaster SP (Fa. MBraun Inertgas-systeme GmbH)
Handschuhkasten	PURE LAB HE 2 GB (Fa. Innovative Technology)
Korund-Röhrenöfen	Eigenbauten mit asymmetrischer Wicklung und Temperaturreglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)
Glasöfen	B-585 (Fa. Büchi)
Digitale Thermometer	GMH 3210 (Fa. Greisinger)

Tabelle 41: Programme, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Programm/Version und Hersteller	Funktion des Programms
AXS Apex Suite (V2014.9, Fa. Bruker)	Aufnahme und Auswertung von Einkristallstrukturdaten
OLEX 2 (V1.2.6, Fa. OLEXSys Ltd.) ^[431]	Programm zur Lösung und Verfeinerung von Einkristallstrukturen
SMART (V5.630, Fa. Bruker)	Programm zur Datensammlung von Einkristallstrukturdaten
SAINT Plus (V7.23, Fa. Bruker)	Programm zur Datenintegration von Einkristallstrukturdaten
SADABS (V2014/5, Fa. Bruker)	Programm zur Absorptionskorrektur von Einkristallstrukturmessungen
XPREP (V2008/2, Fa. Bruker) ^[356]	Programm zur Bearbeitung von Einkristallstrukturdaten
SHELXT (V2015) ^[432]	Programm zur Lösung von Einkristallstrukturen
SHELXL (V2013) ^[356]	Programm zur Verfeinerung von Einkristallstrukturen
PLATON (V1.16, 2011) ^[363]	Programm zur erweiterten Analyse und Charakterisierung von Kristallstrukturen
Diamond (V3.2k, Fa. Crystal Impact GbR)	Programm zur graphischen Darstellung von Einkristallstrukturen
Diffrac.Suite EVA (V3.2, Fa. Bruker)	Programm zur Auswertung von pulverdiffraktometrischen Daten
Diffrac.TOPAS (V5, Fa. Bruker)	Programm zur Strukturverfeinerung von pulverdiffraktometrischen Daten
OMNIC 32 (V7.3.1.109, Fa. Thermo)	Programm zur Auswertung von IR-Spektren
FluorEssence (V1.2.1, Fa. Horiba)	Programm zur Aufnahme und Auswertung von Lumineszenzspektren
NETZSCH-Proteus (V5.2, Fa. Netzsch)	Programm zur Auswertung von DTA/TG-Messungen
iTools (V7, Fa. Eurotherm)	Programm zur Steuerung von Temperaturreglern
Origin (V8.6 G, Fa. OriginLab Corporation)	Programm zur graphischen Auswertung unterschiedlichster Messdaten
ChemBioDrawUltra (V12.0, Fa. Cambridge Soft)	Programm zur Darstellung von Molekülstrukturen
GIMP (V2.8, Fa. GIMP)	Programm zur Bildbearbeitung
CorelDraw X5 (V15.2.0 686, Fa. Corel Corporation)	Programm zur Bildbearbeitung
MS-Office 2013 (Fa. Microsoft)	Programme zur Text- und Datenverarbeitung

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 Röntgeneinkristalldiffraktometrie (SCXRD)

Die Röntgeneinkristalldiffraktometrie ist die gebräuchlichste und bedeutsamste Methode, um die Struktur chemischer Verbindungen aufzuklären. Sie beruht auf dem physikalischen Grundprinzip der Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung am dreidimensionalen, periodisch geordneten Kristallgitter eines Einkristalls. Da sich die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung in derselben Größenordnung befindet, wie die Netzebenenabstände im Kristallgitter, ist abhängig von der Winkellage zur Netzebene konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlung möglich.^[433] Mathematisch lässt sich dieses Phänomen durch die Bragg'sche Gleichung^[434-435] beschreiben (vgl. Gl. 11):

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 11})$$

Hierbei ist n eine ganze Zahl und gibt die Beugungsordnung der beobachteten konstruktiven Interferenz an, λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, d der Abstand zweier paralleler Netzebenen und θ der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und der Netzebene, an der die Beugung stattfindet. Die durch gebeugte Strahlung erzeugten, charakteristischen Beugungsbilder werden als punktförmige Reflexe unterschiedlicher Intensität auf einem Detektor abgebildet. Die Bestimmung der x- und y-Position der Reflexe und der Intensität erfolgt in Abhängigkeit der räumlichen Orientierung des Einkristalls und erlaubt gemäß Gl. 11 die Bestimmung des Abstandes der parallelen Netzebenen. Das erhaltene Beugungsbild ist nicht etwa ein direktes Abbild des Kristallgitters, sondern vielmehr des reziproken Gitters, welches durch die Millerschen Indizes hkl beschrieben wird. Die Intensität jedes Reflexes hkl ist dabei proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl} und steht über diesen auch in Relation zu den realen Koordinaten xyz der Elementarzelle des untersuchten Kristalls. Für eine detaillierte Beschreibung der mathematischen Zusammenhänge zwischen den realen Koordinaten des Kristallgitters und den Indizes hkl sei an dieser Stelle auf einschlägige Fachliteratur verwiesen.^[433, 436] Der Strukturfaktor F_{hkl} ist eine komplexe Zahl, die Informationen bezüglich der Amplitude und Phase der gebeugten Röntgenstrahlung enthält, wobei letztere Information bei der Messung der Reflexintensitäten verloren geht. Dieses Phasenproblem kann letztlich bei der Strukturlösung mit unterschiedlichen Ansätzen adressiert werden, um die Kristallstruktur einer Verbindung aufzuklären.

Die Einkristallstrukturanalyse beginnt mit der Auswahl geeigneter Einkristalle und einer ersten Zellbestimmung. Nach Aufnahme eines umfangreichen Datensatzes an Beugungsbildern erfolgt eine Indizierung der Elementarzelle des vermessenen Kristalls. Anschließend wird die Integration der erhaltenen Messdaten durchgeführt, das heißt die mathematische Anpassung der Orientierungsmatrix unter Berücksichtigung der winkelabhängigen Reflexprofile möglichst aller gemessenen Reflexe. Auf diese Weise können die Gitterkonstanten der Elementarzelle weiter verfeinert werden und eventuelle Kristallfehler herausgemittelt werden. An die Integration der Messdaten schließt sich gewöhnlich eine Absorptionskorrektur an, da die eingestrahlte Röntgenstrahlung durch die Wechselwirkung mit der kristallinen Materie an Intensität verliert, was in diesem Schritt mit einbezogen wird.

Nach erfolgreicher Datenreduktion kann die Strukturlösung erfolgen, was der Suche nach einer Lösung für das Phasenproblem der beobachteten Strukturfaktoren entspricht. Dazu stehen grundsätzlich mehrere Modelle zur Verfügung. Die gebräuchlichsten Methoden sind jedoch einerseits die sogenannten direkten Methoden^[437], sowie die Patterson-Methode.^[438-440]

Erstere beruhen auf der Summierung der Strukturfaktoren in Abhängigkeit der Millerschen Indizes hkl , während letztere die direkt gemessenen Beugungsintensitäten nutzen. Beide Methoden haben gemeinsam, dass sie erste Phaseninformationen aufgrund statistischer Zusammenhänge zwischen Phase und Intensität liefern und diese iterativ an die beobachteten Strukturfaktoren anpassen. Die so erhaltenen Elektronendichtekarten erlauben eine erste Zuordnung von Atomen in der Elementarzelle und eine schrittweise Verfeinerung der Atomlagen, die letztlich zu einem optimierten Strukturmodell führen.

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels Einkristalldiffraktometrie charakterisierten Verbindungen wurden an einem Einkristalldiffraktometer AXS Apex II (Fa. Bruker) mit Helios-Spiegel und Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm) bei 100 K vermessen. Dazu wurden jeweils geeignete Einkristalle der Verbindungen unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, mit perfluoriertem Alkylether (>99.9 %, abcr) vermischt und auf dem Goniometerkopf fixiert. Die Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software AXS Apex Suite (V2014.9, Fa. Bruker). Die weitergehende Datenverarbeitung wurde mit dem Programm XPREP (V2008/2, Fa. Bruker) vorgenommen. Die Strukturlösungen wurden mit den Programmen SHELXS^[356] und SHELXT^[432] ausgeführt und die Strukturverfeinerung gelang mit dem Programm SHELXL^[356] unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mittels Verwendung der graphischen Oberfläche OLEX 2.^[431]

Alle von Wasserstoff verschiedenen Atome wurden anisotrop verfeinert, während die Wasserstoffatome geometrisch fixiert wurden.

Die kristallographischen Daten der Verbindungen, die in dieser Arbeit charakterisiert werden konnten, wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (= CCDC) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer hinterlegt. Die betreffenden Verbindungen und ihre zugehörigen CCDC-Nummern sind in Kapitel 6.4.1 aufgeführt.

6.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Pulverdiffraktometrie

Grundlage der Pulverdiffraktometrie ist – wie auch bei der Einkristallstrukturanalyse – die Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter. Allerdings wird bei der Pulverdiffraktometrie kein einzelner Kristall untersucht, sondern immer eine größere Substanzmenge in Form mikrokristalliner Pulver. In diesen sind die einzelnen Kristallite statistisch orientiert, weshalb stets eine größere Anzahl für jede Netzebenenschar *hkl* die Bragg'sche Gleichung einhalten kann (vgl. Gl. 11) und ein Maximum im Beugungsbild beobachtet wird.^[433] Um die Anzahl der die Beugungsbedingung erfüllenden Kristallite zu erhöhen, wird die Probe während einer Messung üblicherweise rotiert. Die aufgrund dieser Beugung resultierende Strahlung wird als Messsignal an einem Detektor registriert. Die so erhaltenen Daten erlauben dann, Aussagen bezüglich der Kristallinität, der Kristallstruktur und der Phasenreinheit der untersuchten Bulk-Substanz zu treffen.

Um die Proben der Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, zu präparieren wurden jeweils 5 – 10 mg der zu analysierenden Substanz in einem Handschuhkasten mittels eines Mörsers zu einem homogenen Pulver verrieben und anschließend in ein Markröhrchen mit einem Außendurchmesser von 0.3 bzw. 0.5 mm (Fa. Hilgenberg) eingebracht, das mit Picein verschlossen wurde, um eine Kontamination mit Luftsauerstoff und Wasser zu verhindern. Für Proben, die sich nur schwer in Kapillaren überführen ließen, bestand darüber hinaus die Möglichkeit einen Si-Wafer mit Kunststoffgehäuse als Probenträger zu verwenden. Die Messung der Diffraktogramme erfolgte mit Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154.06$ pm) an einem Pulverdiffraktometer D8 Discover mit DaVinci Design (Fa. Bruker), linearem Lynxx-Eye Detektor und fokussierendem Göbel-Spiegel in Transmissionsgeometrie. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden anschließend mit der

Software Diffrac Suite, AXS 2010 – 2014 (Fa. Bruker) sowie Origin (V8.6, Fa. OriginLab Corporation) ausgewertet.

Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode

Die Rietveld-Methode ist ein mathematisches Verfahren, das auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate beruht und in der Pulverdiffraktometrie genutzt wird, um ein experimentell gemessenes Diffraktogramm mit einem theoretischen Diffraktogramm in Einklang zu bringen und auf diese Weise eine Strukturverfeinerung durchführen zu können.^[441] Dazu wird ausgehend von einem Anfangsmodell, welches beispielsweise ein aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Diffraktogramm sein kann, unter Einbeziehung struktureller und instrumenteller Parameter eine Anpassung der Simulation an die gesamten experimentellen Daten vorgenommen. Das Strukturmodell kann so durch verschiedene Korrekturfaktoren kontinuierlich verfeinert werden, bis die Differenz zwischen simuliertem und experimentellem Diffraktogramm ein Minimum erreicht. Neben den mathematischen Gütefaktoren besteht so bereits die Möglichkeit, die Qualität der Verfeinerung anhand der Betrachtung der Differenzkurve zu beurteilen. Ferner ist es möglich, durch die Anwendung der Rietveld-Methode auch die Zusammensetzung einer kristallinen Probe zu quantifizieren, wenn beispielsweise mehr als eine kristalline Phase in der Bulk-Substanz vorliegt. Voraussetzung für eine erfolgreiche Quantifizierung ist allerdings, dass die jeweiligen Phasen bekannt sind und die Substanz eine hohe Kristallinität aufweist. Auf diese Weise konnte für die Verbindungen mit dem [BSB]⁻-Anion, deren Synthese mit der Entstehung von NaCl als Nebenprodukt verbunden ist, der prozentuale Anteil sowohl der Zielverbindung als auch von NaCl in der Bulk-Substanz bestimmt werden, welche durch Untersuchung mittels Elementaranalyse bestätigt werden konnten.

Die Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode wurden für die Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, mit dem Programm Topas Academic (V5, Fa. Bruker) und den dort implementierten Methoden durchgeführt.^[442] Dabei wurden die Reflexprofile mittels eines Fundamentalparameteransatzes beschrieben, während Kugelflächenfunktionen zur Beschreibung der Vorzugsorientierung der Kristallite herangezogen wurden. Der Untergrund wurde durch Tschebyschow-Polynome angenähert und verfeinert.

6.2.3 Schwingungsspektroskopische Methoden

Infrarot-Spektroskopie

Physikalische Grundlage der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist die Anregung von Molekülschwingungen durch Infrarot-Strahlung, das heißt mit Wellenlängen zwischen 0.8 μm und 1 mm. Wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Charakterisierung einer Substanz mittels IR-Spektroskopie ist das Vorliegen eines permanenten und/oder induzierbaren Dipolmoments, da es nur in diesen Fällen zur Absorption von Photonen kommt, was dazu führt, dass das Molekül vom Schwingungsgrundzustand in einen angeregten Schwingungszustand übergeht.^[443] Die eingestrahlte IR-Strahlung verliert dadurch an Intensität, was in einem IR-Spektrum durch das Auftreten einer Absorptionsbande deutlich wird. Aufgrund der Lage und Intensität solcher Banden ist es einerseits möglich, Informationen über den zugrunde liegenden Schwingungstyp (Valenz- oder Deformationsschwingungen) zu erhalten und darüber hinaus funktionelle Gruppen in der Probensubstanz zu identifizieren, da diese stets zu Absorptionsbanden in einem definierten Bereich des IR-Spektrums führen.

Die IR-Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, wurden jeweils direkt mit einer ATR-Einheit (ATR = *attenuated total reflection*) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messungen wurden entweder mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo) oder einem Alpha FT-IR-Spektrometer (Fa. Bruker) mit einer apodisierten Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Die Auswertung und graphische Darstellung der erhaltenen IR-Spektren erfolgte mit der Software OMNIC 32 (V7.3.1.109, Fa. Thermo) und Origin (V8.6, Fa. OriginLab Corporation).

Raman-Spektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung von Verbindungen, die kein Dipolmoment aufweisen und somit IR-inaktiv sind, eignet sich die Raman-Spektroskopie. Voraussetzung dafür ist die Änderung der Polarisierbarkeit einer Verbindung während einer Rotation oder Schwingung. Physikalische Grundlage der Raman-Spektroskopie ist die inelastische Streuung von monochromatischem Licht an Materie, wodurch sich die Energie der eingestrahlten Photonen verändert.^[444] Neben der eingestrahlten Frequenz (Rayleigh-Streuung) lassen sich noch weitere Frequenzen detektieren, bei denen Energie vom eingestrahlten Licht

auf die Materie übertragen wird (Stokes Streuung) oder entsprechend umgekehrt, Energie von der Materie auf das Licht (Anti-Stokes Streuung). Aus den so resultierenden Frequenzunterschieden der gestreuten Strahlung zum eingestrahnten Licht lassen sich dann Informationen über die Schwingungs- und Rotationszustände des untersuchten Materials gewinnen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem IFS-120 Raman-Spektrometer (Fa. Bruker) unter Verwendung der Anregungswellenlänge von 1064 nm eines Nd:YAG Lasers mit einer apodisierten Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Dazu wurden wenige Milligramm einer kristallinen Probe in Schmelzröhrchen gefüllt und in die Probenkammer eingebracht. Die Auswertung der erhaltenen Raman-Spektren erfolgte mit dem Programm Origin (V8.6, Fa. OriginLab Corporation).

6.2.4 Photolumineszenzspektroskopie

Anregungs- und Emissionsspektren

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht und charakterisiert. Für eine detaillierte Beschreibung der photophysikalischen Phänomene, die für Lanthanid-Ionen beobachtet werden und eine Diskussion der zugrunde liegenden Prozesse sei an dieser Stelle auf die ausführliche Erläuterung in Kap. 2.5 verwiesen. Durch Anregungs- und Emissionsspektroskopie können Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Substanzen gewonnen werden. Bei der Anregungsspektroskopie wird dabei die Intensität emittierten Lichts bei definierten Wellenlängen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichts vermessen. Bei der Emissionsspektroskopie erfolgt die Anregung der Probe mit Licht einer definierten Wellenlänge, woraufhin es zur Absorption dieser Strahlung kommt, die anschließend in Form von Licht niedrigerer Energie mit charakteristischen Wellenlängen emittiert wird.

Die Verbindungen, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, wurden im sichtbaren Bereich mit einem Photolumineszenzspektrometer Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon GmbH)

charakterisiert, das als Lichtquelle eine 450 W Xenon-Lampe besitzt und mit Doppelmonochromatoren für die Anregungs- und Emissionsspektroskopie ausgestattet ist. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer Photomultiplerröhre (Typ: R928P, Fa. Horiba) bei Raumtemperatur mit der gerätespezifischen Software FluorEssence (V1.2.1, Fa. Horiba). Die Anregungsspektren wurden mittels einer Photoreferenzdiode bezüglich der spektralen Verteilung der Xe-Lampe berichtigt. Darüber hinaus wurden Anregungs- und Emissionsspektren hinsichtlich der spektralen Empfindlichkeit der Monochromatoren und des Detektors automatisch durch vom Hersteller bereitgestellte Korrekturfunktionen korrigiert. Alle Proben wurden in spektroskopisch reinen Quarz-Küvetten im sogenannten Front-Face Modus gemessen, d. h. in Reflexion mit einem Öffnungswinkel von 7° zwischen Anregungs- und Emissionsstrahlengang. Bei Bedarf konnten zur Unterdrückung von Ordnungseffekten Kantenfilter (Fa. Reichmann-Optik) mit unterschiedlichen filterspezifischen Wellenlängen in den Strahlengang eingebracht werden.

