

Koordinationspolymere auf Antimon- und Bismut-Basis mit aromatischen Stickstoff-Donor Liganden

—
Einblick in Strukturen und Lumineszenz

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



vorgelegt von
Jens Rudolf Sorg
aus Würzburg

Würzburg, 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

06. April 2020

Gutachter der schriftlichen Arbeit

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
2. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
3. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....

Für Lisa und Finjas

*„Glück und Zuversicht vermag man selbst in
Zeiten der Dunkelheit zu finden. Man darf bloß
nicht vergessen ein Licht leuchten zu lassen.“*

– Albus Dumbledore –
in „Harry Potter und der Gefangene von Askaban“

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Strukturen von 32 neuen Koordinationspolymeren (CPs) und acht neuen Komplexen auf Basis von Antimon- bzw. Bismuthalogeniden und N-Donor Liganden aufgeklärt werden. Davon konnten 26 CPs vollständig mittels diffraktometrischer, spektroskopischer und thermischer Analysetechniken charakterisiert werden. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag dabei auf den strukturellen Eigenschaften sowie den Photolumineszenzeigenschaften der antimon- bzw. bismuthaltigen Koordinationspolymere.

Für die Synthese der Koordinationsverbindungen wurden die Bis- bzw. Trispyridyle 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bpa*) und 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*), die aromatischen Nitrile 4-Cyanopyridin (*4-cypy*) und 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin (*4-tcpt*) sowie die Heteroaromaten Pyrazin (*pyz*) und Thiazol (*thz*) zusammen mit SbX_3 und BiX_3 (X: Cl, Br, I) eingesetzt. Die Reagenzien wurden unter unterschiedlichen Synthesebedingungen miteinander zur Reaktion gebracht, um die Koordination der organische Liganden zu realisieren. Auf diese Weise konnte eine Fülle an Strukturen beobachtet werden, die sich von Komplexen über eindimensionale Stränge und zweidimensionale Schichten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken erstreckt. Als bevorzugte Koordinationsumgebung wurde sowohl für Bi^{3+} , als auch für Sb^{3+} verzerrte Oktaeder beobachtet. Für Antimon konnten darüber hinaus quadratisch pyramidale und tetraedrische Koordination mit stereochemisch aktiven freien Elektronenpaaren beobachtet werden, während vergleichbare Bismutverbindungen oktaedrische Koordination aufweisen. Dies verdeutlicht die stärkere Neigung des freien Elektronenpaares von Sb^{3+} über sterische Wechselwirkungen mit den Liganden in Interaktion zu treten, verglichen mit jenem von Bi^{3+} .

Die Bispyridyl Liganden *4-bipy*, *4-bpe* und *4-bpa* formen mit den Antimon(III)- und Bismut(III)halogeniden die sublimierbaren, doppelsträngigen CPs $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1-6**, **8-15**) sowie $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{4-bipy})]$ (**7**). In den CPs **1-6**, **8-15** erfolgt die Verknüpfung der E^{3+} -Kationen nicht nur über die organischen Liganden, sondern auch über die Halogenidoliganden. Eine ähnliche Art der Verknüpfung tritt in den CPs $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{4-tcpt})]$ (**26**) und $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**) auf, während in $\infty^1[\text{BiX}_3(\text{4-cypy})_2]$ (X: Cl, Br; **16**, **17**) die Verknüpfung sogar ausschließlich über die Halogenidoliganden erfolgt. Umsetzungen der Halogenide mit *4-tpt* führen zur Ausbildung verschiedener Koordinationspolymere. Während mit den Iodiden sowohl die CPs $\infty^1[\text{EI}_3(\text{4-tpt})]$ (E: Sb, Bi; **22**, **23**), als auch $\infty^2[\text{E}_4\text{I}_{12}(\text{4-tpt})_2]$ (E: Sb, Bi; **24**, **25**) zugänglich sind, reagieren die Chloride und Bromide zu $\infty^2[\text{EX}_3(\text{4-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**). Aus dem CP $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**), das quadratische $\{\text{SbCl}_3\text{N}_2\}$ -Pyramiden enthält, kann durch Erhitzen das höher vernetzte $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) mit oktaedrischer Sb^{3+} -Koordination in einer Kondensationsreaktion dargestellt werden.

Eine verwandte Struktur wurde auch für die iodidhaltige Verbindung $\beta\text{-}\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**) beobachtet werden.

Die Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der synthetisierten Koordinationspolymere ergab, dass die breitbandigen Anregungsprozesse in den Sb- und Bi-CPs durch metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) Prozesse hervorgerufen werden. Für die Emission stellen ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) Übergänge von ligandzentrierten Zustände in die elektronischen Grundzustände an den anorganischen Koordinationseinheiten und inter-valence charge-transfer (IVCT) Prozesse in E^{3+} -Paaren die bedeutendsten Prozesse dar. Darüber hinaus konnte in einigen CPs aber auch ligandbasierte Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz beobachtet werden. Die Intensität der Lumineszenz ist erheblich von den enthaltenen Halogenidoliganden abhängig ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), weshalb für iodidhaltige Verbindungen keine Lumineszenz beobachtet werden konnte. Darüber hinaus wurden vier lanthanoidhaltige Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb; **41:Ln**) hergestellt. Dadurch konnte die hervorragende Eignung bismutbasierter Koordinationspolymere als Wirtsverbindungen für Ln^{3+} -Kationen nachgewiesen werden. In diesen Verbindungen führt die Anregung des Wirtsgitters über einen Energietransfer zu den charakteristischen Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Emissionen. Die Anwesenheit von Ce^{3+} führt hingegen zu einer deutlichen Intensitätssteigerung der Lumineszenz der Wirtsverbindung. Somit sind auf diese Weise effiziente Phosphore mit variablen Lumineszenzfarben zugänglich.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche neue Sb- und Bi-basierte Koordinationsverbindungen mit N-Donor Liganden dargestellt werden und neue Erkenntnisse über ihre strukturellen Eigenschaften und Photolumineszenzeigenschaften erhalten werden.

Abstract

Within the scope of this thesis the structures of 32 new coordination polymers (CPs) and eight new complexes constructed from antimony- and bismuthhalides could be identified. 26 of these CPs could be completely characterised by diffractometric, spectroscopic and thermal analytical methods. The main goal of this thesis was to investigate the structural properties as well as the photoluminescence properties of antimony- and bismuth-based coordination polymers.

The bis- and trispyridyls 4,4'-bipyridine (*4-bipy*), 1,2-bis(4-pyridyl)ethene (*4-bpe*), 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (*4-bpa*) and 2,4,6-tris(4-pyridyl)triazine (*4-tpt*), the aromatic nitriles 4-cyanopyridine (*4-cypy*) and 2,4,6-tris(4-cyanophenyl)triazine (*4-tcpt*) as well as the heterocycles pyrazine (*pyz*) and thiazole (*thz*) were used as organic ligands together with SbX_3 and BiX_3 for the synthesis of the coordination compounds. Various synthetic routes were investigated to allow the coordination of the organic ligands. Thereby, a variety of structures could be obtained ranging from complexes over one-dimensional strands and two-dimensional layers to three-dimensional networks. An octahedral coordination was observed to be preferred by both Bi^{3+} and Sb^{3+} . Square pyramidal and tetrahedral coordination spheres have been discovered for antimony as well illustrating the stronger tendency of the antimony lone-pair for sterical interactions with the ligands, when compared to the bismuth lone pair.

The bispyridyl-ligands *4-bipy*, *4-bpe* and *4-bpa* form the double-stranded CPs $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1-6**, **8-15**) and $\infty[\text{SbCl}_3(\text{4-bipy})]$ (**7**) with antimony(III)- and bismuth(III)halides. The E^{3+} -cations are interconnected by the organic ligands as well as the halogenidoligands in the CPs **1-6**, **8-15**. A similar interconnection can be observed in $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{4-tcpt})]$ (**26**) and $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**), while the E^{3+} -cations in $\infty^1[\text{BiX}_3(\text{4-cypy})_2]$ (X: Cl, Br; **16**, **17**) are solely interconnected by the halogenidoligands. By reaction of the halides with *4-tpt* different coordination polymers can be obtained. While the iodides form the CPs $\infty^1[\text{EI}_3(\text{4-tpt})]$ (E: Sb, Bi; **22**, **23**) and $\infty^2[\text{E}_4\text{I}_{12}(\text{4-tpt})_2]$ (E: Sb, Bi; **24**, **25**), reactions of the chlorides and bromides lead to $\infty^2[\text{EX}_3(\text{4-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**). The coordination polymer $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) contains square $\{\text{SbCl}_3\text{N}_2\}$ -pyramids and reacts to the three-dimensional coordination polymer $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) in a condensation reaction when heated. **30** features *fac*- $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ -octahedra linked in all three dimensions by the organic ligands. A closely related structure could be discovered for the iodide-containing compound $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**).

Investigations of the photoluminescence properties of the presented coordination polymers showed that broad-banded excitation processes of the Sb- and Bi-CPs are due to metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transitions. Ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) from

ligand-centred electronic states to the electronic ground-state at the inorganic coordination units and inter-valence charge-transfer transitions in E^{3+} -pairs are the most important emission processes. Moreover, ligand-based fluorescence or phosphorescence could be observed in some CPs as well. The luminescence intensity is depending on the nature of the halogenido-ligands significantly ($Cl > Br > I$). Hence, no luminescence could be observed for compounds containing iodide at all. Additionally, the four lanthanide-containing CPs $\beta_{\infty}^{-1}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb; **41:Ln**) were synthesized in the scope of this thesis, which establish Bi-CPs as remarkable hosts for Ln^{3+} -cations. In these compounds the excitation of the bismuth-based host-network leads to the characteristic luminescence of the Eu^{3+} - and Tb^{3+} -cations by an energy transfer. However, the presence of Ce^{3+} leads to a significant increase in intensity of the host-luminescence. Hence, efficient phosphors with customizable luminescence-colours can be obtained via this approach.

Alltogether various new Sb- and Bi-based coordination compounds featuring N-donor-ligands could be obtained during this work. This allowed for new insights in their structural properties as well as their photoluminescence properties.

Danksagung

Ich danke *Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum* für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen und für seine Unterstützung in Form von zahlreichen Diskussionen und Ratschlägen. Bedanken möchte ich mich außerdem dafür, dass ich durch meine Ideen und Vorstellungen das Thema meiner Arbeit weitgehend frei gestalten durfte und die Gelegenheit hatte meine Ergebnisse auf Fachtagungen vorzustellen sowie dort neue Denkanstöße und Inspirationen zu erhalten.

Ich danke an dieser Stelle *Prof. Dr. Ingo Fischer* für die Erstellung des Zweitgutachtens. Darüber hinaus danke ich ihm dafür, dass ich jederzeit in seinem Arbeitskreis willkommen bin und sein Team beim ChemCup unterstützen durfte. Außerdem danke ich *Prof. Dr. Maik Finze* für seine Bereitschaft als 3. Prüfer dieser Arbeit zu fungieren. Vielen Dank ihnen beiden.

Darüber hinaus möchte ich mich bei all jenen bedanken, die durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium und meine Promotion gefördert haben. Beim *Freistaat Bayern*, der mich während meiner Studienzeit durch ein Max-Weber Stipendium unterstützt hat bedanke ich mich dafür, dass ich mich durch dieses Stipendium stärker auf meinen Studienerfolg konzentrieren konnte. Besonderen Dank möchte ich an *den Verband der Chemischen Industrie e. V.* aussprechen, der mich über zwei Jahre mit einem großzügigen Promotionsstipendium des FCI (Fonds der Chemischen Industrie) während meiner Doktorarbeit ausgestattet hat. Dieses Stipendium erlaubte mir meinen Fokus voll auf meine Forschungen zu richten. Auch bei der *Volkswagenstiftung* bedanke ich mich für die Unterstützung in Form eines Stipendiums für Doktoranden für vier Monate. Dankeschön.

Ein besonderer Dank gilt selbstverständlich allen Mitarbeitern und Doktoranden des Instituts für Anorganische Chemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre, das kollegiale Miteinander und die große Hilfsbereitschaft egal bei welchem Anliegen. Ohne eure tatkräftige Unterstützung wäre meine Doktorarbeit noch deutlich anstrengender verlaufen und in dieser Form nur schwer realisierbar gewesen. Ich danke *Matthias Ferger* (AK Marder), *Dr. Benjamin Hupp* und *Markus Gernert* (beide AK Steffen, mittlerweile Universität Dortmund) für ihre Geduld und die Unterstützung bei den Lebensdauermessungen. Besonders bedanken möchte ich mich an dieser Stelle nochmals explizit bei allen Angestellten des Instituts, die durch ihren unermüdelichen Einsatz und ihre Flexibilität nahezu alle Wünsche und Sonderwünsche ermöglichen. Darüber hinaus bedanke ich mich bei *Dr. Vladimir Stepanenko* (AK Würthner, Institut für Organische Chemie) für seine Unterstützung und Erklärungen zur Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Vielen Dank.

Ein enormes Dankeschön gebührt den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Müller-Buschbaum, die mich nicht nur herzlich in die Gruppe aufgenommen haben, sondern mir auch in jeder Sekunde ihr offenes Ohr geschenkt haben und mir alle erdenklichen Arbeitstechniken, Auswertesoftware und hilfreiche Tricks gezeigt haben. Ich bedanke mich herzlich bei *Dr. Larissa Meyer, Dr. Nicole Dannenbauer, Dr. Franziska Brede* und insbesondere bei *Dr. Sven Zottnick* und *Dr. Tobias Wehner*. Danke, nicht nur für eure Unterstützung an der Uni, sondern vielmehr auch für alles drumherum. Ich freue mich euch hoffentlich bald wieder zu sehen.

Die größtmögliche Unterstützung habe ich während meiner Promotionszeit von meinen Kollegen erfahren. Die Gewissheit, dass immer jemand da ist, der mich unterstützt wenn es mal wieder extrem stressig oder frustrierend wird, der sich einfach auch mal meine Probleme anhört und der mich auch mal auf andere Gedanken bringt ist unbezahlbar. Es heißt „geteiltes Leid ist halbes Leid“ und dieser Spruch ist wahr. Leidensfähigkeit gehört zu einer Promotion ohne Frage dazu, doch zusammen mit euch erinnere ich mich trotzdem an unzählige schöne Stunden. Vielen vielen vielen vielen Dank an *Dr. Tobias Wehner, Dr. Sven Zottnick, Thomas Schäfer, Friedrich Mühlbach, Dominik Heuler, Marcel Seuffert* und *Alexander Sedykh*. Ihr seid mir während dieser Zeit sehr ans Herz gewachsen und ich möchte eure Freundschaft nicht mehr missen.

Darüber hinaus gebührt auch den Master-Praktikanten und Bachelor-Studenten *Tilmann Schneider, Saskia Roth, Luise Wohlfarth* und *Katharina Oberst* großer Dank. Ihr habt durch euren Fleiß und eure Ideen einen wichtigen Teil zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen. Vielen Dank für eure Hilfe.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen engsten Freunden, die mich alle schon seit vielen Jahren begleiten. Danke *Marcel, Jan, Matthias, Johannes* und *Jonas* dafür, dass es euch gibt und ich euch immer an meiner Seite wissen darf. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle *Jonas* hervorheben, von dessen immensen Englischkenntnissen ich häufig profitieren durfte.

Natürlich möchte ich es an dieser Stelle nicht versäumen meiner Familie und insbesondere meinen *Eltern*, meiner Schwester *Mareike* und meinen Großeltern *Klaus* und *Edeltraud* zu danken. Ihr seid/ward schon immer der sichere Hafen, in den ich mich jederzeit zurückfallen lassen konnte. Ohne euch hätte ich es nie bis hierher geschafft. Danke für alles!

Zu guter Letzt gebührt der größte Dank von allen meiner Frau *Lisa* und meinem Sohn *Finjas*. Ohne euch wäre alles andere sinnlos. Ich liebe euch!

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung	1
B Grundlagen	4
1 Bismut- und Antimonhaltige Koordinationsverbindungen	4
2 Lumineszenz	8
2.1 Grundlagen der Lumineszenz von Sb^{3+} - und Bi^{3+} -Kationen	11
2.2 Grundlagen der Lumineszenz von Ln^{3+} -Kationen	13
C Ergebnisdiskussion	16
1 Koordinationspolymere mit Bispyridylliganden	16
1.1 Synthese	17
1.2 Kristallstrukturen	18
1.3 Thermische Eigenschaften	36
2 Koordinationspolymere mit Triazinderivaten und 4-Cyanopyridin	40
2.1 Synthese	41
2.2 Kristallstrukturen	43
2.3 Thermische Eigenschaften	60
3 Koordinationsverbindungen mit Pyrazin und Thiazol	64
3.1 Synthese	64
3.2 Kristallstrukturen	66
3.3 Thermische Eigenschaften	83
4 Spektroskopische Eigenschaften	84
4.1 Lumineszenzspektroskopie	84
4.2 Infrarot-Spektroskopie	101
5 Statistischer Ersatz von Bi^{3+} mit Lanthanoid-Kationen	112
5.1 Synthese	112
5.2 Charakterisierung	113
5.3 Lumineszenzeigenschaften	120
6 Synthesevorschriften	126
D Zusammenfassung	135
E Anhang	139
1 Praktische Methoden	139
1.1 Arbeitsmethoden	139
1.2 Verwendete Chemikalien	142
2 Analytische Methoden	143
2.1 Röntgendiffraktometrie	143

2.2	Spektroskopie	145
2.3	Rasterelektronenmikroskopie / energiedispersive Röntgenspektroskopie . . .	150
2.4	Thermische Analytik	151
2.5	Elementaranalyse	152
3	Ergänzende Abbildungen und Tabellen	153
3.1	CCDC-Nummern der erhaltenen Verbindungen	153
3.2	Kristallstrukturen	155
3.3	Pulverdiffraktogramme	181
3.4	Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie	193
3.5	Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . .	199
3.6	Bestimmung der Abklingzeiten	202
4	Kristallographische Daten	209
F	Literaturverzeichnis	250

A Einleitung

Die Suche nach immer leistungsfähigeren und effizienteren, aber gleichzeitig ressourcenschonenden Phosphoren stellt ein nahezu grenzenloses Forschungsgebiet dar. Neben der Optimierung bereits bekannter Materialien stellt die Entwicklung und Erforschung neuer Substanzen mit vielversprechenden Eigenschaften die zweite Säule dieses Forschungsbereichs dar. Dabei rückten auch Bismutverbindungen aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Kosten, niedrigen Toxizität und ihrer Lumineszenzeigenschaften in den vergangenen Jahren stärker in den Blickpunkt der Forschung.^[1] Um ein Material zu entwickeln, das die Anforderungen einer bestimmten Anwendung erfüllt oder bestenfalls übertrifft, ist ein detailliertes Verständnis seiner Eigenschaften unabdingbar. An diesem Punkt setzt diese Arbeit an. Sie beschäftigt sich mit der Synthese neuer Koordinationsverbindungen auf Bismut-Basis, sowie auf Basis des leichteren Homologen Antimon, und dem Studium ihrer Lumineszenzeigenschaften. Auf diese Weise sollen neue Einblicke in die strukturellen Eigenschaften sowie die Lumineszenzeigenschaften dieser Verbindungsklassen gewonnen werden.

Obschon die Elemente Antimon und Bismut bereits vor mehreren Jahrhunderten entdeckt wurden, gibt es noch immer Bereiche ihrer Chemie, die bislang nur wenig Beachtung in der Forschung fanden.^[1-3] Ihr Verhalten gegenüber vielen Reaktionspartnern wie Wasser, Wasserstoff, Chalkogenen, Halogenen, Brønsted-Säuren und -Laugen, etc. ist nicht zuletzt aufgrund ihrer langen Historie ausführlich untersucht.^[4] Beide Elemente treten in Verbindungen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 auf, was einer Valenzelektronenkonfiguration von $[EG]ns^2$ (EG (Edelgas): Kr (Sb), Xe (Bi); n (Hauptquantenzahl): 5 (Sb), 6 (Bi)) entspricht. Darüber hinaus tritt vor allem Antimon auch als Sb(V) auf, also mit einer Valenzelektronenkonfiguration, die jener des Edelgases Krypton entspricht (Bi(V): [Xe]). Da das $6s$ -Orbital des Bismuts aufgrund des Effekts des inerten Elektronenpaares weniger reaktiv ist, als das $5s$ -Orbital des Antimons, spielt die Oxidationsstufe +5 für die Chemie des Bismuts eine weniger bedeutende Rolle.

Im Zusammenhang mit Koordinationsverbindungen stellen Bismut und insbesondere Antimon ohne Zweifel außergewöhnliche Elemente dar, gerade im Vergleich mit den Elementen der Gruppen 3 bis 12 („Nebengruppenelemente“).^[5-8] Durch den Mangel an d -Orbitalen geeigneter Energie, die mit Ligandorbitalen interagieren könnten, kann die Wechselwirkung der Antimon- und Bismutatome mit den Liganden lediglich über das ns - sowie die np -Orbitale (n: 5 (Sb), 6 (Bi)) erfolgen.^[1-4] Dadurch stehen Hauptgruppenelementen im Allgemeinen typische Bindungsmechanismen der Koordinationschemie, wie beispielsweise die π -Rückbindung, nicht oder nur eingeschränkt zur Verfügung. Daher ist es wenig verwunderlich, dass die Anzahl bekannter antimon- und bismutbasierter Koordinationsverbindungen im Allgemeinen und Koordinationspolymeren (CPs) im Speziellen vergleichsweise gering ist.

A Einleitung

Unter dem Begriff Koordinationspolymer versteht man laut IUPAC (**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry) „A coordination compound with repeating coordination entities extending in 1, 2, or 3 dimensions.“^[9] Also eine Verbindung, die üblicherweise aus anorganischen Konnektoren und organischen Liganden (Linkern) aufgebaut ist. Metallionen, -komplexe oder Cluster bilden dabei die Konnektoren und werden von mehrzähligen organischen Liganden über deren funktionelle Gruppen miteinander verknüpft. Die Anordnung der funktionellen Gruppen des Liganden zueinander spielt dabei eine entscheidende Rolle für die gesamte Struktur des Koordinationspolymers. Man unterteilt Koordinationspolymere danach, ob die Konnektoren durch die Linker in einer, zwei oder drei Raumrichtungen verknüpft werden in 1D-, 2D- und 3D-CPs. Die populären Metal-Organic-Frameworks (MOFs) sind zwei und dreidimensionale Koordinationspolymere, die poröse Strukturen ausbilden, und damit eine Untergruppe der CPs.

Koordinationspolymere sind aufgrund ihrer Eigenschaften vielseitig einsetzbar. Sie zeichnen sich beispielsweise durch ihre herausragenden Lumineszenzeigenschaften,^[10–13] durch ihre Eignung zur Gasspeicherung und -separation basierend auf ihrer Porosität^[14–20] oder durch ihre magnetischen Eigenschaften^[21] aus. Außerdem werden CPs im Bereich der Sensorik eingesetzt.^[22–27] Das Gebiet der Lumineszenz dominieren lanthanoidhaltige Verbindungen, die aufgrund der schmalbandigen $4f$ - $4f$ Emission der Ln^{3+} -Kationen einstellbare Lumineszenzfarben zugänglich machen. In geeigneten lumineszierenden CPs dienen etwa die organischen Linker als eine Art Antenne für emittierende Atome, wie beispielsweise Lanthanoide (Ln^{3+}). Dabei erfolgt nach Anregung der Linker ein Energietransfer auf die Ln^{3+} -Kationen, wodurch die Effizienz deren Lumineszenzeigenschaften signifikant gesteigert werden kann.^[10,12,22,28] Die dreiwertigen Kationen Bi^{3+} und Sb^{3+} weisen beide eine s^2 -Valenzelektronenkonfiguration auf und sind aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften ebenfalls bereits Bestandteil aktuell eingesetzter Phosphore.^[29–34] Allerdings bestehen diese häufig aus oxidischen Wirtsverbindungen, die mit diesen Kationen dotiert wurden.

Bismutverbindungen dienen aufgrund der Ähnlichkeit im Hinblick auf Ionenradius^[35] und Oxidationsstufe^[2,3] zwischen Bismut und den Lanthanoiden bereits als hervorragende Wirtsverbindungen für einen statistischen Ersatz mit Ln^{3+} . Dabei werden neben anorganischen Verbindungen^[36] auch Bi-basierte Koordinationspolymere eingesetzt.^[37–43] Dadurch ist es nicht nur möglich störende Effekte wie Konzentrationsquenching^[44] zu vermeiden, sondern im gleichen Zug auch die Herstellungskosten derartiger Phosphore drastisch zu reduzieren. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungen besteht darin, dass nicht nur die Anregung der organischen Liganden, sondern der gesamten Wirtsverbindung die $4f$ - $4f$ Emission der Ln^{3+} -Kationen ermöglichen kann.^[39]

Aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfiguration ($[\text{EG}]ns^2$) vermögen Sb(III) - und Bi(III) -Kationen in Abhängigkeit der Substituenten als Lewis-Säure (Elektronenpaar-Donatoren) und als Lewis-Base (Elektronenpaar-Akzeptoren) zu reagieren.^[2–4] Dabei begünstigen Substitu-

enten, die die Elektronendichte am Sb(III)- bzw. Bi(III)-Kation erhöhen, wie beispielsweise Alkylgruppen, die Reaktivität als Lewis-Base.^[45,46] Substituenten, die die Elektronendichte am Sb(III)- bzw. Bi(III)-Kation verringern, führen hingegen zu einem Reaktionsverhalten als Lewis-Säure, welches für den Einbau als Zentralatom in Koordinationsverbindungen wesentlich ist. Die Antimon- bzw. Bismut-Trihalogenide EX_3 (E: Sb, Bi, X: Cl, Br, I) stellen die stabilsten Halogenverbindungen der beiden Gruppe-15-Elemente dar. Durch den -M-Effekt der Halogenidionen wird Elektronendichte vom E^{3+} -Kation abgezogen, wodurch die Trihalogenide als Lewis-Säuren reagieren. So bilden sie beispielsweise mit Halogeniden M^+X^- (M^+ : Alkali-, $1/2$ Erdalkalimetallkation, NR_4^+ , PR_4^+ , etc.) ein- und mehrkernige Halogenoantimonate(III) und -bismutate(III), deren strukturelle Vielfalt von einfachen EX_6^{3-} -Oktaedern über sehr große Komplexanionen, wie etwa $Bi_7I_{24}^{3-}$, bis hin zu polymeren Strukturen, wie beispielsweise $\{EX_5^{2-}\}_\infty$, reichen.^[2,4,47-50] Somit eignen sich die Trihalogenide EX_3 hervorragend als Reaktionspartner für Elektronenpaar-Donatoren wie die in dieser Arbeit als Linker eingesetzten aromatischen N-Donor Liganden, die über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms dative Bindungen mit Lewis-Säuren eingehen können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich intensiv mit der Reaktivität der Trihalogenide der Elemente Antimon und Bismut mit mehrzähligen, aromatischen N-Donor Liganden. Ziel dieser Arbeit ist es Koordinationsverbindungen und insbesondere Koordinationspolymere darzustellen, die Sb(III)- bzw. Bi(III)-Kationen als Zentralatome beinhalten. Dazu wurden die Bis- bzw. Trispyridyle 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bpa*) und 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*), die aromatischen Nitrile 4-Cyanopyridin (*4-cypy*) und 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin (*4-tcpt*) sowie die Heteroaromaten Pyrazin (*pyz*) und Thiazol (*thz*) als Linker eingesetzt. Die synthetisierten Koordinationsverbindungen wurden charakterisiert und insbesondere hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften und Photolumineszenzeigenschaften ausführlich untersucht. Dadurch konnten Erkenntnisse hinsichtlich bevorzugter Koordinationsumgebungen und stereochemischer Aktivität des freien Elektronenpaares am E(III)-Kation (E: Sb, Bi) gewonnen werden. Darüber hinaus konnten neue Einblicke in die Photolumineszenzeigenschaften der untersuchten Koordinationsverbindungen erhalten werden, die zu einem besseren Verständnis der Lumineszenz von antimon- und bismutbasierten Koordinationsverbindungen beitragen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Halogenidoliganden (Cl^- , Br^- , I^-) und strukturell verwandter organischer Liganden, wurde der Einfluss einzelner Baueinheiten auf die strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Koordinationsverbindungen detailliert untersucht. Die Betrachtungen umfassen dabei sowohl Komplexe, als auch Koordinationspolymere mit einer Ausdehnung in ein-, zwei- und drei Raumrichtungen.

B Grundlagen

1 Bismut- und Antimonhaltige Koordinationsverbindungen

Wie viele der schweren p -Block-Elemente der sechsten Periode bevorzugt Bismut eine Oxidationsstufe, welche im Vergleich mit seinen leichteren Homologen um zwei erniedrigt ist. Dies ist auf den Effekt des inerten Elektronenpaares zurückzuführen, der ab der vierten Periode einsetzt und mit steigender Periode an Bedeutung gewinnt.^[2,3,51] Da sich die Elektronen, die die inneren s -Orbitale populieren, mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen, nimmt ihre Masse zu und somit ihr mittlerer Kernabstand ab. Dadurch kommt es zu einer Kontraktion der inneren s -Orbitale, die auch eine Kontraktion der äußeren s -Orbitale nach sich zieht. Dies führt dazu, dass das s -Orbital der Valenzschale auch in Verbindungen populiert bleibt, wodurch die schweren Elemente der Gruppen 13-15 im Vergleich mit ihren leichteren Homologen eine um zwei erniedrigte Oxidationsstufe bevorzugen. Somit streben Bismutkationen die Valenzelektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^26p^0$ und damit die Oxidationsstufe +3 an. Auch Antimon tritt in Verbindungen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 auf, also mit einem freien Elektronenpaar und einer Valenzelektronenkonfiguration von $[\text{Kr}]5s^25p^0$.

Antimon- und Bismuttrihalogenide EX_3 (E: Sb, Bi) reagieren typischerweise als Lewis-Säuren und stellen somit geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von Koordinationsverbindungen dar. Sie bilden mit Lewis-Basen, wie etwa Halogenidionen X^- , eine Vielzahl an komplexen Anionen und neutralen Komplexen. Dieses Reaktionsverhalten kann auf den -M-Effekt der Halogenidionen zurückgeführt werden, durch den Elektronendichte vom E^{3+} -Kation abgezogen wird und somit die Lewis-Acidität der Trihalogenide gesteigert wird. Die Zusammensetzung dieser Anionen variiert von vergleichsweise kleinen Anionen, wie EX_4^- oder EX_5^{2-} bis hin zu sehr großen Komplexanionen, wie beispielsweise $\text{Bi}_7\text{I}_{24}^{3-}$ und polymeren Verbindungen (z. B. $[\text{EX}_4^-]_\infty$).^[2,4,47-50,52-57] In diesen Anionen werden die Antimon- bzw. Bismutatome durch Ecken- oder Kantenverknüpfung über Halogenidoliganden miteinander verbunden, wodurch die Strukturen der größeren Anionen häufig auf einen Verbund der kleineren Vertreter dieser Verbindungsklasse zurückgeführt werden können.

Materialien, in denen derartige Bismutatatanionen als Gegenionen für acidere Metalle enthalten sind, zeigen beispielsweise vielversprechende Eigenschaften für pharmazeutische Anwendungen.^[58-60] Gerade mit Methylviologen als organische Gegenionen entwickeln diese Verbindungen bemerkenswerte Photolumineszenzeigenschaften.^[61-63] Darüber hinaus konnte kürzlich gezeigt werden, dass es möglich ist Bromidobismutate durch Br_2 -Einheiten zu polymeren Strukturen zu verknüpfen, wodurch sogenannte Bismut-Polybromide, die zum Ladungsausgleich orga-

nische Gegenionen enthalten, gebildet werden.^[64] Auf diese Weise konnte beispielsweise die Verbindung (*N*-Ethylpyridinium)₃[Bi₂Br₉](Br₂)₂ dargestellt werden, in denen je zwei BiBr₆-Oktaeder über verbrückende Bromidoliganden miteinander verbunden sind. Diese Einheiten werden nun durch Br₂-Einheiten zu Schichtstrukturen verknüpft sind.

Berichte über Koordinationspolymere, die Bismut(III) als Zentralatom enthalten sind trotz der vielfältigen potentiellen Anwendungen von Bismutverbindungen, wie bioaktive Materialien,^[65–67] Gassorption,^[68] Lumineszenz^[38,39,69–71] oder Katalyse,^[67,72,73] noch immer rar. In den vergangenen Jahren wuchs das Forschungsinteresse an Bi-basierten Koordinationspolymeren, wodurch kürzlich einige CPs mit Bi³⁺-Kationen als Zentralatom in der Literatur beschrieben wurden. Dabei dienen häufig O- oder S-Donor-Liganden, wie beispielsweise Carboxylate, Alkohole oder Thiole, als organische Linker.^[74–79] So wurden Koordinationspolymere mit unterschiedlichem Verknüpfungsgrad und Koordinationszahlen (CN: 6–9) beschrieben, wie etwa $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}(1,2,4,5\text{-}BTC)_{0.5}(2\text{-}bipy)(\text{NO}_3)(\text{DMF})]$,^[74] $\frac{2}{\infty}[\text{Bi}(kam)_3(Hkam)]$,^[77] $\frac{3}{\infty}[\text{Bi}(H1,2,4,5\text{-}BTC)]$ ^[38] oder $\frac{3}{\infty}[\text{Bi}(1,3,5\text{-}BTC)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[75] (*1,2,4,5-BTC*: 1,2,4,5-Benzoltetracarboxylat, *2-bipy*: 2,2'-Bipyridin, *H₂kam*: Kampfersäure ((1R,3S)-1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure), DMF: Dimethylformamid, *1,3,5-BTC*: 1,3,5-Benzoltricarboxylat).

Die Bauenheiten von Sb- und Bi-Koordinationsverbindungen können von jenen der Komplexanionen abgeleitet werden, die aus den dreiwertigen Bismuthalogeniden hergestellt werden.^[39,69,80,81] So wurde etwa die Synthese des anionischen Koordinationspolymers (TBA)-[BiBr₄(*bp4mo*)] (TBA: Tetrabutylammonium, *bp4mo*: *N*-Oxid-4,4'-bipyridin), in dem quadratische [BiBr₄][−]-Einheiten über die organischen Liganden zu Strängen verbunden sind beschrieben.^[70] Dadurch ergibt sich eine oktaedrische Koordinationssphäre der Bismutatome. Eine sehr ähnliche Verknüpfung weisen diejenigen [BiX₄][−]-Einheiten (X: Cl^[69], Br^[82]) auf, die von linearen 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*) Molekülen zu den anionischen Koordinationspolymeren $\frac{1}{\infty}[\text{BiX}_4(4\text{-}bipy)]^{\text{−}}$ verbunden werden. Auch in dem Komplex [H*4-bipy*·*4-bipy*][(H*4-bipy*)BiCl₄(μ-*4-bipy*)BiCl₄(*4-bipy*)]^[69] treten [BiCl₄][−] Einheiten auf, von denen je zwei über einen verbrückenden *4-bipy*-Liganden miteinander verbunden sind. Zusätzlich werden beide in *trans*-Position von einem weiteren, terminal gebundenen *4-bipy*-Molekül koordiniert. Die endständigen organischen Liganden werden über ein zusätzliches Proton zu supramolekularen, gewellten Strängen verknüpft. Die organischen Kationen, die zum Ladungsausgleich benötigt werden, bestehen aus *4-bipy*-Paaren, welche über ein Proton miteinander verbunden sind, während in [H*4-bipy*] $\frac{1}{\infty}[\text{BiBr}_4(4\text{-}bipy)]^{\text{−}}$ ^[82] sowie in den Addukten von 4,4'-Bipyridin mit anorganischen Säuren^[83] Ketten ausgebildet werden.

Obwohl Komplexverbindungen von Bismut mit typischen Stickstoff-Donor-Liganden, wie etwa 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin, bereits lange bekannt sind^[84–88] ist die Zahl neutraler bismutbasierter Koordinationspolymere mit N-Donor-Liganden begrenzt. Nichtsdestotrotz, konnten in den vergangenen Jahren einige Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben werden. In dem CP $\frac{1}{\infty}[\text{BiBr}_3(bp4mo)_2]$ ^[70] erfolgt die Koordination des organischen Ligan-

den über je ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom, wodurch die enthaltenen $\{\text{BiBr}_3\text{NO}_2\}$ -Oktaeder zu Zickzack-Ketten verknüpft werden. Außerdem wurde bereits 2004 über die Synthese verschiedener Koordinationspolymere berichtet, die aus $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ und mehrzähligen Bispyridyl-Liganden, wie 4,4'-Bipyridin (*4-biyp*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*) sowie 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bpa*) hergestellt wurden.^[89] In diesen CPs sind die Bismutatome in zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen von den Liganden koordiniert. Neben der typischen oktaedrischen Anordnung der Liganden, wurde auch eine quadratisch pyramidale Anordnung mit stereochemisch aktivem freiem Elektronenpaar nachgewiesen, die vermutlich auf den elektronenziehenden Effekt der Thiolat-Liganden (SC_6F_5) zurückzuführen ist. Dabei besetzt das freie Elektronenpaar die sechste Ecke der oktaedrischen pseudo-Struktur nach dem VSEPR-Modell (VSEPR: **v**alence **s**hell **e**lectron **p**air **r**epulsion) Die Koordination von Halogenidoliganden fördert hingegen eine oktaedrische Koordinationsumgebung ohne stereochemisch aktives freies Elektronenpaar. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass in dem zu Zickzack-Strängen verknüpften Koordinationspolymer $\infty[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(2\text{-tpt})]$ (*2-tpt*: 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin) $\pi\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zu einer supramolekularen dreidimensionalen Verknüpfung führen.

Die neutralen, eindimensionalen Koordinationspolymere $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-biyp})_2]$ (X: Cl, Br, I),^[69,81] die mit einigen in dieser Arbeit beschriebenen CPs im Hinblick auf Struktur und Lumineszenz eng verwandt sind, weisen ebenfalls verbrückte Koordinationseinheiten auf. In diesen Verbindungen sind die Bismutatome von je vier Halogenidoliganden und zwei *trans*-ständigen 4,4'-Bipyridin Molekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Zwei dieser $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Einheiten werden von zwei Halogenidoliganden über eine Kante der Oktaeder zu $\{\text{Bi}_2\text{X}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaedern verknüpft. Dadurch ergeben sich lineare Doppelstränge. Diese Verbindungen konnten sowohl aus einer Schmelze des organischen Liganden, als auch aus Reaktionen in Lösung dargestellt werden. Darüber hinaus entwickeln $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-biyp})_2]$ (X: Cl, Br) Photolumineszenz, auf die in den Kapiteln B.2.1, C.4.1 und C.5 genauer eingegangen wird.

Mit Pyrazin (*pyz*) bildet Bismut(III)chlorid das zweidimensionale CP $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$, das durch Reaktion in einer Schmelze des organischen Liganden erhalten werden konnte.^[39] Durch diese Art der Synthese kann auf die Verwendung eines zusätzlichen Lösemittels verzichtet werden, wodurch eine Konkurrenz um die Koordination an die Bismutatome zwischen Liganden und Solvens nicht stattfinden kann.^[90,91] In $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ sind die Bismutatome von vier Chloridoliganden und drei Pyrazinmolekülen in einem überkappten trigonalen Prisma koordiniert. Der neutrale Charakter des Koordinationspolymers bleibt aufgrund der Kantenverknüpfung von je zwei Koordinationseinheiten über zwei der Chlordioliganden erhalten. Die Bismutatome des zweidimensionalen Koordinationspolymers konnten darüber hinaus erfolgreich durch dreiwertige Lanthanoidkationen ersetzt werden, wodurch die charakteristische Lumineszenz der Lanthanoide (vgl. Kapitel B.2.2) in diesen Verbindungen durch einen Energietransfer von der Wirtsverbindungen auf die Ln^{3+} -Kationen begünstigt wird. Dabei konnten Lanthanoidgehalte von bis zu 25 % realisiert werden. Kürzlich wurde darüber hinaus das Koor-

dinationspolymer $\infty[\text{BiI}_3(\text{pyz})]^{[92]}$ beschrieben, in dem die Bismutatome oktaedrisch von zwei Pyrazinmolekülen sowie je zwei verbrückenden und terminalen Iodidoliganden umgeben sind. Dieses Koordinationspolymer reagiert unter Einwirkung von Röntgenstrahlung bei Raumtemperatur jedoch zu einer weiteren kristallinen Phase mit noch unbekannter Struktur.

Während in der Literatur bereits wenig Beispiele für bismuthaltige Koordinationsverbindungen bekannt sind, werden antimonhaltige Koordinationsverbindungen noch seltener beschrieben. Dennoch sind antimonhaltige Komplexverbindungen mit diversen organischen Liganden, wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin, bereits seit einiger Zeit bekannt.^[88,93–98] Die Strukturen der Komplexe $[\text{Sb}(\text{PDC})(\text{HPDC})(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Sb}_2\text{O}(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (PDC: Pyridin-2,6-dicarboxylat)^[99] sowie der Komplexe mit Dithiocarbamatliganden $[\text{Sb}(\text{L})_3]$ (L: Cyclohexylmethyldithiocarbamat, Cyclohexylethyldithiocarbamat, Dicyclohexyldithiocarbamat)^[100], die kürzlich in der Literatur beschrieben wurden, verdeutlichen die beiden bevorzugten Koordinationsgeometrien der Sb^{3+} -Kationen. Während für die Antimonatome in $[\text{Sb}(\text{PDC})(\text{HPDC})(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Sb}_2\text{O}(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ eine quadratisch pyramidale Koordination beobachtet wird, bilden sechs Schwefelatome von drei Dithiocarbamatliganden die oktaedrische Koordinationsumgebung in $[\text{Sb}(\text{L})_3]$. Auffällig ist, dass Antimonkomplexe, im Vergleich zu analogen Bismutverbindungen, eine stärkere Neigung zur Ausbildung quadratisch-pyramidaler Koordinationsumgebungen aufweisen, in denen das freie Elektronenpaar durch sterische Wechselwirkungen Einfluss auf die Orientierung der Liganden nimmt.^[99,101–105] Dabei spricht man von einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar.

Neben den Beispielen für antimonhaltige Koordinationspolymere auf Basis von N-Donor Liganden, die in dieser Arbeit detailliert vorgestellt werden, konnten in der Literatur keine weiteren Vertreter dieser Verbindungsklasse gefunden werden. Auch mit anderen Ligandklassen sind Beispiele für Koordinationspolymere auf Antimonbasis rar. Ausgehend von SbF_3 wurde durch Reaktion mit dem zweizähligen Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (Ph: Phenyl) die Bildung des strangförmigen Koordinationspolymer $\infty[\text{SbF}_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]$ beschrieben.^[103] Darüber hinaus bilden Antimonhalogenide mit Thio- bzw. Selenoethern einige Koordinationspolymere mit unterschiedlichen Strukturen, die eine Verknüpfung der Antimonatome in eine, zwei oder drei Raumrichtungen aufweisen.^[106,107] So wurden etwa die Koordinationspolymere $\infty[\text{SbCl}_3\text{MeSe}(\text{CH}_2)_3\text{SeMe}]$,^[106] $\infty[\text{SbBr}_3\{\text{MeS}(\text{CH}_2)_3\text{SMe}\}]$ ^[106] (Me: Methyl) sowie $^3[(\text{SbBr}_3)_2([\text{14}]\text{aneS}_4)]$ ^[107] ([14]aneS₄: 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradekan) durch Reaktion von Antimonhalogeniden mit makrozyklischen Thio- und Selenoethern erhalten. In diesen Verbindungen zeigen die Antimonatome zwei unterschiedliche Koordinationen. Einerseits wird eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung aus drei Halogenidoliganden und zwei Schwefel- bzw. Selenatomen der organischen Liganden beschrieben, wie beispielsweise in $\infty[\text{SbBr}_3\{\text{MeS}(\text{CH}_2)_3\text{SMe}\}]$.^[106] Andererseits tritt etwa in $^3[(\text{SbBr}_3)_2([\text{14}]\text{aneS}_4)]$ ^[107] eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung aus drei Halogenidoliganden und drei organischen Liganden in *fac*-Anordnung auf. Die Ausbildung dieser polymeren Strukturen ist

deshalb besonders bemerkenswert, da Antimonhalogenide mit strukturell eng verwandten Kronenether-Liganden Komplexe und keine Koordinationspolymere ausbilden.^[107]

2 Lumineszenz

Unter Lumineszenz versteht man die Relaxation eines elektronisch angeregten Zustands in den elektronischen Grundzustand durch spontane Aussendung eines Photons. Man unterscheidet dabei je nach Energiequelle der Anregung beispielsweise zwischen Photolumineszenz (Photonen), Chemilumineszenz (chemische Reaktion), Elektrolumineszenz (elektrisches Feld), Thermolumineszenz (Wärme), Tribolumineszenz (mechanische Reibung), Kathodolumineszenz (Beschuss mit Elektronen). Die folgenden Erläuterungen legen den Fokus auf Photolumineszenz, da diese die Grundlage für die meisten spektroskopischen Verfahren darstellt und für die vorliegende Arbeit von spezieller Bedeutung ist.^[108]

Die Besonderheit der Photolumineszenz besteht darin, dass sie die einzige Form von Lumineszenz darstellt, bei der die Energieformen von Anregung und Emission identisch sind, nämlich elektromagnetische Strahlung. Elektromagnetische Strahlung wird nach ihrem Energiegehalt in verschiedene Strahlungsarten untergliedert. Das Phänomen der Photolumineszenz beschränkt sich dabei auf die Ultraviolettstrahlung (UV), sichtbare Strahlung (Vis) und Infrarotstrahlung (IR).

Die Born-Oppenheimer-Näherung^[109] sowie das Franck-Condon-Prinzip^[110,111], zwei fundamentale Theoreme der Quantenmechanik, sind für das Verständnis photophysikalischer Phänomene von zentraler Bedeutung. Erstere leitet aus dem enormen Massenunterschied zwischen Elektronen und den Kernteilchen (Protonen und Neutronen), eine von der Bewegung der Atomkerne entkoppelte Elektronenbeweglichkeit ab. Folglich ändert sich die Geometrie eines so beschriebenen Systems während der Absorption bzw. Emission eines Photons nicht, wodurch die Wellenfunktionen der Elektronen und der Atomkerne getrennt voneinander behandelt werden können. Das Franck-Condon-Prinzip führt diesen Ansatz fort und beschreibt die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten eines Elektrons zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen vom Überlappintegral der entsprechenden Wellenfunktionen (Franck-Condon-Faktor S), wie in Abbildung B.2.1 veranschaulicht wird.

Die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs wird durch das Übergangsdipolmoment, also dem Erwartungswert des Dipoloperators $\hat{\mu}_{el} = -e \cdot \vec{r}$, bestimmt. Durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Wellenfunktion Ψ in eine Kernwellenfunktion (Φ) und eine elektronische Wellenfunktion (φ) aufgeteilt werden. Da der elektronische Dipoloperator nicht auf die Kernwellenfunktion wirkt, kann die Gleichung umformuliert werden und die Abhängigkeit des Übergangsdipolmoments vom Franck-Condon-Faktor $S = \langle \Phi^f(R) | \Phi^i(R) \rangle$,

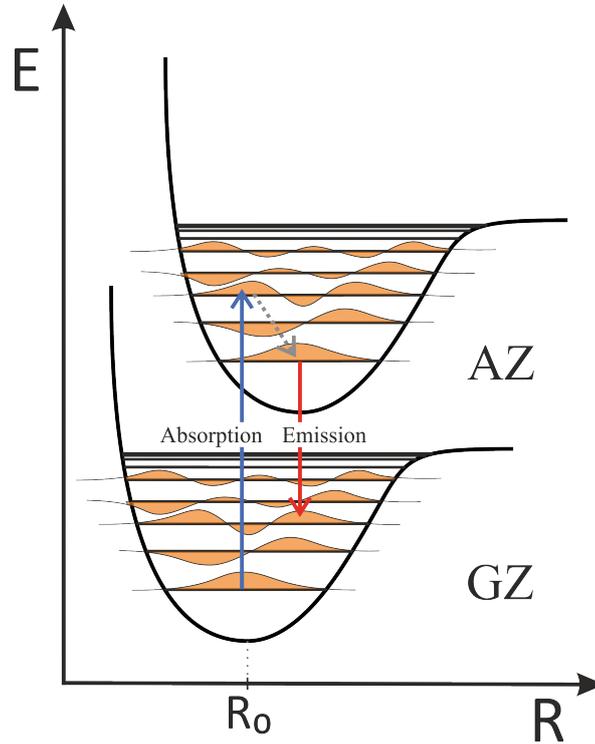


Abbildung B.2.1: Schematische Darstellung zweier elektronischer Zustände sowie der wahrscheinlichsten Übergänge für Absorption und Emission nach dem Franck-Condon-Prinzip. Durchgezogene Pfeile zeigen die Aufnahme bzw. Abgabe eines Photons an. Gestrichelte Pfeile symbolisieren strahlungslose Relaxationsprozesse. GZ: Grundzustand; AZ: angeregter Zustand. Die Schwingungswellenfunktionen wurden durch graue Linien mit orangener Füllung dargestellt, um die Größe der Überlappintegrale zu veranschaulichen. Eigene Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[112]

also dem Überlappintegral der Kernwellenfunktionen des Ausgangs- und des Endzustandes, wird ersichtlich:^[112,113]

$$\langle \mu_{el} \rangle = \langle \Psi^f(r, R) | \hat{\mu}_{el} | \Psi^i(r, R) \rangle = -e \cdot \langle \varphi^f(r, R_0) | \vec{r} | \varphi^i(r, R_0) \rangle \cdot S$$

mit: $\Psi^i(r, R)$: Gesamtwellenfunktion des Ausgangszustands, $\Psi^f(r, R)$: Gesamtwellenfunktion des Endzustands, $\hat{\mu}_{el}$: elektronischer Dipoloperator, $\varphi^i(r, R_0)$: elektronische Wellenfunktion des Ausgangszustands, $\varphi^f(r, R_0)$: elektronische Wellenfunktion des Endzustands, S : Franck-Condon-Faktor.

Falls sich ein Übergangsdipolmoment von 0 ergibt, wird der entsprechende Übergang als „verboten“ bezeichnet, Übergänge mit $\langle \mu_{el} \rangle \neq 0$ nennt man „erlaubt“. Dadurch ergeben sich für optische elektronische Übergänge in Atomen die spektroskopischen Auswahlregeln $\Delta l = \pm 0$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta s = 0$. Diese Regeln geben an, welche elektronischen Übergänge ablaufen können, also für die $\langle \mu_{el} \rangle \neq 0$ gilt, und zeigen den Einfluss der Quantenzahlen für den Bahn-

drehimpuls l , den Spin s und der magnetischen Quantenzahl m_l . Sind mehrere Elektronen im System enthalten, berücksichtigt man entsprechend den Spin- ($\vec{S} = \sum_{i=1} \vec{s}_i$) und den Bahndrehimpuls des gesamten Systems ($\vec{L} = \sum_{i=1} \vec{l}_i$). Im Fall schwerer Atome führt die Spin-Bahn-Kopplung, die Wechselwirkung von Spin- und Bahndrehimpuls, jedoch zur Aufweichung dieser Regeln, wodurch auch „verbotene“ Übergänge, wenn auch häufig mit geringer Intensität, also mit niedrigerer Wahrscheinlichkeit, experimentell beobachtet werden können. In Verbindungen können auch andere Prozesse, wie beispielsweise Kopplungen der elektronischen Übergänge mit Molekülschwingungen, einen „verbotenen“ Prozess ermöglichen. Darüber hinaus besagt die Laporte-Regel für zentrosymmetrische Systeme, dass nur Übergänge in Orbitale unterschiedlicher Parität möglich sind, also $u \rightarrow g$ oder $g \rightarrow u$, möglich sind.^[114] Durch nicht-zentrosymmetrische Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld kann auch dieses Verbot aufgeweicht werden und die entsprechenden Übergänge können mit niedriger Intensität beobachtet werden. Man spricht dabei von einem induzierten Dipol-Übergang^[115]

Wie in Abbildung B.2.1 gezeigt, relaxiert das System nach der Anregung durch Absorption eines oder mehrerer Photonen nicht-strahlend in den Schwingungs-Grundzustand des entsprechenden elektronischen Zustands, wodurch Energie in Form von Schwingungen abgegeben und die Geometrie des Systems an den resultierenden, neuen Energiebetrag angepasst wird (vibronische Relaxation). Das System relaxiert in der Regel nicht-strahlend über vibronische Relaxation und falls erforderlich über Innere Umwandlung¹ oder Interkombination² bis zum Schwingungs-Grundzustand des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands der entsprechenden Multiplizität.³ Von dort erfolgt der Übergang zum elektronischen Grundzustand strahlend unter Emission eines Photons (Kashas Regel).^[116]

Elektronische Übergänge in Koordinationsverbindungen werden nach der Beteiligung der Orbitale einzelner Baueinheiten untergliedert. Dabei unterscheidet man zwischen Metall- oder Ligand-zentrierten⁴ Übergängen, bei denen sowohl der elektronische Grundzustand, als auch der angeregte elektronische Zustand auf demselben Molekül lokalisiert sind, und charge-transfer (CT) Prozessen,⁵ bei denen das Elektron von einer Baueinheit auf eine andere übertragen wird.^[108]

Im Folgenden werden die Lumineszenzeigenschaften der dreiwertigen Kationen Sb^{3+} , Bi^{3+} und Ln^{3+} (Ln: La-Lu) detailliert erläutert, da sie für die Lumineszenzeigenschaften der in dieser Arbeit beschriebenen Koordinationsverbindungen von zentraler Bedeutung sind. Die

¹IC: internal conversion; Strahlungsloser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität.

²ISC: inter system crossing; Strahlungsloser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen verschiedener Multiplizität.

³Die Multiplizität gibt den Entartungsgrad an und berechnet sich direkt aus dem Gesamtspin S gemäß $2S+1$. Zustände gleicher Multiplizität besitzen folglich stets gleichen Gesamtspin S .

⁴auch IL: inner ligand

⁵Zur weiteren Untergliederung werden für CT-Prozesse üblicherweise die beteiligten Baueinheiten angegeben. Z.B. ligand-to-metal charge-transfer (LMCT), metal-to-ligand charge-transfer (MLCT), metal-to-metal charge-transfer (MMCT), etc.

Interpretation der beobachteten Photolumineszenzeigenschaften dieser Verbindungen erfolgt schließlich in Kapitel C.4.1

2.1 Grundlagen der Lumineszenz von Sb^{3+} - und Bi^{3+} -Kationen

Die Photolumineszenzeigenschaften von Sb^{3+} - und Bi^{3+} -Kationen basieren aufgrund ihrer vergleichbaren Valenzelektronenkonfiguration – $[\text{Kr}]5s^2$ (Sb^{3+}), $[\text{Xe}]6s^2$ (Bi^{3+}) – auf den gleichen photophysikalischen Übergängen. Daher ist die folgende grundlegende Beschreibung für beide Kationen gültig.

Der elektronische Grundzustand entspricht der bereits beschriebenen $[\text{EG}]ns^2$ Elektronenkonfiguration⁶ und kann mit dem Term⁷ 1S_0 beschrieben werden. Der erste elektronisch angeregte Zustand beschreibt die Anregung eines Elektrons aus dem doppelt besetzten ns -Orbital in eines der unbesetzten np -Orbitale und führt folglich zu einer Elektronenkonfiguration von $[\text{EG}]ns^1np^1$. Diese Elektronenkonfiguration entspricht den vier Termen 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 und 3P_2 . Die Untersuchungen zur Lumineszenz von $[\text{EG}]ns^2$ Kationen erfolgten in der Regel an anorganischen Oxiden und Halogeniden, die jeweils mit geringen Mengen der Kationen dotiert wurden.^[29-34] Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsenergien, sowie der beobachteten Stoke's Verschiebungen,⁸ die in einem sehr breiten Bereich von 1000 bis 20 000 cm^{-1} variieren, von den verwendeten Wirtsverbindungen und damit von der chemischen Umgebung. Insbesondere schließt dies kovalente Bindungsanteile, die jeweilige Koordinationszahl und die Verzerrung der Koordinationsumgebung um die Sb^{3+} bzw. Bi^{3+} Kationen mit ein.^[117-122] Während Antimon(III)- bzw. Bismut(III)kationen typischerweise über den $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ Übergang und bei tiefen Temperaturen über $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ emittieren, erfolgt die elektronische Anregung nur über die Übergänge $^3P_1 \leftarrow ^1S_0$ („A-Band“) und $^1P_1 \leftarrow ^1S_0$ („C-Band“) mit signifikanter Intensität. Die $^3P_2 \leftarrow ^1S_0$ Anregung („B-Band“) ist hingegen nur mit äußerst geringer Intensität zu beobachten, da dieser Übergang sowohl nicht nur die spektroskopischen Auswahlregel $\Delta S = 0$, sondern darüber hinaus auch $\Delta J = 0, \pm 1$ verletzt.

Darüber hinaus erlaubt die energetische Lage der Valenzorbitale von Sb^{3+} - und Bi^{3+} -Kationen die Beteiligung an charge-transfer Prozessen mit Übergangsmetallkationen (ÜM). Dies wird in anorganischen oxidischen Verbindungen wie z. B. Vanadaten, Wolframaten, Molybdaten

⁶[EG]: Edelgaselektronenkonfiguration der entsprechenden Periode. EG: Kr (Sb), Xe (Bi). n: Hauptquantenzahl (n= 5 (Sb), 6 (Bi)).

⁷Termsymbole beschreiben elektronische Zustände und werden für Atome und Ionen in der allgemeinen Form $^{2S+1}L_J$ angegeben. $2S + 1$: Multiplizität mit Spindrehimpuls S , L : Bahndrehimpuls, J : Gesamtdrehimpuls.

⁸Als Stoke's Verschiebung bezeichnet man die Energiedifferenz zwischen den Maxima von Absorption und Emission.

oder ähnlichen beobachtet, die geschlossenschalige Übergangsmetalle enthalten.^[123–126] Dabei werden die ÜM^{n+} durch ein Elektron aus dem ns^2 -Orbital von Sb^{3+} bzw. Bi^{3+} reduziert.

Des Weiteren wurde kürzlich die Theorie eines inter-valence-charge-transfers (IVCT) in Bi^{3+} -Paaren als Quenching Mechanismus der beobachteten Bi^{3+} Lumineszenz in Bi-dotierten anorganischen Wirtsgittern ab einem gewissen Bismutgehalt (häufig ab wenigen Atomprozent) diskutiert, dessen Höhe vom jeweiligen System abhängig ist.^[127–130] Dabei geht ein Elektron eines elektronisch angeregten Bi^{3+} -Kations auf ein benachbartes Bi^{3+} über, wodurch ein angeregter Zustand aus $\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{4+}$ erzeugt wird. Die Rekombination dieses Elektron-Loch-Paars kann strahlend oder strahlungslos erfolgen, wodurch in erst genanntem Fall eine breite Emissionsbande mit großer Stoke's Verschiebung im Emissionsspektrum resultiert. Dieser Mechanismus, der rechts in Abbildung B.2.2 dargestellt ist, erklärt somit das Phänomen der „Paar-Lumineszenz“ in bismuthaltigen Materialien,^[121] die sich auch durch eine signifikant längere Abklingzeit in der Größenordnung von 100 μs von der typischen Bi^{3+} -Emission unterscheidet, deren Lebensdauer in etwa 1 μs entspricht.^[31,127,131]

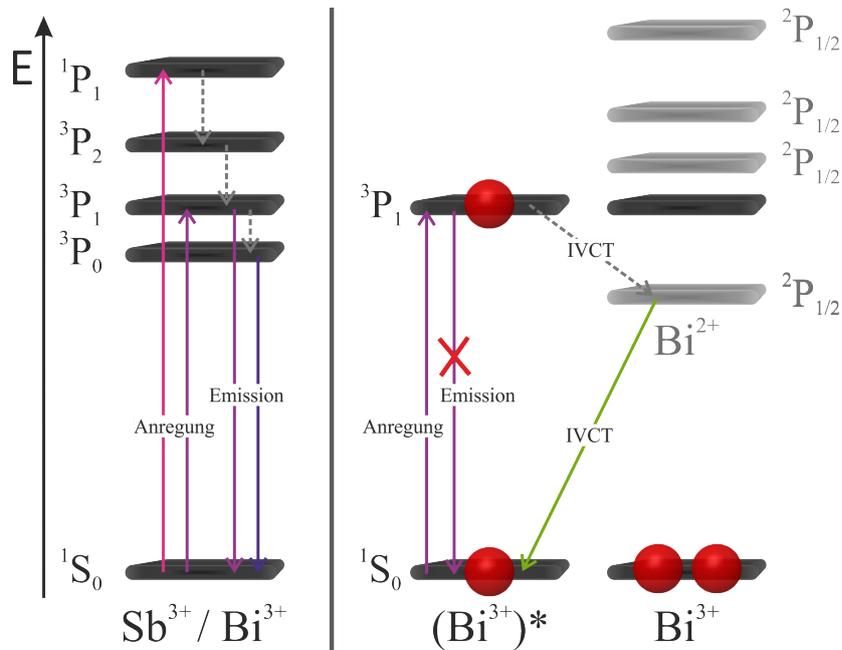


Abbildung B.2.2: Links: Jablonski Diagramm der Lumineszenz eines Sb^{3+} - bzw. Bi^{3+} -Kations; rechts: Jablonski Diagramm der IVCT Prozesse von Bi^{3+} -Paaren. Durchgezogene Pfeile zeigen die Aufnahme bzw. Abgabe eines Photons an. Gestrichelte Pfeile symbolisieren strahlungslose Relaxationsprozesse. Eigene Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[127,132]

Die Lumineszenzeigenschaften von Koordinationsverbindungen konnten häufig auf charge-transfer Prozesse zwischen Antimon(III)- und Bismut(III)kationen und Halogenidoliganden sowie organischen Liganden zurückgeführt werden.^[69,70,133,134] Dabei erfolgt der charge-transfer von elektronischen Zuständen, die am E^{3+} -Kation lokalisiert sind, auf Orbitale der Liganden. Diese breitbandigen Anregungsprozesse führen in diesen Verbindungen zu breitbandiger Emission, deren Maximum in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung stark variiert.

So emittieren etwa $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]^{[69,81]}$ (X: Cl, Br) im blau-grünen Bereich des sichtbaren Spektrums, während beispielsweise $\text{K}[\text{Bi}(\text{ tcbpe})(\text{DMF})_2] \cdot x\text{DMF}^{[71]}$ (*tcbpe*: 4',4'',4''',4''''-(Ethen-1,1,2,2-tetrayl)tetrabiphenyl-4-carboxylat) gelbe Emission aufweist und das Emissionsmaximum von $\infty[\text{BiBr}_3(\text{ bp4mo})_2]^{[70]}$ durch Mörsern vom gelben in den roten Bereich des sichtbaren Spektrums verschoben werden kann. Diese charge-transfer Prozesse weisen häufig vergleichsweise große Stoke's-Verschiebungen auf. Darüber hinaus wurden in $\infty[\text{Bi}(1,2,4,5\text{-BTC})]^{[37,38]}$ (*1,2,4,5-BTC*: 1,2,4,5-Benzoltetracarboxylat) erstmals auch IVCT Prozesse für eine Koordinationsverbindung beschrieben.

2.2 Grundlagen der Lumineszenz von Ln^{3+} -Kationen

Bezüglich ihres chemischen Verhaltens ähneln sich die dreiwertigen Lanthanoidkationen Ln^{3+} (Ln: Ce-Lu) sowie das namensgebenden La^{3+} einander stark. Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten resultieren üblicherweise aus identischen bzw. ähnlichen Valenzelektronenkonfigurationen, wie sie beispielsweise die Elemente innerhalb einer Gruppe aufweisen. Im Fall der Lanthanoide beruht diese jedoch auf der effizienten Abschirmung der populierten $4f$ -Atomorbitale durch die Elektronen der besetzten, diffuseren $5s^2$ - und $5p^6$ -Atomorbitale. Dadurch partizipieren die Elektronen der $4f$ -Atomorbitale lediglich in vernachlässigbar geringem Ausmaß mit ihrer chemischen Umgebung, wodurch die unterschiedlichen Valenzelektronenkonfigurationen $[\text{Xe}]4f^n$ (n: 0-14) von La^{3+} und den Lanthanoid(III)kationen Ln^{3+} (Ln: Ce-Lu) nur sehr geringen Einfluss auf das chemische Verhalten der Kationen ausüben und vor allem zu Unterschieden in deren physikalischen Eigenschaften führen.^[2,3]

Die effektive Abschirmung der $4f$ -Atomorbitale führt ebenfalls dazu, dass die Lumineszenzeigenschaften der dreiwertigen Kationen Ln^{3+} (Ln: Pr-Yb) auf denselben photophysikalischen Prozessen beruhen, während La^{3+} ($[\text{Xe}]4f^0$) und Lu^{3+} ($[\text{Xe}]4f^{14}$) keine Lumineszenz zeigen. Lediglich die Lumineszenz von Ce^{3+} wird durch $5d\text{-}4f$ hervorgerufen.^[115] Im Folgenden werden die Lumineszenzeigenschaften dieser Kationen detailliert beschrieben und die zugrundeliegenden photophysikalischen Prozesse erläutert.

$4f\text{-}4f$ Übergänge bestimmen die Photolumineszenzeigenschaften der Ln^{3+} -Kationen (Ln: Pr-Yb). Durch die vernachlässigbare Wechselwirkung mit der chemischen Umgebung führt die Population eines angeregten $4f^*$ Orbitals zu keiner nennenswerten Veränderung der Molekülgeometrie. Dadurch ähneln sich die Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands stark im Hinblick auf Gleichgewichtsgeometrie R_0 und Form. Dadurch ergeben sich die charakteristischen schmalbandigen Emissionsspektren der Lanthanoid(III)kationen, da die chemische Umgebung weder die Gleichgewichtslage noch die Form der Potentialflächen beteiligter elektronischer Zustände beeinflusst. Somit bleiben die Linienbreite (FWHM)⁹ und die Energiedifferenzen der beteiligten Zustände ebenfalls unverändert, weshalb die $4f\text{-}4f$ Übergänge

⁹FWHM: full width at half maximum: Maß für die Linienbreite in Spektren.

als entkoppelt von der chemischen Umgebung betrachtet werden können. Die Symmetrie der koordinativen Umgebung der Ln^{3+} -Kationen beeinflusst jedoch weiterhin die Aufspaltung der einzelnen Orbitale und somit auch der Emissionsbanden.^[115,132]

Da die $4f$ - $4f$ Übergänge nach der Laporte-Regel verboten sind, resultieren aus direkter Anregung nur vergleichsweise wenig effektive Anregungen und niedrige molare Absorptionskoeffizienten. Dieses Problem kann umgangen werden, indem die Anregung über einen anderen „erlaubten“ Übergang erfolgt.^[135] Anschließend wird der angeregte $4f^*$ -Zustand über einen Energietransfermechanismus populiert. Man spricht in diesem Fall vom einem Antenneneffekt.^[10,12,13,28,136] Häufig fungiert dabei ein aromatischer organischer Ligand als Antenne für die Ln^{3+} -Kationen. Diese Liganden können mithilfe von UV-Strahlung effizient durch $S_1 \leftarrow S_0$ oder $T_1 \leftarrow S_0$ Übergänge angeregt werden. Darüber hinaus weisen ihre angeregten elektronischen Zustände häufig geeignete energetische Lagen auf, um die Anregungsenergie auf die Ln^{3+} -Kationen zu transferieren. Dieser Transfer erfolgt häufig über Triplettzustände des Liganden, der als Antenne fungiert. Dadurch bleiben Effizienzverluste durch Fluoreszenz des Liganden gering. Da dem System zumeist keine alternativen Relaxationspfade zur Verfügung stehen, erfolgt diese schließlich unter Emission eines Photons über die „verbotenen“ $4f$ - $4f$ Übergänge. Das quantenmechanische Verbot der Übergänge führt dabei zu einer vergleichsweise langen Lebensdauer der Emissionsprozesse in der Größenordnung einiger Mikrosekunden. In Abbildung B.2.3 sind die photophysikalischen Prozesse einer lanthanoidhaltigen Verbindung mit Antenneneffekt in einem Jablonsik-Diagramm dargestellt.

Im Gegensatz zu den $4f$ - $4f$ Übergängen, sind die $5d$ - $4f$ Übergänge nach den quantenmechanischen Auswahlregeln erlaubt. Damit ist ein Energietransfer über einen Antenneneffekt für effiziente Absorption und Emission nicht von Nöten. Nichtsdestotrotz kann ein Antenneneffekt auch in Ce(III)-Verbindungen einen vorteilhaften Einfluss, beispielsweise durch Absorption bei anderen Energien, haben. Allerdings liegen die $5d$ -Orbitale für die Ln^{3+} in der Regel bei sehr hohen Energien. Die niedrigsten $5d$ -Orbitalenergien weisen Ce^{3+} ($E > 32\,000\text{ cm}^{-1} \hat{=} \lambda > 312\text{ nm}$), Pr^{3+} ($E > 40\,000\text{ cm}^{-1} \hat{=} \lambda > 250\text{ nm}$) und Tb^{3+} ($E > 50\,000\text{ cm}^{-1} \hat{=} \lambda > 200\text{ nm}$) auf.^[138] Ce^{3+} verfügt aufgrund seiner Valenzelektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^7$ ($4f$ -Orbitale zur Hälfte mit Elektronen gefüllt) im Vergleich zu Pr^{3+} und Tb^{3+} nicht über energetisch günstigere $4f$ - $4f$ -Übergänge, weshalb die Lumineszenzeigenschaften von Cer(III)-Verbindungen durch $5d$ - $4f$ Übergänge bestimmt werden. Nichtsdestotrotz kann ein Antenneneffekt auch in Ce(III)-Verbindungen einen vorteilhaften Einfluss, beispielsweise durch Absorption bei anderen Energien, haben. Durch die diffusere Natur der $5d$ -Atomorbitale interagieren diese stärker mit ihrer chemischen Umgebung, wodurch sich die Geometrie und somit die Potentialflächen des Grund- und des angeregten Zustands signifikant unterscheiden. Dies führt zu breiteren Banden mit größerer Stoke's Verschiebung in den Emissionsspektren. Dadurch können die Lumineszenzfarben von Cer(III)-Verbindungen ein breites Spektrum abdecken und sehr stark durch die chemische Umgebung beeinflusst werden. So luminesziert beispielsweise der LED-

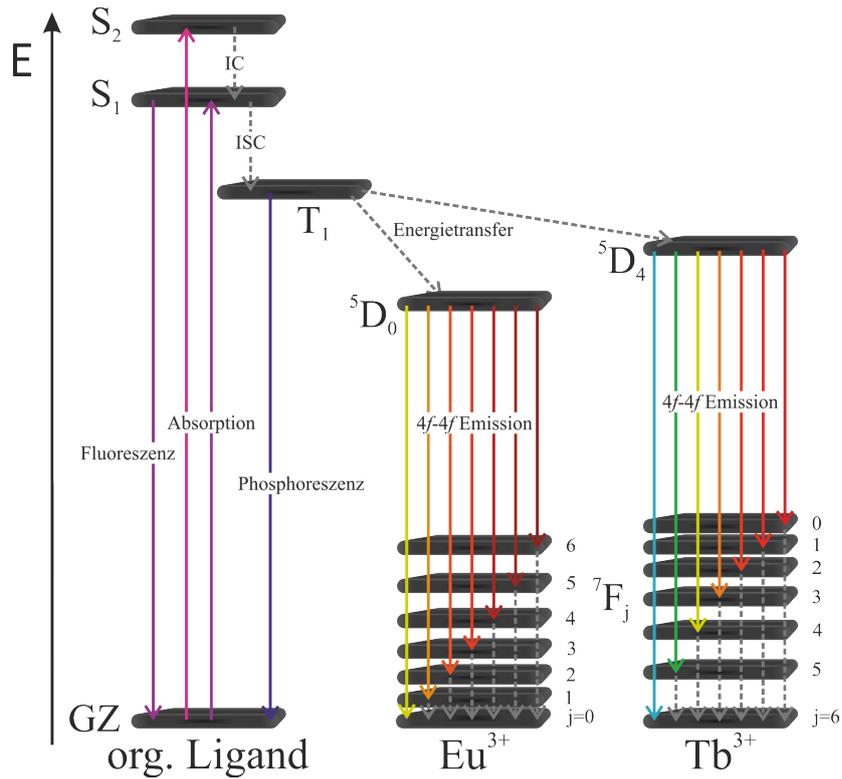


Abbildung B.2.3: Jablonski Diagramm eines Antenneneffekts am Beispiel von Eu^{3+} und Tb^{3+} . Durchgezogene Pfeile zeigen die Aufnahme bzw. Abgabe eines Photons an. Gestrichelte Pfeile symbolisieren strahlungslose Relaxationsprozesse. GZ: Grundzustand. Eigene Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[137]

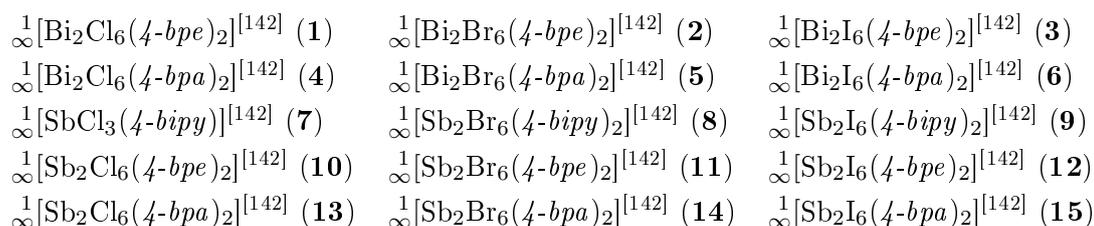
Leuchtstoff Ce:YAG (YAG: Yttriumaluminiumgranat $\text{Y}_3\text{Al}_2[\text{AlO}_4]$) gelb^[139-141] und das Koordinationspolymer ${}^3_\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot (\text{ImH})$ (ImH : Imidazol; Im : Imidazolat.) blau.^[27]

C Ergebnisdiskussion

1 Koordinationspolymere mit Bispyridylliganden

Im Folgenden werden fünfzehn eindimensionale Koordinationspolymere – neun Sb-haltige und sechs Bi-haltige – mit Bispyridylliganden hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften beschrieben und mit verwandten Verbindungen verglichen. Ihre Lumineszenzeigenschaften werden zusammen mit jenen der weiteren in dieser Arbeit behandelten Verbindungen, sowie mit bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen in Kapitel C.4.1 diskutiert.

Zur Synthese dieser Gruppe von CPs wurden die drei organischen N-Donor-Liganden 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*) und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bpa*), die in Abbildung C.1.1 gezeigt sind, sowie die Gruppe 15 Trihalogenide EX₃ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) verwendet. Dadurch konnten die folgenden fünfzehn Koordinationspolymere der allgemeinen Zusammensetzung EX₃L (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*) (**1-15**) synthetisiert werden:



Diese Verbindungen zeigen eine enge strukturelle Verwandtschaft zu den CPs $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(\textit{4-bipy})_2]$ (X: Cl (zwei Polymorphe), Br, I), die bereits in früheren, eigenen Arbeiten diskutiert wurden,^[69,81] weshalb diese CPs hier als besonders nah verwandte Vergleichspartner für die Verbindungen **1-15** herangezogen werden. Somit ergibt sich eine Gruppe aus 18 eindimensionalen Koordinationspolymeren bestehend aus drei Liganden (*4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*), drei Halogenidoliganden (Cl, Br, I) und den beiden Gruppe 15 Elementen Antimon und Bismut.

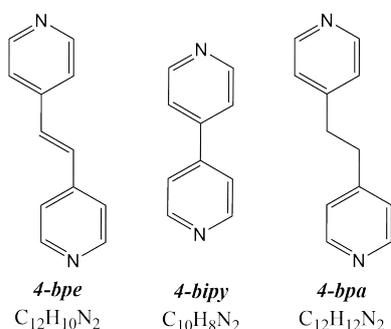


Abbildung C.1.1: Übersicht der eingesetzten organischen Liganden zur Synthese der Koordinationspolymere **1-15**.