Die Untersuchung von Proben im nahinfraroten (NIR) Spektralbereich erfolgte selbstständig im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Lambert* am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg. Die Messung von Anregungs- und Emissionsspektren wurde an einem Spektrometer Quanta Master TM Model QM-2000-4 (Fa. Photon Technology International) mit einem InGaAs-Detektor und einer 75 W Kurzlichtbogenlampe (Typ: UXL-75XE, Fa. Ushio) durchgeführt. Weiterhin wurden Bandpassfilter für die Anregung ($\lambda = 300$ nm oder 350 nm, $\Delta = 20$ nm, OD = 5, Fa. Edmund Optics) sowie ein Kantenfilter (RG780, Fa. Edmund Optics) für die Aufnahme der Emissionsspektren eingesetzt.

Bestimmung der Abklingzeiten

Durch die Bestimmung der Abklingzeiten lumineszierender Verbindungen lassen sich Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen und Prozesse der Lumineszenzphänomene der untersuchten Substanzen ziehen. Beispielsweise ist es möglich, anhand der Abklingzeit zwischen erlaubten und verbotenen Übergängen zu unterscheiden. Während erlaubte Übergänge wie beispielsweise $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge kurze Abklingzeiten im Bereich von ps bis μ s aufweisen, zeigen verbotene Übergänge wie etwa die $4f-4f$ -Übergänge der Lanthanid-Ionen üblicherweise längere Abklingzeiten von μ s bis hin zu einigen ms.^[445]

Die synthetisierten Verbindungen konnten zur Bestimmung der Abklingzeiten im Arbeitskreis von *Dr. Andreas Steffen* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg untersucht werden. Dazu wurden die festen Proben, die unter Inertgasatmosphäre in Quarzküvetten präpariert wurden, an einem Spektrometer FLS920 (Fa. Edinburgh Instruments) vermessen, wobei die Emission im rechten Winkel zur Anregungsquelle durch Auswahl einer definierten Emissionswellenlänge mittels Monochromatoren und einer Einzelphotonen-Avalanche-Diode detektiert wurde. Die Bestimmung der Abklingzeiten erfolgte über die Methode des TCSPC (= *time-correlated single photon counting*), wobei die Lumineszenz entweder durch Blitzlichtlampen oder gepulste Laserdioden induziert wurde. Die experimentellen Details zu den durchgeführten Messungen finden sich in den Kapiteln 3.3 sowie 4.3 und im Kapitel 6.4.2. Das Messprinzip des TCSPC beruht auf der Zeitdistanz zwischen Anregungspuls und der Detektion eines Photons. Diese Messung wurde mehrfach wiederholt, bis genügend Daten gesammelt wurden, um durch Auftragung der Photonenzahl gegen die zeitliche Distanz ein TCSPC Histogramm zu erhalten.^[446] Die auf diese Weise erhaltene Kurve wurde anschließend über eine Summe aus Exponentialfunktionen gemäß Gleichung 12 beschrieben:

$$F(t) = \sum_i B_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{Gl. 12})$$

Dabei ist $F(t)$ die Anpassungsfunktion mit den Gewichtungsfaktoren B_i der einzelnen Summanden, während t die Zeitdistanz zwischen Anregung und Detektion eines Photons erfasst und τ die Abklingzeit beschreibt, in der die Intensität der Lumineszenz auf den Wert $1/e$ abgefallen ist.^[447] Die Abklingzeit τ ist darüber hinaus von der Summe der Ratenkonstanten k_n und darüber von allen zugrunde liegenden Desaktivierungsprozessen abhängig (vgl. Gl. 13).^[448]

$$\tau = \frac{1}{\sum_n k_n} \quad (\text{Gl. 13})$$

In der vorliegenden Arbeit wurden die erhaltenen Abklingkurven mittels der vom Hersteller bereitgestellten Software (F900, Fa. Edinburgh) angenähert und die Qualität der jeweiligen Anpassung durch reduzierte χ^2 -Werte nachgewiesen.

Bestimmung der Quantenausbeute

Für einige Verbindungen mit dem [BSB]⁻-Anion war es möglich, Quantenausbeuten zu bestimmen. Diese können über Gleichung 14 ermittelt werden:

$$QY = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 14})$$

Hierbei bezeichnet *QY* die erhaltene Quantenausbeute in Prozent, die aus dem Quotienten der Gesamtanzahl der emittierten Photonen N_{Em} und der Gesamtzahl der absorbierten Photonen N_{Abs} ermittelt wurde. Die Bestimmung der absoluten Quantenausbeuten erfolgte im Arbeitskreis von *Dr. Andreas Steffen* an einem Spektrometer Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon GmbH) mit einer 300 W Xenon-Lampe und unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel.

Bestimmung der Chromatizität nach CIE

Im CIE-Normfarbsystem (CIE = *Commission internationale de l'éclairage; Internationale Beleuchtungskommission*) wird ein Zusammenhang zwischen der subjektiven, menschlichen Farbwahrnehmung und den für die Chromatizität verantwortlichen physikalischen Ursachen hergestellt.^[449] Dabei wird die Farbwahrnehmung des menschlichen Auges durch die sogenannten Tristimulus-Werte X, Y, und Z wiedergegeben, welche die Anteile der für diesen Zweck definierten Grundfarben angeben. Die Tristimulus-Werte wurden so festgelegt, dass sich jeder Farbeindruck durch additive Mischung der drei Grundwerte als Zahlentripel darstellen lässt.

Um nun den Farbeindruck eines Lumineszenzphänomens in Zusammenhang mit der Wahrnehmung des menschlichen Auges zu bringen, bedient man sich der sogenannten Normfarbwerte *x* und *y*. Diese erhält man durch Multiplikation der Messdaten aus Emissionsspektren (in der Regel die Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge) mit den Tristimuluswerten und anschließender Integration über den Wellenlängenbereich, in dem die Messdaten ermittelt wurden. Somit lässt sich jede Farbvalenz durch einen Punkt in einer Ebene des Farbdiagramms darstellen. Um die vom Betrachter wahrgenommenen Farben übersichtlicher darstellen zu können, wurde eine zweidimensionale Darstellung gewählt, in der die Gesamtheit der möglichen Farben durch die Spektralfarblinie eingegrenzt wird (Abb. 76). Im Diagramm angegeben ist auch der ideale Weißpunkt W, an dem sich die drei Grundwerte

additiv derart mischen, dass der Farbeindruck als rein weißes Licht wahrgenommen wird. Dieser Punkt wird vor allem in der Beleuchtungsindustrie angestrebt, wenn es um die Entwicklung von Weißlicht-Emittern geht.

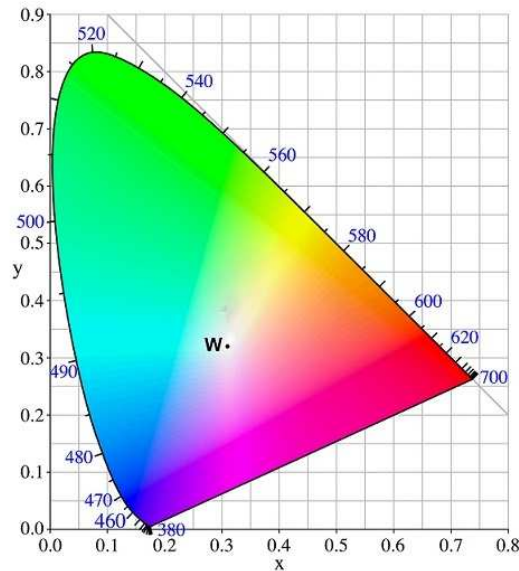


Abb. 76: Farbraum gemäß der CIE-Norm von 1931 mit eingezeichnetem Weißpunkt W.

6.2.5 Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Das kombinierte Analyseverfahren Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) erlaubt die Bestimmung der thermischen Eigenschaften einer Probensubstanz und kann darüber hinaus auch verwendet werden, um den Verlauf einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen. Grundlage des Messverfahrens sind Masse- und Wärmeflussänderungen einer Substanz in einem Probengefäß, die in Abhängigkeit einer konstant steigenden Temperatur gemessen werden. Durch die simultane Erfassung dieser beiden Messgrößen lassen sich Rückschlüsse hinsichtlich chemischer und physikalischer Vorgänge in den untersuchten Verbindungen ziehen, etwa Änderungen des Aggregatzustands, Phasenumwandlungen und Zersetzungsprozessen.

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels DTA/TG charakterisierten Verbindungen wurden mit einem kombinierten DTA/TG-Analysegerät STA 409 (Fa. Netzsch) in einer Ar/N₂-Atmosphäre (Volumenverhältnis 1:1, Durchflussrate: 40 mL min⁻¹) untersucht. Dazu wurden ein Proben-

und ein Referenztiegel aus Korund in einem vollständig von der Umgebungsatmosphäre entkoppelten Ofenrohr kontinuierlich mit Heizraten von $3 - 10 \text{ K min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf $700 \text{ °C} - 800 \text{ °C}$ erhitzt. Die Änderung des Wärmeflusses wurde dabei mittels Platin-Thermoelementen durch einen Temperaturvergleich zwischen Proben- und Referenztiegel ermittelt. Findet in der Probensubstanz ein exothermer Prozess statt, so kommt es zu einer kurzfristigen, stärkeren Erhöhung der Temperatur im Proben- gegenüber der Temperatur im Referenztiegel und damit zu einer messbaren Temperaturdifferenz. Bei endothermen Prozessen beobachtet man hingegen eine kurzzeitige Erniedrigung der Temperatur im Proben- gegenüber der Temperatur im Referenztiegel. Zeitgleich zur Erfassung der Wärmeflussänderungen kann die Massenänderung der Probensubstanz bestimmt werden, da der Proben- auf einer Mikrowaage positioniert ist. Die Aufzeichnung und Auswertung der DTA/TG-Messungen erfolgten mit der gerätespezifischen Software des Herstellers (Proteus V5.2, Fa. Netzsch). Die grafische Darstellung der Messergebnisse wurde mit dem Programm Origin (V8.6, Fa. OriginLab Corporation) vorgenommen.

6.2.6 Elementaranalyse

Mittels Elementaranalyse können die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte chemischer Verbindungen quantitativ bestimmt werden. Üblicherweise führt man dazu eine Verbrennungsanalyse durch, d. h. dass wenige Milligramm einer zu untersuchenden Substanz mit reinem Sauerstoff bei Temperaturen bis zu 1800 °C verbrannt werden. Die dabei entstehenden, gasförmigen Verbrennungsprodukte NO_x , CO_2 , H_2O , und SO_2 werden über ein Kupferrohr geleitet, welches die Stickstoffoxide NO_x zu elementarem Stickstoff N_2 reduziert. Die Auftrennung der einzelnen Komponenten des Gasstroms erfolgt durch Gaschromatographie, die Identifizierung und Quantifizierung der Gase anschließend über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren.^[450]

Von den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden jeweils $2 - 5 \text{ mg}$ unter Inertgasatmosphäre für die Untersuchung mittels vollautomatischer Elementaranalysatoren Vario Micro Cube und Vario EL (Fa. Elementar Analysensysteme GmbH) präpariert.

6.3 Synthesevorschriften und Analysenergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel werden die Synthesen der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen detailliert beschrieben und die Ergebnisse der elementaranalytischen sowie schwingungsspektroskopischen Untersuchungen mittels IR- und Raman-Spektroskopie angegeben. Die Reihenfolge der einzelnen Synthesevorschriften folgt dabei der Reihenfolge, in der die einzelnen Synthesen und Umsetzungen in der vorliegenden Dissertationsschrift Erwähnung finden.

Synthese von $\frac{1}{6}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ln = La (1), Eu (2))

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mmol, 43.3 mg) oder $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mmol, 44.6 mg) wurden in einer Glasampulle mit $[\text{EMIM}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (0.30 mmol, 67.8 mg) vereinigt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch in einem Ölbad auf 75 °C erhitzt, und bei dieser Temperatur für 2 h bzw. 4 h gerührt, bis sich in der Wärme ein farbloser, feiner Niederschlag bildete. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt und im Anschluss 5 Tage bei 5 °C in einem Kühlschrank gelagert, um die Kristallisation zu vervollständigen. Die Kristalle wurden manuell isoliert und mit wasserfreiem Dichlormethan (2 x 0.2 mL) gewaschen.

$\frac{1}{6}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1): Ausbeute: 10.40 mg = 23 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3600 - 3000$ b, 1632 m, 1612 m, 1510 m, 1495 m, 1462 m, 1316 m, 1275 s, 1029 m, 960 m, 948 m, 932 m, 813 m, 743 m) cm^{-1} . Raman (Feststoff): $\tilde{\nu} = (2258$ m, 1046 m, 524 m) cm^{-1} .

Elementaranalyse für $\text{C}_4\text{H}_8\text{BLaN}_6\text{O}_{10}$ ($M = 449.88$ g mol^{-1}): berechnet: C 10.68; H 1.79; N 18.68 %; gemessen: C 10.97; H 1.89; N 18.55 %.

$\frac{1}{6}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (2): Ausbeute: 8.60 mg = 18 %. Elementaranalyse für $\text{C}_4\text{H}_8\text{BEuN}_6\text{O}_{10}$ ($M = 462.91$ g mol^{-1}): berechnet: C 10.38; H 1.74; N 18.15 %; gemessen: C 12.58; H 1.79; N 19.69 %. Die erhöhten Massenanteile von Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich durch einen Restanteil der eingesetzten ionischen Flüssigkeit erklären, der noch an der Substanz haftet.

Synthese von [EMIm]¹_∞[LaNO₃{B(CN)₄}₃(H₂O)₃] (3)

La(NO₃)₃·6H₂O (0.15 mmol, 66.5 mg) und [EMIm][B(CN)₄] (0.45 mmol, 101.7 mg) wurden in einer Glasampulle vermennt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 80 °C erhitzt, bis eine leichte Trübung sichtbar wurde. Daraufhin wurde bis auf 120 °C erhitzt und für 4 h gerührt. Nachdem sich ein feiner Niederschlag gebildet hatte, wurde die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt und für 5 Tage bei 5 °C in einem Kühlschrank gelagert, um die Kristallisation zu vervollständigen. Die Kristalle wurden manuell isoliert und mit wasserfreiem Dichlormethan (2 x 0.2 mL) gewaschen.

[EMIm]¹_∞[LaNO₃{B(CN)₄}₃(H₂O)₃] (3): Ausbeute: 15.35 mg = 14 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3500 - 3200 \text{ b}, 3165 \text{ w}, 3119 \text{ w}, 1673 \text{ m}, 1659 \text{ m}, 1639 \text{ m}, 1574 \text{ m}, 1469 \text{ m}, 1300 \text{ m}, 1169 \text{ m}, 1036 \text{ m}, 939 \text{ s}, 839 \text{ w}) \text{ cm}^{-1}$. Raman (Feststoff): $\tilde{\nu} = (2256 \text{ s}, 1035 \text{ m}, 524 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₁₈H₁₇B₃LaN₁₅O₆ (M = 710.80 g mol⁻¹): berechnet: C 30.42; H 2.88; N 29.56 %; gemessen: C 30.40; H 2.41; N 29.42 %.

Synthese von ³/_∞[La{C₂F₅B(CN)₃}₃] (4)

La(NO₃)₃·6H₂O (0.20 mmol, 86.6 mg) und [EMIm][C₂F₅B(CN)₃] (0.80 mmol, 255 mg) wurden in einem 25 mL Glaskolben vermennt und bei 100 °C für 5 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich einige nadelförmige Kristalle bildeten. Um eine Vervollständigung der Kristallisation zu erreichen, wurde das Reaktionsgemisch anschließend für 7 Tage bei 5 °C in einem Kühlschrank gelagert. Die Kristalle wurden danach manuell isoliert und mit wasserfreiem Dichlormethan (2 x 0.1 mL) gewaschen.

³/_∞[La{C₂F₅B(CN)₃}₃] (4): Ausbeute: 6.10 mg = 4 %. Elementaranalyse für C₁₅F₁₅B₃LaN₉ (M = 762.52 g mol⁻¹): berechnet: C 23.63; N 16.53 %; gemessen: C 23.45; N 16.18 %.

Synthese von $[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^1[\text{LnCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (Ln = Ce (5), Pr (6))

Wasserfreies CeCl_3 (0.15 mmol, 38.5 mg) oder PrCl_3 (0.15 mmol, 37.1 mg) wurden in einer Glasampulle mit $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (0.60 mmol, 39.5 mg) vermennt und an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Pyridin (9.5 mmol, 0.20 mL) versetzt. Die jeweilige Ampulle wurde unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen und in einem Korund-Röhrenofen mit einer Rate von $10 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 36 h gehalten, ehe der Ansatz mit einer Rate von $2 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktionen ergaben für **5** ein farbloses, mikrokristallines Produkt und für **6** ein grünes, mikrokristallines Pulver sowie einige Einkristalle. Die festen Reaktionsprodukte wurden im Handschuhkasten vom Lösungsmittel getrennt, anschließend mit wasserfreiem Pyridin (2 x 0.25 mL) gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

$[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^1[\text{CeCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (**5**): Ausbeute: 42 mg = 40 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3220 \text{ m}, 3063 \text{ m}, 2961 \text{ w}, 2384 \text{ s}, 2216 \text{ s}, 1633 \text{ m}, 1603 \text{ s}, 1529 \text{ s}, 1482 \text{ s}, 1240 \text{ m}, 1195 \text{ m}, 1083 \text{ s}, 800 \text{ s}, 748 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{B}_4\text{Cl}_4\text{N}_{17}\text{Ce}_2$ ($M = 1395.40 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 45.62; H 3.97; N 17.06 %; gemessen: C 46.41; H 3.13; N 16.80 %.

$[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^1[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (**6**): Ausbeute: 48 mg = 46 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3220 \text{ w}, 3063 \text{ m}, 2384 \text{ s}, 2216 \text{ s}, 1631 \text{ m}, 1599 \text{ s}, 1531 \text{ s}, 1482 \text{ s}, 1440 \text{ s}, 1242 \text{ m}, 1195 \text{ m}, 1083 \text{ s}, 1003 \text{ s}, 750 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{B}_4\text{Cl}_4\text{N}_{17}\text{Pr}_2$ ($M = 1396.96 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 45.57; H 3.97; N 17.04 %; gemessen: C 46.79; H 3.52; N 17.76 %.

Synthese von $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (7), Eu (8), Tb (9))

Wasserfreies CeCl_3 (0.20 mmol, 49.3 mg) oder EuCl_3 (0.20 mmol, 51.7 mg) oder TbCl_3 (0.20 mmol, 53.1 mg) wurden in einer Glasampulle mit $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (0.60 mmol, 39.5 mg) vermengt und an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Acetonitril (9.5 mmol, 0.50 mL) versetzt. Die jeweilige Ampulle wurde unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen und in einem Korund-Röhrenofen mit einer Rate von $5 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 18 h gehalten, ehe der Ansatz mit einer Rate von $1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktionen ergaben farblose, mikrokristalline Produkte und wenige Einkristalle, die im Handschuhkasten vom Lösungsmittel getrennt wurden und anschließend mit wasserfreiem Acetonitril (3 x 0.25 mL) gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet wurden.