1.1 Synthese

Die Koordinationspolymere $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) und $\infty[\text{SbCl}_3(\text{4-bipy})]$ (**7**) können durch direkte schmelzsynthetische Umsetzungen der organischen Liganden *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa* mit den Gruppe 15 Trihalogeniden EX_3 (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) erhalten werden. Dabei dient der organische Ligand und/oder das dreiwertige Gruppe 15 Trihalogenid nicht nur als Reaktand, sondern gleichzeitig auch als flüssiges Reaktionsmedium.^[90,91] Da die Schmelze während der Reaktion verbraucht wird, ist für diese Syntheseroute ein Überschuss an organischem Ligand vorteilhaft. Die antimonhaltigen CPs können auf diesem Weg als kristalline Feststoffe erhalten werden, die geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse enthalten. Die bismuthaltigen Verbindungen fallen hingegen nur als mikrokristalline Feststoffe an.

Darüber hinaus sind die Koordinationspolymere **1-15** auch durch Umsetzungen in Lösung zugänglich. Dabei wurden die Reagenzien zunächst jeweils in 5 ml Tetrahydrofuran (thf) oder Acetonitril gelöst (organische Liganden, EX_3 (E: Sb, Bi; X: Cl, Br)) bzw. suspendiert (EI_3 (E: Sb, Bi)), wobei thf die besten Lösungseigenschaften besitzt und daher im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde. Anschließend wird die Lösung des organischen Liganden unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise zur EX_3 -Lösung bzw. -Suspension gegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt dabei mit der Löslichkeit der Gruppe 15 Trihalogenide gemäß $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sowie $\text{Sb} > \text{Bi}$ von ca. 30 Minuten (SbCl_3 , thf) auf etwa 24 Stunden (BiI_3 , thf) bis zur vollständigen Umsetzung. Eine Abhängigkeit vom eingesetzten Bispyridylliganden konnte dabei nicht beobachtet werden. Da die Produkte dieser Synthesen nur geringe Kristallinität aufweisen, ist eine zusätzliche Umkristallisation in thf nötig, um geeignete Einkristalle zur röntgenographischen Strukturanalyse sowohl der antimon- als auch der bismuthaltigen CPs **1-15** zu erhalten. Dazu wurden wenige Milligramm der Reaktionsprodukte zusammen mit 1 ml frischem thf in eine Duran[®]-Glasampulle gegeben und über den Siedepunkt von thf (66 °C) auf 120 °C erhitzt. Dadurch bildeten sich Einkristalle der CPs knapp über dem thf-Spiegel. Diese Kristalle konnten manuell gewonnen und zur Einkristallstrukturanalyse verwendet werden.

Die CPs **1-15** sind bei moderaten Temperaturen ($\vartheta = 100 - 200$ °C) in evakuierten Duran[®]-Glasampullen sublimierbar, wobei ihre Sublimationsneigung in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ und insbesondere $\text{Sb} > \text{Bi}$ abnimmt. Die Kristalle, die auf diese Weise erhalten werden können, sind jedoch im Fall der Bi-CPs **1-6** nicht von ausreichender Größe und Qualität zur röntgenographischen Strukturanalyse. Nichtsdestotrotz ist diese Eigenschaft für Koordinationspolymere bemerkenswert, da sich CPs in aller Regel bei höheren Temperaturen zersetzen und weder schmelzen noch sublimieren. Da polymere Strukturen nicht durch die Gasphase transportiert werden können, kann vermutet werden, dass die CPs durch die thermische Energie in Monomere oder Oligomere gespalten werden, welche sich an der kälteren Seite der Ampulle wie-

der zu den kristallinen Polymeren zusammensetzen. Dieses Phänomen ist für die Sb-haltigen Verbindungen bereits bei der direkten Umsetzung der Halogenide mit den organischen Liganden beobachtbar, sofern dabei ein entsprechender Temperaturgradient vorhanden ist. Durch stöchiometrische Reaktionen unter solchen Bedingungen bilden sich die CPs quantitativ als vergleichsweise große Kristalle, deren Größe jedoch in der Reihe $Cl > Br > I$ abnimmt, am kälteren Teil der Ampulle. Da die Koordinationspolymere leicht sublimierbar sind, kann vermutet werden, dass die Produkte erst gebildet werden und in einem zweiten Schritt schließlich sublimieren.

1.2 Kristallstrukturen

Die Koordinationspolymere **1-15** bilden allesamt strangartige Strukturen aus. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Während die Verbindungen $\overset{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*; **1-6**) und $\overset{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ **1-6** (X: Cl, Br, I; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **8-15**) sowie die bereits bekannten CPs $\overset{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(\text{4-bipy})_2]$ (X: Cl, Br, I)^[69,81] Doppelstränge aufweisen, treten in der Kristallstruktur von $\overset{1}{\infty}[\text{SbCl}_3(\text{4-bipy})_2]$ (**7**) Einzelstränge auf. Daher ist die gekürzte Niggli-Formel $\overset{1}{\infty}[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*) für die Verbindungen **1-6**, sowie **8-15** besser geeignet, da sie die Struktur der Wiederholungseinheiten der Koordinationspolymere besser beschreibt als $\overset{1}{\infty}[\text{EX}_3(\text{L})]$.

Die Koordinationspolymere $\overset{1}{\infty}[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) bilden eng verwandte Strukturen aus. Dabei kristallisieren die Verbindungen **1-6**, **9-15** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$, während $\overset{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(\text{4-bipy})_2]$ (**8**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Die grundlegenden Strukturinformationen sind in Tabelle C.1.1 aufgelistet, während die ausführlichen Daten der Einkristallstrukturanalyse in den Tabellen E.4.1-E.4.6, E.4.8-E.4.16 im Anhang aufgeführt sind. Die Struktur der doppelsträngigen Koordinationspolymere setzt sich aus verzerrten $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaedern zusammen, die über die linearen organischen Liganden zu polymeren Strängen verbunden werden. Die beiden Sb- bzw. Bi-Atome der $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaeder werden dabei von zwei verbrückenden Halogenidoliganden (X_{verb}) verknüpft, während die übrigen vier Halogenidoliganden terminal koordinieren (X_{term}). Abbildung C.1.2 zeigt exemplarisch für die homöotypen doppelsträngigen CPs **1-6**, **8-15** die Kristallstruktur von $\overset{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{4-bpa})_2]$ (**4**), sowie die Koordinationsumgebung der Bi^{3+} -Kationen in dieser Verbindung. Analoge Darstellungen der CPs **1-3**, **5**, **6**, **8-15** sind im Anhang zu finden (s. Abbildungen E.3.1-E.3.14). Die Tendenz zur Verknüpfung über verbrückende Halogenidoliganden ist für Antimon- und Bismutverbindungen typisch und tritt sowohl in komplexen Halogenoantimonaten(III) und -bismutaten(III)^[2,47-50] als auch in einigen Koordinationspolymeren,^[39,69,80,81] wie beispielsweise den eng verwandten CPs $\overset{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(\text{4-bipy})_2]$ (X: Cl, Br, I),^[69,81] zu beobachten.

Tabelle C.1.1: Vergleich der Strukturparameter der Verbindungen 1-15.

	1	2	3	4	5
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [pm]	880.98(7)	904.34(9)	898.14(5)	884.01(7)	894.83(4)
b [pm]	924.39(8)	919.19(9)	964.54(5)	913.62(7)	945.11(4)
c [pm]	992.41(8)	1011.119(10)	1070.022(6)	1050.82(9)	1052.23(6)
α [°]	74.791(3)	77.649(3)	67.547(2)	68.695(4)	69.645(3)
β [°]	65.696(3)	65.792(3)	84.936(2)	71.645(4)	70.592(3)
γ [°]	74.641(3)	75.676(3)	78.170(2)	75.065(3)	78.476(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	699.36(10)	736.7(13)	838.59(8)	740.55(11)	783.33(7)
T [K]	200	100	100	100	100
	6	7	8	9	10
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [pm]	921.74(7)	962.10(19)	1010.8(2)	762.51(5)	885.40(18)
b [pm]	986.40(8)	1154.5(2)	1189.5(2)	998.46(6)	907.38(18)
c [pm]	1106.19(8)	1187.6(2)	1192.2(2)	1075.50(7)	944.45(19)
α [°]	66.722(2)	90	90	117.048(3)	77.42(3)
β [°]	73.097(2)	109.13(3)	109.549(5)	90.144(3)	69.22(3)
γ [°]	84.010(2)	90	90	95.474(3)	75.99(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	883.91(12)	1246.2(5)	1350.8(5)	724.96(8)	681.0(3)
T [K]	100	100	100	100	100
	11	12	13a	14	15
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [pm]	907.36(16)	888.30(7)	892.01(19)	891.20(7)	910.35(10)
b [pm]	909.94(16)	957.06(8)	903.85(18)	945.83(8)	981.91(11)
c [pm]	988.12(17)	1064.72(9)	989.6(2)	1055.49(9)	1097.15(13)
α [°]	67.632(3)	67.951(3)	73.326(7)	68.216(2)	66.414(3)
β [°]	80.450(4)	85.798(3)	72.259(7)	71.675(2)	73.361(3)
γ [°]	76.867(4)	78.961(3)	76.842(7)	80.174(2)	84.398(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	731.9(2)	823.45(12)	719.3(3)	782.80(11)	861.00(17)
T [K]	100	100	100	200	100

Aus Tabelle C.1.1 ist ersichtlich, dass das Volumen der Elementarzelle mit dem Radius der Halogenidoliganden, sowie in Abhängigkeit des organischen Liganden in der Reihe *4-bipy* < *4-bpe* < *4-bpa* zunimmt. Des Weiteren ist eine Volumenzunahme bei gleichbleibendem

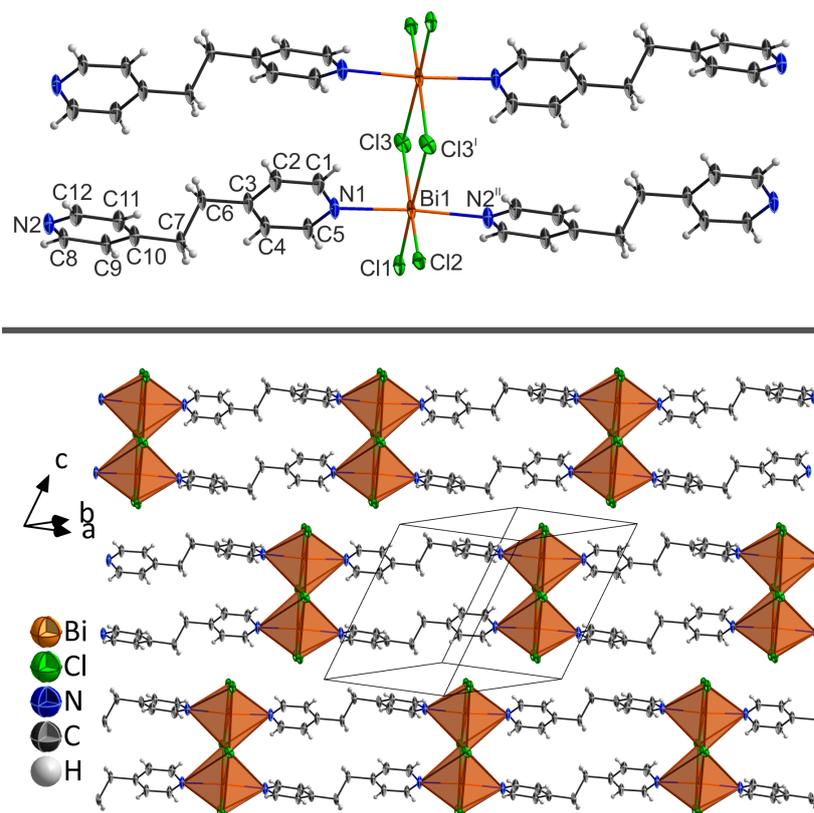


Abbildung C.1.2: Oben: Koordination der Bi-Atome in $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**); unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4**. Symmetrieoperationen: ¹: $1-x, 2-y, 1-z$; ²: $1+x, 1+y, +z$. Darstellung der Schwingungsellipsoide in dieser und allen folgenden Abbildungen entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

organischem Liganden durch den Ersatz von Antimon durch Bismut zu beobachten. Diese Beobachtungen sind auf die Unterschiede in den Ionenradien der beteiligten E^{3+} -Kationen (E: Sb, Bi) und X^- -Anionen (X: Cl, Br, I) sowie den sterische Anspruchs der organischen Liganden zurückzuführen, welche zu unterschiedlichen interatomaren Abständen (vgl. Tabelle C.1.2) und somit zu einer Änderung des Volumens der Elementarzelle führen.

Aufgrund der unterschiedlichen Raumgruppen sind diese Trends für die Koordinationspolymere $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) und $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**), nicht auf den ersten Blick ersichtlich. Berechnet man jedoch das Zellvolumen pro zwei Sb-Atome (entsprechend der Angaben für die übrigen Verbindungen), lässt sich auch für diese beiden Verbindungen eine Volumenzunahme der Elementarzelle gemäß $\text{Cl} < \text{Br}$ beobachten:

$$2 \cdot V/z = 623.1 \cdot 10^6 \text{pm}^3 \text{ (7)}, 675.4 \cdot 10^6 \text{pm}^3 \text{ (8)}$$

C Ergebnisdiskussion

Die interatomaren E- X_{term} , E- X_{verbr} und E-N Abstände und die interatomaren Winkel zwischen den Liganden am Gruppe 15 Atom der CPs **1-15** sind in den Tabellen C.1.2 und E.3.2 gezeigt und stehen mit jenen vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen in guter Übereinstimmung.^[39,69,81,84,143-146] In den Bi-Koordinationspolymeren **1-6** unterscheiden sich die Bi-N Abstände dabei unabhängig von organischem Liganden und Halogenidoliganden in einer Verbindung um maximal 8 pm (**5**) und liegen verbindungsübergreifend zwischen 248.3(12) und 258.3(16) pm. Im Gegensatz dazu weisen die Sb-N Abstände in den Koordinationspolymeren **7-15** signifikant größere Unterschiede auf und liegen in einem Bereich von 230.9(3) und 256.3(4) pm. Innerhalb einer Verbindung zeigt sich dabei eine maximale Schwankung von 17 pm (**13a**). Diese Beobachtungen zeigen, dass das freie Elektronenpaar der Sb³⁺-Kationen stereochemisch aktiver ist und somit einen höheren *p*-Anteil aufweist als das freie Elektronenpaar der Bi³⁺-Kationen. Dies ist auf den geringeren Energieunterschied zwischen dem 5*s*- und dem 5*p*-Orbitalen (Sb³⁺) verglichen mit dem 6*s*- und den 6*p*-Orbitalen (Bi³⁺) zurückzuführen.

Tabelle C.1.2: Vergleich der interatomaren E-N, E- X_{term} und E- X_{verbr} Abstände der CPs **1-15**.

A-B [pm]	1	2	3	4	5
E-N	250.6(5)	251.3(16)	251.3(15)	249.9(5)	248.3(12)
	252.8(5)	253.7(16)	258.3(16)	251.2(5)	256.0(12)
E- X_{term}	252.7(2)	266.9(2)	288.2(2)	252.1(2)	267.0(2)
	253.2(2)	267.2(2)	292.0(2)	254.2(2)	268.6(2)
E- X_{verbr}	291.2(2)	304.6(2)	321.0(2)	289.2(2)	304.8(2)
	291.9(2)	305.2(2)	330.5(2)	292.8(2)	305.6(2)
A-B [pm]	6	7	8	9	10
E-N	251.0(14)	230.9(3)	232.5(3)	241.0(5)	234.8(3)
	254.0(15)	253.8(3)	256.3(4)	252.9(5)	250.0(3)
E- X_{term}	284.4(2)	237.3(1)	253.0(1)	277.6(1)	240.8(2)
	288.2(2)	247.2(1)	262.8(1)	287.0(1)	240.9(1)
E- X_{verbr}	325.6(2)	273.8(1)	290.1(2)	314.3(1)	296.6(2)
	325.7(2)	{329.5(1)}	334.4(1)	344.8(1)	301.0(2)
A-B [pm]	11	12	13a	14	15
E-N	237.7(2)	238.7(5)	233.2(5)	239.7(3)	242.2(3)
	253.0(2)	251.7(5)	250.1(5)	247.4(4)	247.9(3)
E- X_{term}	257.0(1)	278.3(1)	239.9(2)	258.0(1)	280.2(1)
	258.5(1)	285.5(1)	242.9(2)	258.0(1)	280.9(1)
E- X_{verbr}	306.1(1)	315.3(1)	286.5(2)	307.2(1)	326.6(1)
	315.6(1)	341.5(1)	312.5(2)	313.6(1)	328.1(1)

Die interatomaren E-X (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) Abstände zeigen diesen Trend nicht. Aufgrund der Ionenradien der E³⁺ und I⁻-Ionen^[35] nehmen diese Abstände gemäß Sb<Bi sowie Cl<Br<I zu. Die Schwankung der E-X Abstände innerhalb einer Verbindung zeigt im Gegen-

satz zu den E–N Abständen eine Abhängigkeit vom organischen Liganden (*4-bipy* > *4-bpe* ≈ *4-bpa*) sowohl für die terminal gebundenen, als auch für die verbrückenden Halogenidoliganden. Darüber hinaus weisen die E– X_{verbr} Abstände der Sb-CPs innerhalb einer Verbindung größere Schwankungen auf als jene der entsprechenden Bi-CPs, was auf eine etwas höhere stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Sb^{3+} -Kation hindeutet. Ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar am Zentralatom führt zu einer größeren Verzerrung der Koordinationsumgebung und insbesondere einer höheren Asymmetrie der Halogenbrücke. Da die Wechselwirkung der E^{3+} -Kationen mit den X_{verbr} -Liganden schwächer ist als jene mit den X_{term} -Liganden und die X_{verbr} -Liganden somit von repulsiven sterischen Wechselwirkungen stärker beeinflusst werden, beeinträchtigt ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar die Halogenbrücke in besonderem Maß.

Die Koordinationspolymere ${}_{\infty}[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) bilden zwar eng verwandte Strukturen aus, dennoch unterscheiden sie sich im Grad der Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre um die Antimon- bzw. Bismutatome. Um die Verzerrung der Doppeloktaeder zu quantifizieren, wurden die Variationskoeffizienten – $S_{X_{\text{term}}}^d$, $S_{X_{\text{verbr}}}^d$, S_L^d und S_{mittel}^d ¹ – der interatomaren Abstände sowie der interatomaren Winkel – S^φ ² – berechnet (vgl. Tabelle C.1.3). Dabei wurde zur Berechnung von S^φ anstelle des Mittelwertes der einzelnen Winkel der ideale Oktaederwinkel (90°) verwendet, um die Abweichung der Koordinationssphäre von einem unverzerrten Oktaeder besser zu beschreiben. Insbesondere die interatomaren E– X_{verbr} Abstände zu den verbrückenden Halogenidoliganden weisen dabei Unterschiede auf. Anhand von ${}_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\textit{4-bpa})_2]$ (**13**) wurde die Verzerrung in Abhängigkeit der Temperatur exemplarisch detailliert untersucht. Dabei wurden die beiden Polymorphe α - ${}_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\textit{4-bpa})_2]$ (**13a**, $T = 100\text{ K}$) und β - ${}_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\textit{4-bpa})_2]$ (**13b**, $T = 300\text{ K}$) beobachtet. Während **13a** eine deutlich asymmetrische Halogenbrücke zeigt, weist **13b** eine nahezu symmetrische Halogenbrücke auf. Beide Verbrückungsvarianten sind in Abbildung C.1.3 dargestellt. Auch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen für die Verbindungen **1** und **14**, die bei 200 K durchgeführt wurden, weisen im Vergleich geringere Verzerrungen auf und stehen damit im Einklang mit den für **13** beschriebenen Befunden. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass für die doppelsträngigen Koordinationspolymere **1-6**, **8-15** die Verzerrung der Koordinationssphäre mit steigender Temperatur abnimmt.

Auffällig ist jedoch, dass sich die Unterschiede in der Verzerrung aus den bereits erläuterten Gründen sehr stark auf die verbrückenden Halogenidoliganden auswirken, während die berechneten Verzerrungsparameter für die interatomaren Abstände von den Sb/Bi-Atomen zu den terminalen Halogenidoliganden $S_{X_{\text{term}}}^d$, sowie jene für die interatomaren Abstände von den Sb/Bi-Atomen zu den organischen Liganden S_L^d bei Temperaturänderung nahezu konstant bleiben (vgl. Tabelle C.1.3). Des Weiteren wird deutlich, dass die Verzerrung der Koordinationssphären in den Sb-Koordinationspolymeren, die *4-bipy* enthalten deutlich stärker ist als

¹ $S^d = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2} \cdot \bar{d}^{-1}$ mit $\bar{d} = 1/n \sum_{i=1}^n d_i$.
² $S^\varphi = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (\varphi_i - 90^\circ)^2} \cdot 90^{\circ-1}$.

C Ergebnisdiskussion

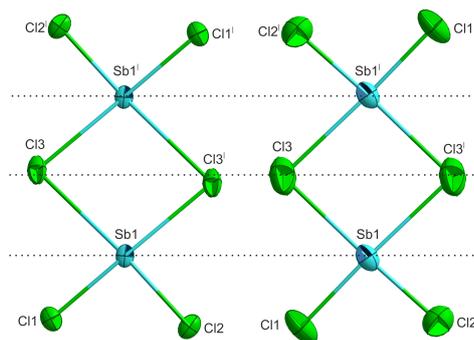


Abbildung C.1.3: Vergleich der Verzerrung der Halogenbrücke in $\alpha\text{-}\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13a**, $T = 100$ K) und $\beta\text{-}\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13b**, $T = 300$ K). Symmetrieoperation: \uparrow : 1-x, 1-y, 1-z.

in jenen CPs, die *4-bpe* oder *4-bpa* enthalten. Weiterhin zeigt sich, dass die Verzerrung in der Reihe X: Cl > Br > I abnimmt. Im Allgemeinen lässt sich anhand der Verzerrungsparameter in Tabelle C.1.3 erkennen, dass die freien Elektronenpaare der Sb(III)-Kationen einen höheren sterischen Anspruch aufweisen als die freien Elektronenpaare der Bi(III)-Kationen und antimonhaltige Verbindungen somit stärker zur Ausbildung von quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebungen neigen, wie beispielsweise für $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) und $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (**37**) beschrieben wurde, und in isostrukturellen Verbindungen mit oktaedrischer Koordinationsumgebung der E^{3+} -Kationen (E: Sb, Bi) stärker verzerrte Koordinationssphären aufweisen.

Tabelle C.1.3: Verzerrungsparameter der Koordinationssphären der Verbindungen **1-15**. S^d : Variationskoeffizient der interatomaren Abstände d_i ; S^φ : Variationskoeffizient der interatomaren Winkel φ_i benachbarter Liganden unter Verwendung von 90° , dem idealen Winkel im Oktaeder und der quadratischen Pyramide, anstelle des Mittelwerts.

$$S^d = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2 \cdot \bar{d}^{-1}} \text{ mit } \bar{d} = 1/n \sum_{i=1}^n d_i;$$

$$S^\varphi = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (\varphi_i - 90^\circ)^2 \cdot 90^\circ^{-1}}.$$

Parameter [%]	1	2	3	4	5	6	7	8
$S_{X_{term}}^d$	0.10	0.09	0.64	0.41	0.32	0.14	2.04	1.90
$S_{X_{verbr}}^d$	0.12	0.10	1.46	0.62	0.13	0.02	9.23	7.09
S_L^d	0.44	0.48	0.44	1.37	1.53	0.59	2.04	4.87
S_{mittel}^d	0.22	0.22	0.84	0.80	0.66	0.25	4.44	4.62
S_{mittel}^φ	0.83	0.92	0.93	0.82	0.69	0.62	1.28	1.36
Parameter [%]	9	10	11	12	13a	13b	14	15
$S_{X_{term}}^d$	1.66	0.02	0.29	1.28	0.60	0.31	0.29	0.12
$S_{X_{verbr}}^d$	4.60	0.74	1.53	3.99	4.34	0.37	1.53	0.23
S_L^d	2.41	3.14	3.12	2.65	3.50	3.56	1.58	1.16
S_{mittel}^d	2.89	1.30	1.65	2.64	2.81	1.41	1.13	0.51
S_{mittel}^φ	0.79	2.15	1.58	0.85	1.91	1.70	0.76	0.67

Die Daten zeigen, dass die stärkste Verzerrung in Verbindung **7** auftritt. Daher erscheint, wie eingangs bereits erwähnt, eine Beschreibung dieser Struktur als zwei Einzelstränge, die vis-à-vis zueinander stehen, und damit die Verwendung der Formel $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$, besser geeignet als eine Beschreibung als doppelsträngiges Polymer. Die Verbindung kristallisiert, wie zuvor bereits erwähnt im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung C.1.4 sind die quadratisch planare Koordinationssphäre der Sb^{3+} -Kationen, sowie ein Ausschnitt der Kristallstruktur gezeigt, welche veranschaulicht, dass sich jeweils die Grundflächen zweier quadratischer Pyramiden gegenüberliegen. Dieser signifikante strukturelle Unterschied, der auch als extreme Verzerrung der doppelsträngigen Struktur interpretiert werden kann, zeigt, dass hier das freie Elektronenpaar am Antimon einen deutlich höheren sterischen Anspruch besitzt als in Verbindungen mit nur schwach verzerrter Koordinationssphäre. Somit weist es, verglichen mit den freien Elektronenpaaren der übrigen CPs **1-6**, **8-15**, einen erhöhten Anteil der $5p$ -Orbitale auf, womit eine höhere stereochemische Aktivität einhergeht. Auch wenn in der Literatur ähnlich große Sb-Cl Abstände in verbrückten Chloroantimonaten diskutiert werden,^[143] erscheint diese strukturelle Abgrenzung von $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ im Hinblick auf die Unterschiede zu den anderen SbCl_3 -haltigen Polymeren **10** und **13**, sowie auf die Unterschiede in den Lumineszenzeigenschaften (vgl. Kapitel C.4.1), sinnvoll. Eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung wurde für Sb^{3+} -Kationen mit stereochemisch aktivem freiem Elektronenpaar wurde in verschiedenen Sb-Koordinationsverbindungen bereits häufiger beobachtet.^[99,104,105] Dabei liegt das Sb-Atom, wie auch in **7**, typischerweise unterhalb der Basis der Pyramide.^[101,102]

Die 4-bipy-haltigen Verbindungen $\infty[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ (X: Br (**8**), I (**9**)) weisen ebenfalls signifikant stärkere Verzerrungen der Doppeloktaeder auf, als die CPs **1-6**, **10-15**. Allerdings ist der Unterschied der beiden interatomaren Abstände der verbrückenden Halogenidoliganden vom Sb-Atom, vor allem in Verbindung **9**, deutlich geringer als er in $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ wäre, würde man zwei Einzelstränge als Doppelstrang auffassen: Sb- X_{verbr} : 273.76(5) / 329.53(6)pm (**7**), 290.12(4) / 334.42(5)pm (**8**), 314.62(2) / 344.80(2)pm (**9**). Dadurch ergibt sich der Variationskoeffizient $S_{X_{\text{verbr}}}^d$ von 9.2% (**7**), 7.1% (**8**) und 4.6% (**9**). Die Zuordnung von **9** zu den doppelsträngigen CPs lässt sich darüber hinaus durch die Kristallisation im triklinen Kristallsystem begründen. Verbindung **8** unterscheidet sich **8** in seinen Lumineszenzeigenschaften signifikant von **7**, wie in Kapitel C.4.1 ausführlich erläutert wird und ähnelt in diesen stark den doppelsträngigen Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **10**, **11**, **13**, **14**. Daher wurde auch $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ als doppelsträngiges Polymer interpretiert.

Die Strukturen der Koordinationspolymere **1-15** werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Halogenidoliganden und den Wasserstoffatomen der organischen Liganden, sowohl innerhalb einzelner Stränge als auch zwischen benachbarten Strängen, stabilisiert. Man spricht von einer Wasserstoffbrückenbindung, wenn der interatomare Abstand kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien ist. Die entscheidenden Summen der van-der-Waals Radien

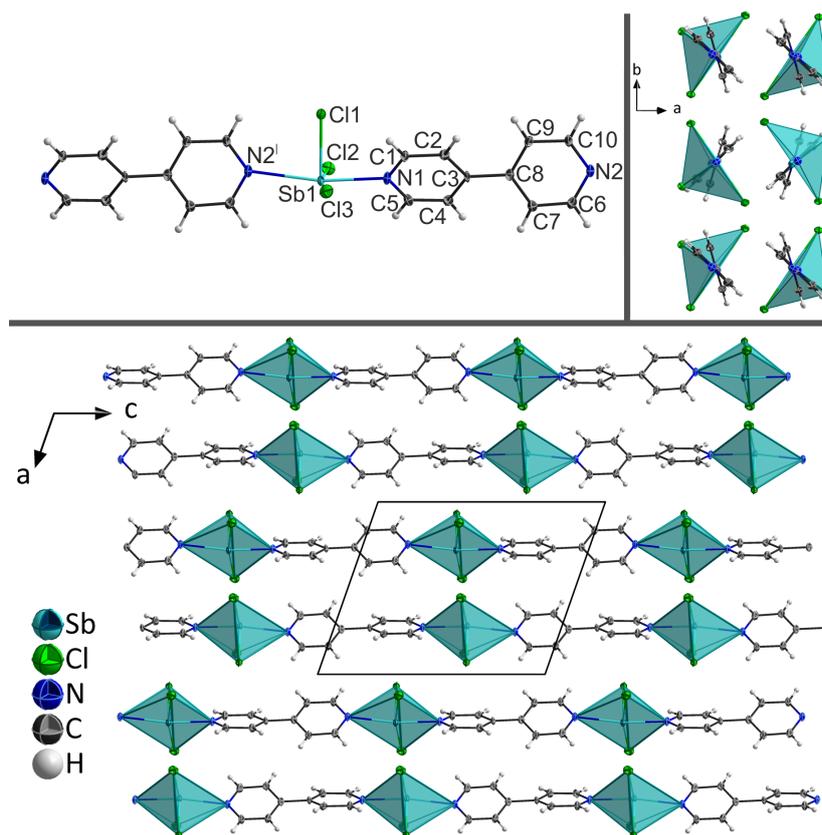


Abbildung C.1.4: Oben links: Koordination der Sb-Atome in $[\infty[SbX_3(4-bipy)]]$ (**7**); oben rechts: Detailansicht der Stranganordnung mit sich gegenüberliegenden Grundflächen der $\{SbCl_3N_2\}$ quadratischen Pyramiden; unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7**. Symmetrieoperationen: i : $x, y, -1+z$.

betragen: $Cl \cdots H = 295$ pm, $Br \cdots H = 305$ pm und $I \cdots H = 318$ pm.³ Nichtsdestotrotz, sind in den Tabellen C.1.4 und C.1.5 alle relevanten interatomaren $X \cdots H-C$ Abstände angegeben, da auch Abstände, die nur wenig größer sind als die Summe der van-der-Waals Radien auf attraktive Wechselwirkungen hinweisen. Um die Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen **1-15** übersichtlicher zu gestalten, wird die in Abbildung C.1.5 gezeigte Benennung der Wasserstoffatome der organischen Liganden verwendet. Die Stärke dieser attraktiven Wechselwirkungen sinkt in der Reihe $Cl \cdots H-C > Br \cdots H-C > I \cdots H-C$ und mit sinkender Acidität der Wasserstoffatome gemäß $X \cdots H-C_{aryl} > X \cdots H-C_{alkyl}$.

Die Abbildungen C.1.6 und C.1.7 zeigen exemplarisch die attraktiven $Cl \cdots H-C$ Wechselwirkungen in Verbindung **10**. Die Wasserstoffbrückenbindungen in den Koordinationspolymeren mit *4-bipy* und *4-bpa* sind ähnlich angeordnet und für die Verbindungen **9** und **13a** im Anhang (Abbildungen E.3.21 bis E.3.24) gezeigt. Die beiden organischen Liganden *4-bpe* und *4-bpa* verfügen im Gegensatz zu *4-bipy* über eine zusätzliche Bindungsstelle für Wasserstoffbrückenbindungen (H_δ -Atome). Dadurch werden diese beiden Liganden durch mehr attraktive

³ van-der-Waals Radien nach Bondi: $r_{vdW}(H) = 120$ pm, $r_{vdW}(Cl) = 175$ pm, $r_{vdW}(Br) = 185$ pm, $r_{vdW}(I) = 198$ pm.^[147]

Tabelle C.1.4: Vergleich der interatomaren $X \cdots H - C$ Abstände, die auf attraktive Wechselwirkungen hindeuten, innerhalb der Stränge in den CPs **1-15**. Interatomare Abstände, die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals Radien der beteiligten Atome sind in schwarz gezeigt, jene die etwas größer sind in grau.

$X \cdots H - C$ [pm]	1	2	3	4	5
$X_{term} \cdots H_{\alpha} - C$	283.92(2)	289.80(3)	305.45(1)	276.19(2)	292.41(6)
	291.18(2)	302.03(3)	307.58(1)	289.66(1)	298.42(5)
$X_{verb} \cdots H_{\alpha} - C$	288.54(2)	299.46(2)	310.55(1)	300.97(2)	308.18(7)
	295.92(2)	300.06(3)	312.35(1)		
$X \cdots H - C$ [pm]	6	7	8	9	10
$X_{term} \cdots H_{\alpha} - C$	320.09(2)	282.82(9)	291.23(6)	301.81(2)	277.75(10)
		285.03(6)	291.49(5)	310.64(2)	281.87(7)
		299.74(7)			
$X_{verb} \cdots H_{\alpha} - C$	-	-	-	310.57(2)	280.73(6)
				322.07(2)	297.72(10)
$X \cdots H - C$ [pm]	11	12	13a	14	15
$X_{term} \cdots H_{\alpha} - C$	284.52(4)	297.75(2)	271.46(4)	288.58(2)	317.23(2)
	288.85(4)	298.37(2)	279.96(4)	293.90(2)	320.69(3)
$X_{verb} \cdots H_{\alpha} - C$	293.80(3)	317.12(2)	284.55(4)	-	-
	302.23(4)				

Wechselwirkungen mit den Halogenidoliganden stabilisiert, wodurch die Strukturen mit diesen beiden Liganden im Vergleich mit *4-bipy*-haltigen Strukturen eine höhere Rigidität aufweisen, was sich auch in ihren Lumineszenzeigenschaften widerspiegelt (vgl. Kapitel C.4.1).

Die attraktiven $X \cdots H - C$ Wechselwirkungen folgen abhängig vom Liganden speziellen Bindungsmustern, wodurch beispielsweise die Anordnung der Stränge zueinander und damit die gesamte Struktur der Koordinationspolymere bestimmt wird. Die Verknüpfung innerhalb der Stränge erfolgt bei allen drei eingesetzten organischen Liganden über identische Wechselwirkungen zwischen einem terminalen und einem verbrückenden Halogenidoliganden und zwei H_{α} -Wasserstoffatomen am Pyridylring. Somit ergeben sich für die Koordinationspolymere $\infty^1[E_2X_6L_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) maximal vier Wasserstoffbrückenbindungen, die die Koordination des organischen Liganden über die beiden Stickstoffatome unterstützen. Diese Wechselwirkungen führen dazu, dass sich die Pyridylringe möglichst entlang einer $X_{term} - E - X_{verb}$ Achse ausrichten, um die attraktiven $X \cdots H - C$ Wechselwirkungen zu maximieren.

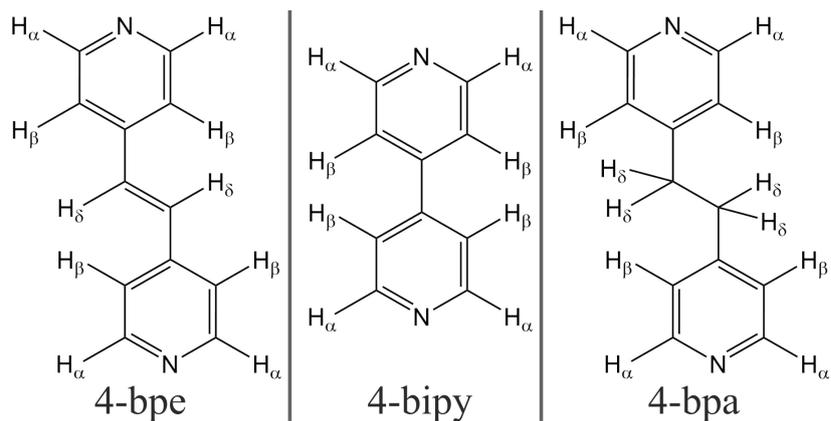


Abbildung C.1.5: Vereinfachte Benennung der Wasserstoffatome der Liganden. Der griechische Buchstabe beschreibt die Entfernung vom nächstgelegenen Stickstoffatom.

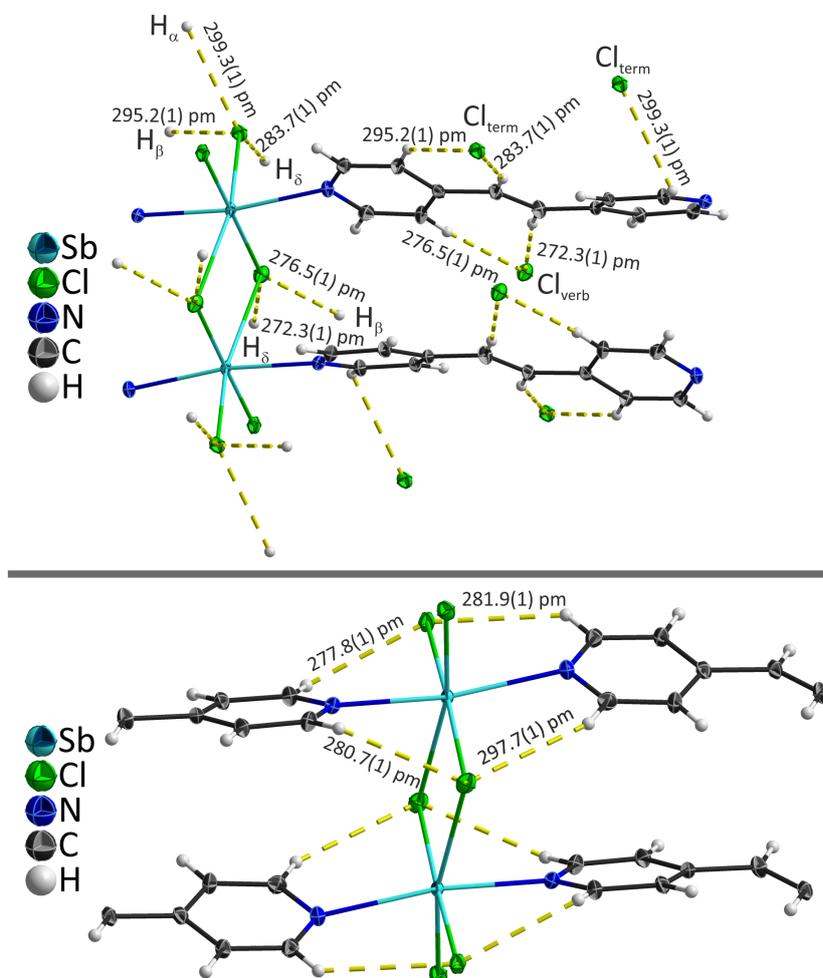


Abbildung C.1.6: Detailansicht der attraktiven $Cl \cdots H - C$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) zwischen den Doppelsträngen (oben) und innerhalb der Doppelstränge (unten) in $\infty [Sb_2Cl_6(4-bpe)_2]$ (10).