$\frac{3}{\infty}[\text{Ce}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (7): Ausbeute: 43 mg = 47 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3364 \text{ w}, 3234 \text{ w}, 2930 \text{ w}, 2541 \text{ m}, 2408 \text{ m}, 2280 \text{ m}, 2219 \text{ s}, 2110 \text{ w}, 1674 \text{ m}, 1411 \text{ m}, 1223 \text{ m}, 1083 \text{ s}, 934 \text{ m}, 759 \text{ m}, 704 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{B}_9\text{N}_{27}\text{Ce}_3$ ($M = 1373.53 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 31.48; H 3.30; N 27.53 %; gemessen: C 31.26; H 3.15; N 26.50 %.

$\frac{3}{\infty}[\text{Eu}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (8): Ausbeute: 49 mg = 52 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3468 \text{ w}, 2932 \text{ w}, 2455 \text{ m}, 2392 \text{ m}, 2276 \text{ m}, 2224 \text{ s}, 1682 \text{ w}, 1605 \text{ s}, 1405 \text{ m}, 1223 \text{ w}, 1081 \text{ s}, 933 \text{ m}, 780 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{B}_9\text{N}_{27}\text{Eu}_3$ ($M = 1409.08 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 30.69; H 3.22; N 26.84 %; gemessen: C 31.82; H 3.27; N 26.43 %.

$\frac{3}{\infty}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (9): Ausbeute: 63 mg = 66 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3246 \text{ w}, 2934 \text{ w}, 2410 \text{ m}, 2287 \text{ m}, 2226 \text{ s}, 1676 \text{ m}, 1417 \text{ m}, 1227 \text{ m}, 1076 \text{ s}, 935 \text{ m}, 752 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{B}_9\text{N}_{27}\text{Tb}_3$ ($M = 1429.96 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 30.24; H 3.17; N 26.45 %; gemessen: C 29.83; H 3.15; N 26.35 %.

Synthese von ${}^3_{\infty}[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (10), Tb (11))

Wasserfreies EuCl_3 (0.20 mmol, 51.7 mg) oder TbCl_3 (0.20 mmol, 53.1 mg) wurden in einer Glasampulle mit $\text{H}_3\text{O}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (0.60 mmol, 65.3 mg) vermengt und an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Acetonitril (5.70 mmol, 0.30 mL) versetzt. Die Ampulle wurde unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen und in einem Korund-Röhrenofen mit einer Rate von $10 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 36 h gehalten, ehe der Ansatz mit einer Rate von $4 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Beide Reaktionen ergaben farblose, mikrokristalline Produkte und wenige Einkristalle, die im Handschuhkasten isoliert, anschließend mit wasserfreiem Acetonitril (3 x 0.25 mL) gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet wurden.

${}^3_{\infty}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (10): Ausbeute: 45 mg = 53 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (2443 \text{ m}, 2414 \text{ m}, 2255 \text{ s}, 1395 \text{ m}, 1050 \text{ s}, 844 \text{ s}, 726 \text{ w}, 530 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_9\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_9\text{Eu}$ ($M = 421.56 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 25.64; H 0.72; N 29.90 %; gemessen: C 24.78; H 0.69; N 30.19 %.

${}^3_{\infty}[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (11): Ausbeute: 40 mg = 47 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3185 \text{ w}, 2442 \text{ m}, 2414 \text{ m}, 2255 \text{ s}, 1398 \text{ m}, 1050 \text{ s}, 844 \text{ s}, 723 \text{ w}, 530 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_9\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_9\text{Tb}$ ($M = 428.52 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 25.23; H 0.71; N 29.42 %; gemessen: C 25.43; H 0.49; N 30.18 %.

Umsetzung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit [BMIm][Catbox] mit Bildung von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

[BMIm][Catbox] (0.10 mmol, 34.6 mg) wurde in Methanol (5 mL) gelöst und unter Rühren in 30 min tropfenweise mit 5 mL einer wässrigen Lösung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol L^{-1}) versetzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Der erhaltene Feststoff konnte mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie als literaturbekannte Verbindung $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden.^[390]

$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3262 \text{ b}, 2961 \text{ w}, 1602 \text{ vs}, 1360 \text{ w}, 1310 \text{ s}, 795 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$.

Umsetzung von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit [EMIm][Catbox] mit Bildung von $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

[EMIm][Catbox] (0.20 mmol, 63.6 mg) wurde in Methanol (1 mL) gelöst und unter Rühren in 30 min tropfenweise mit 1 mL einer wässrigen Lösung von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mol L^{-1}) versetzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Der erhaltene Feststoff konnte mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie als literaturbekannte Verbindung $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden.^[390]

$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3324 \text{ b}, 1602 \text{ vs}, 1364 \text{ w}, 1315 \text{ s}, 797 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$.

Synthese von $[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (12**)**

YCl_3 (0.20 mmol, 39.1 mg) wurde mit Li[BOB] (0.40 mmol, 77.5 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Dieses Gemisch wurde an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Dimethylformamid (1.30 mmol, 0.10 mL) versetzt und anschließend die Ampulle unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) abgeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einem Korund-Röhrenofen platziert und mit einer Rate von $2 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 72 h gehalten, ehe der Reaktionsansatz in 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. In der Hitze formten sich wenige, farblose Kristalle oberhalb der Lösungsmittelgrenze, die manuell isoliert wurden.

$[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (**12**): Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_{11}$ ($M = 359.85 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 33.38; H 3.92; N 7.78 %; gemessen: C 32.07; H 3.37; N 8.93 %.

Synthese von [ErCl₂(py)₄BSB] (13)

ErCl₃ (0.15 mmol, 41.0 mg) wurde mit Na[BSB] (0.30 mmol, 91.8 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Das Gemisch wurde an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Pyridin (3.72 mmol, 0.30 mL) versetzt und anschließend die Ampulle unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einen Korund-Röhrenofen platziert und mit einer Rate von $30 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 96 h gehalten, ehe der Reaktionsansatz mit einer Rate von $4 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktion ergab einige Einkristalle und ein mikrokristallines, pinkfarbendes Pulver. Nach manuellem Abtrennen des Lösungsmittels wurde das feste Reaktionsprodukt mit wasserfreiem Pyridin gewaschen (2 x 0.5 mL) und im Vakuum getrocknet.

[ErCl₂(py)₄BSB] (13): Ausbeute: 38 mg = 30 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3072 \text{ w}, 1688 \text{ s}, 1598 \text{ s}, 1467 \text{ s}, 1444 \text{ m}, 1387 \text{ m}, 1323 \text{ m}, 1269 \text{ m}, 1243 \text{ m}, 1150 \text{ w}, 1132 \text{ m}, 1070 \text{ m}, 1039 \text{ m}, 1007 \text{ m}, 951 \text{ w}, 849 \text{ m}, 769 \text{ m}, 754 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₃₄H₂₈BCl₂N₄O₆Er (M = 837.59 g mol⁻¹): berechnet: C 48.76; H 3.37; N 6.69 %; gemessen: C 49.22; H 3.54; N 5.86 %.

Synthese von $\frac{1}{x}$ [Ln(BSB)₃(py)₂] (Ln = Y (14), La (15), Ce (16), Pr (17), Nd (18), Sm (19))

LnCl₃ (0.15 mmol, Einwaagen für **14** – **19** in Tab. 42) wurde mit Na[BSB] (0.45 mmol, 137.7 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Das jeweilige Gemisch wurde an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Pyridin (3.72 mmol, 0.30 mL) versetzt und anschließend die Ampulle unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einen Korund-Röhrenofen platziert und mit einer Rate von $30 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 96 h gehalten, ehe der Reaktionsansatz mit einer Rate von $4 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktion ergab jeweils einige Einkristalle und mikrokristalline, farblose Pulver für **14** – **16** und **18**, ein grünliches mikrokristallines Pulver für **17** sowie ein leicht orangefarbenes Pulver für **18**. Nach manuellem Abtrennen des Lösungsmittels wurden die festen Reaktionsprodukte mit wasserfreiem Pyridin gewaschen (2 x 0.5 mL) und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 42: Einwaage (in mg) an LnCl₃ (jeweils 0.15 mmol) zur Synthese der Verbindungen ${}^1\infty[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), La (**15**), Ce (**16**), Pr (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)).

Verbindung	Y (14)	La (15)	Ce (16)	Pr (17)	Nd (18)	Sm (19)
Einwaage / mg	29.3	36.8	37.0	37.1	37.6	38.5

${}^1\infty[\text{Y}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**14**): Ausbeute: 76 mg = 46 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1693 \text{ m}, 1659 \text{ m}, 1600 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1387 \text{ w}, 1350 \text{ s}, 1273 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1144 \text{ m}, 1092 \text{ m}, 1038 \text{ m}, 1007 \text{ m}, 959 \text{ m}, 858 \text{ m}, 787 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₅₂H₃₄B₃N₂O₁₈Y (M = 1096.17 g mol⁻¹): berechnet: C 56.98; H 3.13; N 2.56 %; gemessen: C 56.28; H 3.44; N 2.55 %.

${}^1\infty[\text{La}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**15**): Ausbeute: 88 mg = 51 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1682 \text{ w}, 1651 \text{ w}, 1599 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1387 \text{ w}, 1352 \text{ s}, 1273 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1146 \text{ m}, 1092 \text{ m}, 1036 \text{ w}, 1005 \text{ w}, 958 \text{ w}, 860 \text{ w}, 785 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₅₂H₃₄B₃N₂O₁₈La (M = 1146.17 g mol⁻¹): berechnet: C 54.49; H 2.99; N 2.44 %; gemessen: C 53.65; H 3.22; N 2.67 %.

${}^1\infty[\text{Ce}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**16**): Ausbeute: 74 mg = 43 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1687 \text{ w}, 1657 \text{ w}, 1599 \text{ s}, 1469 \text{ s}, 1387 \text{ w}, 1350 \text{ s}, 1273 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1144 \text{ m}, 1090 \text{ m}, 1036 \text{ m}, 1003 \text{ m}, 959 \text{ m}, 858 \text{ m}, 787 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₅₂H₃₄B₃N₂O₁₈Ce (M = 1147.37 g mol⁻¹): berechnet: C 54.43; H 2.99; N 2.44 %; gemessen: C 54.97; H 3.25; N 2.74 %.

${}^1\infty[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**17**): Ausbeute: 40 mg = 35 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3068 \text{ w}, 3037 \text{ w}, 3018 \text{ w}, 3002 \text{ w}, 1687 \text{ m}, 1643 \text{ m}, 1597 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1439 \text{ m}, 1356 \text{ s}, 1319 \text{ m}, 1271 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1221 \text{ m}, 1146 \text{ m}, 1128 \text{ m}, 1091 \text{ m}, 1070 \text{ m}, 1036 \text{ m}, 1002 \text{ m}, 957 \text{ m}, 872 \text{ m}, 858 \text{ m}, 843 \text{ m}, 750 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₅₂H₃₄B₃N₂O₁₈Pr (M = 1148.23 g mol⁻¹): berechnet: C 54.40; H 2.99; N 2.44 %; gemessen: C 54.48; H 3.31; N 2.68 %.

${}^1\infty[\text{Nd}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**18**): Ausbeute: 85 mg = 49 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1687 \text{ m}, 1657 \text{ w}, 1599 \text{ s}, 1468 \text{ s}, 1357 \text{ m}, 1322 \text{ m}, 1271 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1132 \text{ m}, 1090 \text{ m}, 1036 \text{ m}, 1003 \text{ m}, 959 \text{ m}, 859 \text{ m}, 785 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₅₂H₃₄B₃N₂O₁₈Nd (M = 1151.50 g mol⁻¹): berechnet: C 54.24; H 2.98; N 2.43 %; gemessen: C 54.35; H 3.19; N 2.70 %.

${}^1\infty[\text{Sm}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**19**): Ausbeute: 77 mg = 44 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1689 \text{ m}, 1657 \text{ w}, 1599 \text{ s}, 1468 \text{ s}, 1387 \text{ m}, 1350 \text{ s}, 1273 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1146 \text{ m}, 1090 \text{ m}, 1038 \text{ m}, 1005 \text{ m}, 957 \text{ m}, 860 \text{ m}, 783 \text{ w}, 750 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₅₂H₃₄B₃N₂O₁₈Sm (M = 1157.62 g mol⁻¹): berechnet: C 53.95; H 2.96; N 2.42 %; gemessen: C 53.80; H 3.38; N 2.86 %.

Synthese von $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (20), Eu (21), Tb (22), Dy (23), Ho (24), Er (25))

LnCl_3 (0.15 mmol, Einwaagen für **20** – **25** in Tab. 43) wurde mit $\text{Na}[\text{BSB}]$ (0.45 mmol, 137.7 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Das jeweilige Gemenge wurde an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Pyridin (1.86 mmol, 0.15 mL) versetzt und anschließend die Ampulle unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einen Korund-Röhrenofen platziert und mit einer Rate von $30 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 96 h gehalten, ehe der Reaktionsansatz mit einer Rate von $4 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktion ergab jeweils einige Einkristalle und ein mikrokristallines, leicht orangefarbenes Pulver für **20**, ein gräuliches mikrokristallines Pulver für **21**, ein farbloses mikrokristallines Pulver für **22**, ein gelbliches mikrokristallines Pulver für **23** sowie pinkfarbene Pulver für **24** und **25**. Nach manuellem Abtrennen des Lösungsmittels wurden die festen Reaktionsprodukte mit wasserfreiem Pyridin gewaschen (2 x 0.5 mL) und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 43: Einwaage (in mg) an LnCl_3 (jeweils 0.15 mmol) zur Synthese der Verbindungen $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)).

Verbindung	Sm (20)	Eu (21)	Tb (22)	Dy (23)	Ho (24)	Er (25)
Einwaage / mg	38.5	38.7	39.8	40.3	40.7	41.0

$\frac{2}{\infty}[\text{Sm}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**20**): Ausbeute: 68 mg = 42 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1641 \text{ m}, 1597 \text{ s}, 1469 \text{ s}, 1358 \text{ s}, 1323 \text{ w}, 1273 \text{ m}, 1250 \text{ m}, 1147 \text{ m}, 1115 \text{ w}, 1095 \text{ w}, 1037 \text{ w}, 1007 \text{ m}, 951 \text{ m}, 854 \text{ m}, 783 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Sm}$ ($M = 1078.52 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 52.34; H 2.71; N 1.30 %; gemessen: C 52.37; H 2.90; N 1.34 %.

$\frac{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**21**): Ausbeute: 70 mg = 43 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1641 \text{ m}, 1599 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1358 \text{ s}, 1322 \text{ w}, 1273 \text{ m}, 1250 \text{ m}, 1147 \text{ m}, 1113 \text{ w}, 1093 \text{ w}, 1038 \text{ w}, 1009 \text{ m}, 951 \text{ m}, 852 \text{ m}, 781 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Eu}$ ($M = 1080.13 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 52.26; H 2.71; N 1.30 %; gemessen: C 51.51; H 3.01; N 1.45 %.

$\frac{2}{\infty}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**22**): Ausbeute: 83 mg = 51 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1641 \text{ m}, 1601 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1356 \text{ s}, 1323 \text{ w}, 1273 \text{ m}, 1248 \text{ m}, 1144 \text{ m}, 1111 \text{ w}, 1092 \text{ m}, 1036 \text{ w}, 1005 \text{ w}, 958 \text{ m}, 858 \text{ m}, 785 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Tb}$ ($M = 1087.08 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 51.93; H 2.69; N 1.29 %; gemessen: C 51.27; H 2.96; N 1.16 %.

${}^2_8[\text{Dy}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**23**): Ausbeute: 64 mg = 39 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1641 \text{ m}, 1601 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1360 \text{ s}, 1323 \text{ m}, 1273 \text{ m}, 1248 \text{ m}, 1147 \text{ m}, 1115 \text{ w}, 1091 \text{ m}, 1040 \text{ w}, 1007 \text{ w}, 953 \text{ m}, 854 \text{ m}, 781 \text{ w}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Dy}$ ($M = 1090.66 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 51.76; H 2.68; N 1.28 %; gemessen: C 50.91; H 3.04; N 1.50 %.

${}^2_8[\text{Ho}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**24**): Ausbeute: 72 mg = 44 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1643 \text{ m}, 1605 \text{ s}, 1469 \text{ s}, 1360 \text{ s}, 1338 \text{ m}, 1273 \text{ m}, 1250 \text{ m}, 1148 \text{ w}, 1114 \text{ w}, 1099 \text{ w}, 1001 \text{ w}, 1007 \text{ w}, 958 \text{ w}, 851 \text{ w}, 761 \text{ w}, 754 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Ho}$ ($M = 1093.09 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 51.64; H 2.67; N 1.28 %; gemessen: C 51.07; H 2.81; N 1.37 %.

${}^2_8[\text{Er}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (**25**): Ausbeute: 67 mg = 41 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1643 \text{ w}, 1601 \text{ s}, 1470 \text{ s}, 1367 \text{ m}, 1321 \text{ m}, 1271 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1147 \text{ w}, 1088 \text{ w}, 1037 \text{ w}, 1003 \text{ w}, 960 \text{ w}, 854 \text{ m}, 781 \text{ w}, 755 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{NO}_{18}\text{Er}$ ($M = 1095.42 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 51.53; H 2.67; N 1.28 %; gemessen: C 50.83; H 2.62; N 1.48 %.

Synthese von $\frac{1}{8}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**))

Das jeweilige Gemenge von EuCl_3 und TbCl_3 (insgesamt jeweils 0.20 mmol, Einwaagen und Mengenverhältnisse für **26** – **28** in Tab. 44) wurde mit $\text{Na}[\text{BSB}]$ (0.60 mmol, 183.6 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Dieses Gemenge wurde an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Pyridin (2.48 mmol, 0.20 mL) versetzt und anschließend die Ampulle unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einen Korund-Röhrenofen platziert und mit einer Rate von $30 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für 96 h gehalten, ehe der Reaktionsansatz mit einer Rate von $1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktion ergab farblose, mikrokristalline Pulver für **26** – **28**. Nach manuellem Abtrennen des Lösungsmittels wurden die festen Reaktionsprodukte mit wasserfreiem Pyridin gewaschen (3 x 0.3 mL) und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 44: Einwaage (in mg) und Stoffmengenverhältnisse (in mmol) an EuCl_3 und TbCl_3 (insgesamt jeweils 0.20 mmol) zur Synthese der Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.75$ (**26**), 0.50 (**27**), 0.25 (**28**)).