Tabelle C.1.5: Vergleich der interatomaren $X \cdots H - C$ Abstände, die auf attraktive Wechselwirkungen hindeuten, zwischen benachbarten Strängen in den CPs **1-15**. Interatomare Abstände, die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals Radien der beteiligten Atome sind in schwarz gezeigt, jene die etwas größer sind in grau.

$X \cdots H - C$ [pm]	1	2	3	4	5
$X_{term} \cdots H_\alpha - C$	288.91(2)	309.50(4)	-	295.30(2)	-
$X_{term} \cdots H_\beta - C$	296.56(3)	298.66(4)	315.77(1)	278.04(2) 283.07(2) 291.53(2)	288.99(7) 295.78(9)
$X_{term} \cdots H_\delta - C$	288.54(2)	292.49(2)	319.69(1)	286.56(2) 295.53(2)	311.31(6) 311.85(7)
$X_{verbr} \cdots H_\beta - C$	-	-	-	300.10(2) 301.98(2)	302.83(9) 314.72(7)
$X_{verbr} \cdots H_\delta - C$	281.91(2)	290.69(3)	317.67(1)	291.93(2)	305.79(6)
$X \cdots H - C$ [pm]	6	7	8	9	10
$X_{term} \cdots H_\alpha - C$	-	299.10(4) 264.93(4)	314.24(4)	322.47(2)	299.32(6)
$X_{term} \cdots H_\beta - C$	295.19(6) 327.77(3)	293.21(8) 293.78(4) 300.92(5) 302.69(9)	-	324.22(2) 325.14(2)	288.99(7) 295.78(9)
$X_{term} \cdots H_\delta - C$	-	-	-	-	283.74(10)
$X_{verbr} \cdots H_\beta - C$	317.91(4)	-	282.99(4) 298.77(4)	318.63(2)	276.49(8)
$X_{verbr} \cdots H_\delta - C$	-	-	-	-	272.27(9)
$X \cdots H - C$ [pm]	11	12	13a	14	15
$X_{term} \cdots H_\alpha - C$	310.68(5)	-	286.24(4)	310.05(2)	327.84(3)
$X_{term} \cdots H_\beta - C$	296.71(5)	317.63(2)	288.52(6) 296.72(5)	305.01(2) 310.38(3)	-
$X_{term} \cdots H_\delta - C$	299.88(3)	322.12(2)	-	-	-
$X_{verbr} \cdots H_\beta - C$	304.38(4)	-	266.36(4)	306.68(2) 308.19(3)	318.94(4)
$X_{verbr} \cdots H_\delta - C$	286.43(3)	307.27(2)	289.23(5)	304.96(2)	-

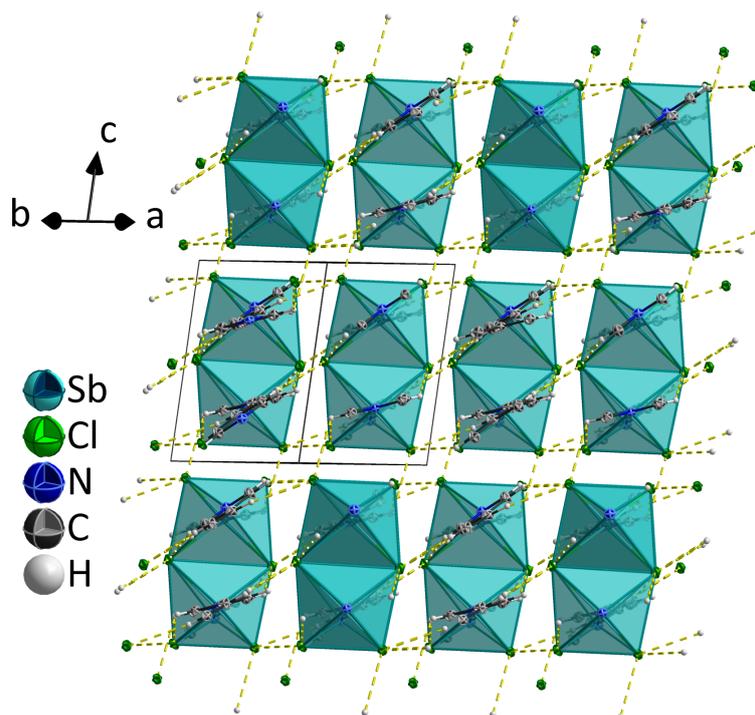


Abbildung C.1.7: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive $Cl \cdots H - C$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) in ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**).

Durch die Planarität des *4-bpe* Liganden bietet dieser die Möglichkeit zu einer zweifachen Verknüpfung über ein H_{β} - und H_{δ} -Atom mit einem Halogenidoliganden des Nachbarstrangs. Dieses Bindungsmuster führt zu einer relativen Verschiebung des Nachbarstrangs um 0.5 Wiederholungseinheiten in Ausbreitungsrichtung der Stränge und einer Verschiebung um 0.25 Wiederholungseinheiten orthogonal zur Ausbreitungsrichtung der Stränge. Einen ähnlichen Bindungsmodus bietet auch der *4-bpa* Ligand. Hierbei findet die Wechselwirkung im Idealfall sogar zwischen drei Wasserstoffatomen (zwei H_{β} , ein H_{δ}) und einem Halogenidoliganden statt. Da der Halogenidoligand dafür ebenfalls direkt benachbart zur C_2H_4 Einheit des Liganden des nächsten Stranges, sprich der Mitte des Liganden, positioniert sein muss, ergibt sich daraus die gleiche relative Verschiebung des Nachbarstrangs wie für die *4-bpe*-haltige CPs (**1-3**, **10-12**). Somit werden diese Liganden verglichen mit *4-bipy* zusätzlich in ihrer Position fixiert. Die C_2H_4 Einheit in *4-bpa* führt also nicht etwa zu einer Erhöhung der Freiheitsgrade, wie im freien Liganden, sondern vielmehr zu einer Rigidifizierung der Struktur, da die Drehbarkeit um die C-C Bindungsachsen im Koordinationspolymer nicht gegeben ist. Des Weiteren ist die Verknüpfung benachbarter Stränge in den CPs, die *4-bpe* (**1-3**, **10-12**) oder *4-bpa* (**4-6**, **13-15**) enthalten, stärker ausgeprägt als in jenen, die *4-bipy* enthalten (vgl. Abbildungen C.1.7, E.3.22 und E.3.24).

Im Gegensatz dazu verfügt *4-bipy* lediglich über eine weniger effiziente Möglichkeit der Verknüpfung benachbarter Stränge über mehr als ein Wasserstoffatom, da die beiden Pyridylringe aufgrund repulsiver sterischer Wechselwirkungen zwischen den H_{β} -Atomen gegeneinander ver-

dreht sind, wodurch eine Wechselwirkung zwischen zwei H_β -Atomen und einem Halogenidoliganden abgeschwächt wird. Nichtsdestotrotz ist dieses Bindungsmuster in ${}^1_\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), ${}^1_\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**) sowie in $\beta - {}^1_\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ und ${}^1_\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ ^[69,81] zu finden. Erneut ergibt sich dadurch eine relative Verschiebung benachbarter Stränge um 0.5 Wiederholungseinheiten entlang und 0.25 Wiederholungseinheiten orthogonal zur Ausbreitungsrichtung der Stränge. Die Verknüpfung der Stränge in ${}^1_\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**9**) unterscheidet sich jedoch signifikant. In diesem Koordinationspolymer verknüpfen attraktive Wechselwirkungen zwischen einem Halogenidoliganden und zwei benachbarten H-Atomen desselben Pyridylrings (H_α und H_β) die benachbarten Stränge. Dies führt zu einer relativen Verschiebung benachbarter Stränge um 0.33 Wiederholungseinheiten in Ausbreitungsrichtung und 0.25 Wiederholungseinheiten orthogonal dazu.

Darüber hinaus treten in den CPs weitere attraktive $X \cdots H - C$ Wechselwirkungen auf, die die Stränge miteinander verknüpfen (vgl. Tabelle C.1.5). Die beschriebenen Wechselwirkungen zwischen einem Halogenidoliganden und zwei bzw. drei Wasserstoffatomen besitzen jedoch den größten Einfluss auf die Anordnung der Stränge. Die Anzahl der auftretenden attraktiven Wechselwirkungen steht im Einklang mit der beschriebenen Abschwächung in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. So weisen die chlorhaltigen Polymere jeweils mehr Wasserstoffbrückenbindungen auf als die brom- oder iodhaltigen. Insbesondere die iodhaltigen CPs zeigen deutlich weniger attraktive Wechselwirkungen. Für die *4-bipy*-haltigen Verbindungen **7-9** ist dieser Trend aufgrund der beschriebenen Unterschiede zu jenen, die *4-bpe* oder *4-bpa* enthalten, in den Strukturen nicht direkt durch eine Reduktion der Anzahl an attraktiven Wechselwirkungen ersichtlich.

Die Reinheit der synthetisierten Produkte wurde unter anderem mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Um die Phasenreinheit festzustellen, wurden die erhaltenen Diffraktogramme mit Simulationen aus den Einkristallstrukturdaten verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist in Abbildung C.1.8 für die bismuthaltigen Verbindungen **1-6** und in den Abbildungen C.1.9 und C.1.10 für die antimonhaltigen CPs **7-15** gezeigt.

Auffällig ist dabei, dass die beobachteten Reflexpositionen teilweise etwas von jenen im simulierten Diffraktogramm abweichen. Diese Beobachtung ist auf die strukturelle Variabilität der Koordinationspolymere in Abhängigkeit der Temperatur, insbesondere im Hinblick auf die $\text{E}-\text{X}_{\text{verbr}}$ interatomaren Abstände (vgl. Kapitel C.1.2), zurückzuführen. Dieser Effekt wurde beispielhaft an Verbindung **13** detailliert untersucht. Die Auswirkung der temperaturabhängigen Verzerrung der Struktur auf das erhaltene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung C.1.11 gezeigt. Aufgrund der engen Verwandtschaft der CPs **1-15** steht die detaillierte Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Kristallstruktur, und damit das beobachtete Pulverdiffraktogramm, exemplarisch für die Koordinationspolymere ${}^1_\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) sowie ${}^1_\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**).

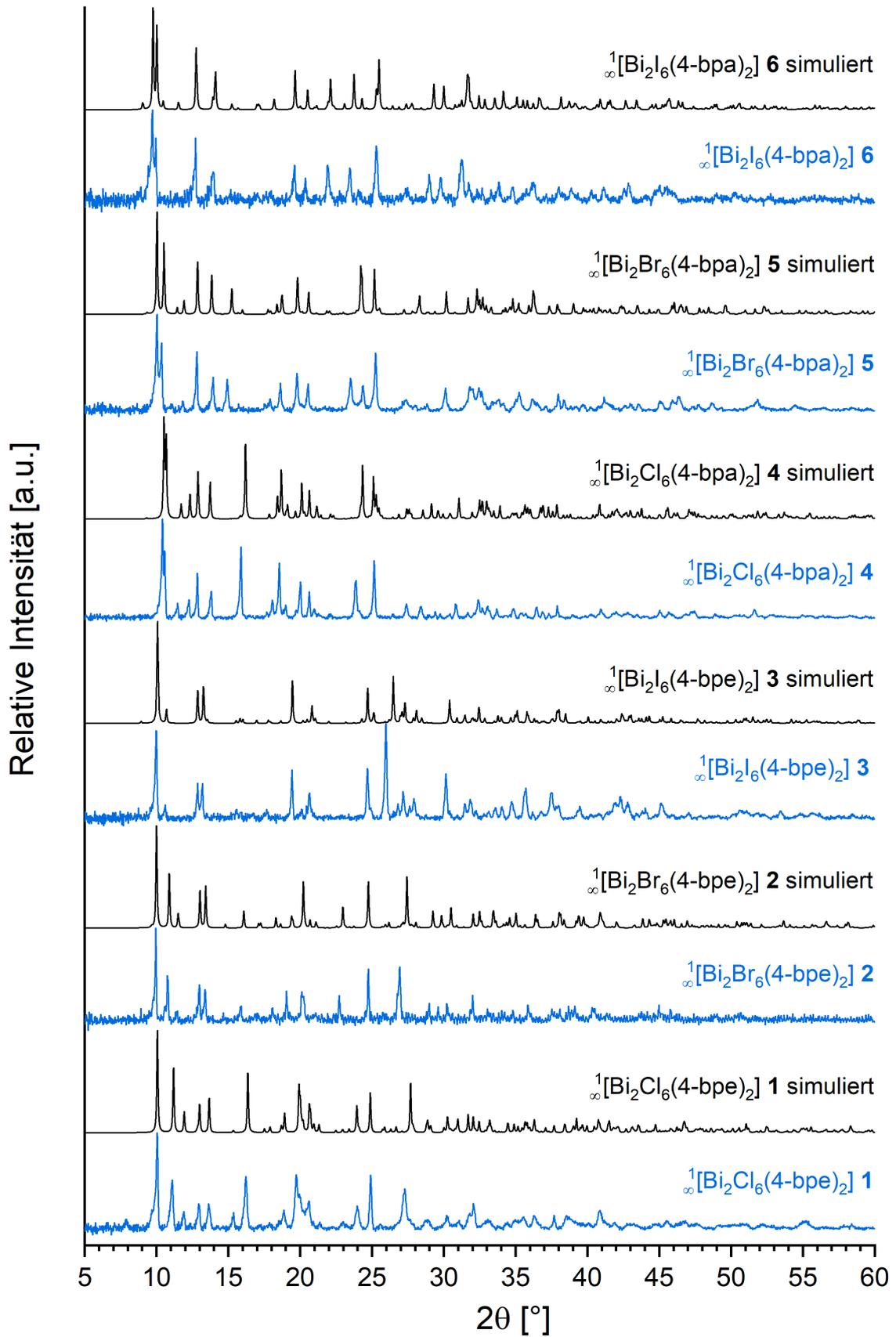


Abbildung C.1.8: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der CPs 1-6 (blau) mit Simulationen aus Einkristallstrukturdaten (schwarz).

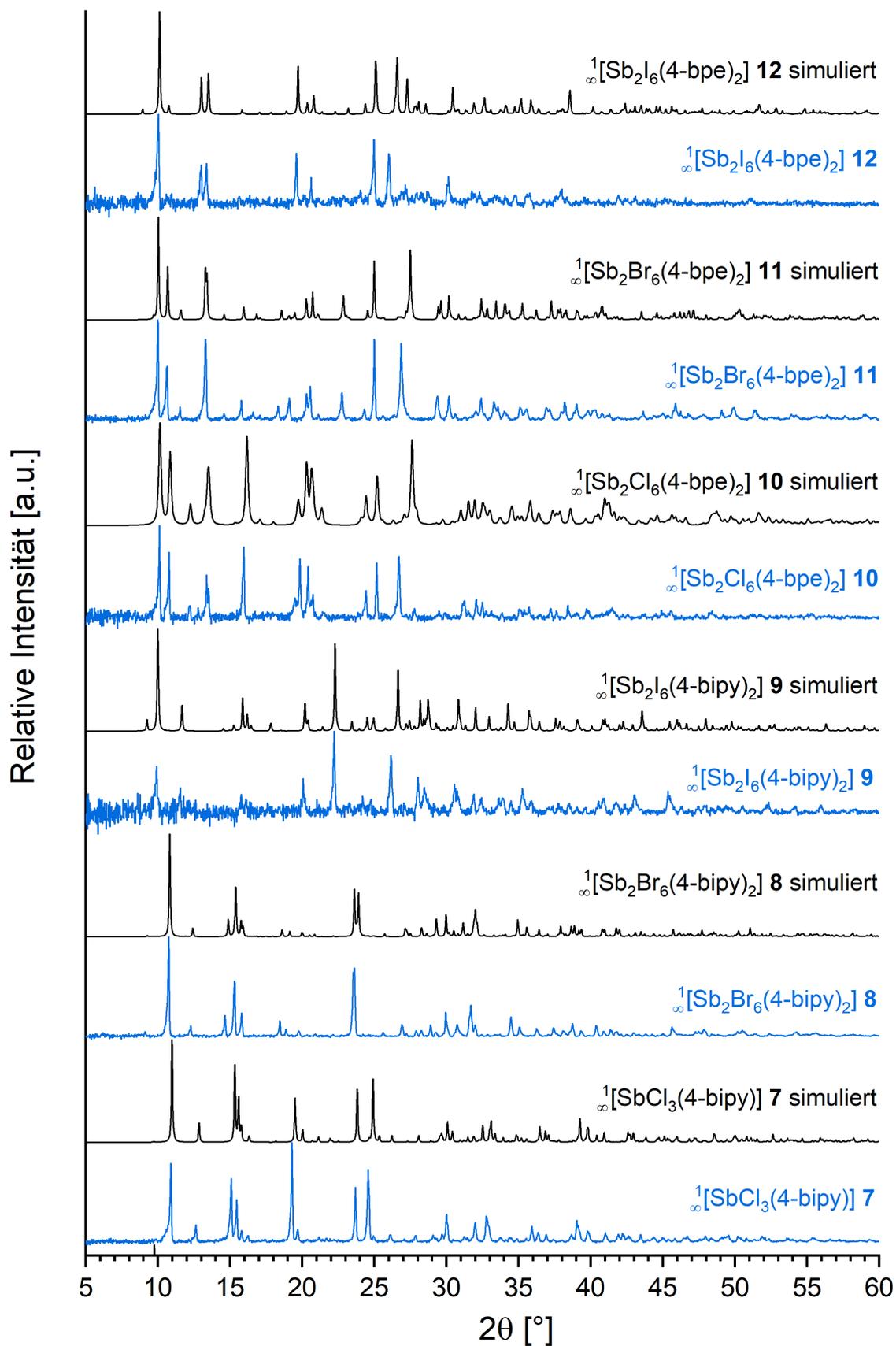


Abbildung C.1.9: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der CPs 7-12 (blau) mit Simulationen aus Einkristallstrukturdaten (schwarz).

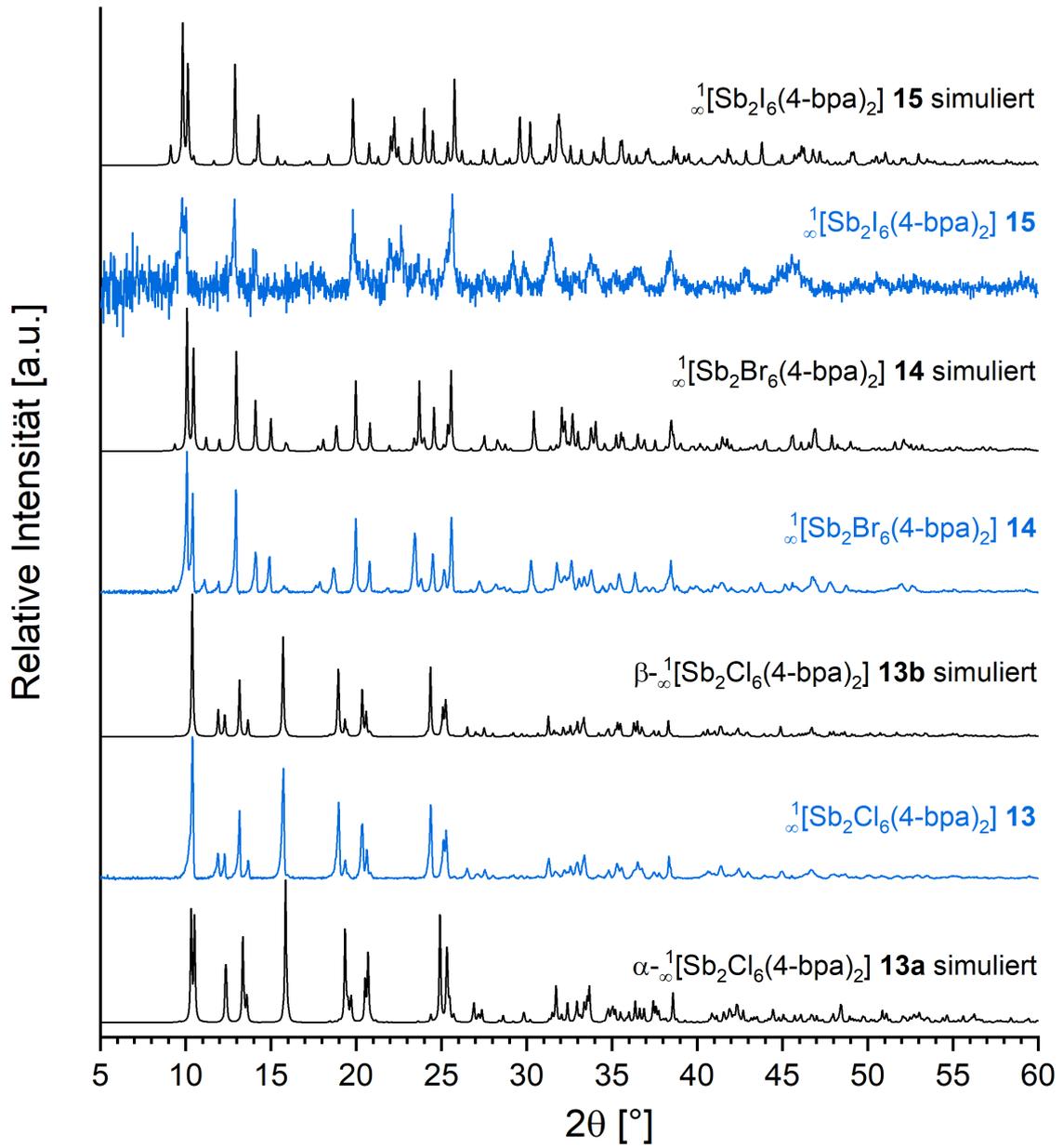


Abbildung C.1.10: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der CPs **13-15** (blau) mit Simulationen aus Einkristallstrukturdaten (schwarz).

Vergleichende Darstellungen der einzelnen Diffraktogramme im Vergleich mit den eingesetzten Reagenzien sowie der entsprechenden Simulation aus Einkristallstrukturdaten, die die Phasenreinheit der Koordinationspolymere zeigen, sind im Anhang zu finden (s. Kapitel E.3.3, Abbildungen E.3.28-E.3.42). In keinem der Diffraktogramme sind Reflexe der Reagenzien oder andere zusätzliche Reflexe enthalten. Dies zeigt, dass keine kristallinen Verunreinigungen in den Produkten enthalten sind. Allerdings können mithilfe der Pulverdiffraktometrie amorphe Verunreinigungen nicht detektiert werden. Daher wurden die CPs **1-15** zusätzlich mittels Elementaranalyse untersucht. Auch die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten auf Phasenreinheit hin. Die Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff stehen in sehr guter Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Werten (Abweichungen $< 1.0\%$). Die detaillierten Daten der Elementaranalyse sind im Kapitel C.6 nach der jeweiligen Synthesebeschreibung zu finden.

Ein Blick auf die Abbildungen C.1.8, C.1.9 und C.1.10 zeigt, dass die Kristallinität der untersuchten Koordinationspolymere in Abhängigkeit der Halogenidoliganden in der Regel mit steigendem Radius der Halogenidoliganden abnimmt ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), was sich in einem geringeren Signal/Rausch-Verhältnis äußert. Gerade die Verbindungen, die Iodidoliganden enthalten, neigen dazu selbst bei vorsichtigem Mörsern in eine amorphe Form überzugehen, wodurch alle Reflexe im Pulverdiffraktogramm verschwinden. Da für die Pulverdiffraktometrie jedoch möglichst kleine Kristallite mit statistischer Ausrichtung benötigt werden, wurden auch diese Proben sanft gemörsert.

In Abbildung C.1.11 sind die Unterschiede der simulierten Diffraktogramme bei $-173\text{ }^\circ\text{C}$ ($\cong 100\text{ K}$) und Raumtemperatur ($300\text{ Kelvin} \cong 27\text{ }^\circ\text{C}$) deutlich zu erkennen. Das simulierte Diffraktogramm der Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur ist im Hinblick auf Reflexpositionen und Intensitätsverhältnis mit dem gemessenen Diffraktogramm ($\vartheta \approx 20\text{ }^\circ\text{C}$) in sehr guter Übereinstimmung. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich das simulierte Diffraktogramm aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse bei $-173\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich vom Experiment. Der auffälligste Unterschied ist ohne Zweifel das veränderte Intensitätsverhältnis der Reflexe, was dazu führt, dass der Hauptreflex im Diffraktogramm von **13a** bei 15.9° liegt, während sich der Hauptreflex im Diffraktogramm von **13b** und im experimentell erhaltenen Diffraktogramm bei 10.4° zu finden ist. Weiterhin sind signifikante Unterschiede in der Aufspaltung der Reflexe zu erkennen. Diese werden in den Bereichen von $10\text{-}14^\circ$ und $24\text{-}26^\circ$ besonders deutlich. Während im simulierten Diffraktogramm von **13b** der erste Reflex bei 10.4° auftritt, sind im simulierten Diffraktogramm von **13a** in diesem Bereich zwei Reflexe enthalten (10.3° , 10.5°). Das gegenteilige Phänomen ist für die Reflexe bei 11.9° und 12.3° im Diffraktogramm von **13b** zu sehen, welche im Diffraktogramm des Polymorphs **13a** lediglich als einzelner Reflex bei 12.4° auftreten.

Die Unterschiede im Pulverdiffraktogramm rechtfertigen eine Beschreibung als zwei Polymorphe $\alpha\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13a**) und $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13b**). Aufgrund der engen Ver-

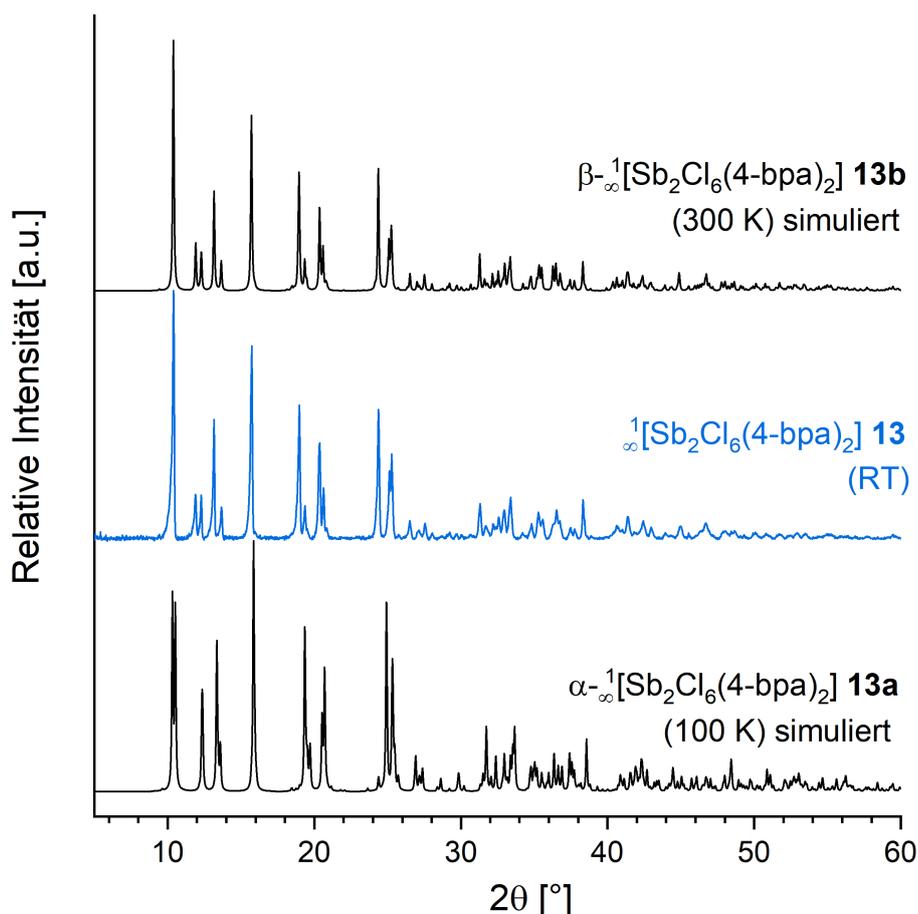


Abbildung C.1.11: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**; blau) mit Simulationen aus Einkristallstrukturdaten bei 100 K und 300 K (schwarz).

wandtschaft der Verbindungen **1-6**, **8-15**, kann angenommen werden, dass in Abhängigkeit der Temperatur für alle diese Koordinationspolymere zwei Polymorphe existieren, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich für **13** experimentell nachgewiesen wurden. Der Hauptunterschied der beiden Polymorphe liegt in der Art der Halogen-Brücke, welche im α -Polymorph asymmetrisch und im β -Polymorph symmetrisch vorliegt. Folglich handelt es sich hierbei um eine displazive Phasenumwandlung. Verfolgt man diese Theorie weiter, so scheinen die Strukturen der Koordinationspolymere **1-15** zwischen den beiden Extremen einer unverzerrten doppeloktaedrischen Koordinationssphäre und einer einsträngigen Struktur mit quadratisch pyramidalen Umgebung der E^{3+} -Kationen (E: Sb, Bi), wie sie Verbindung **7** aufweist, temperaturabhängig variieren zu können (vgl. Verzerrungsparameter in Tabelle C.1.3, insbesondere $S_{X_{\text{verbr}}}^d$).

1.3 Thermische Eigenschaften

Die Koordinationspolymere **1-15** wurden mithilfe von simultaner Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) bzw. dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) auf ihr Verhalten unter Temperaturerhöhung hin untersucht. Wie bereits in Kapitel C.1.1 beschrieben wurde, können die Verbindungen **1-15** durch Sublimation unter reduziertem Druck gereinigt werden. Dieses Phänomen konnte für die leicht sublimierbaren Substanzen auch in der DTA/TG-Analyse, welche im Gegensatz zur DSC-Analyse eine Untersuchung am offenen System vornimmt, beobachtet werden. Die CPs $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**9**), $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**), $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**11**), $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**12**), $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) und $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**14**) zeigen im Bereich von 250 bis 350 °C einen sehr großen Massenverlust von etwa 80 bis 95 %, der jeweils mit einem oder mehreren endothermen Signalen in der DTA-Kurve einhergeht. Diese Befunde weisen deutlich auf Sublimationsprozesse hin, welche auch in Referenzversuchen in Glasampullen beobachtet wurden. Aufgrund des verminderten Drucks in den Glasampullen, erfolgt die Sublimation unter diesen Bedingungen jedoch bereits bei mildereren Temperaturen von etwa 100 bis 175 °C. In Abbildung C.1.12 sind die Ergebnisse der simultanen DTA/TG-Analyse von **7** exemplarisch gezeigt, die Daten für die Koordinationspolymere **9-14**, die ebenfalls Sublimationsprozesse aufweisen, sind in den Abbildungen E.3.52 bis E.3.57 im Anhang zu sehen. Nach einigen simultanen DTA/TG-Analysen waren Rückstände der untersuchten Verbindungen am Tiegeldeckel zu erkennen, wodurch diese Interpretation bestätigt wird.

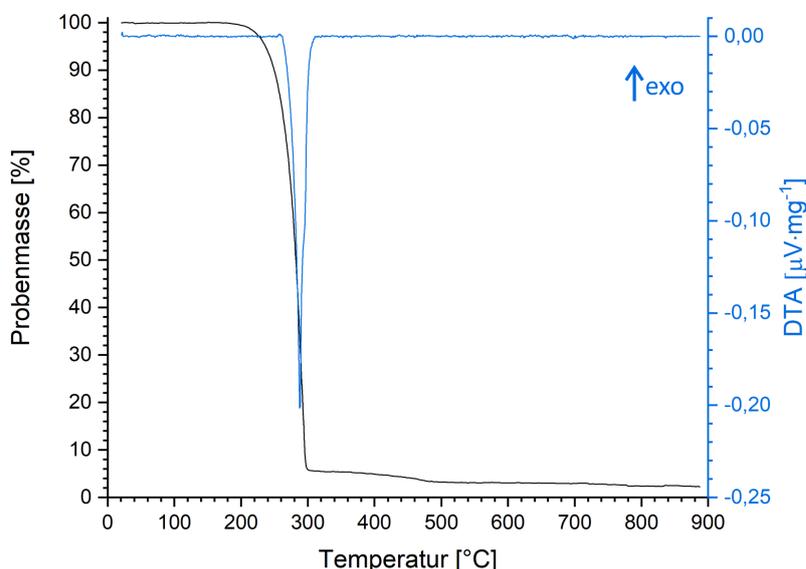


Abbildung C.1.12: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

Für $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**) ist ein vergleichbares endothermes Signal in der DTA-Kurve mit Beginn bei etwa 360 °C zu erkennen (vgl. Abbildung C.1.13). Dieses Signal ist allerdings lediglich mit einem Massenverlust von 25 % verbunden. Dennoch kann auch dieses Signal auf

Sublimation von **8** zurückgeführt werden. Da jedoch nicht die gesamte Substanz entweichen konnte, vermutlich aufgrund von Resublimation an der Öffnung des Tiegeldeckels, sind in der DTA-Kurve noch weitere endotherme Signale zwischen 410 und 680 °C enthalten, die auf eine mehrstufige Zersetzung von **8** hindeuten. Die Restmasse von 35 % konnte keinem diskreten Zersetzungsprodukt zugeordnet werden. Auch die DTA/TG Daten der CPs **12-14** zeigen komplexe Zersetzungsprozesse zwischen etwa 400 und 650 °C, welche ebenfalls auf eine unvollständige Sublimation hinweisen (vgl. Abbildungen E.3.55 bis E.3.57). Die Zersetzung erfolgt dabei für diese Verbindungen nahezu vollständig.

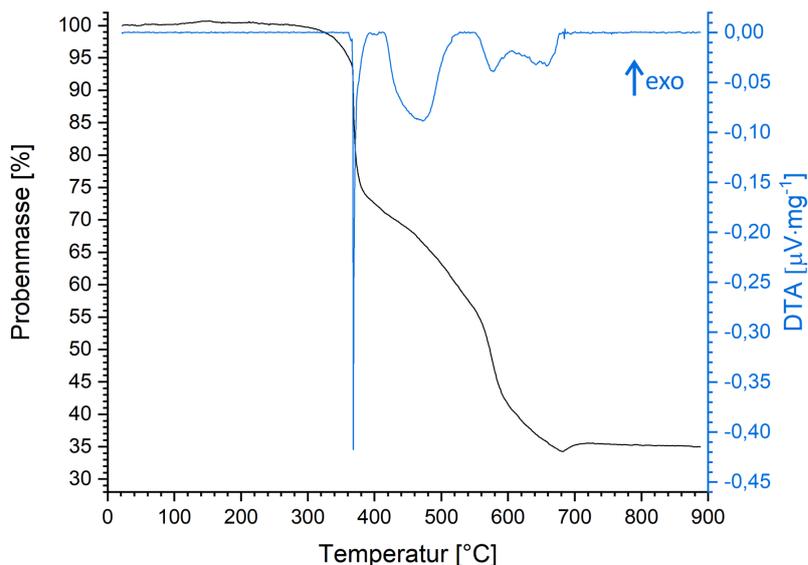


Abbildung C.1.13: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

Die bismuthaltigen CPs $\infty[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**3**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**6**) zeigen keine Anzeichen eines Sublimationsprozesses und weisen sehr komplexe DTA-Signale zwischen 300 und 750 °C auf, die auf eine mehrstufige Zersetzung der Koordinationspolymere zurückgeführt werden. Der Massenverlust erfolgt dabei, abgesehen von einer kleinen Stufe in der TG-Kurve von **6** bei etwa 415 °C/15 % Massenverlust, kontinuierlich bis zu einer Restmasse von 31 % (**3**) bzw. 23 % (**6**). Diese Restmassen konnten keinem diskreten Zersetzungsprodukt zugeordnet werden. Die Massen der Zersetzungsprodukte liegen zwar in der Größenordnung des Massenanteils von Bismut (27 % (**3**, **6**)), allerdings erscheint eine Zersetzung zu elementarem Bismut unter den Analysebedingungen unwahrscheinlich, da keine entsprechenden Reduktionsmittel als Reaktionspartner zur Verfügung stehen, um $\text{Bi}(0)$ zu generieren. Des Weiteren führt die Tendenz der CPs zur Sublimation dazu, dass eine Interpretation der relativen Restmasse nur über wenig Aussagekraft verfügt, da nicht gewährleistet werden kann, dass die gesamte Menge der CPs lange genug im Tiegel verbleibt, damit die entsprechenden Zersetzungsprozesse ablaufen können. Abbildung C.1.14 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der DTA/TG Analyse von **6**, diejenigen für **3** sind in Abbildung E.3.50 im Anhang gezeigt.