Verbindung	Mengenanteile für EuCl_3 und TbCl_3		Stoffmenge an EuCl_3 bzw. TbCl_3		Einwaage an EuCl_3 bzw. TbCl_3	
	x (EuCl_3)	1 - x (TbCl_3)	n (EuCl_3) / mmol	n (TbCl_3) / mmol	m (EuCl_3) / mg	n (TbCl_3) / mg
26	0.75	0.25	0.15	0.05	38.7	13.3
27	0.50	0.50	0.10	0.10	25.8	26.5
28	0.25	0.75	0.05	0.15	12.9	39.8

$\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**26**): Ausbeute: 65 mg = 28 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1692 \text{ m}, 1658 \text{ m}, 1599 \text{ s}, 1469 \text{ s}, 1350 \text{ m}, 1272 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1145 \text{ m}, 1092 \text{ m}, 1037 \text{ m}, 1006 \text{ m}, 959 \text{ m}, 753 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{B}_3\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}$ ($M = 1160.97 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 53.80; H 2.95; N 2.41 %; gemessen: C 53.52; H 3.26; N 2.34 %.

$\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**27**): Ausbeute: 59 mg = 25 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (1692 \text{ m}, 1658 \text{ m}, 1601 \text{ s}, 1469 \text{ s}, 1356 \text{ m}, 1272 \text{ s}, 1244 \text{ m}, 1144 \text{ m}, 1092 \text{ m}, 1037 \text{ m}, 1005 \text{ m}, 985 \text{ m}, 960 \text{ m}, 753 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{B}_3\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}$ ($M = 1162.70 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 53.72; H 2.95; N 2.41 %; gemessen: C 54.78; H 3.31; N 2.40 %.

$\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (**28**): Ausbeute: 62 mg = 27 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (2965 \text{ w}, 1691 \text{ m}, 1600 \text{ s}, 1468 \text{ s}, 1355 \text{ m}, 1244 \text{ m}, 1133 \text{ m}, 1091 \text{ m}, 1033 \text{ m}, 1008 \text{ m}, 959 \text{ m}, 752 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{B}_3\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}$ ($M = 1164.45 \text{ g mol}^{-1}$): berechnet: C 53.95; H 2.96; N 2.42 %; gemessen: C 54.28; H 3.55; N 2.65 %.

Synthese von [EMIm]₂[YCl₅(py)] (29)

YCl₃ (0.15 mmol, 29.3 mg) wurde mit [EMIm][BSB] (0.45 mmol, 177.4 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Das Gemisch wurde an einer Vakuum-Schutzgasanlage mit wasserfreiem Pyridin (2.48 mmol, 0.20 mL) versetzt und anschließend die Ampulle unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einen Korund-Röhrenofen platziert und mit einer Rate von 30 °C h⁻¹ auf 160 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 96 h gehalten, ehe der Reaktionsansatz mit einer Rate von 4 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktion ergab einige Einkristalle und ein mikrokristallines Pulver. Nach manuellem Abtrennen des Lösungsmittels wurde das feste Reaktionsprodukt mit wasserfreiem Pyridin gewaschen (2 x 0.5 mL) und im Vakuum getrocknet.

[EMIm]₂[YCl₅(py)] (29): Ausbeute: 33 mg = 39 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3148 \text{ w}, 3098 \text{ w}, 3063 \text{ m}, 1632 \text{ m}, 1602 \text{ w}, 1573 \text{ w}, 1486 \text{ m}, 1442 \text{ m}, 1171 \text{ s}, 762 \text{ m}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₁₇H₂₇Cl₅N₅Y (M = 567.59 g mol⁻¹): berechnet: C 35.97; H 4.79; N 12.34 %; gemessen: C 38.53; H 5.44; N 12.34 %.

Synthese von $\frac{1}{6}$ [Tb{o-C₆H₄(CO₂)₂}(H₂O)₆][PHB]₂ (30)

Tb(NO₃)₃·6H₂O (0.10 mmol, 45.3 mg) und [EMIm][PHB] (0.30 mmol, 135 mg) wurden in einer Glasampulle vermengt und mit destilliertem Wasser (0.30 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 15 min gerührt und über Nacht stehen gelassen, woraufhin sich farblose, nadelförmige Kristalle bildeten. Diese wurden manuell isoliert, mit destilliertem Wasser (2 x 0.2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$\frac{1}{6}$ [Tb{o-C₆H₄(CO₂)₂}(H₂O)₆][PHB]₂ (30): Ausbeute: 25 mg = 23 %. MIR (ATR): $\tilde{\nu} = (3383 \text{ b}, 3176 \text{ m}, 1666 \text{ s}, 1594 \text{ m}, 1478 \text{ w}, 1453 \text{ w}, 1386 \text{ s}, 1319 \text{ s}, 1297 \text{ s}, 1146 \text{ s}, 1099 \text{ m}, 1042 \text{ s}, 1022 \text{ s}, 839 \text{ m}, 785 \text{ m}, 725 \text{ s}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse für C₄₀H₃₂B₂O₂₆Tb (M = 1109.20 g mol⁻¹): berechnet: C 43.31; H 2.91 %; gemessen: C 43.53; H 3.48 %.

6.4 Ergänzende Angaben und Analytik

6.4.1 CCDC-Nummern der erhaltenen Verbindungen

In der nachfolgenden Tabelle 45 sind die Verbindungen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten und bereits Gegenstand von Publikationen waren oder noch veröffentlicht werden sollen. Die erhaltenen kristallographischen Daten wurden in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* (12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) hinterlegt und können dort unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer gebührenfrei erhalten werden.

Tabelle 45: CCDC-Nummern und die Journale, in denen die angegebenen Strukturen veröffentlicht werden konnten.

Verbindung	CCDC- Nummer	Journal
$\frac{1}{\infty}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1)	1532972	Chemical Communications ^[346]
$[\text{EMIm}]_{\infty}^1[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (3)	1532973	
$\frac{3}{\infty}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ (4)	1518443	Inorganic Chemistry ^[350]
$[\text{H}(\text{py})_2]_{\infty}^1[\text{PrCl}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{py})_2]\cdot 0.5\text{py}$ (6)	1586252	noch unveröffentlicht
$\frac{3}{\infty}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9]\cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (9)	1586253	
$\frac{3}{\infty}[\text{Tb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (11)	1549212	European Journal of Inorganic Chemistry ^[353]
$[\text{B}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{dmf})_2]$ (12)	1499782	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie ^[389]
$[\text{ErCl}_2(\text{py})_4\text{BSB}]$ (13)	1518339	European Journal of Inorganic Chemistry ^[392]
$\frac{1}{\infty}[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (17)	1038624	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie ^[393]
$\frac{2}{\infty}[\text{Tb}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (22)	1518340	European Journal of Inorganic Chemistry ^[392]
$[\text{EMIm}]_2[\text{YCl}_5(\text{py})]$ (29)	1586260	noch unveröffentlicht
$\frac{1}{\infty}[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (30)	1586273	

6.4.2 Ergänzende analytische Befunde

Im nachfolgenden Abschnitt sind Abbildungen und Tabellen zusammengestellt, die ergänzende Informationen zum Ergebnisteil dieser Arbeit enthalten. Die Reihenfolge der Abbildungen und Tabellen orientiert sich dabei an der Benennung des jeweiligen Sachverhalts im Haupttext.

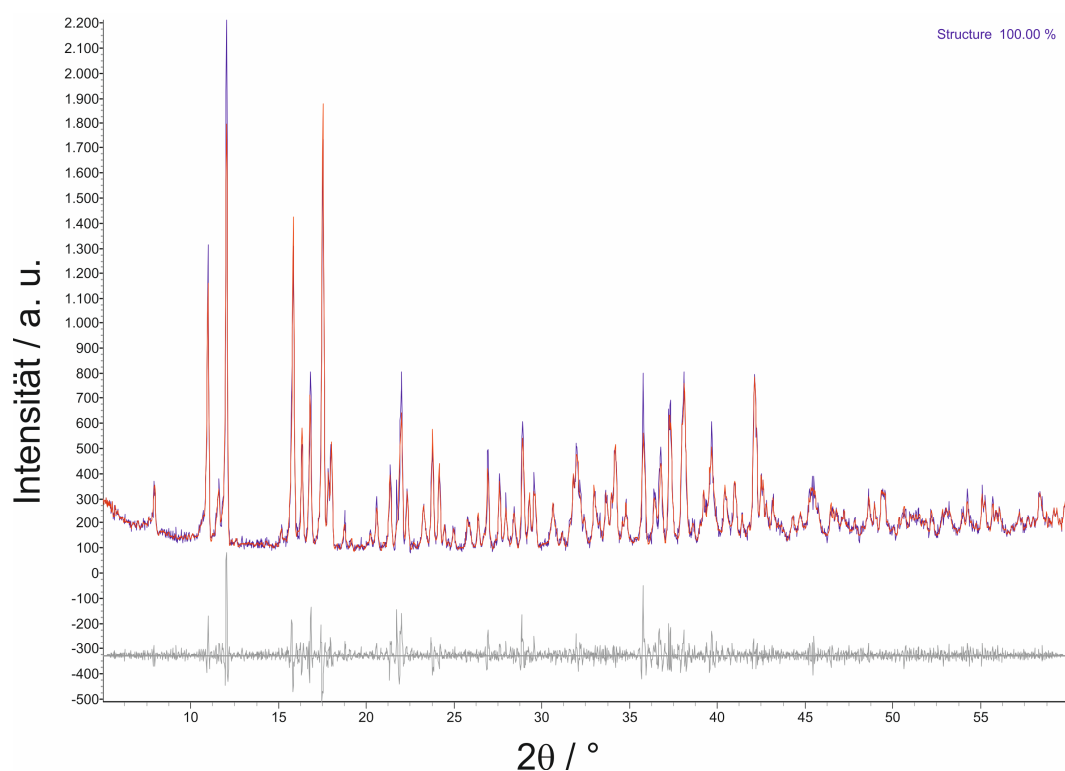


Abb. 77: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **1** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **1** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Zusätzlich ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme abgebildet (grau).

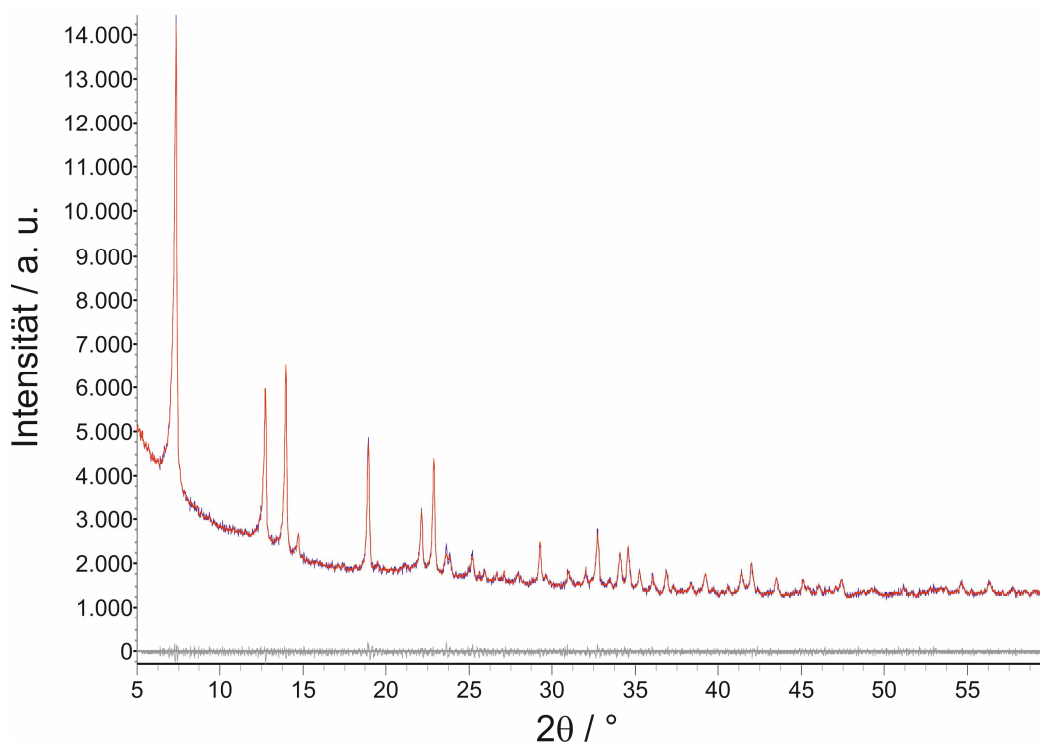


Abb. 78: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **9** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **9** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Außerdem ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme abgebildet (grau).

Tabelle 46: Ergänzende Daten und Parameter zur Bestimmung der Abklingzeiten von ${}^3_0[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**8**), Tb (**9**)). Die Anregung erfolgte bei $\lambda = 393 \text{ nm}$ für **8** und $\lambda = 350 \text{ nm}$ für **9**.

Verbindung	$\lambda_{\text{em.}} / \text{nm}$	$B_1 / \%$	τ_1 / ms	χ^2
Eu (8)	698	48.74	1.448(3)	1.046
		37.05	0.459(3)	
		14.21	2.323(4)	
Tb (9)	541	65.55	1.697(2)	0.910
		34.45	3.363(9)	

$\lambda_{\text{em.}}$: Emissionswellenlänge, bei der die Abklingzeiten bestimmt wurden.

B: Prozentuale Beteiligung der jeweiligen Lumineszenzprozesse.

χ^2 : Güte der Anpassungsfunktionen.

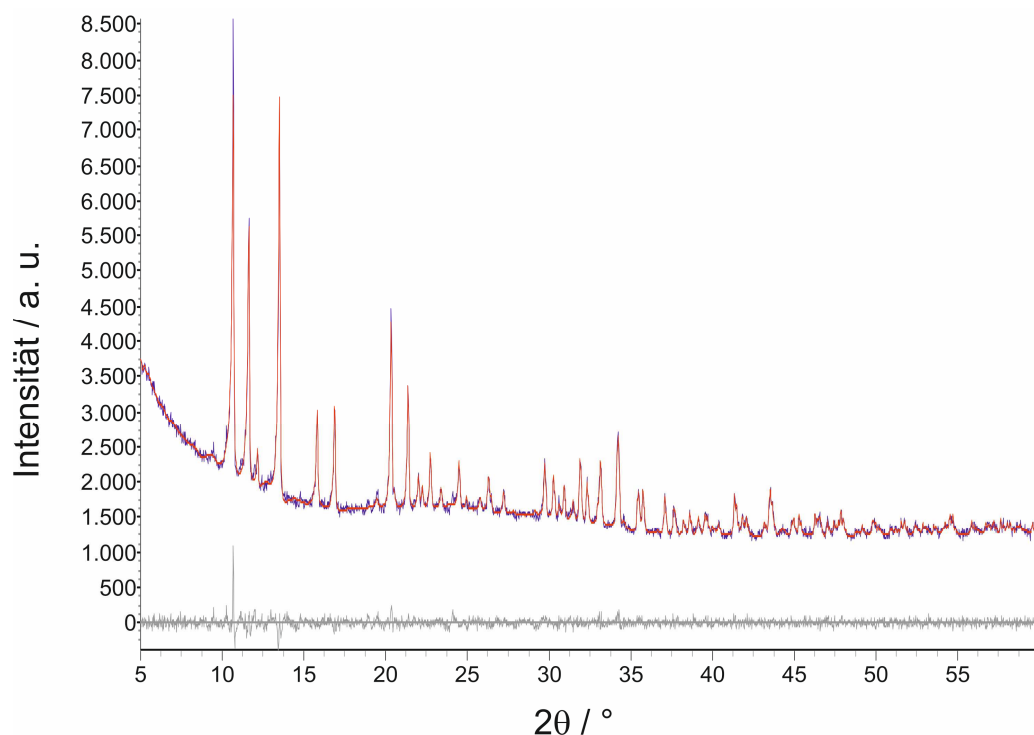


Abb. 79: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **10** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **11** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Zusätzlich ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme abgebildet (grau).

Tabelle 47: Ergänzende Daten zur Bestimmung der Abklingzeiten von ${}^3_0[\text{Ln}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$ (Ln = Eu (**10**), Tb (**11**)). Die Anregung erfolgte jeweils bei $\lambda = 300$ nm.

Verbindung	$\lambda_{\text{em.}} / \text{nm}$	$B_1 / \%$	τ_1 / ms	χ^2
Eu (10)	617	55.70	4.435(6)	0.980
		44.30	0.682(9)	
Tb (11)	545	77.21	1.473(8)	1.017
		22.79	3.937(2)	

$\lambda_{\text{em.}}$: Emissionswellenlänge, bei der die Abklingzeiten bestimmt wurden.

B: Prozentuale Beteiligung der jeweiligen Lumineszenzprozesse.

χ^2 : Güte der Anpassungsfunktionen.

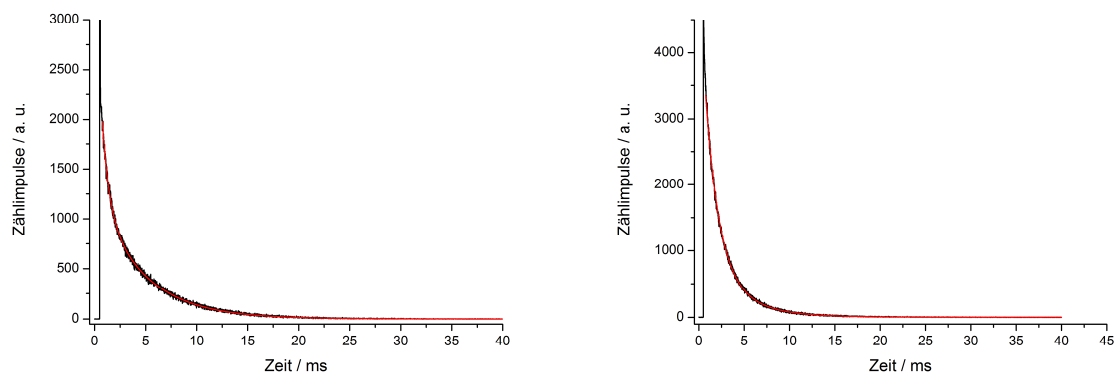


Abb. 80: Lumineszenz-Abklingkurven (schwarz) sowie Anpassungsfunktionen (rot) für **10** (links; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 617 \text{ nm}$) und **11** (rechts; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 545 \text{ nm}$).

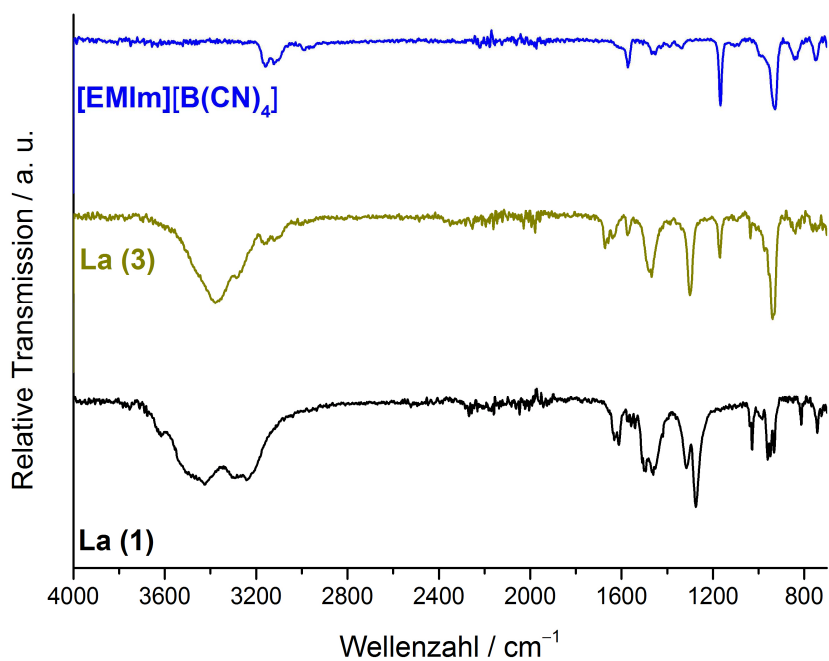


Abb. 81: IR-Spektren der Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{La}(\text{NO}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) und $[\text{EMIm}]_{\infty}[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) sowie zum Vergleich das IR-Spektrum von $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$.

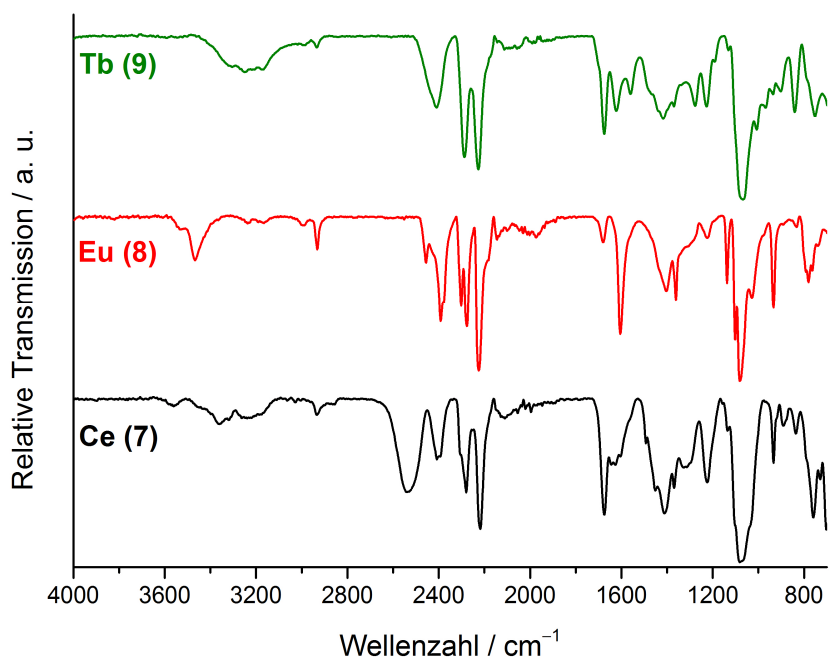


Abb. 82: IR-Spektren der Verbindungen $\frac{3}{2}[\text{Ln}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (Ln = Ce (7), Eu (8), Tb (9)).

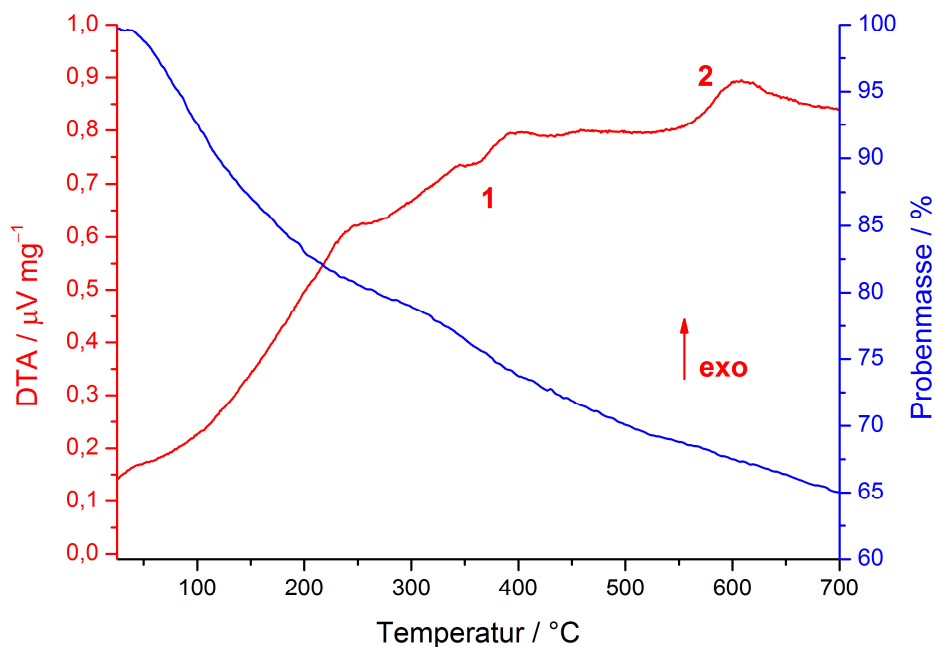


Abb. 83: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $\frac{3}{2}[\text{Tb}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_9] \cdot [\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (9) mit einer Heizrate von 3 K min⁻¹.

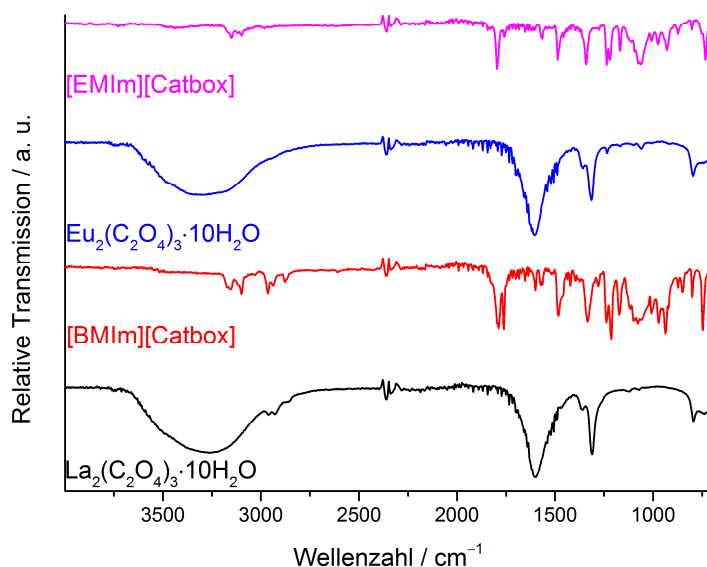


Abb. 84: IR-Spektren der festen Reaktionsprodukte der Umsetzungen „La(NO₃)₃·6H₂O + [BMIm][Catbox]“ sowie „EuCl₃·6H₂O + [EMIm][Catbox]“, die mittels Pulverdiffraktometrie als literaturbekannte Produkte La₂(C₂O₄)₃·10H₂O respektive Eu₂(C₂O₄)₃·10H₂O identifiziert werden konnten.^[390] Zum Vergleich sind auch die IR-Spektren der Edukte [EMIm][Catbox] und [BMIm][Catbox] abgebildet.

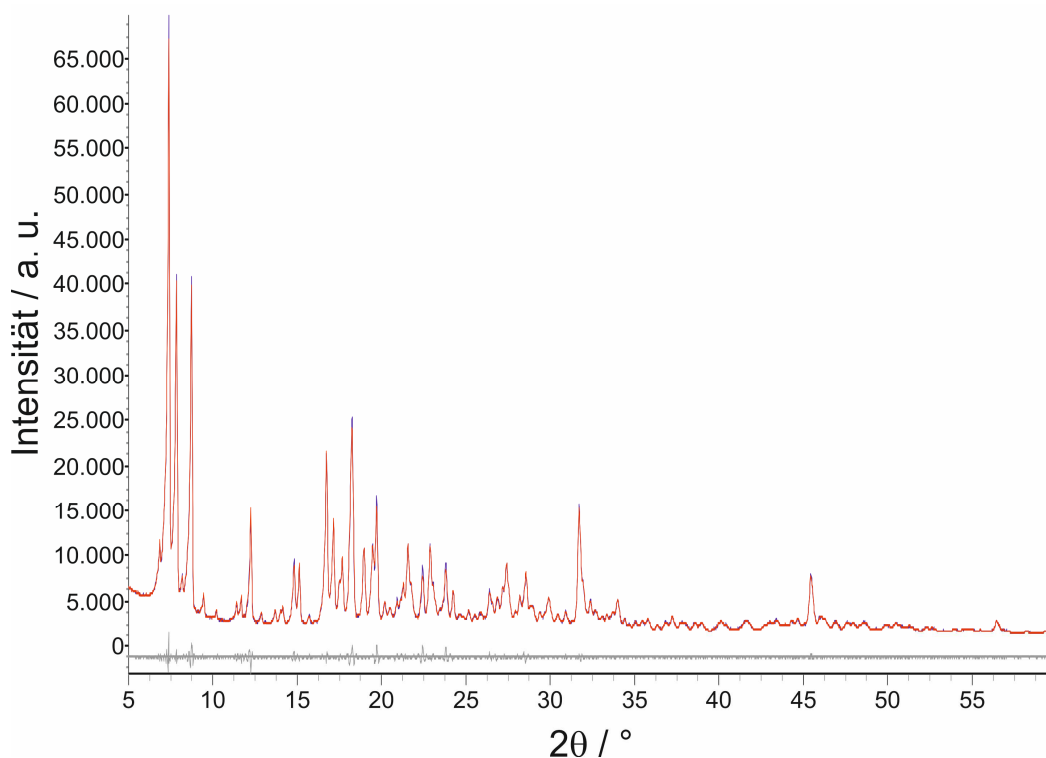


Abb. 85: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **14** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **17** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Zusätzlich ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme abgebildet (grau).

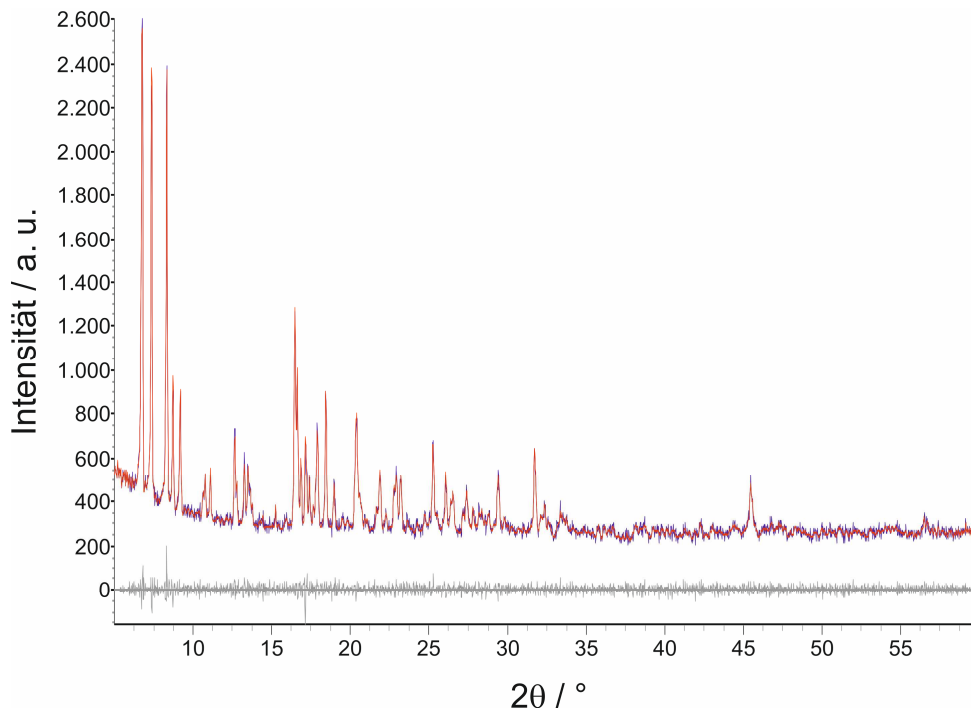


Abb. 86: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **20** (blau) und eines durch Rietveld-Methoden verfeinerten, aus den Einkristallstrukturdaten von **22** simulierten Pulverdiffraktogramms (rot). Darüber hinaus ist die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme abgebildet (grau).

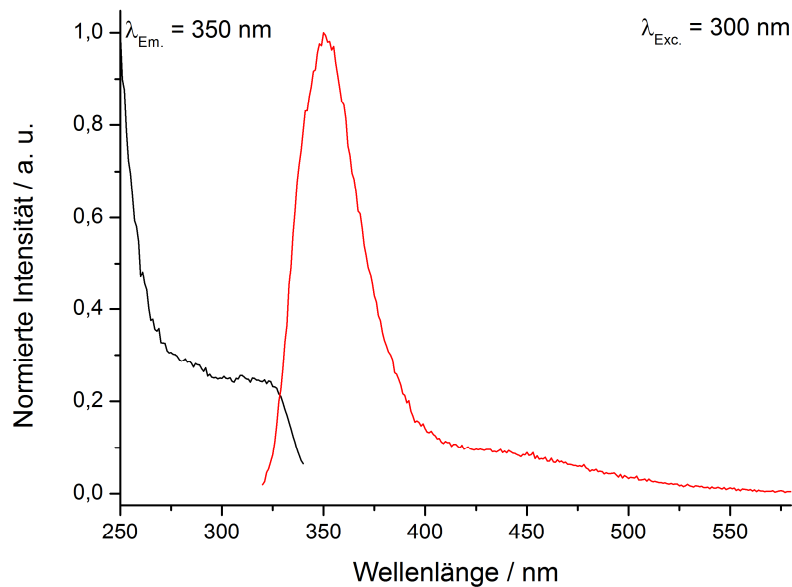


Abb. 87: Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von Na[BSB].

Tabelle 48: Ergänzende Daten zur Bestimmung der Abklingzeiten von ${}^1_0[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (Ln = Y (**14**), Sm (**19**)), ${}^2_0[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (**20**), Eu (**21**), Tb (**22**), Dy (**23**)). Die Anregung erfolgte bei $\lambda = 274$ nm für **14**, $\lambda = 280$ nm für **20** und **23**, $\lambda = 300$ nm für **21** sowie $\lambda = 320$ nm für **19** und **22**. Außerdem ergänzende Daten für ${}^1_0[\text{Tb}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PHB}]_2$ (**30**) ($\lambda_{\text{exc.}} = 312$ nm).

Verbindung	$\lambda_{\text{em.}} / \text{nm}$	B ₁ / %	τ_1	χ^2
Y (14)	371	100	1.863(2) ns	1.352
Sm (19)	595	96.24	45.46(8) μs	0.999
Sm (20)	596	100	49.82(7) μs	1.099
Eu (21)	615	56.93	1.375(2) ms	1.378
		43.07	0.346(3) ms	
Tb (22)	545	51.21	1.260(4) ms	0.972
		48.79	2.018(4) ms	
Dy (23)	574	77.40	25.87(2) μs	0.910
		22.60	56.65(4) μs	
Tb (30)	542	98.75	0.461(2)	1.052
		1.25	1.181(5)	

$\lambda_{\text{em.}}$: Emissionswellenlänge, bei der die Abklingzeiten bestimmt wurden.

B: Prozentuale Beteiligung der jeweiligen Lumineszenzprozesse.

χ^2 : Güte der Anpassungsfunktionen.

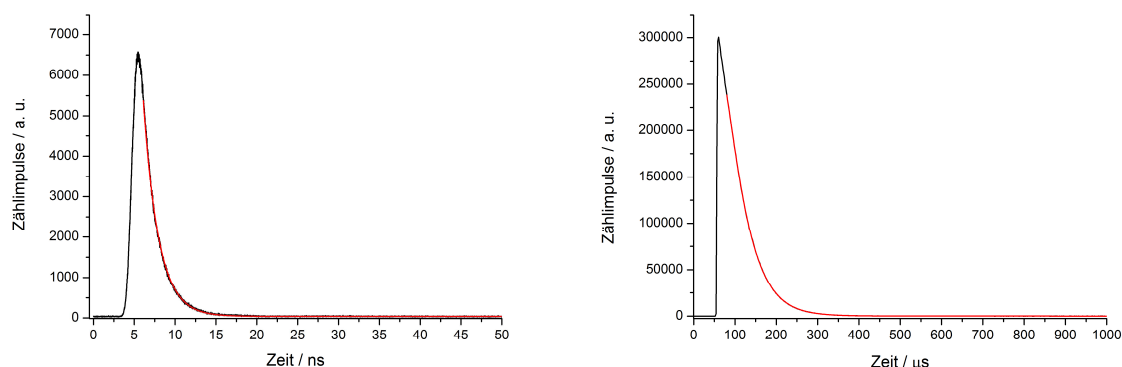


Abb. 88: Lumineszenz-Abklingkurven (schwarz) sowie Anpassungsfunktionen (rot) für **14** (links; $\lambda_{\text{exc.}} = 274$ nm; $\lambda_{\text{em.}} = 371$ nm) und **19** (rechts; $\lambda_{\text{exc.}} = 320$ nm; $\lambda_{\text{em.}} = 595$ nm).

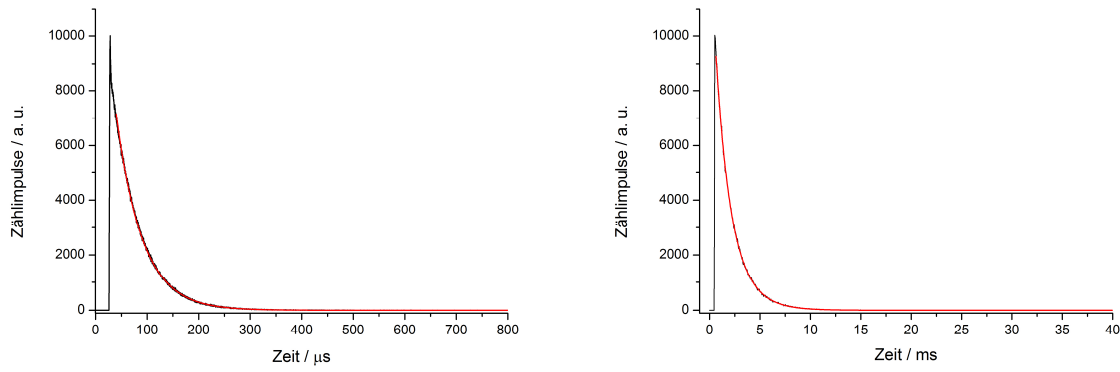


Abb. 89: Lumineszenz-Abklingkurven (schwarz) sowie Anpassungsfunktionen (rot) für **20** (links; $\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 596 \text{ nm}$) und **22** (rechts; $\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 545 \text{ nm}$).