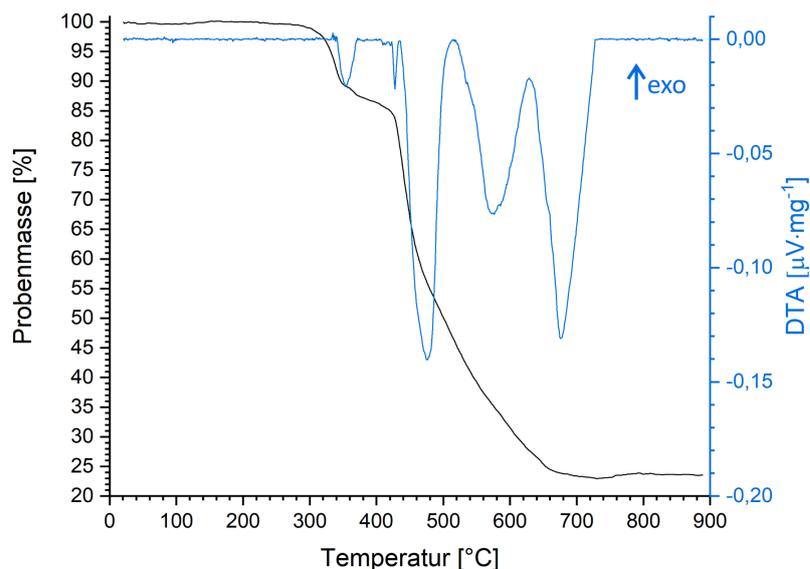


Abbildung C.1.14: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von ${}^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**6**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

Die Koordinationspolymere ${}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**), ${}^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**2**), ${}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**5**) und ${}^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**15**) wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht, bei der die Analyse in einem geschlossenen Tiegel erfolgt. Die Ergebnisse der DSC-Analyse von **2** und **5** (vgl. Abbildung C.1.15 (**2**) bzw. E.3.51 (**5**)) zeigen lediglich ein exothermes Signal, das bei 380 (**2**) bzw. 330 °C einsetzt und die Zersetzung der Substanzen anzeigt, die durch Untersuchungen in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen für diesen Temperaturbereich bestätigt wurde. Für die CPs **1** (vgl. Abbildung C.1.16) und **15** (vgl. Abbildung E.3.58) wurden hingegen komplexere Zersetzungssignale beobachtet, die im Bereich von 200 bis 350 °C (**1**) bzw. 275 bis 380 °C auftreten. Darüber hinaus, zeigt **15** auch ein schwaches Signal, das bei 111 °C einsetzt, das keinem diskreten Prozess zugeordnet werden konnte. In Referenzversuchen in Glasampullen zeigt **15** keine Anzeichen von Zersetzung in diesem Temperaturbereich.

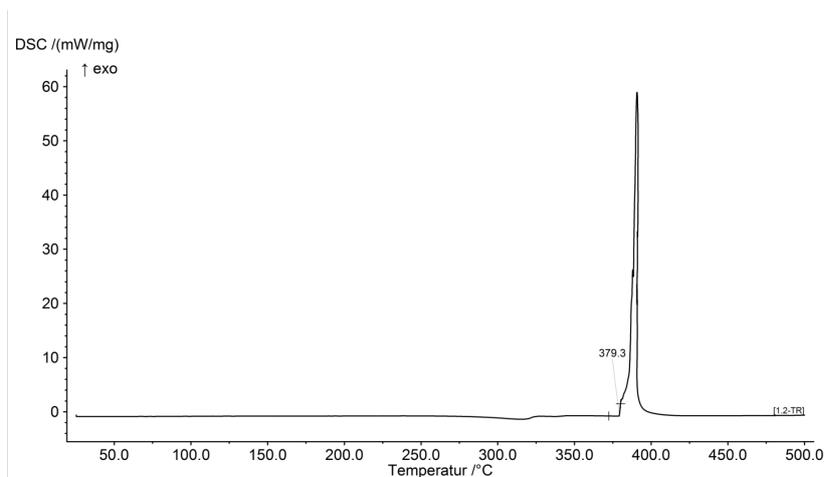


Abbildung C.1.15: DSC-Untersuchung von ${}^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**2**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

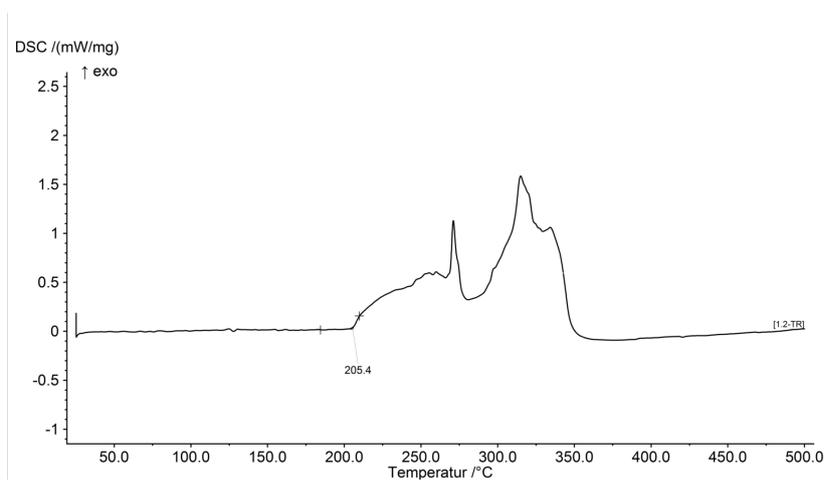
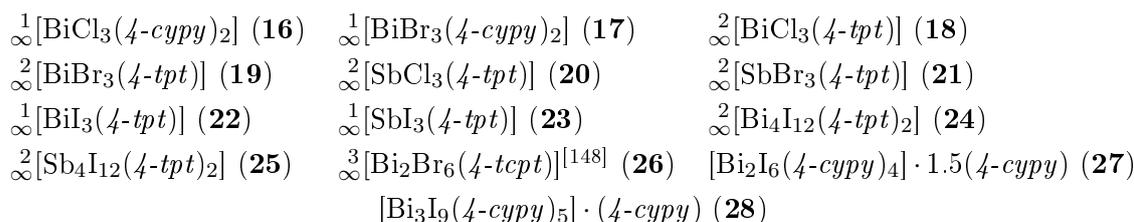


Abbildung C.1.16: DSC-Untersuchung von $\frac{1}{2}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (1) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

2 Koordinationspolymere mit Triazinderivaten und 4-Cyanopyridin

In diesem Kapitel werden die Strukturen und Eigenschaften von elf Koordinationspolymeren und zwei Komplexverbindungen beschrieben, welche aus den dreiwertigen Gruppe-15-Halogeniden BiX_3 und SbX_3 (X: Cl, Br, I) und den organischen Liganden 4-Cyanopyridin (*4-cypy*), 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*) und 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin (*4-tcpt*) (s. Abbildung C.2.1) aufgebaut sind:



Da *4-tpt* durch Trimerisierung von *4-cypy* zugänglich ist, erfolgt die Beschreibung der CPs, welche diese Liganden enthalten, gesammelt, obwohl sich die organischen Liganden signifikant voneinander unterscheiden. Die Verwandtschaft zu *4-tcpt* äußert sich einerseits in der strukturellen Ähnlichkeit zu *4-tpt*. Andererseits ist auch *4-tcpt* durch Trimerisierung dreier Nitrilgruppen, ausgehend von *p*-Dicyanobenzol, zugänglich. Die CPs werden im Folgenden im Hinblick auf Struktur und Eigenschaften miteinander sowie mit weiteren verwandten Verbindungen verglichen. Die Beschreibung wird dabei nach den Liganden aufgeteilt. Eine Interpretation ihrer Photolumineszenzeigenschaften wird in Kapitel C.4.1 zusammen mit jenen der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen CPs vorgenommen.

Die Koordinationsverbindungen **24**, **25**, **27** und **28** konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig charakterisiert werden. Obwohl von **24**, **27** und **28** lediglich die Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte, dienen sie in diesem Kapitel als Vergleichspartner für die übrigen *4-cypy*- (**16**, **17**) bzw. *4-tpt*-haltigen CPs **18-23** im Hinblick auf Synthesebedingungen und Kristallstruktur. **25** reagiert hingegen sehr empfindlich auf mechanische Einwirkung, wodurch einige Analyseverfahren, wie beispielsweise Pulverdiffraktometrie, nicht durchführbar waren.

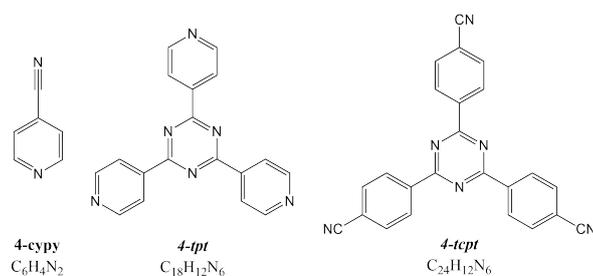


Abbildung C.2.1: Übersicht der eingesetzten organischen Liganden zur Synthese der Koordinationsverbindungen **16-28**.

2.1 Synthese

4-Cyanopyridin-haltige Koordinationsverbindungen (16, 17, 27, 28):

Die beiden Koordinationspolymere $\infty[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) und $\infty[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) sind durch schmelzsynthetische Umsetzung der Bismuthalogenide BiCl_3 bzw. BiBr_3 mit *4-cypy* in der Schmelze des organischen Liganden zugänglich. Dazu werden die Reagenzien unter reduziertem Druck ($p = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) in Duran[®]-Glasampullen eingeschmolzen und in einem Korund-Ofen zur Reaktion gebracht. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes des organischen Liganden ($T_M = 79^\circ\text{C}$) können die Reaktionen bereits bei moderaten Temperaturen von 100°C durchgeführt werden. **16** und **17** werden dabei als sehr feine farblose (**16**) bzw. hellgelbe (**17**) kristalline Nadeln gebildet, welche für röntgenographische Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Detailliertere Informationen zu den Synthesebedingungen sind in Kapitel C.6 zu finden.

Einkristalle der beiden Komplexe $[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-cypy})_4] \cdot 1.5(4\text{-cypy})$ (**27**) und $[\text{Bi}_3\text{I}_9(4\text{-cypy})_5] \cdot 4\text{-cypy}$ (**28**) wurden als Nebenprodukte aus dem Produktgemenge einer Umsetzung von BiI_3 und *4-cypy* bei 150°C isoliert. Aus diesem Gemenge wurden darüber hinaus auch Kristalle des Koordinationspolymers $\infty[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24**) entnommen (vgl. unten). Jedoch war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich **27** und **28** phasenrein herzustellen.

2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin-haltige Koordinationspolymere (18-25):

Die CPs $\infty[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**), $\infty[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**) und $\infty[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) sind ausgehend von den Halogeniden BiX_3 (X: Cl, Br, I) und dem organischen Liganden 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*) durch direkte Umsetzungen in fest-fest Reaktionen zugänglich. Dazu ist eine möglichst schnelle Aufheizung auf eine Temperatur von 300°C und eine kurze Haltezeit von etwa einer Stunde vorteilhaft. Auf diese Weise sind die Produkte in ausreichender Kristallinität für die Einkristallstrukturanalyse darstellbar. Eine Herausforderung bei der Synthese aller *4-tpt*-haltigen CPs stellt die Aufreinigung der Rohprodukte dar, da die Löslichkeit in geeigneten Solventien (z. B. Tetrahydrofuran oder Acetonitril) von *4-tpt* sehr eingeschränkt ist, und weder der organische Ligand noch die Produktverbindungen unter moderatem Vakuum ($p \approx 1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) und moderaten Temperaturen ($\vartheta < 300^\circ\text{C}$) sublimieren. Für die Synthese von **18** und **19** wurden BiCl_3 bzw. BiBr_3 im Überschuss eingesetzt, um *4-tpt* während der Reaktion vollständig zu verbrauchen, da die Halogenide im Anschluss durch Sublimation entfernt werden können. Das Koordinationspolymer **22** entsteht als tiefroter Feststoff, welcher nach stöchiometrischer Reaktion mit *4-tpt* manuell leicht von geringen Mengen an BiI_3 - und *4-tpt*-Rückständen (dunkelgrau, farblos) separiert werden kann. Auf ähnliche Weise ist $\infty[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) zugänglich. SbI_3 wird im leichten Überschuss zusammen mit *4-tpt* direkt umgesetzt und auf 250°C erhitzt, wodurch **23** gebildet wird. Anschließend kann der Überschuss SbI_3 durch Sublimation abgetrennt werden. Auf analoge Weise lassen sich auch die Koordinationspolymere $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**) und $\infty[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**21**) synthetisieren.

Eine elegantere Syntheseroute, die die Sb-Koordinationspolymere (**20** und **21**) in sehr hoher Reinheit und Kristallinität liefert, stellt die *in-situ* Trimerisierung von 4-Cyanopyridin dar. Diese kann durch Reaktion der dreiwertigen Antimonhalogenide mit drei Äquivalenten *4-cypy* bei 150 °C erreicht werden. Die Verunreinigungen, die bei dieser Synthese anfallen, können durch Waschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran leicht entfernt werden. Bei der Umsetzung von SbI₃ mit *4-cypy* bildet sich jedoch unter diesen Bedingungen bevorzugt $\infty[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(\textit{4-tpt})_2]$ (**25**). Auf analoge Weise konnte auch $\infty[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(\textit{4-tpt})_2]$ (**24**) in Form von roten, sechseckigen Kristallen erhalten werden. Da die Reaktion von BiI₃ mit *4-cypy* jedoch zu einem Gemenge aus einer Vielzahl an Reaktionsprodukten, wie den Komplexen $[\text{Bi}_2\text{I}_6(\textit{4-cypy})_4] \cdot 1.5(\textit{4-cypy})$ (**27**) oder $[\text{Bi}_3\text{I}_9(\textit{4-cypy})_5] \cdot \textit{4-cypy}$ (**28**), dem Koordinationspolymer $\infty[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(\textit{4-tpt})_2]$ (**24**) und weiteren unbekanntenen Phasen reagiert, konnten lediglich einzelne Kristalle von **24**, **27** und **28** als Nebenprodukte isoliert werden, weshalb von diesen drei Verbindungen lediglich die Bestimmung der Kristallstruktur möglich war.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die dreiwertigen Halogenide des Antimons die Trimerisierung von 4-Cyanopyridin stärker begünstigen, als die entsprechenden Bismuthalogenide. Dieses Reaktionsverhalten wird durch die höhere Lewis-Acidität der Antimon(III)-halogenide im Vergleich mit Bismut(III)-halogeniden begründet werden,^[149] wodurch Sb³⁺-Kationen stärkere Wechselwirkungen mit 4-Cyanopyridin ausbilden können. Da die organischen Liganden durch die Interaktion mit einer Lewis-Säure für die Trimerisierung der Nitrilgruppen aktiviert werden,^[150–152] führt die Anwesenheit einer stärkeren Lewis-Säure auch zu einer effizienteren Trimerisierungsreaktion. Gerade die Tatsache, dass **25** als Hauptprodukt der Umsetzung gebildet wird, während sich **24** lediglich als Nebenprodukt einer unselektiven Reaktion bildet unterstreicht diesen Befund.

$\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\textit{4-tcpt})]$ (**26**):

$\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\textit{4-tcpt})]$ (**26**) ist wie die CPs $\infty^2[\text{SbX}_3(\textit{4-tpt})]$ (X: Cl, Br**20**, **21**) durch *in-situ* Trimerisierung des Vorläufermoleküls *p*-Dicyanobenzol (*p*-dcb) zugänglich. Dazu wird BiBr₃ im Verhältnis 1:3 mit *p*-Dicyanobenzol direkt bei 225 °C zu der olivgrünen Verbindung **26** umgesetzt. Diese Trimerisierungsreaktion ist, verglichen mit der oben beschriebenen Trimerisierung von 4-Cyanopyridin, besonders bemerkenswert. *p*-Dicyanobenzol verfügt über zwei Nitrilgruppen, welche beide durch Trimerisierungen mit zwei weiteren Nitrilgruppen anderer *p*-Dicyanobenzol Moleküle zu Triazinringen verknüpft werden können. Folglich ist *p*-Dicyanobenzol nicht nur als Vorläufer für eine Trimerisierung, sondern vielmehr für eine Polymerisierung des organischen Liganden zu COFs⁴ geeignet. Diese Polymerisationsreaktionen werden von Lewis-Säuren wie ZnCl₂ ermöglicht.^[150–152] Um die Polymerisation zu unterbinden, muss die Anbindung von *p*-dcb an das Bismutatome vor der Trimerisierung erfolgen, und es kann gefolgert werden, dass die Bindung der Nitrilgruppe an BiBr₃ stabil genug ist, um nicht zugunsten einer Trimerisierung

⁴Covalent Organic Frameworks; Kovalente organische Gerüstverbindungen

gebrochen werden zu können. Andererseits muss die zweite Nitrilgruppe in $\{\text{Br}_3\text{Bi}(p\text{-dcb})\}$ genügend stark aktiviert sein um die Trimerisierung an dieser Stelle zu ermöglichen.

2.2 Kristallstrukturen

4-Cyanopyridin-haltige Koordinationsverbindungen (**16**, **17**, **27**, **28**):

Die beiden Koordinationspolymere $\infty[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) und $\infty[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) bilden eng verwandte Strukturen aus, obwohl **16** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, während **17** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Die Gitterparameter sind in Tabelle C.2.1 gezeigt. Die detaillierten Daten der Einkristallstrukturanalyse enthalten die Tabellen E.4.17 und E.4.18 im Anhang.

Tabelle C.2.1: Vergleich der Strukturparameter der Verbindungen $\infty[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-cypy})_4] \cdot 1.5(4\text{-cypy})$ (**27**) und $[\text{Bi}_3\text{I}_9(4\text{-cypy})_5] \cdot (4\text{-cypy})$ (**28**).

	16	17	27	28
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [pm]	765.09(15)	2573.7(5)	759.45(4)	977.25(19)
b [pm]	1554.3(3)	1682.8(3)	1237.17(8)	4409.1(9)
c [pm]	2818.8(6)	795.99(16)	1444.93(8)	1248.8(3)
α [°]	74.67(3)	90	97.949(3)	90
β [°]	87.74(3)	90.38(3)	104.441(3)	94.41(3)
γ [°]	88.32(3)	90	97.411(3)	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	3229.8(12)	3447.3(12)	1283.03(13)	5364.9(19)
T [K]	100	100	100	100

Die Verbindungen $\infty[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)) stellen eine besondere Art von Koordinationspolymeren dar, denn die Verknüpfung zu polymeren Strukturen erfolgt hier ausschließlich durch die Halogenidoliganden und nicht durch die organischen Linker. Diese Art der Verknüpfung ist zwar für anionische Halogenobismutate üblich,^[2,4,47–50] für neutrale Koordinationspolymere ist sie hingegen dennoch bemerkenswert, obwohl in einigen Verbindungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden (z. B. $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)), $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty[\text{E}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24**, **25**)) sowie in verwandten CPs (z. B. $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$)^[39,69,81] auch eine Verknüpfung über die organischen Liganden und die Halogenidoliganden beobachtet wird. Die Bismutatome in **16** und **17** sind verzerrt oktaedrisch von vier Halogenidoliganden und zwei *trans* ständigen *4-cypy*-Molekülen umgeben, wie in den Abbildungen C.2.2 (**17**) und E.3.15 dargestellt. Die organischen Liganden koordinieren in diesen CPs nur über das Pyridyl-Stickstoffatom, während die Nitrilgruppe ungebunden vorliegt. Die so gebildeten $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder (X: Cl (**16**), Br (**17**)) werden durch je zwei Halogenidoliganden über je eine Ecke zu benachbarten Oktaedern verbrückt, wodurch

polymere $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}_\infty$ Zickzack-Ketten gebildet werden. Die symmetrische Verbrückung resultiert in einer gleichmäßigen Verlängerung der interatomaren $\text{Bi-X}_{\text{verbr}}$ Abstände, verglichen mit den interatomaren $\text{Bi-X}_{\text{term}}$ Abständen (vgl. Tabelle C.2.2).

Tabelle C.2.2: Vergleich der interatomaren Bi-N , $\text{Bi-X}_{\text{term}}$ und $\text{Bi-X}_{\text{verbr}}$ Abstände der CPs **16** und **17**.

A–B [pm]	16 ^a	17
Bi–N	246.5(9), 264.6(9)	249.1(10), 256.0(10)
Bi–X_{term}	254.3(3), 255.6(3)	269.69(14), 272.26(14)
Bi–X_{verbr}	284.5(3), 290.6(3)	299.85(14), 303.50(14)

^a Da sich die interatomaren Abstände zwischen den vier kristallografisch unterscheidbaren Bismutatomen und den jeweiligen Liganden, die in **16** auftreten, ähnlich sind (vgl. Tabelle E.3.3 im Anhang), sind in der Tabelle zugunsten einer besseren Vergleichbarkeit die jeweiligen Mittelwerte der entsprechenden interatomaren Abstände angegeben.

Die $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder richten sich innerhalb der Zickzack-Stränge so aus, dass die orthogonal zur Ausbreitungsrichtung herausragenden *4-cypy* Liganden verdreht übereinander stehen. Dadurch werden die Zickzack-Stränge durch attraktive van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der organischen Liganden stabilisiert. Der mittlere Abstand zweier *4-cypy* Moleküle beträgt innerhalb eines Stranges 377 pm. Die übrigen *4-cypy* Liganden zweier benachbarter Stränge greifen wie die Glieder eines Reißverschlusses ineinander, wodurch je zwei Zickzack-Stränge zu Paaren verbunden werden. Der mittlere Abstand zweier 4-Cyanopyridinmoleküle beträgt hierbei 396 pm. Diese Strangpaare sind untereinander über attraktive Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen der freien Nitrilgruppen und Wasserstoffatomen der Pyridylringe verbunden, die in Abbildung C.2.2 als gelben gestrichelten Linien dargestellt sind. Die interatomaren Abstände liegen dabei unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien:⁵ **16**: $d_{\text{N}_2\text{--H}_{40}} = 255.0(1)$ pm, $d_{\text{N}_4\text{--H}_{46}} = 258.7(1)$ pm, $d_{\text{N}_4\text{--H}_{32}} = 273.5(1)$ pm; **17**: $d_{\text{N}_2\text{--H}_8} = 244$ pm, $d_{\text{N}_4\text{--H}_1} = 270$ pm.

Die grundlegenden Strukturparameter der beiden Komplexe $[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-cypy})_4] \cdot 1.5(4\text{-cypy})$ (**27**) und $[\text{Bi}_3\text{I}_9(4\text{-cypy})_5] \cdot (4\text{-cypy})$ (**28**) sind in Tabelle C.2.1 gezeigt, detaillierte Informationen zur Einkristallstrukturanalyse sind in den Tabellen E.4.28 und E.4.29 zu finden. Die Strukturen beider Komplexe sind in Abbildung C.2.3 gezeigt. $[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-cypy})_4] \cdot 1.5(4\text{-cypy})$ (**27**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Komplex besteht aus zwei $\{\text{BiI}_4\text{N}_2\}$ -Oktaedern, die über eine Kante zu einem $\{\text{Bi}_2\text{I}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaeder, mit je zwei *trans*-ständigen organischen Liganden an jedem Bismutatome, verknüpft sind. Dieses Strukturmotiv tritt auch in den Koordinationspolymeren $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*) (**1-6**, **8-15**) sowie in $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ ^[69,81] (X: Cl, Br, I) auf, allerdings erfolgt in **27** keine lineare Verknüpfung der Doppeloktaeder über die 4-Cyanopyridin Mole-

⁵van-der-Waals Radien nach Bondi: $r_{vdW}(\text{H}) = 120$ pm, $r_{vdW}(\text{N}) = 155$ pm.^[147]

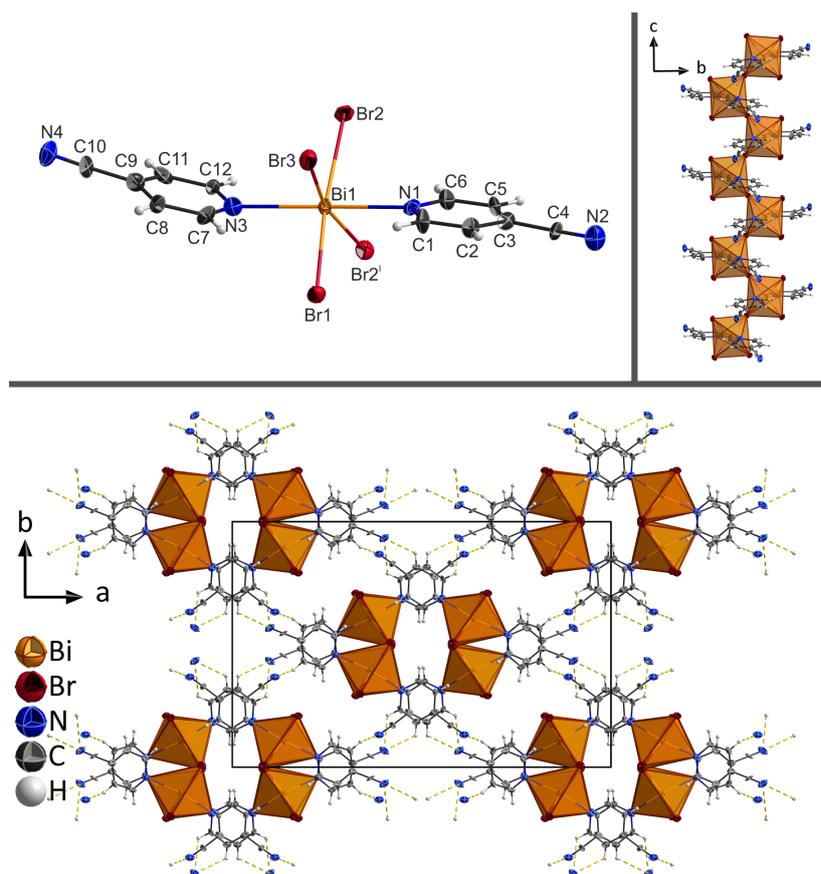


Abbildung C.2.2: Oben links: Koordination der Bi-Atome in ${}^1\infty[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**); oben rechts: Detailansicht der Zickzack-Stränge mit eckenverknüpften $\{\text{BiBr}_4\text{N}_2\}$ -Oktaedern mit Blickrichtung entlang \vec{a} ; unten: Kristallstruktur von **17** mit attraktiven N–H Wechselwirkungen (gelb gestrichelte Linien) mit Blickrichtung entlang \vec{c} . Symmetrieeoperationen: ${}^1: x, 1-y, 1/2+z$. Darstellung der Schwingungsellipsoide in dieser und allen weiteren Abbildungen entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

küle. Dies ist auf die geringere Donorstärke der Nitrilgruppe in *4-cypy* verglichen mit den Pyridyl-Stickstoffatomen in *4-bpe*, *4-bpa* und *4-bipy* zurückzuführen. In die Kristallstruktur des Komplexes sind zusätzlich 1,5 Äquivalente des organischen Liganden ungebunden eingelagert.

Die Kristallstruktur von $[\text{Bi}_3\text{I}_9(4\text{-cypy})_5] \cdot (4\text{-cypy})$ (**28**) zeigt die höhere Neigung zur Verbrückung der Iodidoliganden im Vergleich mit Chlorido- oder Bromidoliganden, die auch in den Kristallstrukturen der Verbindungen **24** und **25** beobachtet werden kann. Der Komplex besteht aus drei oktaedrisch koordinierten Bismutatomen, die über je zwei Iodidoliganden zu einem $\{\text{Bi}_3\text{I}_9\text{N}_5\}$ -Cluster kantenverknüpft sind. Da diese Verknüpfung an benachbarten Kanten des mittleren Oktaeders erfolgt, verbrückt einer der Iodidoliganden T-förmig alle drei Bismutatome. Dabei sind die beiden äußeren Bismutatome von je zwei *trans*-ständigen organischen Liganden sowie von je zwei *cis*-ständigen terminalen und verbrückenden Iodidoliganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Das mittlere Bismutatome hingegen ist aus Gründen

der Ladungsneutralität lediglich von einem *4-cypy* Molekül, vier verbrückenden und einem terminalen Iodidoliganden koordiniert. Dabei stehen der terminale Iodidoligand und der organische Ligand in *trans*-Position zueinander. Darüber hinaus enthält die Kristallstruktur noch ein unkoordiniertes Molekül 4-Cyanopyridin pro Formeleinheit.

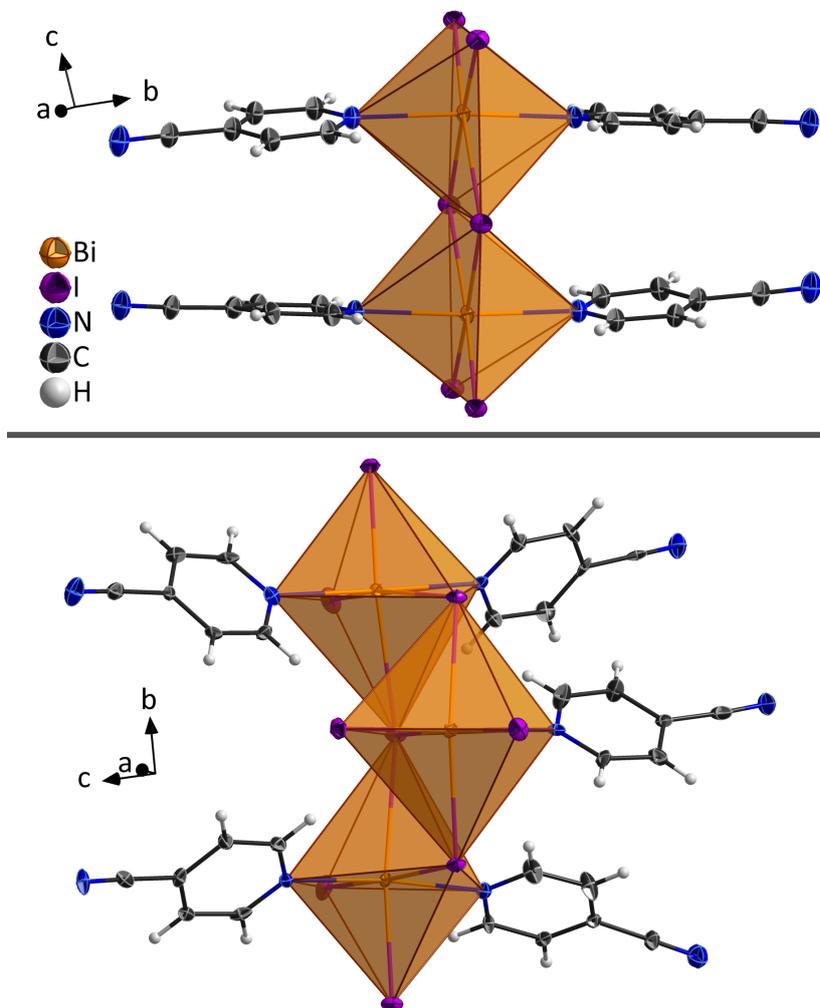


Abbildung C.2.3: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-cypy})_4] \cdot 1.5(4\text{-cypy})$ (**27**, oben) und $[\text{Bi}_3\text{I}_9(4\text{-cypy})_5] \cdot (4\text{-cypy})$ (**28**, unten).

Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Verbindungen $\infty^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) und $\infty^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) auf ihre Reinheit überprüft. Da die Komplexe **27** und **28** lediglich als Nebenprodukte erhalten werden konnten, war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ein aussagekräftiges Pulverdiffraktogramm dieser Verbindungen zu erhalten. Wie in den Abbildungen C.2.4 und C.2.5 zu erkennen ist, stehen die beiden erhaltenen Pulverdiffraktogramme bezüglich Reflexpositionen und Intensitätsverhältnis in sehr guter Übereinstimmung mit den simulierten Diffraktogrammen aus Einkristallstrukturdaten. So liegen beispielsweise die Hauptreflexe in den erhaltenen Diffraktogrammen bei 6.5° , 11.9° und 5.9° (**16**) bzw. bei 6.2° , 16.7° und 13.7° (**17**), während die entsprechenden Reflexe in den simulierten Diffraktogrammen bei 6.5° , 11.9° und 5.9° (**16**) bzw. bei 6.3° , 16.8° und 13.8° (**17**) zu finden sind. Lediglich die Reflexe bei 17.1° und 17.6° in **16** weisen eine etwas geringere Intensität im erhaltenen

Diffraktogramm als im simulierten Diffraktogramm auf, was durch die stärkere Verbreiterung dieser beiden Reflexe hervorgerufen wird. Darüber hinaus enthalten die Diffraktogramme der Verbindungen **16** und **17** keine zusätzlichen Reflexe der eingesetzten Reagenzien oder anderer Nebenprodukte.

Durch die Befunde der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen können kristalline Verunreinigungen in den erhaltenen Produkten ausgeschlossen werden. Zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse, die im Kapitel C.6 detailliert angegeben sind, kann die phasenreine Synthese beider Koordinationspolymere belegt werden.

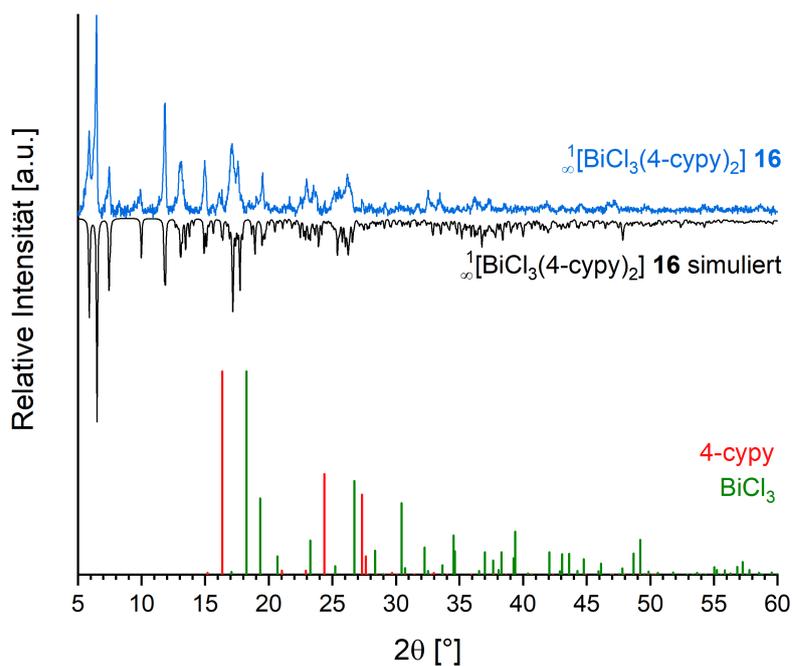


Abbildung C.2.4: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1_{}[BiBr_3(4-cypy)_2]$ (**16**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orange).

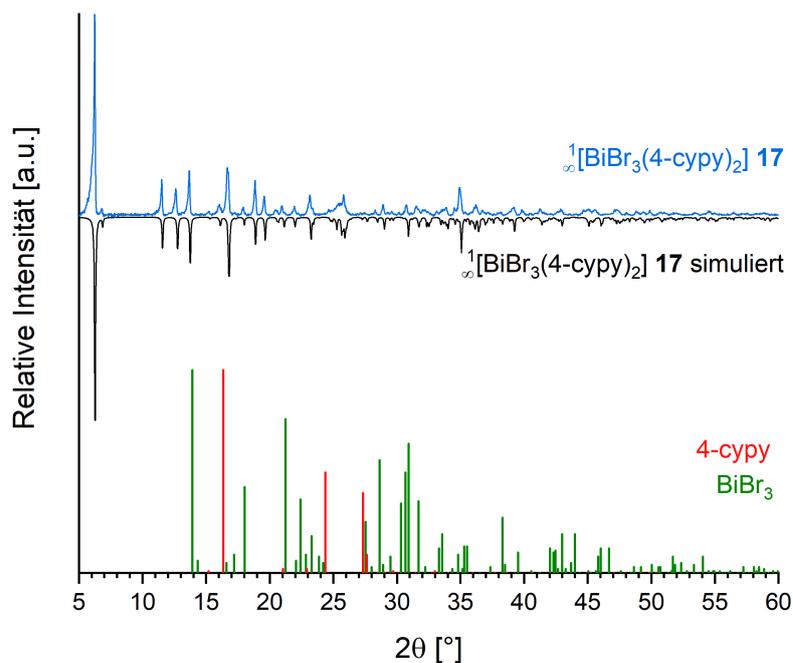


Abbildung C.2.5: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orange-rot).

2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin-haltige Koordinationspolymere (**18-25**):

Mit dem organischen Liganden 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*), der drei Bindungspartner über seine drei Pyridylstickstoffatome in der Geometrie eines Dreiecks verknüpfen kann, wurden acht Koordinationspolymere mit drei verschiedenen Strukturen synthetisiert. Mit ECl_3 und EBr_3 (E: Sb, Bi) bildet *4-tpt* die zweidimensionalen Koordinationspolymere $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (**18-21**), die im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* kristallisieren. Mit den dreiwertigen Iodiden des Antimons und Bismuts bildet *4-tpt* hingegen zwei unterschiedliche Koordinationspolymere aus. Dabei kristallisieren die CPs $\infty^1[\text{EI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22, 23**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2₁/m*, die Koordinationspolymere $\infty^2[\text{E}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24, 25**) hingegen im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *C2/c*. Die grundlegenden Strukturinformationen der CPs **18-25** sind in Tabelle C.2.3 aufgelistet. Detailliertere Informationen zur Kristallstrukturanalyse enthalten die Tabellen E.4.19-E.4.26.

Abbildung C.2.6 zeigt exemplarisch für **18-21** die Koordinationsumgebung der Antimonatome in $\infty^2[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**21**) sowie die Kristallstruktur des Koordinationspolymers (analoge Abbildungen (E.3.16-E.3.18) für **18-20** sind im Anhang zu finden). Die Antimonatome sind oktaedrisch von drei Bromidoliganden und drei organischen Linkern in *cis* Anordnung koordiniert. Im Gegensatz zu den CPs **1-17** treten in den Verbindungen **18-21** keine verbrückenden Halogenidoliganden auf, wodurch die Oktaeder eine vergleichbar schwache Verzerrung aufweisen. Dies ist anhand der interatomaren Abstände und Winkel, die in den Tabellen C.2.4 und C.2.5 aufgeführt sind, ersichtlich. Die $\{\text{SbBr}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder werden durch die *4-tpt* Linker

Tabelle C.2.3: Vergleich der Strukturparameter der Verbindungen 18-25.

	18	19	20	21
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
a [pm]	1423.8(2)	1437.65(7)	1442.19(16)	1448.52(7)
b [pm]	1345.8(3)	1354.35(6)	1370.26(18)	1364.61(6)
c [pm]	1017.02(16)	1040.97(5)	992.41(13)	1023.19(5)
V [10 ⁶ ·pm ³]	1948.7(6)	2026.85(17)	1961.2(4)	2022.50(17)
T [K]	100	100	100	100
	22	23	24	25
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a [pm]	782.17(18)	773.73(4)	1563.10(5)	1549.93(12)
b [pm]	1385.7(3)	1391.47(6)	2719.78(8)	2687.7(2)
c [pm]	1029.4(2)	1037.13(5)	1445.00(5)	1432.94(12)
β [°]	103.170(5)	102.681(3)	111.1630(10)	111.341(2)
V [10 ⁶ ·pm ³]	1086.5(4)	1089.36(9)	5728.8(3)	5559.9(8)
T [K]	100	180	100	100

zu gefalteten Ebenen verknüpft, die sich in der \vec{bc} -Ebene erstrecken und an das β -Faltblatt-Strukturmotiv, das aus der Sekundärstruktur von Proteinen bekannt ist, erinnern.

Benachbarte Ebenen greifen, wie in Abbildung C.2.7 gezeigt, alternierend ineinander und werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Br1-Atomen und den H1-Atomen der *4-tp*-Liganden der benachbarten Ebene miteinander verknüpft. Analoge Wechselwirkungen treten in allen vier isostrukturellen CPs **18-21** auf: $d_{Cl...H}(\mathbf{18}) = 272.9(3)\text{pm}$, $d_{Br...H}(\mathbf{19}) = 277.14(3)\text{pm}$, $d_{Cl...H}(\mathbf{20}) = 282.93(3)\text{pm}$, $d_{Br...H}(\mathbf{21}) = 288.68(1)\text{pm}$. Darüber hinaus bestehen schwächere attraktive Wechselwirkungen zwischen den beiden übrigen Halogenidoliganden und Pyridyl-Wasserstoffatomen der Nachbarebenen. Die Abbildungen C.2.7 und E.3.25-E.3.27 zeigen alle diese Wechselwirkungen als gelbe gestrichelte Linien und veranschaulichen die Verknüpfung der einzelnen gefalteten Ebenen in den CPs.

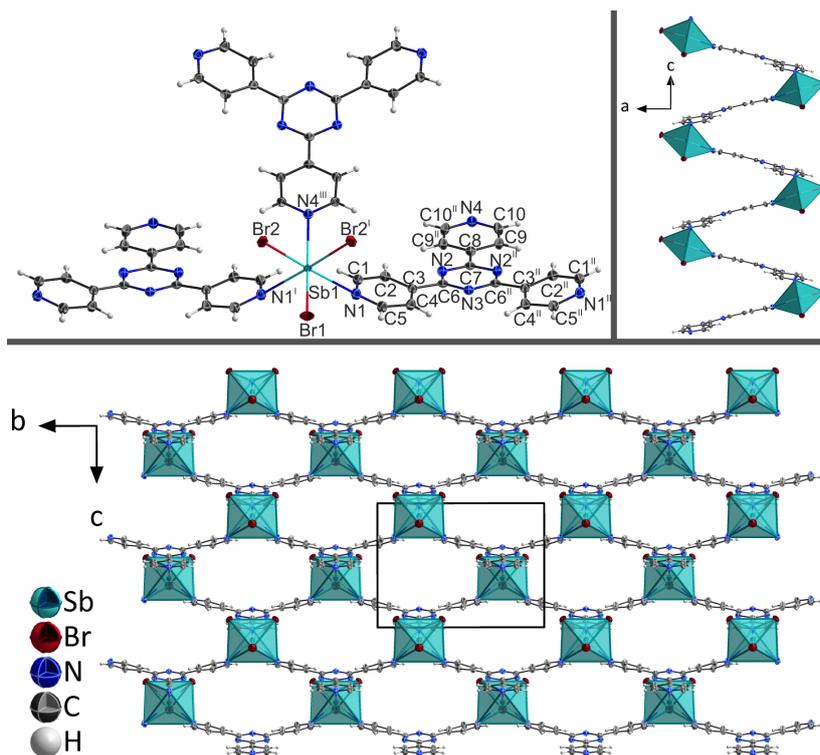


Abbildung C.2.6: Oben links: Koordination der Sb-Atome in ${}_{\infty}[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**21**); oben rechts: Detailansicht der Ebenen mit Faltblatt-Struktur mit Blickrichtung entlang ihrer Ausbreitungsrichtung \vec{b} ; unten: Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieoperationen: ^I: $x, 1/2-y, z$; ^{II}: $x, 3/2-y, z$; ^{III}: $3/2-x, 1-y, -1/2+z$.

Tabelle C.2.4: Vergleich der interatomaren E–N, E– X_{term} und E– X_{verbr} Abstände der CPs **18–25**.

A–B [pm]	18 (E: Bi)	19 (E: Bi)	20 (E: Sb)	21 (E: Sb)
E–N	268.3(5)	269.8(2)	269.2(3)	271.11(19)
	269.5(7)	272.9(3)	275.39(2)	274.14(1)
E– X_{term}	254.0(2)	267.17(4)	242.38(7)	257.92(4)
	254.73(17)	268.20(3)	242.60(10)	258.57(3)
A–B [pm]	22 (E: Bi)	23 (E: Sb)	24 (E: Bi)	25 (E: Sb)
E–N	270.9(8)	276.3(6)	254.8(8)	246.9(5)
	278.5(6)	277.89(1)	255.1(8)	247.8(5)
E– X_{term}	287.11(7)	279.47(4)	257.2(8)	249.7(5)
	290.57(9)	280.77(7)	284.54(8)	276.50(6)
E– X_{verbr}	–	–	285.06(8)	276.78(6)
	–	–	285.90(8)	277.50(6)
	–	–	307.45(7)	302.13(6)
	–	–	308.42(6)	302.29(6)
	–	–	308.56(7)	303.04(5)
			327.90(7)	326.71(6)
			332.82(7)	332.42(6)
			334.26(8)	333.48(6)

Tabelle C.2.5: Vergleich der interatomaren Winkel der CPs 18-25.

A–B–C [°]	18 (E: Bi)	19 (E: Bi)	20 (E: Sb)	21 (E: Sb)	22 (E: Bi)
L–E–L	89.52(16)	91.11(6)	95.03(1)	94.85(1)	91.89(16)
	91.7(2)	94.56(9)	96.55(1)	97.03(1)	96.8(2)
X_{term}–E–X_{term}	94.03(6)	93.644(8)	92.11(3)	92.838(9)	92.89(3)
	96.84(8)	95.237(12)	94.61(4)	94.481(13)	94.16(2)
L–E–X_{term}	84.89(12)	84.99(4)	82.60(5)	83.42(1)	84.25(12)
	85.43(12)	85.40(4)	84.37(1)	84.22(4)	85.02(12)
	91.63(12)	89.86(4)	90.185(3)	88.81(4)	89.65(12)
	173.74(11)	176.47(4)	172.16(7)	174.46(1)	175.79(11)
	178.35(18)	178.57(6)	177.52(1)	177.95(4)	177.69(17)
A–B–C [°]	23 (E: Sb)	24 (E: Bi)		25 (E: Sb)	
L–E–L	96.17(1)	177.58(1), 179.97(1)		176.36(17), 177.8(2)	
	99.07(1)				
X_{term}–E–X_{term}	93.088(19)	95.28(1), 99.50(1)		95.486(19), 98.22(3)	
	93.847(16)				
X_{verbr}–E–X_{verbr}		79.06(2), 81.959(17)		78.84(1), 81.825(14)	
		85.12(3), 86.167(18)		85.465(13), 86.67(2)	
		87.974(18), 90.521(18)		87.087(14), 92.211(14)	
		95.928(18), 102.43(3)		95.968(15), 102.44(2)	
X_{term}–E–X_{verbr}		171.06(2), 174.71(3)		171.987(19), 175.81(3)	
		91.12(2), 92.87(2)		90.806(17), 91.931(15)	
		90.38(2), 167.73(2)		92.382(18), 167.880(18)	
L–E–X_{term}		170.31(2), 172.66(2)		170.51(2), 172.12(2)	
	83.09(8)				
	83.92(1)	86.4(2), 86.8(2)		85.58(12), 86.44(12)	
	86.72(1)	89.1(2),		88.00(12), 90.80(12)	
	175.52(12)	91.8(2) 92.75(19), 93.2(2)		91.93(12), 92.15(13)	
176.99(1)					
L–E–X_{verbr}		85.4(2), 86.48(19)		86.58(12), 86.59(12)	
		88.62(19), 92.94(19)		89.48(12), 93.97(12)	
		92.98(18), 93.49(19)		94.16(12), 95.09(12)	

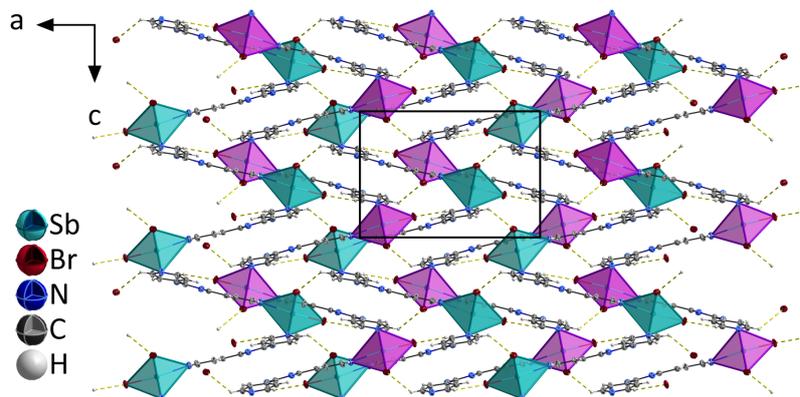


Abbildung C.2.7: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive Br \cdots H–C Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Linien) in ${}^2_{\infty}[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**21**) mit Blickrichtung entlang \vec{b} . Für eine bessere Übersichtlichkeit, wurden die $\{\text{SbBr}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder jeder zweiten Ebene in Magenta abgebildet.

Die isostrukturellen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) und ${}^1_{\infty}[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die grundlegenden Strukturparameter sind in Tabelle C.2.3 zu finden. Detaillierte Informationen zur Einkristallstrukturanalyse können den Tabellen E.4.23 und E.4.24 entnommen werden. Beide CPs bilden verwandte Strukturen zu jenen der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**) aus. Die Antimon- bzw. Bismutatome sind auch in diesen beiden Koordinationspolymeren von je drei *4-tpt*-Liganden und drei terminalen Iodidoliganden in *cis*-Anordnung oktaedrisch koordiniert (s. Abbildungen C.2.8 und E.3.19). Im Gegensatz zu den Strukturen der Verbindungen **18-21** werden diese $\{\text{EI}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder von den organischen Liganden jedoch zu elipsoid-röhrenförmigen Strängen und nicht zu gefalteten Ebenen verknüpft.

Die eindimensionale Verknüpfung der $\{\text{EI}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder über die drei organischen Liganden führt zur Ausbildung ineinandergreifender, elliptischer Röhren, die in Abbildung C.2.8 oben rechts gezeigt sind. Diese Struktur wird durch eine stärkere Krümmung der *4-tpt*-Liganden im Vergleich zu ${}^2_{\infty}[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**) ermöglicht (vgl. Abbildungen C.2.6 und C.2.8 jeweils links oben). Darüber hinaus resultieren aus dieser Art der Verknüpfung verlängerte interatomare E–N Abstände. Während diese in den Koordinationspolymeren **1-15** nahezu unabhängig von der Art des Halogenidoliganden sind (vgl. Tabelle C.1.2), zeigt sich für die *4-tpt*-haltigen CPs **18-23** eine signifikante Verlängerung eines E–N Abstands um beispielsweise ca. 10 pm in **22** (vgl. Tabelle C.2.5). Im antimonhaltigen CP ${}^1_{\infty}[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) ist diese Verlängerung weniger stark ausgeprägt und beläuft sich hier auf etwa 5 pm beider

E–N Abstände. Die interatomaren E–I Abstände hingegen zeigen, im Vergleich mit den E–Cl und E–Br Abständen der Verbindungen **18–21**, eine Verlängerung im erwartbaren Maß.

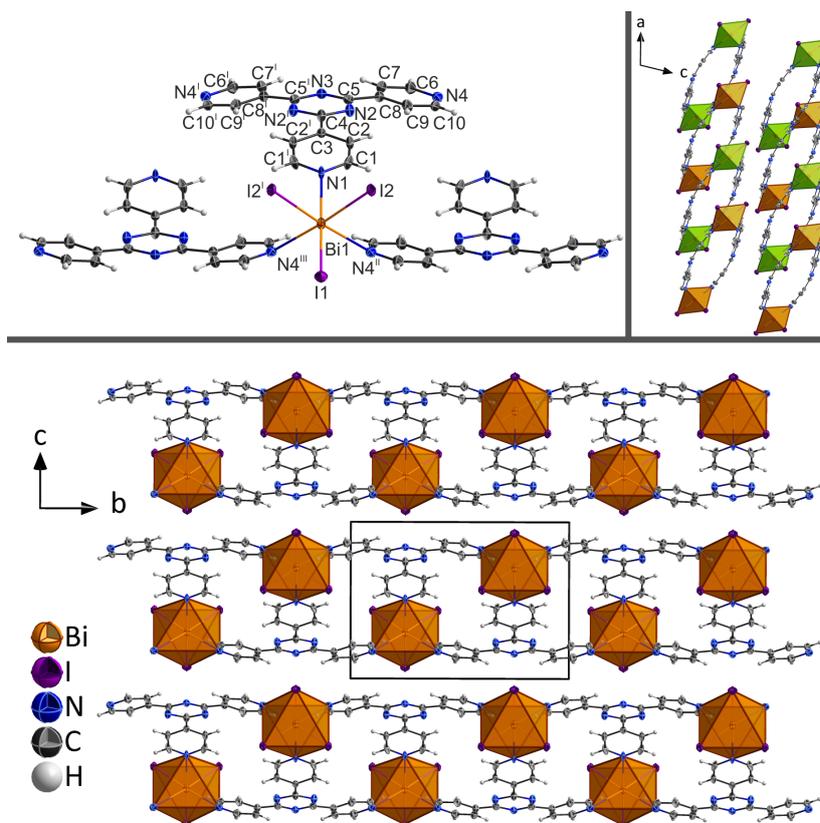


Abbildung C.2.8: Oben links: Koordination der Bi-Atome in ${}^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**); oben rechts: Detailansicht der Anordnung der Stränge mit Blickrichtung orthogonal zu ihrer Ausbreitungsrichtung \vec{b} , für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Oktaeder jedes zweiten Stranges in Grün dargestellt; unten: Kristallstruktur von **22** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieoperationen: I : $x, 3/2-y, z$; II : $1-x, 1-y, 1-z$; III : $1-x, 1/2+y, 1-z$.

Da auch in diesen Koordinationspolymeren lediglich terminale Iodidoliganden auftreten, weisen die $\{\text{EI}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder, wie schon für die Verbindungen **18–21** beschrieben wurde, eine vergleichsweise geringe Verzerrung auf. Dies ist aus den interatomaren Abständen, die in Tabelle C.2.5 aufgeführt sind, ablesbar.

Auch bei der Verknüpfung der elliptischen Röhren untereinander über $\text{I} \cdots \text{H}-\text{C}$ Wasserstoffbrückenbindungen zeigt sich die Verwandtschaft der Strukturen der CPs ${}^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) und ${}^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) zu jenen von ${}^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18–21**). Die Röhren sind über je drei Wasserstoffbrückenbindungen (**22**: 301.3(1), 313.4(1) und 317.9(1)pm; **23**: 308.2(1), 316.2(1) und 316.8(1)pm) mit den benachbarten Röhren verbunden. Die Wechselwirkungen werden sowohl in der Struktur der CPs **18–21**, als auch in der Struktur von **22** und **23**, zwischen den gleichen Halogenidoliganden und den gleichen Wasserstoffatomen des organischen Liganden ausgebildet. Die Verknüpfung der Stränge in ${}^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) und ${}^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) ist in Abbildung C.2.9 anhand von **23** exemplarisch für beide Ko-

ordinationspolymere gezeigt, da die Wasserstoffbrückenbindungen in beiden an den gleichen Positionen auftreten.

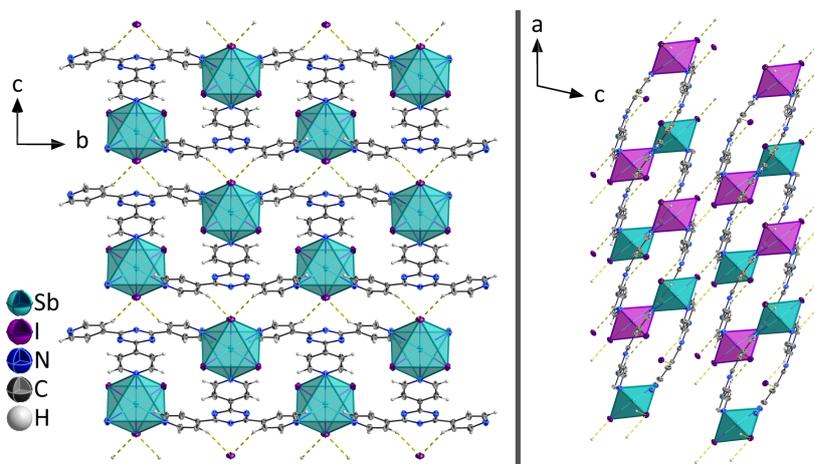


Abbildung C.2.9: Überblick über die Verknüpfung der Stränge durch attraktive $I \cdots H - C$ Wasserstoffbrückenbindungen (gelbe gestrichelte Linien) in ${}^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) mit Blickrichtung entlang \vec{a} (links) und entlang \vec{b} (rechts). Für eine bessere Übersichtlichkeit, wurden rechts die $\{\text{SbI}_3\}$ -Oktaeder jedes zweiten Stranges in Magenta abgebildet.

2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin bildet mit BiI_3 und SbI_3 neben ${}^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) und ${}^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) auch die isostrukturellen Koordinationspolymere ${}^2[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24**) und ${}^2[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**25**). Diese kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die grundlegenden Strukturparameter sind in Tabelle C.2.3 gezeigt, detailliertere Informationen zur Einkristallstrukturanalyse in den Tabellen E.4.25 und E.4.26.

Die koordinative Umgebung der Antimonatome in ${}^2[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**25**) ist in Abbildung C.2.10 zusammen mit Ausschnitten aus der Kristallstruktur exemplarisch für die beiden isostrukturellen Koordinationspolymere **24** und **25** gezeigt (für analoge Darstellungen für **24**, siehe Abbildung E.3.20). Der vergleichsweise hohe anorganische Anteil in diesen CPs ($\text{EI}_3 : \text{L} = 2 : 1$) wird durch die Ausbildung von $\{\text{E}_4\text{I}_{12}\text{N}_6\}$ -Clustern erreicht. Das Zentrum dieser Cluster bildet ein Bi- bzw. Sb-Atom, das von sechs Iodidoliganden oktaedrisch koordiniert wird. Diese $\{\text{EI}_6\}$ -Oktaeder sind über je eine Kante, also zwei benachbarte Iodidoliganden, mit drei $\{\text{EI}_4\text{N}_2\}$ -Oktaedern verbunden, die zwei terminale Iodidoliganden enthalten (vgl. Abbildung C.2.10). Die organischen Liganden koordinieren jeweils über ein Pyridyl-Stickstoffatom in *trans*-Anordnung.

Auf diese Weise ergeben sich Schichten, in denen die $\{\text{E}_4\text{I}_{12}\text{N}_6\}$ -Cluster über je zwei 4-tpt -Liganden verknüpft sind, welche um 60° relativ zueinander verdreht sind (vgl. Abbildung C.2.10 unten). Im Unterschied zu den Koordinationspolymeren ${}^\infty[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**) sowie ${}^1[\text{EI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**, **23**) sind die Schichten in ${}^2[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24**) und ${}^2[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**25**) nicht über $I \cdots H - C$ Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Die Schichten selbst werden durch sechs (**24**) bzw. sieben (**25**) Wasserstoffbrücken-

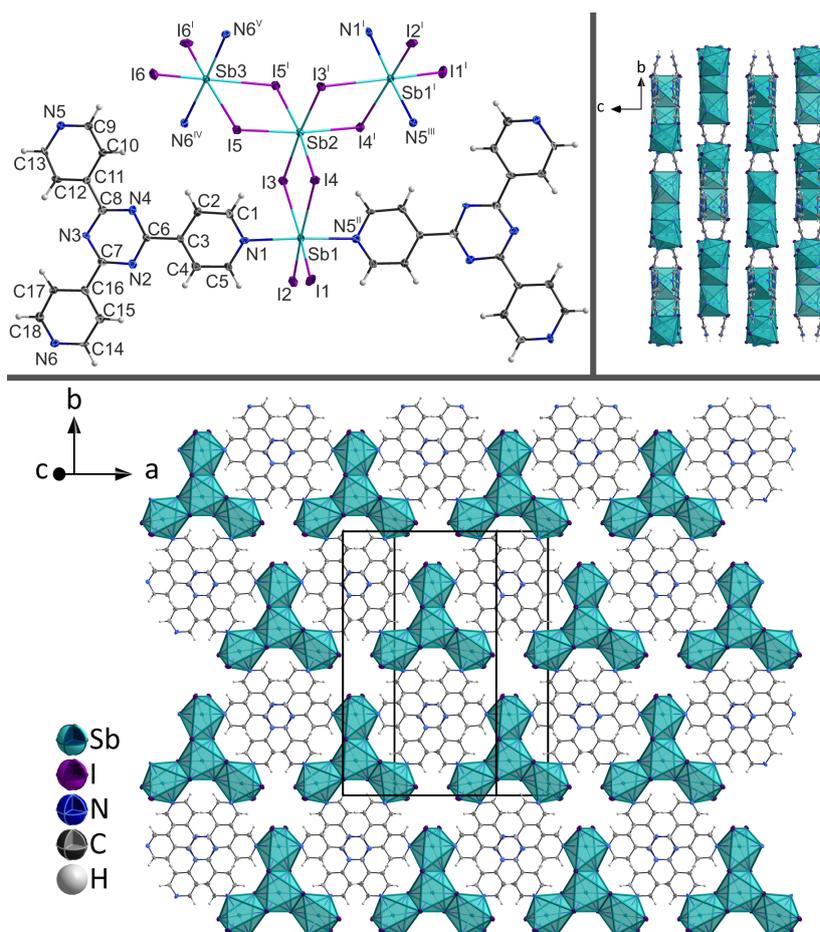


Abbildung C.2.10: Oben links: Koordination der Sb-Atome in ${}^2[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(\text{4-tpt})_2]$ (**25**); oben rechts: Detailansicht der Anordnung der Ebenen mit Blickrichtung orthogonal zu ihrer Ausbreitungsrichtung \vec{a} ; unten: Kristallstruktur von **25**. Symmetrieeoperationen: ^I: $-x, y, 3/2-z$; ^{II}: $-1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; ^{III}: $1/2+x, -1/2+y, z$; ^{IV}: $1-x, y, 3/2-z$; ^V: $1+x, y, z$.

bindungen zwischen den Iodidoliganden und den Wasserstoffatomen in *ortho*-Position zu den Pyridyl-Stickstoffatomen der *4-tpt*-Liganden stabilisiert (**24**: 295.6(1), 296.4(1), 304.3(1), 306.0(1), 306.1(1), 310.0(1) pm; **25**: 293.0(1), 294.5(1), 299.2(1), 302.1(1), 304.7(1), 305.0(1), 316.4(1) pm).

Durch das Auftreten von verbrückenden und terminalen Iodidoliganden in den $\{\text{EI}_4\text{N}_2\}$ -Oktaedern weisen diese wie schon jene in den Strukturen der Koordinationspolymere ${}^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) eine signifikante Verzerrung auf, die jedoch nicht direkt auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar der E^{3+} -Kationen schließen lässt und sich vor allem in den interatomaren E–N und E–I Abständen äußert (vgl. Tabelle C.2.5). Im Gegensatz dazu, sind die zentralen, homoleptischen $\{\text{EI}_6\}$ -Oktaeder unverzerrt (**24**: $d_{\text{Bi}-\text{I},\text{max}} - d_{\text{Bi}-\text{I},\text{min}} \leq 1.1 \text{ pm} \hat{=} S^d = 0.02\%$; **25**: $d_{\text{Sb}-\text{I},\text{max}} - d_{\text{Sb}-\text{I},\text{min}} \leq 0.9 \text{ pm} \hat{=} S^d = 0.07\%$).⁶

⁶Die Verzerrungsparameter wurden gemäß $S^d = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (d_i - \tilde{d})^2} \cdot \tilde{d}^{-1}$ mit $\tilde{d} = 1/n \sum_{i=1}^n d_i$ berechnet

Die Koordinationspolymere $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**) und $\infty^1[\text{EI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22, 23**) wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Reinheit untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme der Verbindungen **18-23** sind in Abbildung C.2.11 vergleichend mit den jeweiligen Simulationen aus Einkristallstrukturdaten gezeigt. Zusätzlich sind in den Abbildungen E.3.43-E.3.48 detaillierte Vergleiche der erhaltenen mit den simulierten Diffraktogrammen sowie mit den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien gezeigt. Die Koordinationspolymere **18-23** unterstreichen den Trend, der bereits für die CPs $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6, 8-15**)) und $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) beschrieben wurde: Die Neigung zur Amorphisierung durch sanftes Mörsern steigt in der Reihe $X = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (s. Kapitel C.1). Dies äußert sich in einem deutlich erniedrigten Signal/Rausch-Verhältnis für die Diffraktogramme der iodidhaltigen CPs **22** und **23**.

Reflexpositionen und -intensitäten der erhaltenen Diffraktogramme der CPs **18-21** stehen in guter Übereinstimmung mit den Simulationen aus Einkristallstrukturdaten. Darüber hinaus enthalten sie keine Reflexe der eingesetzten Reagenzien oder anderer kristalliner Verunreinigungen. Kleinere Unterschiede zwischen den erhaltenen und simulierten Diffraktogrammen, vor allem im Bereich von etwa 20 bis 30°, deuten auch für die Koordinationspolymere, die 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin enthalten, leichte Veränderungen der interatomaren Abstände und Winkel in Abhängigkeit der Temperatur an. Dieses Phänomen wurde für $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**13**) detailliert untersucht und in Kapitel C.1 beschrieben. Besonders ausgeprägt sind diese Unterschiede in den Diffraktogrammen von $\infty^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) und $\infty^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**). Vor allem die Intensitäten der Reflexe bei 13.1 und 52.5° im Diffraktogramm von **22**, sowie bei 21.9° im Diffraktogramm von **23** zeigen deutliche Intensitätsabweichungen zu den jeweiligen simulierten Diffraktogrammen (s. Abbildungen C.2.11, E.3.47 und E.3.48). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Proben dieser Verbindung nur sehr sanft gemörsert werden konnten, wodurch sie auch größere Kristallite enthielten, die durch ihre definierte Ausrichtung zu einer veränderten Intensitätsverteilung der Reflexe führen. Da die Proben durch stärkeres Mörsern vollständig amorphisieren, stellen die gezeigten Diffraktogramme den besten Kompromiss aus möglichst hohem Signal/Rausch-Verhältnis und möglichst kleiner Kristallitgröße, und somit einer möglichst statistischen Verteilung der unterschiedlichen Kristallit-Orientierungen, dar.

Zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse, welche in Kapitel C.6 nach den jeweiligen Synthesen der Koordinationspolymere angegeben sind und in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalten der untersuchten Verbindungen stehen, konnte die Reinheit der Verbindungen $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**) und $\infty^1[\text{EI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22, 23**) mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Für die CPs $\infty^2[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24**) und $\infty^2[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**25**) konnten keine aussagekräftigen Pulverdiffraktogramme erhalten werden, weshalb zur Reinheit dieser Substanzen keine verlässliche Aussage möglich ist. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen jedoch eindeutig darauf hin, dass $\infty^2[\text{Sb}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**25**) frei von Verunreinigungen dargestellt wurde (vgl. Kapitel C.6).

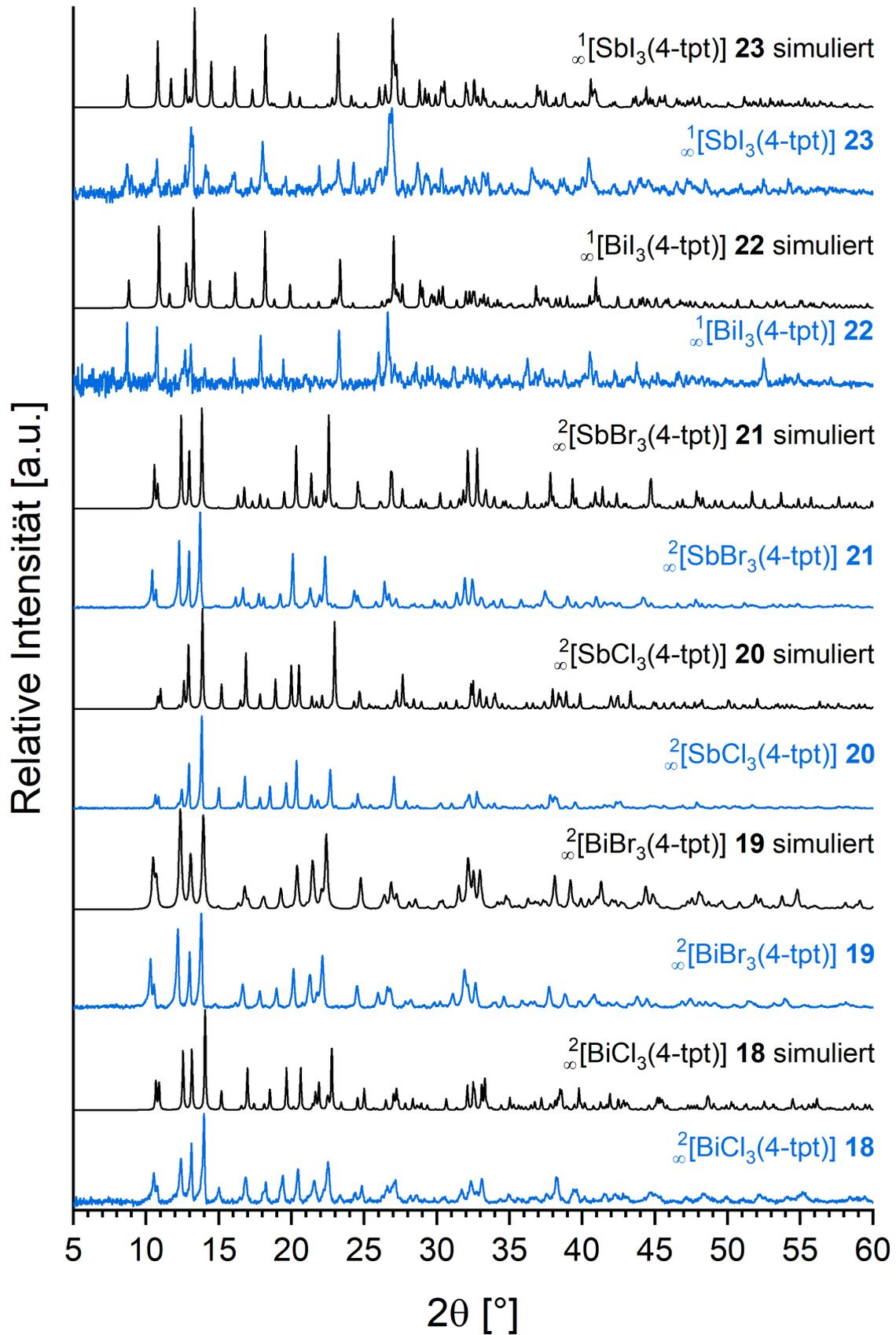


Abbildung C.2.11: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der CPs 18-23 (blau) mit Simulationen aus Einkristallstrukturdaten (schwarz).

$\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**):

$\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) stellt das erste Beispiel für ein Koordinationspolymer mit Verknüpfung über Bi–N \equiv C Bindungen dar. Das dreidimensionale CP kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 3009.6(6)$ pm, $b = 1363.5(3)$ pm, $c = 737.93(15)$ pm, $\beta = 93.48(3)^\circ$, $V = 3022.6(11) \cdot 10^6 \cdot \text{pm}^3$. Details zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle E.4.27 zu finden.

Abbildung C.2.12 zeigt die Koordination der Bismutatome von fünf Bromidoliganden und dem N-Atom eines *4-tcpt* Liganden in verzerrt oktaedrischer Anordnung. Dabei verbinden zwei der Bromidoliganden zwei $\{\text{BiBr}_5\text{N}\}$ -Oktaeder über eine Oktaederkante, während zwei weitere Bromidoliganden je zwei Oktaeder über je eine Oktaederecke miteinander verbinden. Der verbleibende Bromidoligand ist terminal in *trans* Position zum organischen Liganden an das Bismutatome koordiniert. Somit werden durch die Kantenverknüpfung $\{\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{N}_2\}$ -Doppeloktaeder gebildet, welche über vier Ecken in einer Ebene zu vier benachbarten $\{\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{N}_2\}$ -Doppeloktaedern verbrückt werden (vgl. Abbildung C.2.12 oben rechts). Dadurch entstehen gewellte $\{\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{N}_2\}_\infty$ -Schichten in der \vec{bc} -Ebene. Die unterschiedlichen Verbrückungsarten der Bromidoliganden spiegeln sich auch in den interatomaren Abständen wider: $d_{\text{Bi}-\text{Br}_{\text{term}}} = 261.2(2)$ pm, $d_{\text{Bi}-\text{Br}_{\text{verbr-Kante}}} = 273.4(2)$ und $305.1(2)$ pm, $d_{\text{Bi}-\text{Br}_{\text{verbr-Ecke}}} = 274.9(2)$ und $311.1(2)$ pm. Die Betrachtung der interatomaren Abstände zeigt deutlich, dass die Verbrückungen asymmetrisch erfolgen, unabhängig davon ob es sich um eine Kanten- oder Eckenverknüpfung handelt. Dies deutet daraufhin hin, dass das freie Elektronenpaar des Bi^{3+} -Kations eine leichte stereochemische Aktivität aufweist, die die asymmetrische Verbrückung hervorruft.

Die $\{\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{N}_2\}_\infty$ -Schichten werden durch die organischen Liganden in Richtung des Gittervektors \vec{a} miteinander verbunden. Dazu koordinieren die *4-tcpt* Liganden über zwei ihrer drei Nitrilgruppen an Bismutatome benachbarter $\{\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{N}_2\}_\infty$ -Schichten, während die dritte Nitrilgruppe unkoordiniert im Koordinationspolymer vorliegt. Dadurch ergibt sich eine dreidimensionale Struktur mit alternierenden anorganischen und organischen Schichten in Richtung des Gittervektors \vec{a} . Die Struktur wird durch attraktive van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den ausgedehnten π -Flächen der Linker, die einen Abstand von 323 pm in Richtung des Gittervektors \vec{c} aufweisen und in Richtung des Gittervektors \vec{b} relativ zueinander verschoben sind (vgl. Abbildung C.2.12 unten).

Im Vergleich mit anderen Bi–N Abständen ist der interatomare Bi–N Abstand in **26** ($d_{\text{Bi}-\text{N}} = 273.3(2)$ pm) relativ groß (vgl. z. B. Verbindungen $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) und $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) in Kapitel C.1).^[69] Dieser Befund lässt sich durch die geringere Donorstärke der Nitrilgruppen im Vergleich mit anderen N-Donor Liganden, wie *4-bipy*, *4-bpe*, *4-tp*, etc., erklären. Der beobachtete Bi–N Abstand in **26** liegt im Bereich von Bi–N Abständen in Verbindungen mit schwächeren N-Donor Liganden, wie etwa $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ ^[39] oder Verbindungen mit verzerrter Koordinationsumgebung, also stereochemisch aktivem freien Elektronenpaar.^[89] Die interatomaren Winkel zwischen den

Bismutatomen und zwei benachbarten Liganden liegen in einem Bereich von $83.48(5)$ bis 95.90° und weisen damit, wie die interatomaren Bi–Br Abstände, gute Übereinstimmung mit jenen vergleichbarer Verbindungen auf.^[69,70,84]

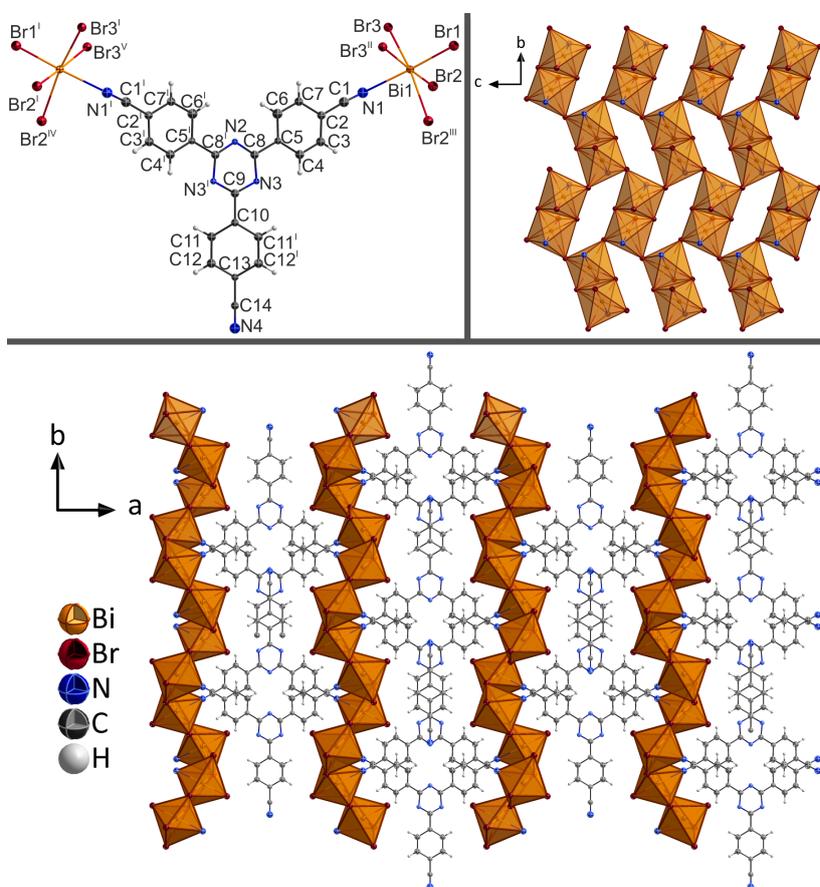


Abbildung C.2.12: Oben links: Koordination der Bi-Atome in $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**); oben rechts: Detailansicht der gewellten Schichten mit ecken- und kantenverknüpften $\{\text{BiBr}_5\text{N}\}$ -Oktaedern mit Blickrichtung entlang \vec{a} ; unten: Kristallstruktur von **26** mit Blickrichtung entlang \vec{c} . Symmetrieeoperationen: ^I: $1-x, y, 3/2-z$; ^{II}: $3/2-x, 5/2-y, 1-z$; ^{III}: $x, 2-y, 1/2+z$; ^{IV}: $1-x, 2-y, 1-z$; ^V: $-1/2+x, 5/2-y, 1/2+z$.