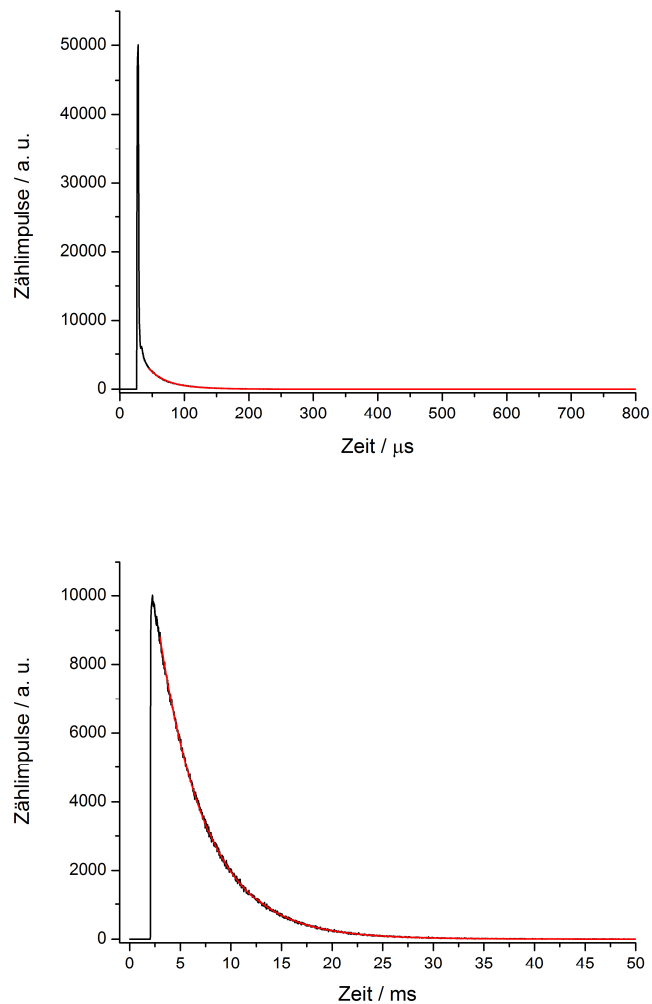


Abb. 90: Lumineszenz-Abklingkurven (schwarz) sowie Anpassungsfunktionen (rot) für **23** (oben; $\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 574 \text{ nm}$) und **30** (unten; $\lambda_{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 542 \text{ nm}$).

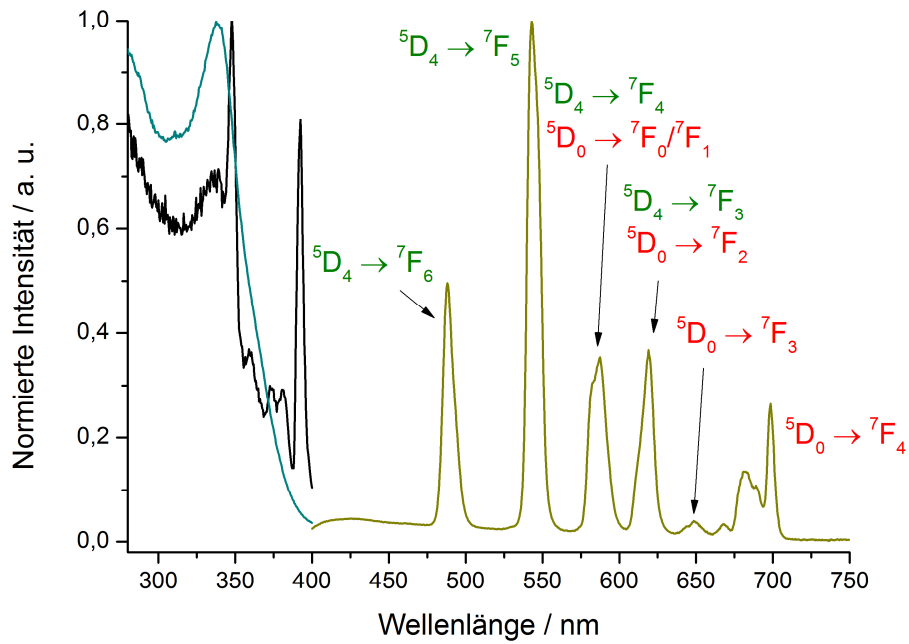


Abb. 91: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.50$ (**27**)) bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{em.}} = 543 \text{ nm}$ (türkis), 699 nm (schwarz)); $\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$).

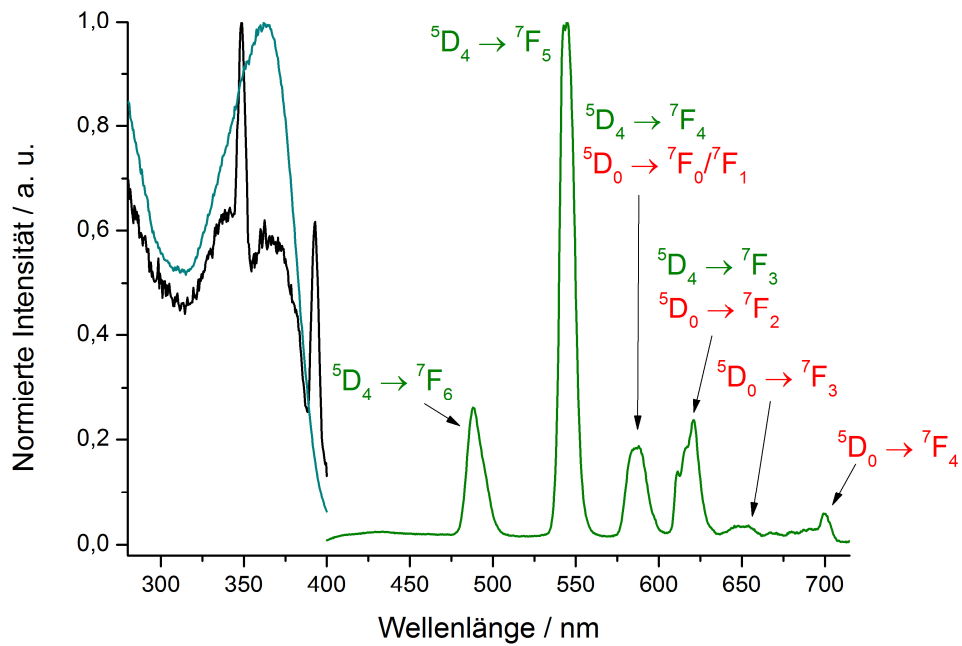


Abb. 92: Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ ($x = 0.25$ (**28**)) bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{em.}} = 543 \text{ nm}$ (türkis), 699 nm (schwarz)); $\lambda_{\text{exc.}} = 360 \text{ nm}$).

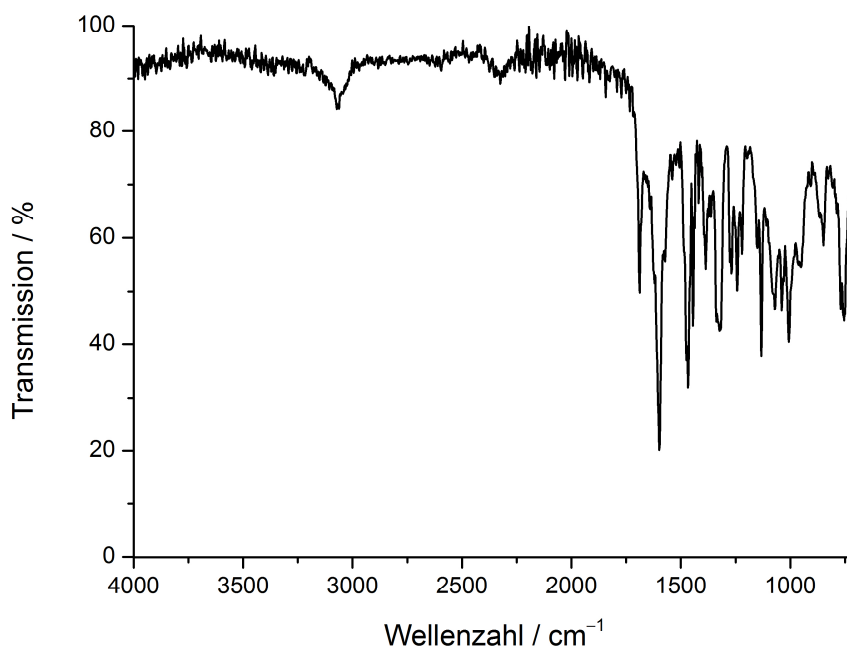


Abb. 93: IR-Spektrum der Verbindung [ErCl₂(py)₄BSB] (13).

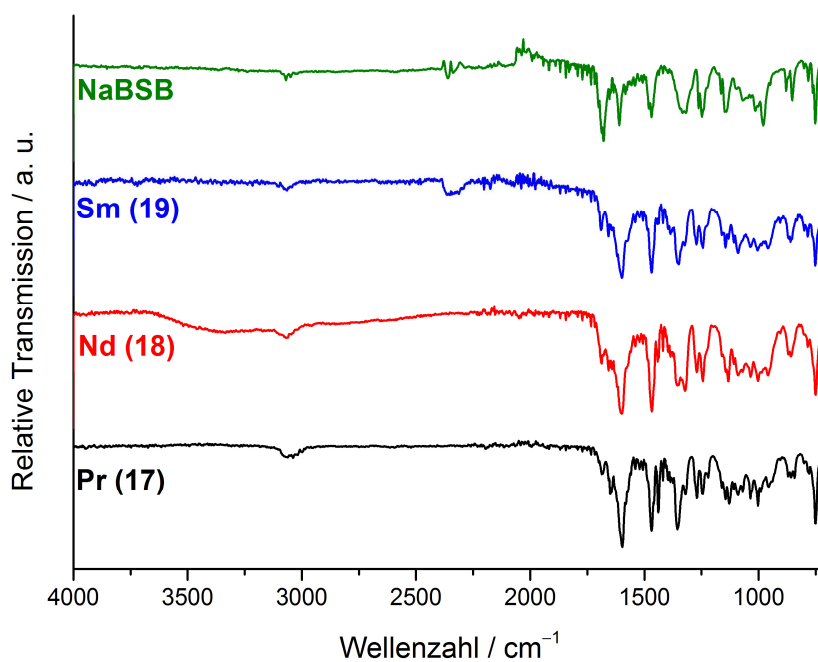


Abb. 94: IR-Spektren der Verbindungen ${}^1\text{[Ln(BSB)}_3\text{(py)}_2\text{]}$ (Ln = Pr (17), Nd (18), Sm (19)) im Vergleich mit dem IR-Spektrum von NaBSB.

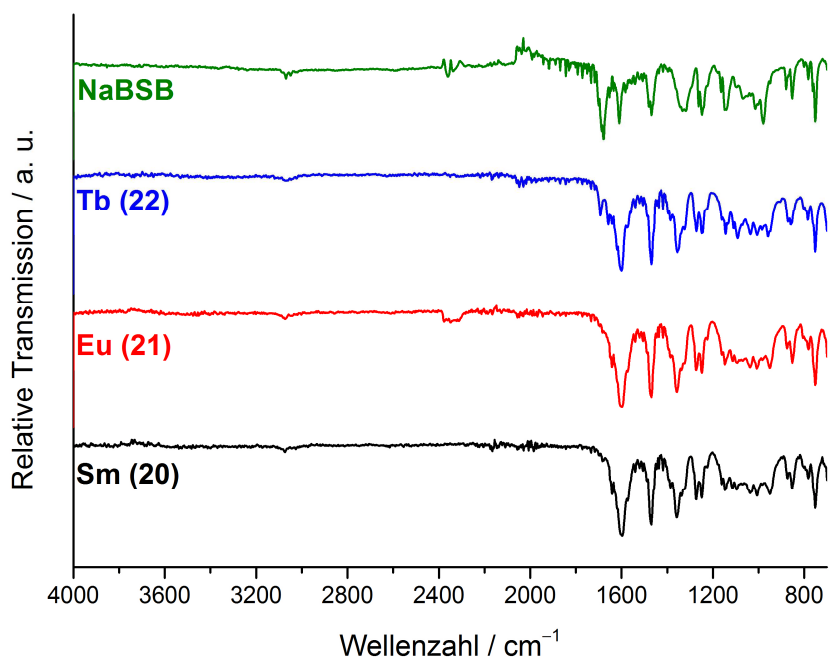


Abb. 95: IR-Spektren der Verbindungen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{BSB})_3(\text{py})]$ (Ln = Sm (20), Eu (21), Tb (22)) im Vergleich mit dem IR-Spektrum von NaBSB.

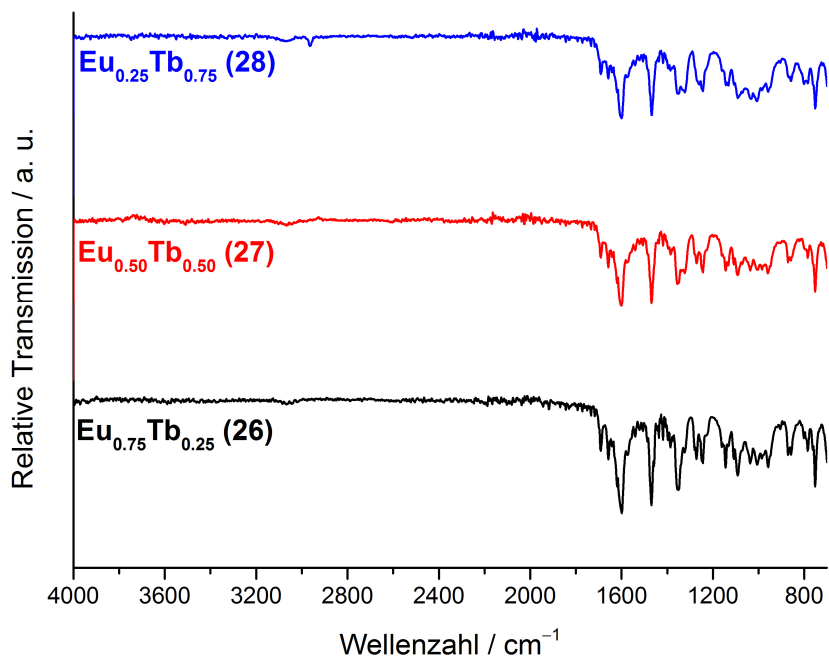


Abb. 96: IR-Spektren der Verbindungen $\frac{1}{3}[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$ (x = 0.75 (26), 0.50 (27), 0.25 (28)).

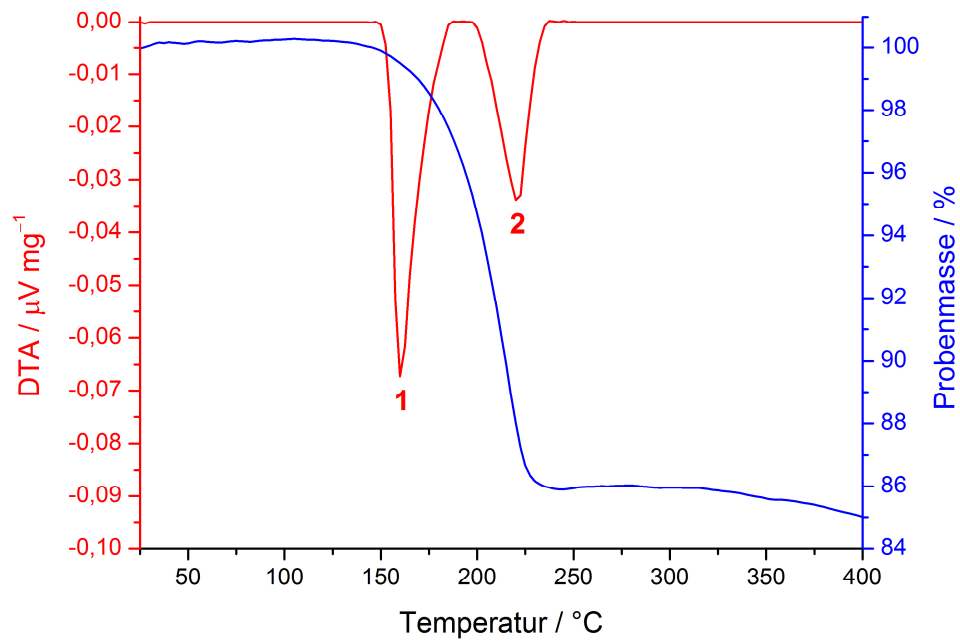


Abb. 97: Simultane DTA/TG-Untersuchung von Na[BSB] mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} .

7. Literaturverzeichnis

- [1] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere. Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [2] 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.
- [3] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [4] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination polymers: design, analysis and application*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**.
- [5] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366-2388.
- [6] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- [7] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- [8] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [9] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [10] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [11] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [12] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
- [13] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
- [14] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657-5678.
- [15] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [16] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.
- [17] E. Barea, C. Montoro, J. A. Navarro, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5419-5430.
- [18] D. Banerjee, A. J. Cairns, J. Liu, R. K. Motkuri, S. K. Nune, C. A. Fernandez, R. Krishna, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 211-219.
- [19] J. Duan, W. Jin, S. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *332*, 48-74.
- [20] N. S. Bobbitt, M. L. Mendonca, A. J. Howarth, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3357-3385.
- [21] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
- [22] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196-1231.
- [23] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5750-5765.
- [24] T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5982-5993.
- [25] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C. Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011-6061.
- [26] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebba, F. Taulelle, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774-6780.
- [27] S. Keskin, S. Kizilel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799-1812.
- [28] J. Della Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 957-968.
- [29] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232-1268.
- [30] M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor, R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 766-774.
- [31] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [32] Y. Cui, B. Chen, G. Qian, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273-274*, 76-86.
- [33] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242-3285.

- [34] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353-1379.
- [35] W. Zhang, R.-G. Xiong, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1163-1195.
- [36] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994-6010.
- [37] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.
- [38] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926-940.
- [39] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126-1162.
- [40] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [41] M. Zhang, M. Bosch, T. Gentle III, H.-C. Zhou, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4069-4083.
- [42] B. Ye, M. Tong, X. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545-565.
- [43] R. L. LaDuca, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1759-1792.
- [44] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561-5593.
- [45] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Loueer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519-13526.
- [46] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976-2977.
- [47] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.
- [48] T. Devic, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097-6115.
- [49] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications, Vol. 1*, Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, Weinheim, **2016**.
- [50] Y. Chen, S. Ma, *Rev. Inorg. Chem.* **2012**, *32*, 81-100.
- [51] S. Fordham, X. Wang, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Struct. Bond.* **2015**, *163*, 1-28.
- [52] X. Zhang, W. Wang, Z. Hu, G. Wang, K. Uvdal, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *284*, 206-235.
- [53] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1191-1198.
- [54] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4385-4387.
- [55] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283-4374.
- [56] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189-227.
- [57] J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 19-47.
- [58] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214-217.
- [59] E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 542-552.
- [60] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232-9242.
- [61] D. E. Williams, N. B. Shustova, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15474-15479.
- [62] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249-267.
- [63] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- [64] R. I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 230-238.
- [65] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- [66] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 811-828.
- [67] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321-330.
- [68] N. A. Khan, S. H. Jung, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *285*, 11-23.
- [69] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413-447.
- [70] P. A. Julien, K. Uzarevic, A. D. Katsenis, S. A. Kimber, T. Wang, O. K. Farha, Y. Zhang, J. Casaban, L. S. Germann, M. Etter, R. E. Dinnebier, S. L. James, I. Halasz, T. Friscic, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2929-2932.
- [71] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005-1013.

- [72] R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2009**, 2990-2998.
- [73] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244-11255.
- [74] J. S. Wilkes, P. Wasserscheid, T. Welton, in *Ionic Liquids in Synthesis, Vol. 1*, 2 ed. (Eds.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH GmbH&Co.KGAA, Weinheim, **2007**.
- [75] K. Ghandi, *Green Sustain. Chem.* **2014**, *4*, 44-53.
- [76] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
- [77] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792-793.
- [78] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *219*, 93-98.
- [79] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9580-9595.
- [80] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694-2696.
- [81] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, J.-Z. Sun, D. Wexler, M. Forsyth, H.-K. Liu, D. R. MacFarlane, S.-X. Dou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7044-7051.
- [82] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238-2264.
- [83] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, P. C. Howlett, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1659-1669.
- [84] H. Liu, Y. Liu, J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1685-1697.
- [85] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2978-3036.
- [86] J. H. Davis Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072-1077.
- [87] S. G. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049-1063.
- [88] R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896-2901.
- [89] T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 644-646.
- [90] S. Tang, G. A. Baker, H. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4030-4066.
- [91] J. Zhao, S. Ren, Y. Hou, K. Zhang, W. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 12919-12928.
- [92] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926-927.
- [93] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 4027-4029.
- [94] D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein, H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 400-401.
- [95] K. Murugappan, C. Kang, D. S. Silvester, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19232-19237.
- [96] M. Abai, M. P. Atkins, A. Hassan, J. D. Holbrey, Y. Kuah, P. Nockemann, A. A. Oliferenko, N. V. Plechkova, S. Rafeen, A. A. Rahman, R. Ramli, S. M. Shariff, K. R. Seddon, G. Srinivasan, Y. Zou, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8617-8624.
- [97] A. Rehman, X. Zeng, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58371-58392.
- [98] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 997-1000.
- [99] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3498-3512.
- [100] V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615-2665.
- [101] D. Wei-Li, J. Bi, L. Sheng-Lian, L. Xu-Biao, T. Xin-Man, A. Chak-Tong, *J. Mol. Catal. A* **2013**, *378*, 326-332.
- [102] P. Zhang, T. Wu, B. Han, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6810-6827.
- [103] H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 380-397.
- [104] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1182-1192.
- [105] E. Sebastiao, C. Cook, A. Hu, M. Murugesu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8153-8173.
- [106] Q. Zhang, J. M. Shreeve, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10527-10574.
- [107] Z. Song, Y. Liang, M. Fan, F. Zhou, W. Liu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19396-19402.
- [108] R. Gusain, O. P. Khatri, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3462-3469.
- [109] Y. Zhou, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3209-3222.

- [110] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. J. H. Davis, R. D. Rogers, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1429-1436.
- [111] H. Mizuuchi, V. Jaitely, S. Murdan, A. T. Florence, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2008**, *33*, 326-331.
- [112] R. Ferraz, L. C. Branco, C. Prudencio, J. P. Noronha, Z. Petrovski, *ChemMedChem* **2011**, *6*, 975-985.
- [113] I. M. Marrucho, L. C. Branco, L. P. Rebelo, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2014**, *5*, 527-546.
- [114] Y. He, C. Wan, Q. Zhang, X. Zhan, D.-g. Cheng, F. Chen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62241-62247.
- [115] J. Tong, L.-S. Huang, D.-Z. Xu, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3966-3974.
- [116] M. J. Earle, U. Hakala, C. Hardacre, J. Karkkainen, B. J. McAuley, D. W. Rooney, K. R. Seddon, J. M. Thompson, K. Wahala, *Chem. Commun.* **2005**, 903-905.
- [117] P. H. Tran, P. E. Hansen, H. M. Hoang, D.-K. N. Chau, T. N. Le, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2187-2192.
- [118] P. H. Tran, H. T. Nguyen, P. E. Hansen, T. N. Le, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 37031-37038.
- [119] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474-1497.
- [120] F. Bellina, C. Chiappe, *Molecules* **2010**, *15*, 2211-2245.
- [121] M. H. G. Precht, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules* **2010**, *15*, 3441-3461.
- [122] S. A. Forsyth, U. Fröhlich, P. Goodrich, H. Q. N. Gunaratne, C. Hardacre, A. McKeown, K. R. Seddon, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 723-731.
- [123] N. E. Leadbeater, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1515-1518.
- [124] A. M. Trzeciak, in *Nanocatalysis in Ionic Liquids* (Ed.: M. H. G. Precht), Wiley-VCH GmbH&Co.KGAA, Weinheim, **2017**.
- [125] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012-1016.
- [126] J. Zhang, S. Chen, X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5434-5437.
- [127] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4882-4887.
- [128] R. Xu, X. Shi, W. Zhang, Y. Xu, Z. Tian, X. Lu, X. Han, X. Bao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2443-2449.
- [129] A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, 723-727.
- [130] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261-285.
- [131] E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh, M. Ruck, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4874-4885.
- [132] M. R. Gao, J. Yuan, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5391-5403.
- [133] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096-5100.
- [134] A. S. Pensado, A. A. Padua, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8683-8687.
- [135] C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039-2057.
- [136] V. S. Souza, J. D. Scholten, D. E. Weibel, D. Eberhardt, D. L. Baptista, S. R. Teixeira, J. Dupont, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7469-7475.
- [137] M. Loor, G. Bendt, J. Schaumann, U. Hagemann, M. Heidelmann, C. Wölper, S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 60-68.
- [138] M. Voggenreiter, P. Vöpel, B. Smarsly, S. Polarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 93-100.
- [139] C. Dietrich, D. Schild, W. Wang, C. Kübel, S. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 120-129.
- [140] E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2892-2903.
- [141] E. Ahmed, M. Ruck, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347-9357.
- [142] S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 876-893.
- [143] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5073-5077.

- [144] R. Brückner, H. Haller, S. Steinhauer, C. Müller, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15800-15804.
- [145] V. S. Sadu, H. R. Bin, D. M. Lee, K. I. Lee, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 242.
- [146] M. Deetlefs, M. Fanselow, K. R. Seddon, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 4280-4288.
- [147] S. Wolf, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1787-1791.
- [148] S. Wolf, F. Winter, R. Pöttgen, N. Middendorf, W. Klopfer, C. Feldmann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13600-13604.
- [149] S. Wolf, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 25-30.
- [150] S. Santner, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1188-1190.
- [151] C. Donsbach, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 14-19.
- [152] T. G. Parker, A. L. Chown, A. Beehler, D. Pubbi, J. N. Cross, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 570-575.
- [153] H. Fu, Y. Li, Y. Lu, W. Chen, Q. Wu, J. Meng, X. Wang, Z. Zhang, E. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 458-465.
- [154] E. Ahmed, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 308-309.
- [155] P. Nockemann, B. Thijs, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1353-1363.
- [156] T. Vander Hoogerstraete, N. R. Brooks, B. Norberg, J. Wouters, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4902-4911.
- [157] P. Nockemann, M. Pellens, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, J. Wouters, B. Thijs, E. Vanecht, T. N. Parac-Vogt, H. Mehdi, S. Schaltin, J. Fransaer, S. Zahn, B. Kirchner, K. Binnemans, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1849-1858.
- [158] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5621-5624.
- [159] A. Babai, A.-V. Mudring, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6230-6238.
- [160] A. Babai, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4874-4876.
- [161] A. Babai, A.-V. Mudring, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 122-127.
- [162] P. Nockemann, B. Thijs, K. Lunstroot, T. N. Parac-Vogt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, S. Nikitenko, J. Daniels, C. Hennig, R. Van Deun, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1449-1461.
- [163] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, P. Nockemann, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 234-236.
- [164] J. A. Vicente, A. Mlonka, H. Q. Gunaratne, M. Swadzba-Kwasny, P. Nockemann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6115-6117.
- [165] A. S. Borges, J. G. Da Silva, J. D. Ayala, J. D. Dutra, N. L. Speziali, H. F. Brito, M. H. Araujo, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *117*, 718-727.
- [166] A. S. Chesman, M. Yang, N. D. Spiccia, G. B. Deacon, S. R. Batten, A. V. Mudring, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9580-9589.
- [167] 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.
- [168] Y. Han, C. Lin, Q. Meng, F. Dai, A. G. Sykes, M. T. Berry, P. S. May, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5494-5501.
- [169] K. Pohako-Esko, T. Wehner, P. S. Schulz, F. W. Heinemann, K. Müller-Buschbaum, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1333-1339.
- [170] D. Wang, H. Wang, H. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6268-6275.
- [171] J. Feng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 387-410.
- [172] J.-H. Liao, P.-C. Wu, W.-C. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1062-1063.
- [173] S. Chen, J. Zhang, X. Bu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5567-5569.
- [174] W. J. Ji, Q. G. Zhai, S. N. Li, Y. C. Jiang, M. C. Hu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3834-3836.
- [175] W.-x. Chen, L. Tan, Q.-p. Liu, Y. Zhou, Y.-x. Fan, G.-r. Qiang, G.-l. Zhuang, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *42*, 29-32.

- [176] L. Han, S. Zhang, Y. Wang, X. Yan, X. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 786-788.
- [177] Z. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334-10335.
- [178] J. Chen, S.-H. Wang, Z.-F. Liu, M.-F. Wu, Y. Xiao, R. Li, F.-K. Zheng, G.-C. Guo, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *46*, 207-211.
- [179] E. T. Spielberg, E. Edengeiser, B. Mallick, M. Havenith, A. V. Mudring, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5338-5345.
- [180] S. Wolf, Y. Lan, A. Powell, C. Feldmann, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 3-9.
- [181] Q.-Y. Liu, J. Guo, Y.-L. Wang, J.-J. Wei, Y. Chen, C.-H. Hu, *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 530-538.
- [182] Z.-L. Xie, M.-L. Feng, B. Tan, X.-Y. Huang, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4894-4901.
- [183] S. S. Mondal, A. Bhunia, S. Demeshko, A. Kelling, U. Schilde, C. Janiak, H.-J. Holdt, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 39-42.
- [184] W.-X. Chen, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1522-1525.
- [185] T. H. Yang, A. R. Silva, L. Fu, F. N. Shi, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13745-13751.
- [186] Q.-Y. Liu, Y.-L. Li, Y.-L. Wang, C.-M. Liu, L.-W. Ding, Y. Liu, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 486-491.
- [187] B. Tan, Z. L. Xie, M. L. Feng, B. Hu, Z. F. Wu, X. Y. Huang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10576-10584.
- [188] M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669-4672.
- [189] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409-1414.
- [190] H. Lund, J. Harloff, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1971-1982.
- [191] B. H. Hamilton, K. A. Kelly, T. A. Wagler, M. P. Espe, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 50-56.
- [192] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4272-4277.
- [193] J. Zhang, T. Wu, C. Zhou, S. Chen, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2542-2545.
- [194] K. Jayaramulu, N. Kumar, A. Hazra, T. K. Maji, C. N. Rao, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6966-6970.
- [195] D. X. Zhang, J. Liu, H. X. Zhang, T. Wen, J. Zhang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6069-6071.
- [196] H.-X. Zhang, M. Liu, T. Wen, J. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 255-266.
- [197] T. Wen, D. X. Zhang, H. X. Zhang, H. B. Zhang, J. Zhang, D. S. Li, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8754-8756.
- [198] D.-X. Zhang, H.-X. Zhang, T. Wen, D.-S. Li, J. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 263-267.
- [199] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.
- [200] D. Salazar-Mendoza, J. Cruz-Huerta, H. Höpfl, I. F. Hernández-Ahuactzi, M. Sanchez, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2441-2454.
- [201] B. A. Blight, R. Guillet-Nicolas, F. Kleitz, R. Y. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1673-1675.
- [202] M. Reinholdt, J. Croissant, L. Di Carlo, D. Granier, P. Gaveau, S. Begu, J. M. Devoisselle, P. H. Mutin, M. E. Smith, C. Bonhomme, C. Gervais, A. van der Lee, D. Laurencin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7802-7810.
- [203] X. Fan, S. Freslon, C. Daignebonne, L. L. Polles, G. Calvez, K. Bernot, X. Yi, G. Huang, O. Guillou, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5534-5546.

- [204] B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1955-1972.
- [205] M. J. Hardie, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *37*, 69-80.
- [206] R. Nunez, I. Romero, F. Teixidor, C. Vinas, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5147-5173.
- [207] A. M. Spokoyny, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 266-271.
- [208] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, M. F. Hawthorne, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12680-12681.
- [209] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, S. Galli, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 1727-1731.
- [210] Y. S. Bae, A. M. Spokoyny, O. K. Farha, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3478-3480.
- [211] L. Wei, Q. Wei, Z. E. Lin, Q. Meng, H. He, B. F. Yang, G. Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7188-7191.
- [212] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18131-18139.
- [213] O. A. Bozdemir, O. Buyukcakir, E. U. Akkaya, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3830-3838.
- [214] C. Y. Lee, O. K. Farha, B. J. Hong, A. A. Sarjeant, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15858-15861.
- [215] H. Lu, J. Mack, T. Nyokong, N. Kobayashi, Z. Shen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 1-15.
- [216] G. Wittig, P. Raff, *Z. Naturforsch.* **1951**, *6b*, 225-226.
- [217] S. J. Lippard, P. S. Welcker, *Chem. Commun.* **1970**, 515.
- [218] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897-2904.
- [219] R. C. Wade, E. A. Sullivan, J. R. Berschied Jr., K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2146-2150.
- [220] R. O. Hutchins, M. Markowitz, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3571-3574.
- [221] J. Emri, B. Györi, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2353-2357.
- [222] E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 67-76.
- [223] E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 38-42.
- [224] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560-568.
- [225] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735-7741.
- [226] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229-1234.
- [227] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015-1022.
- [228] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO 2004/072089, **2004**.
- [229] J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, Merck Patent GmbH, WO 2015/185178, **2015**.
- [230] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1666-1672.
- [231] M. Neukirch, S. Tragl, H. J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 939-944.
- [232] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 503-507.
- [233] C. Nitschke, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4313-4321.
- [234] F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 469-476.
- [235] F. Falk, L. Herkert, L. Hackbarth, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 625-630.
- [236] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958-8970.
- [237] A. Flemming, M. Hoffmann, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 562-568.

- [238] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *177*, 46-54.
- [239] K. B. Dhungana, L. F. Faria, B. Wu, M. Liang, M. C. Ribeiro, C. J. Margulis, E. W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 024503.
- [240] J. Tong, Q.-S. Liu, Y.-X. Kong, D.-W. Fang, U. Welz-Biermann, J.-Z. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3693-3696.
- [241] T. M. Koller, M. H. Rausch, J. Ramos, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, I. G. Economou, A. P. Froba, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8512-8523.
- [242] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732-7733.
- [243] M. Marszalek, Z. Fei, D. R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11561-11567.
- [244] B. Györi, J. Emri, I. Feher, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 17-28.
- [245] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO 2012/163489, **2012**.
- [246] N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, Merck Patent GmbH, WO 2014/198402, **2014**.
- [247] J. A. P. Sprenger, M. Finze, L. A. Bischoff, J. Landmann, N. Ignatyev, Merck Patent GmbH, WO 2015/185183, **2015**.
- [248] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, Merck Patent GmbH, WO 2016/015811, **2016**.
- [249] M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, R. Van Hal, Merck Patent GmbH, WO 2016/074760, **2016**.
- [250] C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, L. Herkert, M. Schäfer, L. A. Bischoff, P. Zeides, M. Grüne, R. Bertermann, F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844-2848.
- [251] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795-2799.
- [252] J. Emri, B. Györi, *Chem. Commun.* **1983**, 1303-1304.
- [253] B. F. Spielvogel, F. U. Ahmed, M. K. Das, A. T. McPhail, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3263-3265.
- [254] N. Ignatyev, M. Schulte, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO 2012/163488, **2012**.
- [255] Y. Zhang, J. M. Shreeve, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 935-937.
- [256] K. Wang, Y. Zhang, D. Chand, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16931-16937.
- [257] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 842-843.
- [258] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677-685.
- [259] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403-3412.
- [260] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1175-1183.
- [261] N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, Merck Patent GmbH, WO 2014/198401, **2014**.
- [262] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Drisch, L. Herkert, M. Finze, H. Willner, E. Bernhardt, N. Ignatyev, M. Schulte, Merck Patent GmbH, WO 2016/058665, **2016**.
- [263] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989-4992.