Auch das Koordinationspolymer $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit untersucht. Dazu wurde das erhaltene Diffraktogramm mit einer Simulation aus Einkristallstrukturdaten, sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien BiBr_3 und *p*-Dicyanobenzol (*p-dcb*) verglichen (s. Abbildung C.2.13). Das erhaltene Diffraktogramm weist eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich Reflexpositionen und Intensitätsverteilung mit dem simulierten Diffraktogramm auf. Des Weiteren sind weder Reflexe der Reagenzien, noch sonstige Reflexe, die nicht **26** zugeordnet werden können, im Diffraktogramm enthalten. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Elementaranalyse, welche eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Gehalten an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zeigt (vgl. Kapitel C.6), kann Verbindung **26** als phasenrein bezeichnet werden.

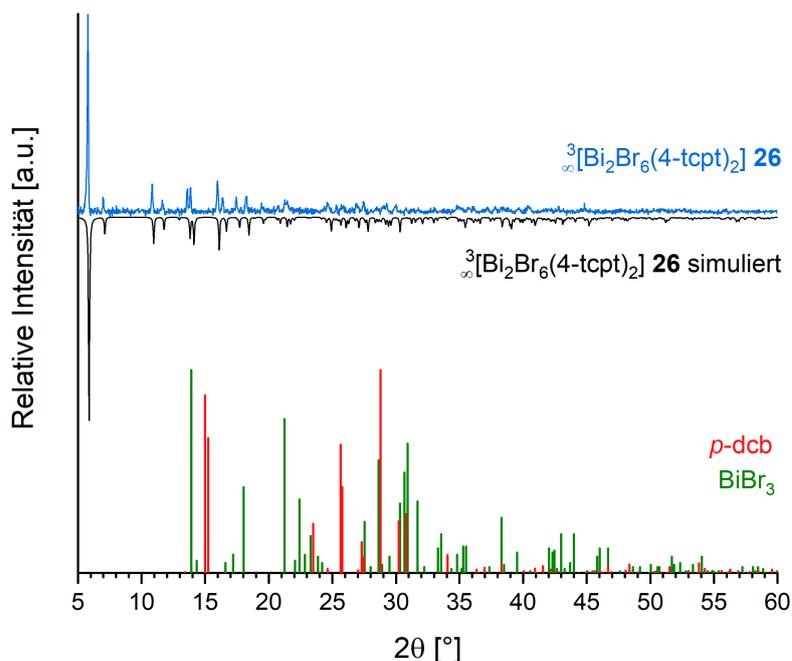


Abbildung C.2.13: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})_2]$ (**26**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangefarbene).

2.3 Thermische Eigenschaften

4-Cyanopyridin-haltige Koordinationsverbindungen (**16**, **17**):

Die beiden Koordinationspolymere ${}^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) und ${}^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) wurden mittels simultaner Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Da die Komplexe **27** und **28** lediglich als Nebenprodukte erhalten werden konnten, konnten die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen nicht genauer untersucht werden. Die Ergebnisse der DTA-Analyse der Verbindungen **16** und **17** zeigen einen mehrstufigen Zersetzungsprozess, der bereits bei vergleichsweise milden Temperaturen von 100 °C (**16**) bzw. 145 °C einsetzt und bei etwa 500 °C abgeschlossen ist. Der frühe Einsatz zeigt, dass die beiden CPs **16** und **17** thermisch vergleichsweise labil sind. Dies verdeutlicht einerseits, dass die ausschließliche Verknüpfung der Bismutatome über die Halogenidoliganden, wie sie in **16** und **17** auftritt, im Vergleich mit einer (zusätzlichen) Verknüpfung über die organischen Liganden, wie sie in den übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen vorkommt, eine deutlich geringere thermische Stabilität aufweist. Andererseits weist dieser Befund auch auf eine vergleichsweise schwache Koordination der organischen Liganden hin. Die TG-Daten zeigen einen Massenverlust in zwei Schritten mit einer Stufe bei etwa 300 °C an. Dabei verliert **16** im ersten Schritt 35 % an Masse, während **17** lediglich 25 % seiner Ausgangsmasse verliert. Es kann angenommen werden, dass in diesem Zersetzungsschritt die organischen Liganden abgespalten werden, welche einem Massenanteil von 40 % (**16**) bzw. 32 % (**17**) an der Gesamtmasse der CPs entsprechen. Nach vollständiger Zersetzung ergibt sich im Falle von **16**

eine Restmasse von 36 %, für **17** verbleibt hingegen nur eine Restmasse von 10 % im Probeniegel. Die Zersetzungsprodukte konnten jedoch keiner diskreten Verbindung zugeordnet werden. In Abbildung C.2.14 sind exemplarisch die Ergebnisse der DTA/TG-Analyse von **17** gezeigt, jene für Verbindung **16** sind im Anhang in Abbildung E.3.59 zu sehen.

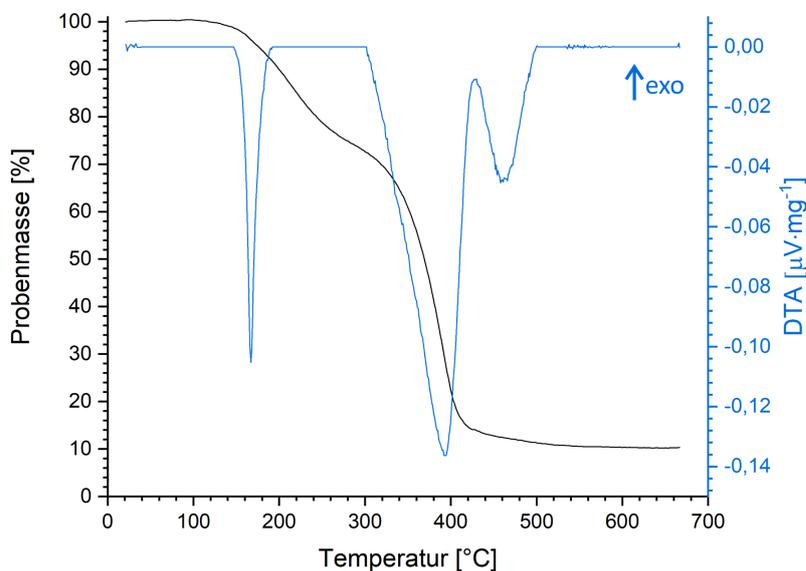


Abbildung C.2.14: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von ${}^1_{\infty}[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin-haltige Koordinationspolymere (**18-23**):

Um die thermische Stabilität der *4-tpt*-haltigen Koordinationspolymere zu untersuchen, wurden ${}^2_{\infty}[\text{BiX}_3(4\text{-tpt})]$ (X: Cl (**18**), Br (**19**)) ${}^2_{\infty}[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**), ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) und ${}^1_{\infty}[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) mittels simultaner DTA/TG- bzw. DSC-Analyse charakterisiert. Abbildung E.3.60 zeigt die Ergebnisse der DSC-Analyse von **18**, die mehrere Signale enthält. Die DSC-Signale deuten auf einen mehrstufigen Zersetzungsprozess des Koordinationspolymers ab etwa $290 \text{ }^\circ\text{C}$ hin. Eine weniger komplexe Zersetzung, welche in zwei Stufen verläuft ($390 \text{ }^\circ\text{C}$ und $410 \text{ }^\circ\text{C}$), kann aus den DSC-Daten für die strukturell verwandte Verbindung **19** abgeleitet werden (vgl. Abbildung C.2.15). **19** weist somit eine um etwa $100 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere thermische Stabilität verglichen mit **18** auf. Auch **20** zeigt im Vergleich mit **18** einen deutlich einfacheren Zersetzungsmechanismus, der lediglich ein Signal, das bei $359 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt, in den DSC-Daten hervorruft, wie in Abbildung E.3.61 im Anhang deutlich zu erkennen ist.

Auch die DTA/TG-Analyse des eindimensionalen Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) zeigt lediglich eine Zersetzung der Verbindung an. Diese äußert sich in drei endothermen Signalen, die bei 330 , 400 und $715 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzen und mit einem kontinuierlichen Massenverlust von 80% der Ausgangsmasse im Bereich von 325 bis $790 \text{ }^\circ\text{C}$ einhergehen (vgl. Abbildung C.2.16). Der große, kontinuierliche Massenverlust zeigt deutlich, dass die Zersetzung nicht in einzelne diskrete Prozesse, wie beispielsweise Abspaltung und Zersetzung des organischen Liganden

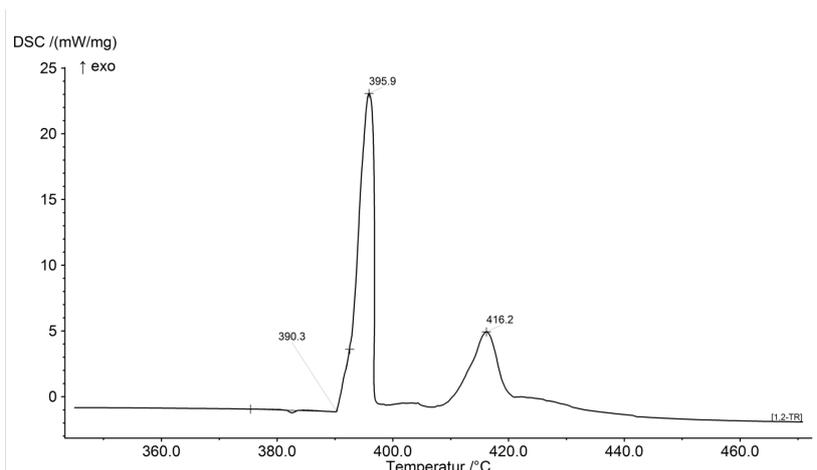


Abbildung C.2.15: DSC-Untersuchung von $\infty^2[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

(Massenverlust 35 %) unterteilt werden kann, sondern alle Baueinheiten der Struktur an der Zersetzung beteiligt sind. Darüber hinaus erscheint eine Zersetzung zu elementarem Bismut (Restmasse 23 %), aufgrund der Abwesenheit eines geeigneten Reduktionsmittels, unwahrscheinlich. Die Ergebnisse der DSC-Analyse der strukturell eng verwandten antimonhaltigen Verbindung $\infty^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) sind in Abbildung C.2.17 gezeigt. Diese Substanz zeigt eine etwas höhere thermische Stabilität als ihr bismuthaltiges Analogon. Die Zersetzung von **23** zeigt einen endothermen Schritt, der bei etwa 350°C einsetzt, sowie einen exothermen Schritt, der zwischen 380 und 420°C stattfindet.

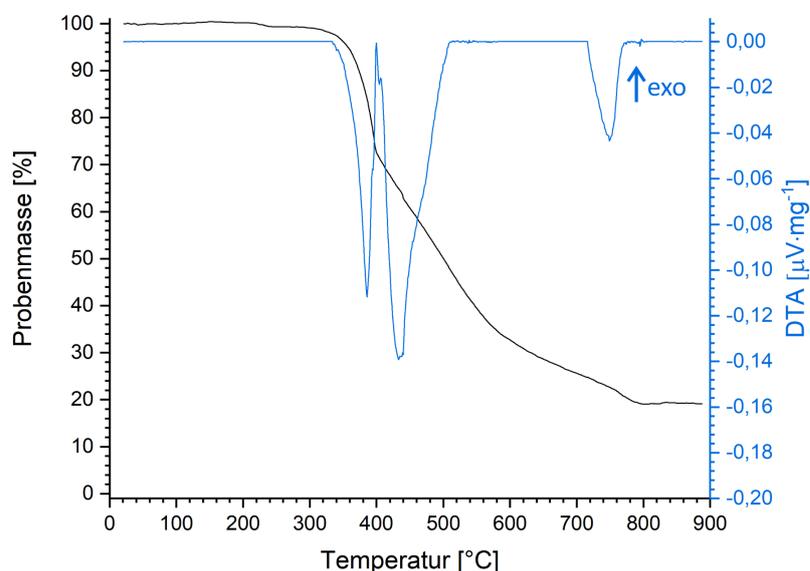


Abbildung C.2.16: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

Wie bereits erläutert, konnte $\infty^2[\text{Bi}_4\text{I}_{12}(4\text{-tpt})_2]$ (**24**) im Rahmen dieser Arbeit nicht phasenrein dargestellt werden. Daher wurde auf eine thermische Analyse dieser Verbindung verzichtet.

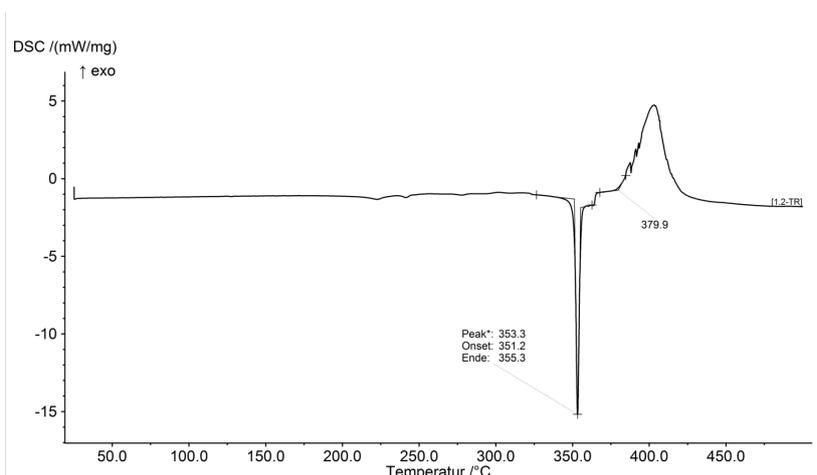


Abbildung C.2.17: DSC-Untersuchung von $\infty[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

$\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**):

Die DTA/TG-Analyse von $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) ergab die in Abbildung C.2.18 dargestellten Ergebnisse. Die TG-Kurve zeigt die thermische Stabilität von **26** bis 260°C mit anschließender mehrstufiger Zersetzung mit je zwei endothermen Signalen im Bereich von 260°C bis 370°C und 550°C bis 630°C . Die Daten der TG-Analyse zeigen zwischen 250°C und 650°C einen nahezu vollständigen Massenverlust an, der zwei Stufen um 390°C (Restmasse: 33 %) und 500°C (Restmasse: 18 %) beinhaltet. Eine Abspaltung und Zersetzung der organischen Liganden entspräche einem Massenverlust von 30 %. Folglich erfolgt bereits im ersten Schritt eine Zersetzung des gesamten Netzwerks. Daher konnten die beiden Masseverluste keinem diskreten Zersetzungsprozess zugeordnet werden.

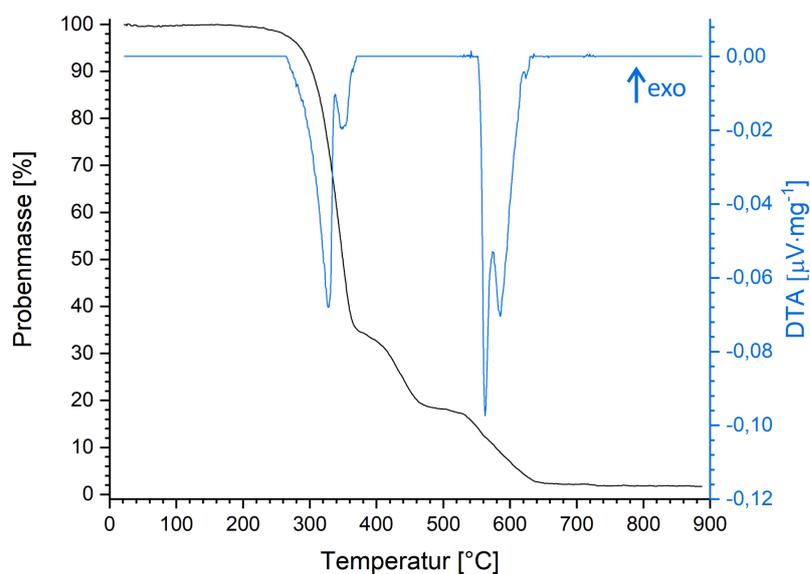
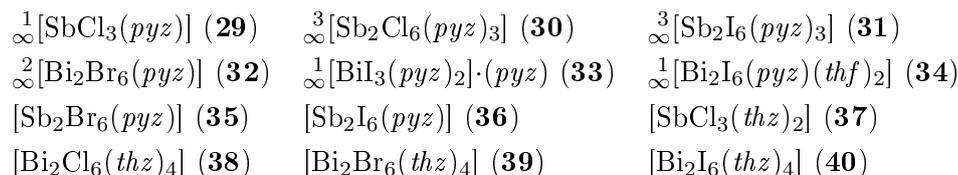


Abbildung C.2.18: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

3 Koordinationsverbindungen mit Pyrazin und Thiazol

Neben den bereits beschriebenen Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Koordinationsverbindungen der Gruppe-15-Halogenide BiX_3 und SbX_3 (X: Cl, Br, I) mit den Heteroaromaten Pyrazin (*pyz*) und Thiazol (*thz*) (s. Abbildung C.3.1) synthetisiert. Dabei wurden mit Pyrazin sechs Koordinationspolymere und zwei Komplexe sowie vier Komplexverbindungen mit Thiazol erhalten:



Die Verbindungen **31-40** konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig charakterisiert werden. Zum Teil ist dies durch die außergewöhnlich hohe Reaktivität der Verbindungen begründet, was im Kapitel C.3.1 genauer beschrieben wird. Über die Koordinationschemie der Gruppe-15-Halogenide BiX_3 und insbesondere SbX_3 (X: Cl, Br, I) ist allerdings nur vergleichsweise wenig bekannt, weshalb diese Koordinationsverbindungen an dieser Stelle dennoch als Vergleichspartner hinsichtlich Synthesebedingungen und struktureller Eigenschaften herangezogen werden. Da sich das Reaktionsverhalten sowie die Eigenschaften der Produktverbindungen deutlich von den vorher beschriebenen Verbindungen **1-28** unterscheidet, werden die Verbindungen **29-40** in diesem Kapitel gesondert besprochen. Im Folgenden werden diese im Hinblick auf Synthesebedingungen, Struktur und Eigenschaften miteinander sowie mit verwandten Verbindungen verglichen.

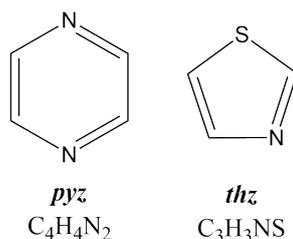


Abbildung C.3.1: Übersicht der eingesetzten organischen Liganden zur Synthese der Koordinationsverbindungen **29-40**.

3.1 Synthese

Das Koordinationspolymer $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) ist durch direkte Umsetzung der beiden Reagenzien SbCl_3 und Pyrazin im Verhältnis 1:1 in der gemischten Schmelze beider Komponenten bereits bei 100 °C zugänglich. Dabei werden die beiden Reagenzien vermengt, in einer Duran[®] Glasampulle unter vermindertem Druck eingeschmolzen. Anschließend wird das Gemenge der

Reagenzien in einem Korundofen erhitzt, wodurch sich **29** als farbloser kristalliner Feststoff bildet. Durch Sublimation bei sehr milden Temperaturen von etwa 50 °C werden Rückstände der Ausgangsstoffe abgetrennt. Auch das Koordinationspolymer **29** kann bei 90 °C sublimiert und dadurch weiter aufgereinigt werden. Erhitzt man entweder ein Gemenge der Reagenzien SbCl₃ und Pyrazin oder $\infty[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) auf 210 °C erhält man $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) ebenfalls als sublimierbaren, kristallinen, farblosen Feststoff. Das Erhitzen von **29** führt dazu, dass in einer Kondensationsreaktion ein weiteres Pyrazinmolekül an die Sb³⁺-Kationen koordiniert, wodurch sich die Koordinationsumgebung von quadratisch pyramidal (**29**) zu oktaedrisch (**30**) ändert. Somit kann die stereochemische Aktivität des freien Sb(III)-Elektronenpaars thermisch beeinflusst werden. Während in $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar beobachtet wird (quadratisch pyramidale Koordination), interagiert das freie Elektronenpaar in $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) kaum mit den Liganden (oktaedrische Koordination). Um dies zu ermöglichen, wird bei dieser Reaktion SbCl₃ freigesetzt. Im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C bildet sich stets ein Gemisch aus dem eindimensionalen (**29**) und dem dreidimensionalen Koordinationspolymer (**30**), wobei der Anteil an **30** mit steigender Temperatur zunimmt. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten für beide Verbindungen manuell aus entsprechenden Reaktionsansätzen bereits vor der Sublimation des jeweiligen CPs entnommen werden.

Auf vergleichbare Weise ist das Koordinationspolymer $\infty^3[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**) zugänglich. Nach direkter Umsetzung von SbI₃ mit Pyrazin bei 100 °C in der Schmelze des organischen Liganden wurde der Überschuss an Pyrazin bei etwa 50 °C absublimiert. Das erhaltene rote Reaktionsprodukt sublimiert bei 150 °C zu großen orangefarbenen Kristallen, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Auch die Verwendung von SbBr₃ in einer analogen Synthese führt zur Ausbildung eines sublimierbaren Feststoffs (120 °C), der nach Sublimation farblose bis hellgelbe Kristalle bildet. Allerdings war es nicht möglich diese Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren, da die Kristalle selbst bei leichtester Berührung bersten. Als Nebenprodukt dieser Reaktionen konnte der schwach gelbe Komplex $[\text{Sb}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**35**) mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Der eng verwandte Komplex $[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})]$ (**36**) wurde aus schmelzsynthetischer Umsetzung von SbI₃ und Pyrazin bei 190 °C ebenfalls als oranges kristallines Nebenprodukt isoliert. Da Reaktionen von Pyrazin mit Antimon(III)chlorid bzw. -iodid zur Bildung der Koordinationspolymere **29-31** führen, und zusätzlich **36** als Nebenprodukt charakterisiert werden konnte, kann vermutet werden, dass es sich bei der unaufgeklärten Hauptphase, die sich durch Umsetzungen von SbBr₃ mit Pyrazin neben **35** bildet, um eine weitere Koordinationsverbindung handelt. Die pulverdiffraktometrische Analyse des Produkts zeigt keine Hinweise auf Rückstände der eingesetzten Reagenzien, weshalb angenommen werden kann, dass diese Verbindung aus SbBr₃ und Pyrazin aufgebaut ist (vgl. Abbildung E.3.49 im Anhang). Durch diese Untersuchung kann jedoch nicht belegt werden, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um nur eine Phase und nicht etwa ein Phasengemenge handelt. Nichtsdestotrotz deuten die sehr ähnlichen Profile der enthaltenen Reflexe an, dass es sich um nur eine Verbindung handeln könnte. Da sowohl SbCl₃

als auch SbI_3 Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\infty^3[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{pyz})_3]$ (X: Cl (**30**), I (**31**)) bilden, liegt die Vermutung nahe, dass ein analoges CP auch ausgehend von SbBr_3 erhalten werden könnte. Ob es sich bei der unbekannt Phase um dieses hypothetische CP handelt konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht aufgeklärt werden.

Die bismuthaltigen Koordinationspolymere $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**) und $\infty^1[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2]\cdot(\text{pyz})$ (**33**), welches Dr. Johanna Heine (Philipps-Universität Marburg) während ihrer Postdoc-Studien im Arbeitskreis von Prof. Dr. Müller-Buschbaum bereits erstmals beobachtet hatte, wurden aus Reaktionen von BiBr_3 bzw. BiI_3 mit Pyrazin im Verhältnis 1:2 bei 190 °C (**32**) bzw. 280 °C (**33**) erhalten. Beide Synthesen wurden in Duran[®] Glasampullen in Glasöfen durchgeführt. Dabei bildete sich **32** als gelbe Kristalle. Allerdings handelt es sich bei dieser Verbindung lediglich um ein Nebenprodukt der Synthese. Die Hauptphase konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. **33** entsteht als orange Kristalle, die eine sehr hohe Labilität aufweisen. Die Kristalle zersetzen sich sogar in der Inertgas-Atmosphäre des Handschuhkastens, in der nur äußerst geringe Mengen an Sauerstoff und Wasser enthalten sind (≤ 0.1 ppm), nach wenigen Minuten zu einem dunkelbraunen bis schwarzen Feststoff. An Luft läuft dieser Prozess innerhalb weniger Sekunden ab. Dadurch war eine weitere Charakterisierung dieser Verbindung nicht möglich.

$\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{thf})_2(\text{pyz})]$ (**34**) ist lediglich durch eine Umsetzung von BiI_3 mit Pyrazin in Tetrahydrofuran (*thf*) als Solvens zugänglich. Nachdem beide Reagenzien jeweils in *thf* gelöst wurden, entsteht nach Zutropfen der Pyrazinlösung zur BiI_3 -Lösung und Rühren bei Raumtemperatur für etwa zehn Minuten eine orangefarbene Lösung. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bildet sich **34** als orangefarbene Kristalle. Entzieht man die Produktverbindung jedoch der *thf*-Atmosphäre, zersetzt sie sich instantan zu einem schwarzgrauen Feststoff, welcher als BiI_3 identifiziert werden konnte. Da **34** nur in Anwesenheit von *thf* stabil ist, konnte von dieser Verbindung lediglich die Kristallstruktur erhalten werden.

Durch Umsetzung der entsprechenden dreiwertigen Gruppe-15-Halogenide mit zwei Äquivalenten Thiazol sowie *o*-Difluorbenzol als Solvens sind die vier thiazolhaltigen Komplexe $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (**37**) sowie $[\text{Bi}_2\text{X}_6(\text{thz})_4]$ (X: Cl (**38**), Br (**39**), I (**40**)) zugänglich. Dafür wurden alle Reagenzien in Duran[®] Glasampullen eingewogen, mit *o*-Difluorbenzol überschichtet und für 48 h bei 125 °C in einem Korundofen zur Reaktion gebracht. **37-39** bilden sich als farblose Nadeln, während **40** in Form orangeroter Kristalle entsteht.

3.2 Kristallstrukturen

Im folgenden Kapitel werden die Kristallstrukturen der pyrazin- und thiazolhaltigen Koordinationsverbindungen $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**), $\infty^3[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{pyz})_3]$ (X: Cl, I; **30**, **31**), $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**), $\infty^1[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2]\cdot(\text{pyz})$ (**33**), $\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**), $[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{pyz})]$ (X: Br, I; **35**, **36**),

[SbCl₃(*thz*)₂] (**37**) und [Bi₂X₆(*thz*)₄] (X: Cl, Br, I; **38-40**) miteinander und mit verwandten Koordinationsverbindungen, die in dieser Arbeit oder der Literatur beschrieben werden, verglichen. Die grundlegenden Strukturparameter der pyrazinhaltigen Koordinationsverbindungen **29-36** sind in den Tabellen C.3.1 und C.3.2 gezeigt, diejenigen der thiazolhaltigen Komplexverbindungen **37-40** in Tabelle C.3.3. Details zur Röntgenstrukturanalyse können den Tabellen E.4.30 - E.4.41 entnommen werden. Da Pyrazin verglichen mit den organischen Liganden der Verbindungen **1-28** (*4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy*, *4-cypy*, *4-tpt*, *4-tcpt*) weniger Freiheitsgrade aufweist, neigen die pyrazinhaltigen Koordinationspolymere ∞ [SbCl₃(*pyz*)] (**29**), ∞^3 [Sb₂X₆(*pyz*)₃] (X: Cl, I; **30, 31**) dazu in höher symmetrischen Kristallsystemen zu kristallisieren, während beispielsweise die CPs **1-15**, die *4-bpe*, *4-bpa* oder *4-bipy* enthaltne, lediglich im triklinen oder monoklinen Kristallsystem kristallisieren.

Tabelle C.3.1: Vergleich der Strukturparameter der Verbindungen **29-31**.

	29	30	31
Kristallsystem	orthorhombisch	kubisch	trigonal
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>	<i>I$\bar{4}3d$</i>	<i>R3c</i>
a [pm]	715.81(7)	720.00(3)	1672.0(4)
b [pm]	824.60(8)	841.31(4)	1672.0(4)
c [pm]	1418.34(15)	1426.61(6)	1401.80(4)
V [10 ⁶ ·pm ³]	837.18(15)	864.16(7)	4675(3)
T [K]	100	296	100

Tabelle C.3.2: Vergleich der Strukturparameter der Verbindungen **32-36**.

	32	33	34	35	36
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>m</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
a [pm]	867.8(2)	767.74(6)	841.57(14)	893.71(11)	824.22(10)
b [pm]	770.12(18)	1178.77(10)	1299.30(17)	1164.68(13)	1492.08(18)
c [pm]	1078.8(2)	1113.89(9)	1242.16(14)	1266.33(15)	761.67(10)
α [°]	90	90	90	73.593(3)	90
β [°]	91.627(5)	97.028(2)	92.522(2)	70.065(3)	111.335(2)
γ [°]	90	90	90	68.736(3)	90
V [10 ⁶ ·pm ³]	720.6(3)	1000.48(14)	1356.9(3)	1135.6(2)	872.51(19)
T [K]	100	200	100	100	100

∞ [SbCl₃(*pyz*)] (**29**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbcm*. In Abbildung C.3.2 ist die Koordinationsumgebung der Antimonatome in **29** zusammen mit der Kristallstruktur gezeigt. In dieser Verbindung verbrücken die Pyrazinmoleküle je zwei quadratische {SbCl₃N₃}-Pyramiden, in denen die apikale Position von einem der Chloridoliganden besetzt wird, und die basalen Liganden in *cis*-Anordnung koordinieren. Dadurch

entstehen lineare Zickzack-Stränge. Im Unterschied zur Struktur von ${}^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), die ebenfalls aus linear verknüpften quadratischen $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ -Pyramiden besteht, weisen die Grundflächen zweier Pyramiden in **29** nicht aufeinander zu. Wie in Abbildung C.3.2 gezeigt, verlaufen die Stränge in der $\vec{a}\vec{c}$ -Ebene um eine Pyramide zum Nachbarstrang verschoben, wodurch sich in \vec{b} -Richtung Pyrazin Kolumnen ergeben, in denen die Pyrazinmoleküle um je 60° gegeneinander verdreht und um $16.5(1)^\circ$ relativ zueinander gekippt sind. Der mittlere Abstand zwischen zwei Pyrazinmolekülen beträgt dabei $379.2(3)$ pm. Die daraus resultierenden attraktiven van-der-Waals Wechselwirkungen tragen zur Stabilisierung der Struktur bei. Darüber hinaus treten zwei $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den basalen Chloridoliganden und Wasserstoffatomen der Pyrazinmoleküle benachbarter Stränge ($289.5(1)$ und $295.2(1)$ pm) und eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem apikalen Chloridoliganden und einem Wasserstoffatom des organischen Liganden innerhalb eines Stranges (284.8 pm) auf.

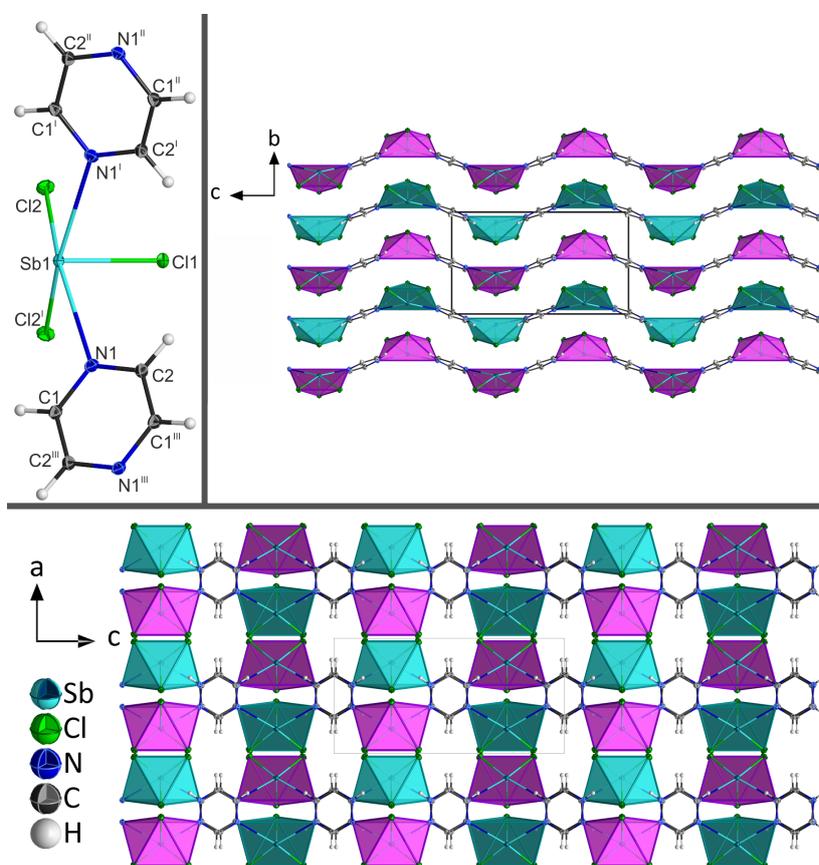


Abbildung C.3.2: Oben links: Koordination der Sb-Atome in ${}^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**); oben rechts: Kristallstruktur von **29** zur Verdeutlichung der Zickzack-Stränge mit Blickrichtung entlang \vec{a} ; unten: Kristallstruktur von **29** mit Blickrichtung entlang \vec{b} . Symmetrieeoperationen: I : $x, y, 3/2-z$; II : $1-x, 1-y, 1/2+z$; III : $1-x, 1-y, 1-z$. Darstellung der Schwingungsellipsoide in dieser und allen folgenden Abbildungen entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Das Auftreten der quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebung der Antimonatome wurde bereits für eine Vielzahl von Sb-Koordinationsverbindungen beobachtet^[93,144,153] und weist

auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar am Sb^{3+} hin, welches aus einer signifikanten Beteiligung der $5p$ -Orbitale resultiert. Das freie Elektronenpaar besetzt folglich die sechste Ecke der oktaedrischen Pseudostruktur nach VSEPR (valence shell electron pair repulsion). Wie für diese Art der Sb-Koordination typisch, liegt das Sb^{3+} -Kation unterhalb der Basis der quadratischen Pyramide.^[101,102]

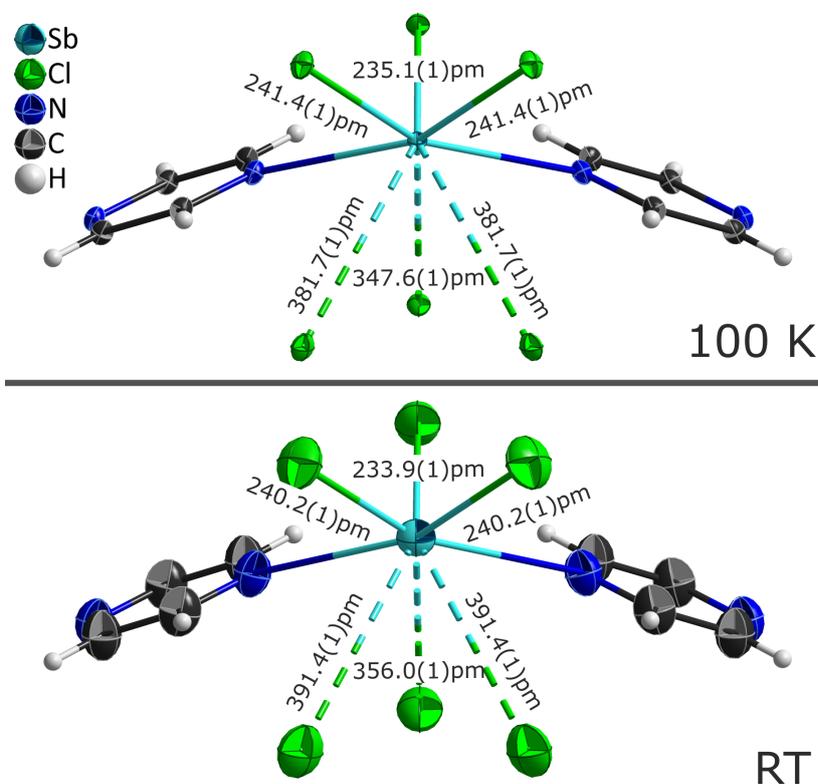


Abbildung C.3.3: Oben: Erweiterte Koordinationssphäre der Sb-Atome in ${}^1_{\infty}[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) bei 100 K; unten: Erweiterte Koordinationssphäre der Sb-Atome in **29** bei Raumtemperatur.

Zusätzlich wurde die Kristallstruktur bei Raumtemperatur durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt. Die dadurch erhaltene Struktur unterscheidet sich von jener, die bei 100 K erhalten wurde, in ungleichmäßig vergrößerten Gitterparametern um 0.6 % in \vec{a} - und \vec{c} -Richtung und 2.1 % in \vec{b} -Richtung, wie Tabelle C.3.1 entnommen werden kann. Darüber hinaus ergeben sich bei Raumtemperatur um 3.6 pm verlängerte Sb–N Abstände sowie um 1.2 pm verkürzte Sb–Cl Abstände. Diese Verringerung der Sb–Cl_{apikal} und Sb–Cl_{basal} Abstände innerhalb der quadratischen $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ -Pyramiden liegt in den Veränderungen der erweiterten Koordinationssphäre der Sb-Atome begründet, die aus drei Cl-Atomen benachbarter Stränge besteht. Wie in Abbildung C.3.3 gezeigt, nehmen die Sb–Cl_{Nachbarstrang} Abstände bei Raumtemperatur signifikant zu, wodurch die Sb–Cl_{Nachbarstrang} Wechselwirkungen abgeschwächt werden. Da die Chloridoliganden innerhalb der quadratischen Pyramiden mit den Chloridoliganden der Nachbarstränge um dieselben Orbitale am Sb^{3+} -Kation konkurrieren, führt die Abschwächung der Sb–Cl_{Nachbarstrang} Wechselwirkungen zu einer Verstärkung der Sb–Cl_{apikal} und Sb–Cl_{basal} Wechselwirkungen. Dadurch ergibt sich eine leichte Verkürzung der interato-

maren Sb–Cl_{apikal} und Sb–Cl_{basal} Abstände bei Raumtemperatur, entgegen dem allgemeinen Trend.