- [264] N. Ignatyev, M. Schulte, J. A. P. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO 2011/085966, **2011**.
- [265] H. Shinohara, K. Kawata, H. Yoshizaki, P. Kirsch, N. Ignatyev, W.-R. Pitner, M. Schulte, J. A. P. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO 2011/085967, **2011**.
- [266] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180-9196.
- [267] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10712-10722.
- [268] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268-10273.
- [269] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5103-5109.
- [270] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3070-3075.
- [271] T. A. Engesser, C. Friedmann, A. Martens, D. Kratzert, P. J. Malinowski, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15085-15094.
- [272] K. Kawata, H. Yoshizaki, H. Shinohara, P. Kirsch, N. Ignatyev, M. Schulte, J. A. P. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO 2011/085965, **2011**.
- [273] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 531-558.
- [274] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011-1065.
- [275] L. K. Smith, I. R. Baxendale, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9907-9933.
- [276] H. Hartmann, *J. prakt. Chem.* **1986**, *328*, 755-762.
- [277] R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1124-1150.
- [278] H. Danjo, T. Nakagawa, K. Katagiri, M. Kawahata, S. Yoshigai, T. Miyazawa, K. Yamaguchi, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 384-389.
- [279] Y. Du, H. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. Jin, S. H. Lee, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1737-1741.
- [280] S. K. Pal, P. Bag, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14738-14741.
- [281] P. Bag, M. E. Itkis, D. Stekovic, S. K. Pal, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10000-10008.
- [282] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4417.
- [283] K. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503-11618.
- [284] A. Swiderska-Mocek, D. Naparstek, *Electrochim. Acta* **2016**, *204*, 69-77.
- [285] O. M. Korsun, O. N. Kalugin, I. O. Fritsky, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16545-16552.
- [286] H. Xiang, P. Shi, P. Bhattacharya, X. Chen, M. Dei, M. E. Bowden, J. Zheng, J.-G. Zhang, W. Xu, *J. Power Sources* **2016**, *318*, 170-177.
- [287] B.-T. Yu, W.-H. Qiu, F.-S. Li, L. Cheng, *J. Power Sources* **2007**, *166*, 499-502.
- [288] S. Kaymaksiz, F. Wilhelm, M. Wachtler, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Hartnig, I. Tschernych, U. Wietelmann, *J. Power Sources* **2013**, *239*, 659-669.
- [289] Y. Wang, L. Xing, X. Tang, X. Li, W. Li, B. Li, W. Huang, H. Zhou, X. Li, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33301-33306.
- [290] E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher, D. Aurbach, *Thermochim. Acta* **2007**, *457*, 64-69.
- [291] S. Hess, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A3084-A3097.
- [292] M. Kunze, S. Passerini, A. Lex-Balducci, S. Nowak, R. W. Schmitz, M. Winter, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, WO 2012/069554, **2012**.
- [293] Z.-M. Xue, J.-F. Zhao, J. Ding, C.-H. Chen, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 853-856.

- [294] Z.-M. Xue, J. Ding, W. Zhou, C.-H. Chen, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3838-3844.
- [295] Z.-M. Xue, W. Zhou, J. Ding, C.-H. Chen, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5342-5348.
- [296] A. Downard, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, J.-A. van den Berg, M. A. Schmidt, J. F. S. Vaughan, U. Welz-Biermann, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 111-119.
- [297] Z.-M. Xue, K.-N. Wu, B. Liu, C.-H. Chen, *J. Power Sources* **2007**, *171*, 944-947.
- [298] R. Joshi, P. Kumar, V. Kumar, A. A. Hashmi, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 1283-1293.
- [299] N. Ahmad, N. Abullah, M. A. Malik, *World Appl. Sci. J.* **2012**, *17*, 148-156.
- [300] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11749-11756.
- [301] M. Yang, J. N. Zhao, Q. S. Liu, L. X. Sun, P. F. Yan, Z. C. Tan, U. Welz-Biermann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 199-206.
- [302] J. A. P. Sprenger, *Neue Boratanionen mit Cyano-, Oxalato- und Perfluoralkyl-Gruppen für Ionische Flüssigkeiten*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**.
- [303] M. Yang, P. Yan, F. Xu, J. Ma, U. Welz-Biermann, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 73-78.
- [304] M. Yang, F. Xu, Q. Liu, P. Yan, X. Liu, C. Wang, U. Welz-Biermann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10571-10573.
- [305] P. Y. Zavalij, S. Yang, M. S. Whittingham, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2003**, *59*, 753-759.
- [306] P. Y. Zavalij, S. Yang, M. S. Whittingham, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2004**, *60*, 716-724.
- [307] J. Bassett, P. J. Matthews, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 987-992.
- [308] Z. Y. Wu, P. Brandao, Z. Lin, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3088-3093.
- [309] M. J. Polinski, S. Wang, J. N. Cross, E. V. Alekseev, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7859-7866.
- [310] E. Hinteregger, M. Enders, A. Pitscheider, K. Wurst, G. Heymann, H. Huppertz, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 1198-1206.
- [311] M. Glätzle, G. J. Hoerder, H. Huppertz, *Z. Naturforsch.* **2016**, *71b*, 535-542.
- [312] M. A. Silver, T. E. Albrecht-Schmitt, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 36-51.
- [313] K. D. Matthews, I. A. Kahwa, M. P. Johnson, J. T. Mague, G. L. McPherson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1442-1444.
- [314] A. S. Gajadhar-Plummer, I. A. Kahwa, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1745-1753.
- [315] R. K. Das, E. Barnea, T. Andrea, M. Kapon, N. Fridman, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2015**, *34*, 742-752.
- [316] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693-1696.
- [317] J. Della Rocca, W. Lin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3725-3734.
- [318] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1939-1949.
- [319] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465.
- [320] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457-484.
- [321] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536-542.
- [322] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182-1201.
- [323] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858-872.
- [324] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Springer Ser. Fluoresc.* **2011**, *7*, 1-46.
- [325] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **1963**, *2*, 675-686.
- [326] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443-3457.
- [327] O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 459-463.
- [328] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, Berlin, **2006**.
- [329] G. Blasse, A. Brill, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *11*, 53-55.
- [330] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 91-106.

- [331] C.-H. Lu, H.-C. Hong, R. Jagannathan, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2525-2530.
- [332] P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 575-594.
- [333] A. Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4130-4138.
- [334] 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.
- [335] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [336] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8093-8108.
- [337] G. F. De Sa, O. L. Malta, C. De Mello Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Da Silva, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165-195.
- [338] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729-2755.
- [339] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [340] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55-75.
- [341] L. C. Thompson, J. R. Marvin, N. C. Bettenberg, *J. Alloys Compd.* **1992**, *180*, 229-234.
- [342] J. C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13204-13213.
- [343] N. Dannenbauer, P. R. Matthes, T. P. Scheller, J. Nitsch, S. H. Zottnick, M. S. Gernert, A. Steffen, C. Lambert, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7396-7406.
- [344] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225-255.
- [345] V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, D. L. Officer, P. Wagner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3146-3148.
- [346] S. H. Zottnick, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5193-5195.
- [347] G. K. Kole, J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1755-1775.
- [348] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 864-870.
- [349] Y. Funasako, S. Mori, T. Mochida, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6277-6279.
- [350] T. Ribbeck, S. H. Zottnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2278-2286.
- [351] W. G. Daul, *Lumineszierende Selten-Erd-Koordinationspolymere auf Basis von Cyanoboraten*, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2016**.
- [352] L. Herkert, *Lanthanoidsalze von Boratanionen*, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2014**.
- [353] S. H. Zottnick, M. T. Seuffert, C. Kerpen, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4668-4672.
- [354] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int Ed.* **2015**, *54*, 11259-11264.
- [355] N. J. Robinson, P. A. Smith, S. Grant, K. Whitehead, C. Crawford, Z. Assefa, R. E. Sykora, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 459-465.
- [356] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [357] S. Lipstman, I. Goldberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2009**, *65*, m371-373.
- [358] O. Anjaneyulu, T. K. Prasad, K. C. Kumara Swamy, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2990-2995.
- [359] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264-7272.
- [360] P. M. Dean, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9144-9153.
- [361] A. Piecha, A. Białońska, R. Jakubas, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 333-336.
- [362] M. X. Wang, L. S. Long, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9834-9836.
- [363] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148-155.

- [364] P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [365] P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, A. Steffen, T. B. Marder, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17369-17378.
- [366] C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461-468.
- [367] J. Zhang, P. Yan, G. Li, G. Hou, M. Suda, Y. Einaga, *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 10466-10473.
- [368] J.-S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2785-2789.
- [369] G. B. Deacon, B. Görtler, P. C. Junk, E. Lork, R. Mews, J. Petersen, B. Zemva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3887-3892.
- [370] A. Nag, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5738-5745.
- [371] G. Bodizs, I. Raabe, R. Scopelliti, I. Krossing, L. Helm, *Dalton Trans.* **2009**, 5137-5147.
- [372] H. Schulz, H. Schultze, H. Reddmann, M. Link, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 139-152.
- [373] W. Liao, C. Hu, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m1124-m1126.
- [374] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10141-10149.
- [375] L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070-4079.
- [376] P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2847-2851.
- [377] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1-45.
- [378] T. J. Sorensen, M. Tropicano, O. A. Blackburn, J. A. Tilney, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 783-785.
- [379] N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, J. C. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9166-9173.
- [380] C. Kittipong, P. Khemthong, F. Kielar, Y. Zhou, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2016**, *72*, 87-91.
- [381] M. Dejneka, E. Snitzer, R. E. Riman, *J. Lumin.* **1995**, *65*, 227-245.
- [382] B. Klingenberg, M. A. Vannice, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2755-2768.
- [383] L. A. Leites, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 279-323.
- [384] K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *104*, 129-151.
- [385] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, in *Organikum, Vol. 22*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [386] R. R. Thomas, V. Chebolu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4096-4103.
- [387] J.-C. G. Bünzli, V. Kasperek, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 101-107.
- [388] S. H. Zottnick, *Selten-Erd-haltige Koordinationsverbindungen aus Bor-basierten Salzen und Ionischen Flüssigkeiten*, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2013**.
- [389] S. H. Zottnick, J. R. Sorg, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 53-59.
- [390] W. Ollendorff, F. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 263-269.
- [391] J. R. Sorg, *Untersuchungen zur Reaktivität und Stabilität Bor-basierter ionischer Flüssigkeiten in Gegenwart Ln-haltiger Salze*, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2014**.
- [392] S. H. Zottnick, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1355-1363.
- [393] S. H. Zottnick, J. R. Sorg, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 164-167.
- [394] J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Including Actinides: Volume 44*, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [395] M. Seitz, A. G. Oliver, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11153-11160.
- [396] P. Keil, M. Kick, A. König, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, *84*, 859-866.

- [397] N. D. Coombs, S. Aldridge, G. Wiltshire, D. L. Kays, C. Bresner, L.-I. Ooi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2725-2731.
- [398] T. G. Parker, D. Pubbi, A. Beehler, T. E. Albrecht-Schmitt, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2014**, *70*, o171-172.
- [399] P. W. Roesky, M. T. Gamer, N. Marinos, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3537-3542.
- [400] S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1425-1432.
- [401] G. M. Neelgund, S. A. Shivashankar, T. Narasimhamurthy, R. S. Rathore, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2007**, *63*, m74-m76.
- [402] R. Q. Zhao, X. Liu, J. Zhou, H. P. Xiao, H. H. Zou, L. Fu, Q. Tang, X. F. Tan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6015-6022.
- [403] J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 1079-1093.
- [404] P. A. Clarke, P. L. Arnold, M. A. Smith, L. S. Natrajan, C. Wilson, C. Chan, *Chem. Commun.* **2003**, 2588-2589.
- [405] N. Dannenbauer, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2737-2740.
- [406] D. A. Köse, B. Zümreoglu-Karan, T. Hökelek, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *375*, 236-241.
- [407] Z. Min, M. A. Singh-Wilmot, C. L. Cahill, M. Andrews, R. Taylor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4419-4426.
- [408] P. Thomas, J. C. Trombe, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, *30*, 633-639.
- [409] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1134-1138.
- [410] J.-S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 45-50.
- [411] N. J. Hill, W. Levason, M. C. Popham, G. Reid, M. Webster, *Polyhedron* **2002**, *21*, 445-455.
- [412] M.-S. Cheung, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 4207-4215.
- [413] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [414] I. Yamazaki, H. Baba, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 5826-5827.
- [415] T. Handa, Y. Utena, H. Yajima, T. Ishii, H. Morita, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2589-2596.
- [416] L. Pellegatti, J. Zhang, B. Drahos, S. Villette, F. Suzenet, G. Guillaumet, S. Petoud, E. Toth, *Chem. Commun.* **2008**, 6591-6593.
- [417] A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9148-9153.
- [418] A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 375-379.
- [419] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lützenkirchen, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1726-1733.
- [420] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A. V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7635-7638.
- [421] J. A. Jiménez, *J. Lumin.* **2015**, *161*, 352-357.
- [422] W. S. Lo, J. Zhang, W. T. Wong, G. L. Law, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3725-3727.
- [423] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *248*, 247-252.
- [424] H. Liang, F. Xie, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2010**, *77*, 348-350.
- [425] D. Parker, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109-130.
- [426] E. Bessler, J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1020-1025.
- [427] L. Corrsin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1170-1176.
- [428] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14153-14161.
- [429] R. Tamilarasan, A. A. Prabu, K. J. Kim, M. D. Kumar, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3567-3571.
- [430] G. Meyer, E. Garcia, J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 146-150.
- [431] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [432] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3-8.

- [433] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**.
- [434] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London A* **1913**, 88, 428-438.
- [435] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London A* **1914**, 89, 468-489.
- [436] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- [437] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467-473.
- [438] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 517-542.
- [439] J. W. Richardson, R. A. Jacobson, *Patterson and Patterson's*, Oxford University Press, Oxford, **1987**.
- [440] G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope, L. C. Sieker, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1993**, 49, 18-23.
- [441] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65-71.
- [442] A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 86-95.
- [443] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2011**.
- [444] C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **1928**, 2, 387-398.
- [445] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, Weinheim, **2011**.
- [446] W. Becker, *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [447] S. Pelet, M. J. Previte, L. H. Laiho, P. T. So, *Biophys. J.* **2004**, 87, 2807-2817.
- [448] D. O'Connor, D. Phillips, *Time-Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London, **1984**.
- [449] T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1931**, 33, 73-134.
- [450] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2013**.

8. Eigene Publikationen sowie Publikations- und Tagungsbeiträge

Teile dieser Arbeit konnten bereits in diversen Fachzeitschriften veröffentlicht werden. Nachfolgend sind an dieser Stelle die entsprechenden Journale und Artikel aufgeführt. Darüber hinaus sind diese Artikel auch im Literaturverzeichnis enthalten und an den jeweiligen Stellen im Text dieser Arbeit kenntlich gemacht. Weiterhin sind im Unterpunkt Publikationsbeiträge diejenigen Artikel genannt, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, in denen der Verfasser der vorliegenden Arbeit allerdings im Rahmen von Kooperationen mitgewirkt hat. Darüber hinaus sind auch die Tagungen zusammengestellt, auf denen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt wurden.

Publikationen zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit

1. S. H. Zotnick, J. R. Sorg, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, „ ${}^1_2[\text{Pr}(\text{BSB})_3(\text{py})_2]$: A Lanthanide Bis(salicylato)borate at the Junction between Solvothermal and Ionothermal Conditions”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 164 – 167.
2. S. H. Zotnick, J. R. Sorg, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, „Unexpected Dimeric Spiro-Borate Complexes from Lewis-Acid Induced Transformation of Oxalatoborates”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 53 – 59.
3. T. Ribbeck, S. H. Zotnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. V. Ignat’ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, „Anhydrous, Homoleptic Lanthanide Frameworks with the Pentafluoroethyltricyanoborate Anion”, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 2278 – 2286.
4. S. H. Zotnick, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, „Bis-Salicylatoborate as Versatile Sensitizer for Highly Luminescent Ln-oxoborates from UV to NIR with 4f- and 5d-Participation of the Lanthanides”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1355 – 1363.
5. S. H. Zotnick, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, „Transformation of the Ionic Liquid [EMIM][B(CN)₄] into Anionic and Neutral Lanthanum Tetracyanoborate Coordination Polymers by Ionothermal Reactions”, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5193 – 5195.
6. S. H. Zotnick, M. T. Seuffert, C. Kerpen, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, „Homoleptic Luminescent Lanthanide Frameworks with the Tricyanohydridoborate Anion”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4668 – 4672.

Publikationsbeiträge

7. P. R. Matthes, F. Schönfeld, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, „Post-Synthetic Shaping of Porosity and Crystal Structure of Ln-Bipy-MOFs by Thermal Treatment”, *Molecules* **2015**, *20*, 12125 – 12153.
8. N. Dannenbauer, P. R. Matthes, T. P. Scheller, J. Nitsch, S. H. Zotnick, M. S. Gernert, A. Steffen, C. Lambert, K. Müller-Buschbaum, „Near-Infrared Luminescence and Inner Filter Effects of Lanthanide Coordination Polymers with 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene”, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7396 – 7406.
9. J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, „Deprotonierung eines Hydridoborat-Anions”, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839 – 2843; „Deprotonation of a Hydridoborate Anion”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795 – 2799.
10. N. Dannenbauer, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, „Thiazole and the Diazines Pyrazine and Pyrimidine as Sensitizers for Lanthanide Luminescence from VIS to NIR”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1513 – 1518.
11. N. Dannenbauer, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, „Sensitization of NIR Photoluminescence of Lanthanides in $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ by trans-1-(2-pyridyl)-2-(pyridyl)-ethylene”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, DOI: 10.1002/zaac.201700273.

Tagungsbeiträge

1. "Selten-Erd-haltige Koordinationsverbindungen mit Bor-basierten Salzen und ionischen Flüssigkeiten", Fachvortrag, S. H. Zotnick, *Institutseminar - Institut für Anorganische Chemie*, Würzburg, 22.01.2014.
2. "Utilising ionic liquids for the synthesis of lanthanide coordination polymers", Posterbeitrag, S. H. Zotnick, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Chem-SyStM 2014*, Würzburg, 02.12.2014.
3. "Multifunctional Soft Materials Based on Borate-Containing Ionic Liquids and Lanthanides", Posterbeitrag, S. H. Zotnick, L. Herkert, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *DFG-SPP1708 Workshop 1 (Synthetic Methods)*, Rostock, 18. – 20.02.2015.

4. "Ln-Koordinationsverbindungen mit Borat-Liganden ionischer Flüssigkeiten", Fachvortrag, S. H. Zotnick, *42. Festkörperchemiesymposium Hirschegg*, Hirschegg, 26. – 28.05.2016.

5. "Multifunctional Soft Materials Based on Borate-Containing Ionic Liquids and Lanthanides", Posterbeitrag, S. H. Zotnick, J. A. P. Sprenger, T. Ribbeck, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *International Conference on Ionic Liquids*, Potsdam, 28. – 30.09.2016.

6. "Multifunctional Soft Materials Based on Borate-Containing Ionic Liquids and Lanthanides", Posterbeitrag, S. H. Zotnick, J. A. P. Sprenger, T. Ribbeck, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Chem-SyStM 2016*, Würzburg, 06.12.2016.