Aus $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) kann wie in Kapitel C.3.1 beschrieben wurde, das dreidimensionale Koordinationspolymer $\frac{3}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**), das im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ kristallisiert, dargestellt werden. In dieser Verbindung sind die Antimonatome verzerrt oktaedrisch von je drei Chlordio- und drei Pyrazinliganden koordiniert (s. Abbildung C.3.4). Die Liganden stehen dabei in *fac*-Anordnung. Die Verknüpfung dieser $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder erfolgt über die Pyrazinmoleküle, wodurch die Verknüpfung an jedem Oktaeder lediglich in zwei Raumrichtungen erfolgt. Da die Oktaedern jedoch alternierend in andere Raumrichtungen verknüpft werden, ergibt sich dennoch ein dreidimensional verknüpftes Koordinationspolymer. Die Detaildarstellungen in Abbildungen C.3.4 verdeutlichen die Verknüpfung in **30**.

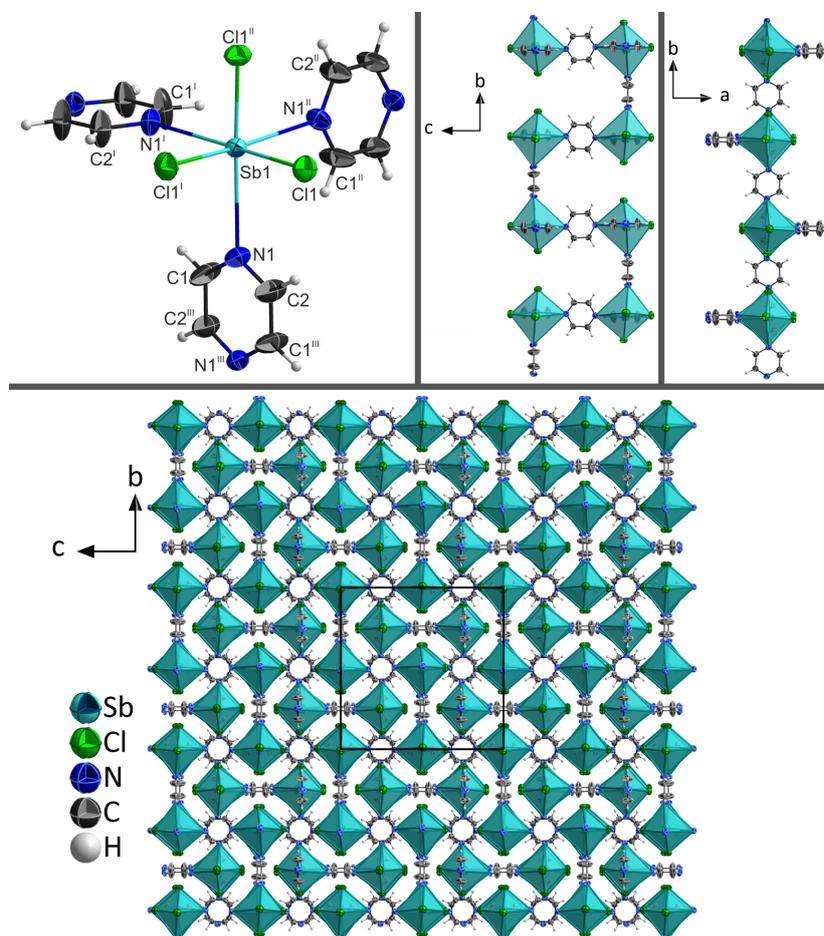


Abbildung C.3.4: Oben links: Koordination der Sb-Atome in $\frac{3}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**); oben Mitte / oben rechts: Detailansicht der Verknüpfung in **30** mit Blickrichtung in \vec{a} bzw. \vec{c} ; unten: Kristallstruktur von **30** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieeoperationen: ^I: y, z, x ; ^{II}: z, x, y ; ^{III}: $1-x, 1/2-y, z$.

Die interatomaren Sb–Cl und Sb–N Abstände in den Strukturen der Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) und $\frac{3}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) unterscheiden sich nur marginal. So betra-

gen die interatomaren Abstände zwischen den Antimonatomen und den Chloridoliganden in **29** 235.08(9) pm für das apikale Cl-Atom sowie 241.40(6) pm für die basalen Cl-Atome und 240.08(14) pm in **30**. Die interatomaren Sb–N Abstände wurden in **29** zu 279.6(2) pm und in **30** zu 281.6(5) pm bestimmt. Während die Sb–Cl Abstände in sehr guter Übereinstimmung mit interatomaren Sb–Cl in Strukturen bekannter Verbindungen stehen (Sb–Cl: 240–319 pm),^[143] sind die Sb–N Abstände signifikant größer als beispielsweise in Komplexverbindungen, die auf 2-Acetylpyridin-phenylhydrazon (218–243 pm)^[144] oder 1,10-Phenanthrolin (224–241 pm)^[153] basieren. In [Sb(CN)₃(2,2'-bipy)] (2,2'-bipy: 2,2'-Bipyridin) treten jedoch Sb–N Abstände vergleichbarer Größe auf (Sb–N_{2,2'-bipy}: 256, 272 pm). Darüber hinaus werden für diese Koordinationsverbindung auch sehr große Sb–N_{CN} Abstände von bis zu 341 pm beschrieben. Diese großen Unterschiede in den Sb–N Abständen sind auf die unterschiedlichen Donorstärken der enthaltenen Liganden zurückzuführen. Ein Vergleich der Basizitäten, die als Maß für die Donorstärke herangezogen werden kann, zeigt, dass Pyrazin ein deutlich schwächerer N-Donor ist als etwa 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin.^[154,155] Dies führt im Vergleich mit den stärkeren N-Donoren zu einer geringeren Wechselwirkung zwischen der schwächeren Lewis-Base Pyrazin und der Lewis-Säure SbCl₃, wodurch ein größerer Sb–N Abstand resultiert.

Die beiden Koordinationspolymere ∞ [SbCl₃(pyz)] (**29**) und ∞ [Sb₂Cl₆(pyz)₃] (**30**) wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Abbildung C.3.5 zeigt eine detaillierte vergleichende Darstellung des erhaltenen Diffraktogramms für **29** zusammen mit einer Simulation aus Einkristallstrukturdaten, die bei 296 K (Raumtemperatur) erhalten wurden, sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation im Hinblick auf Reflexpositionen und Intensitätsverteilung ist sehr gut. Die Hauptreflexe liegen im erhaltenen Diffraktogramm bei 17.3, 12.4, 20.4 und 16.1° und weichen um weniger als 0.1° von den jeweiligen Reflexen im simulierten Diffraktogramm ab. Da darüber hinaus im erhaltenen Diffraktogramm keine Reflexe der Reagenzien oder einer unbekannt Phase enthalten sind, können kristalline Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den berechneten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalten (vgl. Kapitel C.6). Dieser Befund zeigt, dass das Koordinationspolymer **29** phasenrein dargestellt wurde.

Die Struktur von ∞ [SbCl₃(pyz)] (**29**) wurde darüber hinaus auf Auswirkungen thermischer Einflüsse hin untersucht. Dafür wurde eine zweite Einkristallstrukturanalyse bei 100 K durchgeführt. Wie bereits beschrieben, ändern sich die Zellparameter dabei ungleichmäßig zu größeren Werten bei höherer Temperatur – um 0.6 % in \vec{a} - und \vec{c} -Richtung und 2.1 % in \vec{b} -Richtung.⁷ Eine Streckung der Gittervektoren führt im Pulverdiffraktogramm stets zu einer Verschiebung aller Reflexlagen zu kleineren 2θ-Winkeln. Im orthorhombischen Kristallsystem wird der Abstand der Gitterebenen d_{hkl} gemäß $d_{hkl} = 1/[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]$ von den Gitter-

⁷100 K: a : 715.87(7) pm, b : 824.60(8) pm, c : 1418.3(2) pm; RT: a : 720.00(3) pm, b : 841.31(4) pm, c : 1426.61(6) pm.

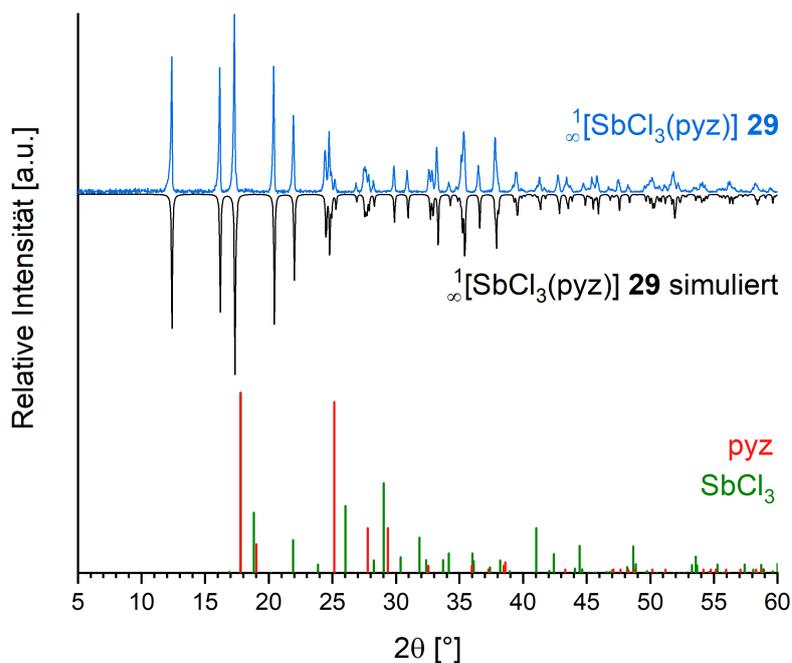


Abbildung C.3.5: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten bei RT (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

parametern a , b und c beeinflusst. d_{hkl} beeinflusst die Lage der Reflexmaxima direkt über die Bragg-Gleichung: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Dieser Effekt ist in Abbildung C.3.6 zu beobachten, in der das erhaltene Pulverdiffraktogramm (Raumtemperatur) mit simulierten Diffraktogrammen aus den beiden Einkristallstrukturanalysen (100 K und Raumtemperatur) vergleichend dargestellt ist. Während zwischen dem erhaltenen Diffraktogramm und dem simulierten Diffraktogramm, das aus Röntgeneinkristalldiffraktometrie bei Raumtemperatur erhalten wurde, eine hervorragende Übereinstimmung zu erkennen ist (vgl. auch Abbildung C.3.5), zeigt das Pulverdiffraktogramm, welches auf Einkristallstrukturdaten bei 100 K beruht, im Hinblick auf die Reflexpositionen signifikante Abweichungen. Darüber hinaus kommt es zu einer scheinbaren Aufspaltung einiger Reflexe beim Übergang von 100 K zu Raumtemperatur. Diese Unterschiede sind auf die uneinheitlich Expansion der Gitterparameter zurückzuführen, die dazu führt, dass Reflexe mit hohem Miller-Index k größere Verschiebungen aufweisen. Dadurch werden einzelne Reflexe, die vorher nicht aufgelöst werden konnten, stärker voneinander separiert. Dadurch erhält man bei Raumtemperatur ein scheinbares Aufspalten von Reflexen. Abbildung C.3.7 veranschaulicht die Ursache der Unterschiede in den simulierten Pulverdiffraktogrammen bei 100 K und Raumtemperatur für den Bereich $24^\circ < 2\theta < 29^\circ$, in dem die deutlichsten Unterschiede auftreten. Da sich die simulierten Diffraktogramme hinsichtlich ihrer Reflexmuster jedoch nur geringfügig unterscheiden, erscheint eine Interpretation als temperaturabhängige Strukturverzerrung geeigneter als eine Deutung als displazive Phasenumwandlung, wie sie für ${}^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ **13** beobachtet werden konnte.

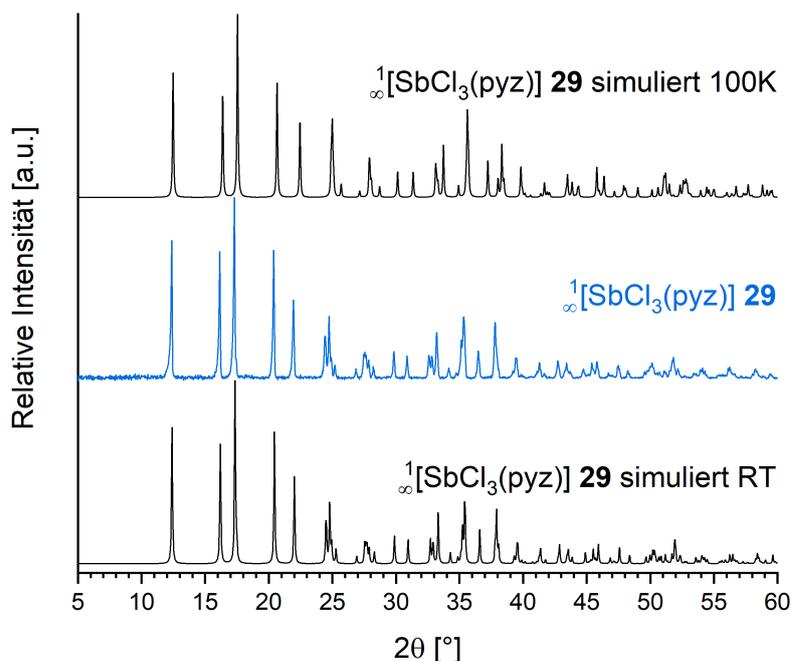


Abbildung C.3.6: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{SbCl}_3(\text{pyzy})]$ (**29**; blau) mit Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abbildung C.3.8 sind das erhaltene Diffraktogramm von $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyzy})_3]$ (**30**), ein simuliertes Diffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten sowie die Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien vergleichend dargestellt. Die Reflexlagen im erhaltenen und simulierten Pulverdiffraktogramm stehen in sehr guter Übereinstimmung. Die leichte Verschiebung zu kleineren Braggwinkeln der Reflexe im erhaltenen Diffraktogramm ist auf die leichte Streckung der Gittervektoren zurückzuführen, welche durch die höhere Temperatur während der pulverdiffraktometrischen Untersuchung im Vergleich zur Einkristalldiffraktometrie (PXRd: Raumtemperatur, SCXRd: 100 K) hervorgerufen wird. Zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse, die eine gute Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte mit den berechneten Werten zeigen (vgl. Kapitel C.6), belegen diese Befunde die Phasenreinheit von **30**.

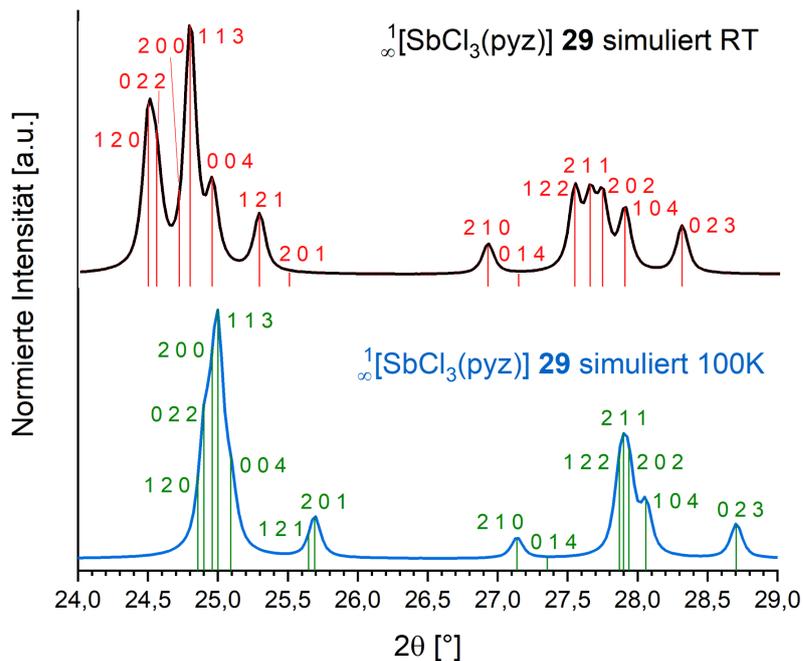


Abbildung C.3.7: Detaillierte vergleichende Darstellung der simulierten Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) (100 K: blau mit Reflexlagen in grün, RT: schwarz mit Reflexlagen in rot) im Bereich von $24^\circ < 2\theta < 29^\circ$ zur Veranschaulichung der Ursache der scheinbaren Reflexaufspaltung.

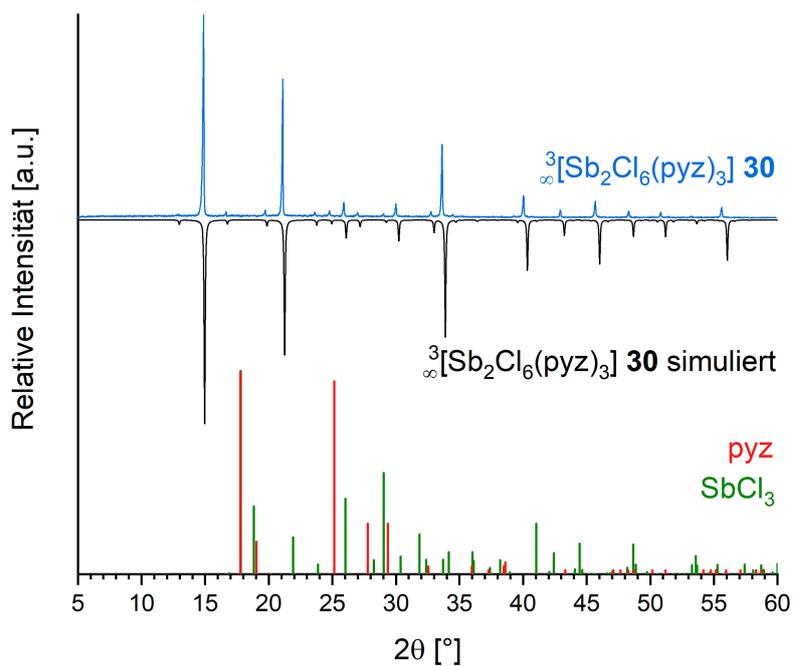


Abbildung C.3.8: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

Strukturell weist $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**) deutliche Verwandtschaft zu $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) auf, obwohl **31** nicht wie **30** im kubischen Kristallsystem kristallisiert, sondern im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Auch in **31** sind die Antimonatome von je drei organischen Liganden und drei Halogenidoliganden verzerrt oktaedrisch in *fac*-Anordnung umgeben (s. Abbildung C.3.9). Durch die Unterschiede in den interatomaren Sb–I Abständen in **31** (277.96(6) pm) verglichen mit den Sb–Cl Abständen in **30** (240.08(14) pm) führt eine trigonale Anordnung der Oktaeder in $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ zu geringerer sterischer Repulsion und somit einer stabileren Struktur als in einer kubischen Anordnung wie in $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$. Auch die interatomaren Sb–N Abstände sind mit 285.0(6) pm etwas größer als jene in **30**, was darauf zurückzuführen ist, dass die Lewis-Acidität der Antimonhalogenide gemäß $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sinkt und die Lewis-Säure/Base Wechselwirkung zwischen Sb^{3+} und Pyrazin somit schwächer ist.

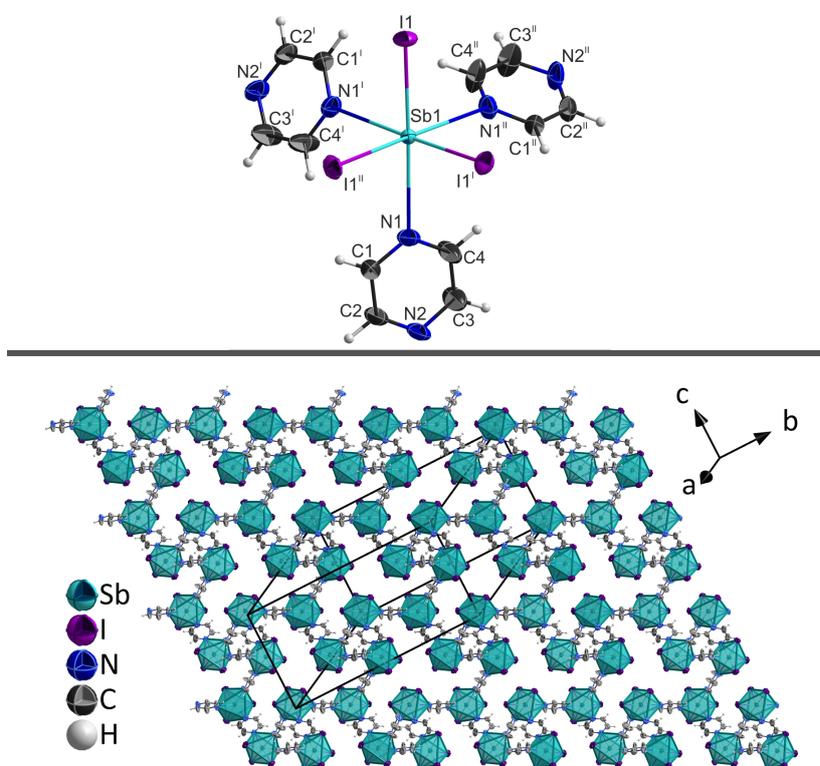


Abbildung C.3.9: Oben: Koordination der Sb-Atome in $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**); unten: Kristallstruktur von **31**. Symmetrieoperationen: ^I: $-x+y, 1-x, z$; ^{II}: $1-y, 1+x-y, z$; ^{III}: $1-x, 1/2-y, z$.

Abbildung C.3.10 zeigt die Koordinationsumgebung und einen Ausschnitt der Kristallstruktur von $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**). Dieses Koordinationspolymer kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bismutatome sind von einem Pyrazinmolekül und fünf Bromidoliganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Vier der fünf Br-Liganden verknüpfen die Oktaeder miteinander, zwei über eine Kante und zwei über je eine Ecke. Zusätzlich werden je zwei Oktaeder über die organischen Pyrazinliganden miteinander verbunden. Dadurch ergibt sich eine zweidimensionale Schichtstruktur, die sich in der \vec{bc} Ebene ausbreitet. Die interatomaren Bi–N (256.6(4) pm) und Bi–Br Abstände (262.02(7) – 321.92(9) pm) liegen im selben Bereich wie jene anderer bismut- und bromidhaltiger Koordinationspolymere,

wie beispielsweise $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**5**) oder $\infty[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) und stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[69]

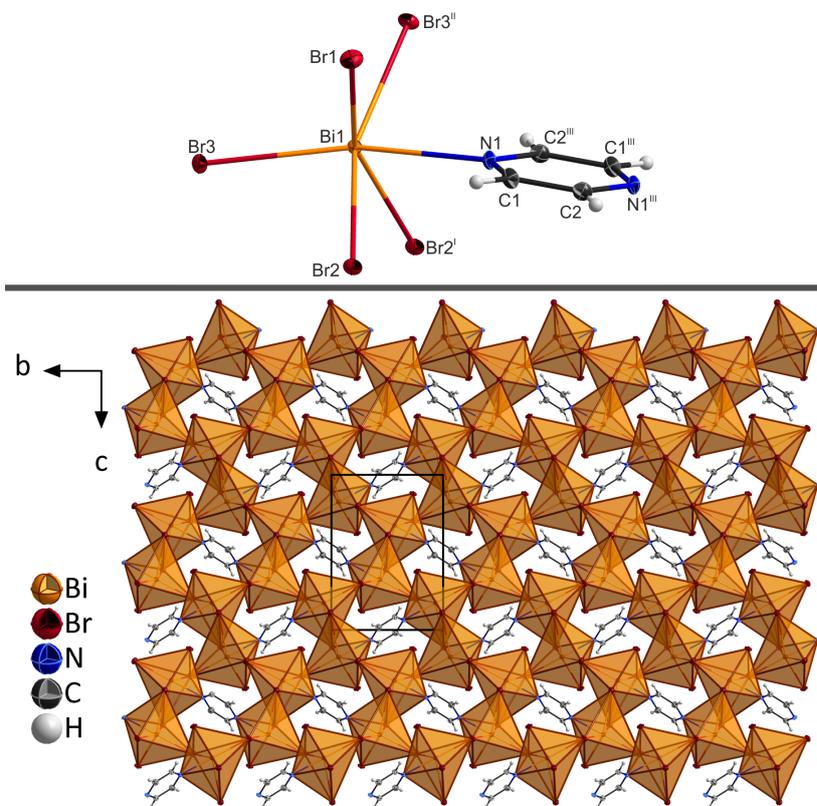


Abbildung C.3.10: Oben: Koordination der Bi-Atome in $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyzy})]$ (**32**); unten: Kristallstruktur von **32** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieoperationen: ^I: 1-x, 1-y, 1-z; ^{II}: 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ^{III}: 1-x, -y, 1-z.

Wird Bismut(III)iodid mit Pyrazin zur Reaktion gebracht, sind wie bereits erwähnt die beiden Koordinationspolymere $\infty^1[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2] \cdot (\text{pyz})$ (**33**) und $\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{thf})_2(\text{pyz})]$ (**34**) selektiv darstellbar. Beide kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/m$ (**33**) bzw. $P2_1/n$ (**34**) als eindimensionale Koordinationspolymere. Ihre Strukturen sind in den Abbildungen C.3.11 und C.3.12 zusammen mit den jeweiligen Koordinationsumgebungen der Bismutatome gezeigt.

Die Bismutatome in $\infty^1[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2] \cdot (\text{pyz})$ (**33**) sind von drei Pyrazinmolekülen und drei Iodidoliganden koordiniert. Die Liganden sind dabei in *fac*-Anordnung gebunden. Die Verknüpfung dieser $\{\text{BiI}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder zu Zickzack-Strängen, die sich entlang des Gittervektors \vec{b} ausbreiten, erfolgt dabei über zwei der drei Pyrazinliganden. Der dritte organische Ligand koordiniert terminal in \vec{c} -Richtung an die Bismutatome. Zwischen den Strängen ist zusätzlich ein Pyrazinmolekül pro Bismutatom unkoordiniert in die Struktur eingelagert.

In $\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**) werden die Bismutatome neben einem Pyrazinmolekül von vier Iodidoliganden und einem Molekül Tetrahydrofuran (*thf*) koordiniert. Tetrahydrofuran dient bei der Synthese von **34** als Solvens und liegt daher während der Reaktion in großem Über-

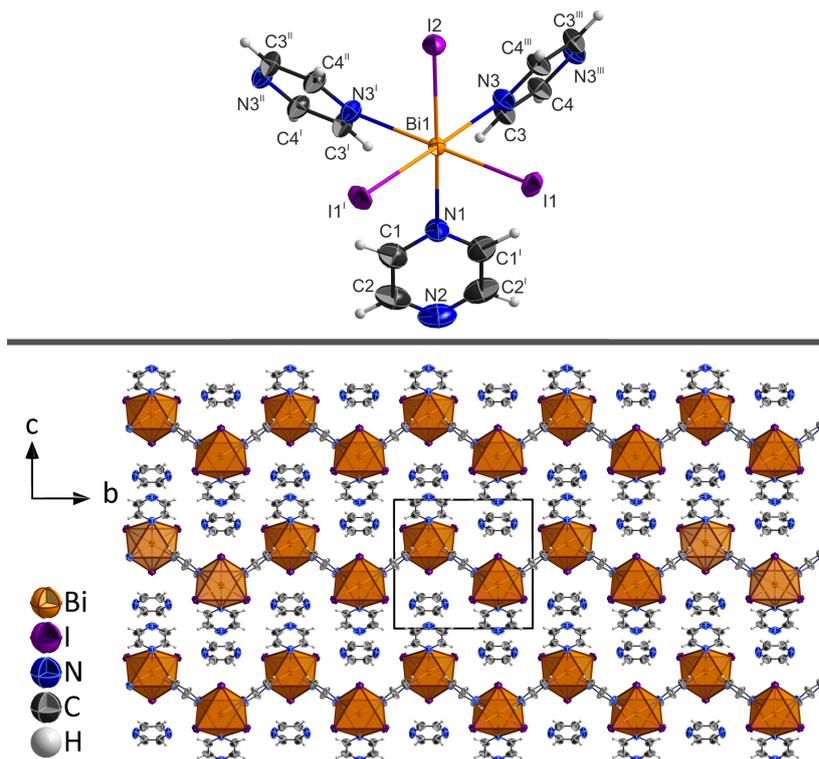


Abbildung C.3.11: Oben: Koordination der Bi-Atome in ${}^1_{}[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2] \cdot (\text{pyz})$ (**33**); unten: Kristallstruktur von **33** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieoperationen: ^I: $x, 1/2-y, z$; ^{II}: $1-x, -1/2+y, 1-z$; ^{III}: $1-x, 1-y, 1-z$.

schluss vor. Dadurch kommt es zur Koordination je eines *thf*-Moleküls an die Bismutatome, obwohl die konkurrierenden Pyrazinmoleküle eine höhere Affinität für eine Koordination an Bismutatome aufweisen als Tetrahydrofuran. Zwei der vier Iodidoliganden verknüpfen zwei $\{\text{Bi}_4\text{NO}\}$ -Oktaeder über eine Kante zu $\{\text{Bi}_2\text{I}_6\text{N}_2\text{O}_2\}$ -Doppeloktaedern. Diese werden ihrerseits entlang \vec{a} über die Pyrazinliganden zu Strängen verknüpft, während die *thf*-Moleküle terminal an die Bismutatome gebunden sind. Dadurch entstehen Zickzack-Stränge in denen die Verknüpfung der Bi(III)-Kationen alternierend über zwei Iodidoliganden und ein Pyrazinmolekül erfolgt. Die Kantenverknüpfung der Oktaeder erfolgt dabei äußerst asymmetrisch mit interatomaren Bi–I_{verbr} Abständen von 294.1 und 340.7 pm. Dies entspricht einem Verzerrungskoeffizienten $S_{I_{verbr}}^d$ ⁸ von 7.34% und liegt damit im Bereich der Werte, die für diejenigen Koordinationspolymere mit kantenverknüpften Oktaedern, die die stärksten Verzerrungen in der Halogenbrücke aufweisen, ermittelt wurden (vgl. Tabelle C.1.3, insbesondere **7** und **8**). Dieser Befund deutet auf ein leicht stereochemisch aktives freies Bi³⁺-Elektronenpaar hin.

⁸ $S^d = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (d_i - \tilde{d})^2} \cdot \tilde{d}^{-1}$ mit $\tilde{d} = 1/n \sum_{i=1}^n d_i$

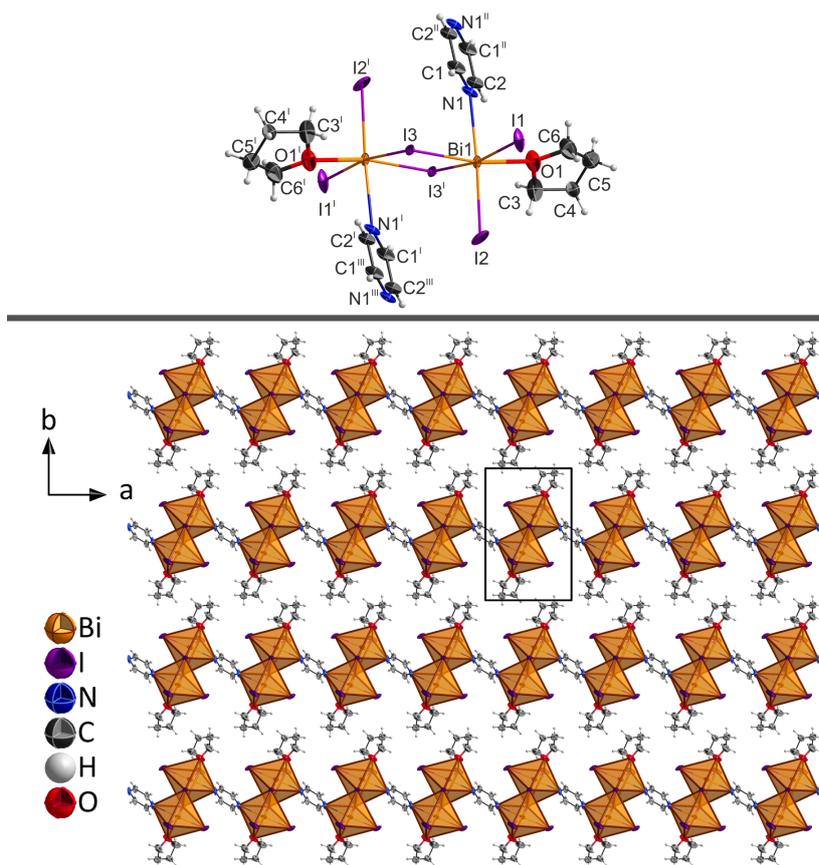


Abbildung C.3.12: Oben: Koordination der Bi-Atome in $^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**); unten: Kristallstruktur von **34** mit Blickrichtung entlang \vec{c} . Symmetrieeoperationen: I : $1-x, 1-y, 1-z$; II : $2-x, 1-y, 1-z$; III : $-1+x, y, z$.

Die interatomaren Bi–N und Bi–I Abstände in **33** und **34** stehen, abgesehen von dem größeren interatomaren Bi– I_{verbr} Abstand (340.7 pm) in **34**, in guter Übereinstimmung zueinander. Die interatomaren Bi–N Abstände in **33** belaufen sich auf 271.2(6) bzw. 278.6(4) pm und in **34** auf 278.1(10) pm, während die interatomaren Bi–I Abstände in **33** 288.73(4) pm sowie 290.66(5) pm betragen und in **34** in einem Bereich von 285.14(9) bis 294.11(8) pm liegen. Die interatomaren Abstände stehen in guter Übereinstimmung mit jenen, die für das verwandte CP $^2[\text{BiI}_3(\text{pyz})]^{[92]}$ beschrieben wurden, in dem die Bismutatome oktaedrisch von zwei Pyrazinmolekülen sowie je zwei verbrückenden und terminalen Iodidoliganden umgeben sind.

Neben den beschriebenen Koordinationspolymeren $^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**), $^3[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{pyz})_3]$ (X: Cl, I; **30**, **31**), $^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**), $^1[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2] \cdot (\text{pyz})$ (**33**) und $^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**) konnten ausgehend von SbBr_3 bzw. SbI_3 und Pyrazin die Komplexverbindungen $[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{pyz})]$ (X: Br (**35**), I (**36**)) dargestellt werden. Obwohl die Komplexe in unterschiedlichen Kristallsystemen kristallisieren (triklin, $P\bar{1}$ (**35**); monoklin, $P2_1/c$ (**36**)), sind die Strukturen der Komplexe eng verwandt, wie Abbildung C.3.13 verdeutlicht. Die grundlegenden Gitterparameter sind in Tabelle C.3.3 gezeigt, während ausführliche Informationen zur Einkristallstrukturanalyse in den Tabellen E.4.36 und E.4.37 im Anhang zu finden sind. In beiden Verbindungen

sind die Antimonatome von drei terminalen Halogenidoliganden und einem Pyrazinmolekül, die ein allgemeines Tetraeder bilden, umgeben. Diese Art der Ligandanordnung wird auch als wippen- oder schaukelförmige Geometrie bezeichnet. Das Auftreten dieser Koordinationspolyeder kann mit dem VSEPR-Modell⁹ erklärt werden: Die vier Liganden besetzen zusammen mit dem freien Elektronenpaar am Antimon(III)-Kation die Ecken einer trigonalen Bipyramide. Da das freie Elektronenpaar einen höheren sterischen Anspruch aufweist als die Bindungen zu den Liganden, kommt es zu einer Verzerrung, die in der wippenförmigen Anordnung der vier Liganden resultiert. Das Pyrazinmolekül verknüpft zwei dieser $\{\text{SbX}_3\text{N}\}$ -Tetraeder (X: Br (**35**), I (**36**)), wodurch die in Abbildung C.3.13 gezeigten dinuklearen Komplexverbindungen gebildet werden.

Tabelle C.3.3: Vergleich der Strukturparameter der Verbindungen **37-40**.

	37	38	39	40
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>C2/m</i>	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [pm]	697.62(13)	1381.72(10)	835.6(2)	876.34(4)
b [pm]	1628.2(3)	1617.29(12)	838.7(2)	878.78(4)
c [pm]	1085.9(2)	704.72(5)	1032.8(3)	1061.90(5)
α [°]	90	90	94.119(7)	93.532(2)
β [°]	90	109.203(4)	109.157(7)	112.094(2)
γ [°]	90	90	95.458(8)	98.134(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1233.4(4)	1487.17(19)	676.4(3)	744.21(6)
T [K]	100	100	100	100

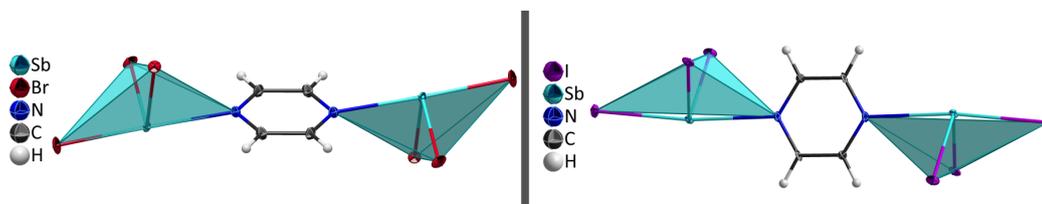


Abbildung C.3.13: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Sb}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**35**); rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})]$ (**36**).

In Reaktionen von SbCl_3 sowie BiX_3 (X: Cl, Br, I) mit Thiazol (*thz*) konnten im Rahmen dieser Arbeit die vier Komplexverbindungen $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (**37**) und $[\text{Bi}_2\text{X}_6(\text{thz})_4]$ (X: Cl (**38**), Br (**39**), I (**40**)) erhalten werden, deren Kristallstrukturen in den Abbildungen C.3.14 und C.3.16 gezeigt sind. Die entsprechenden grundlegenden Strukturparameter können Tabelle C.3.3 entnommen werden, detaillierte Informationen zur Einkristallstrukturanalyse den Tabellen E.4.38-E.4.41. **37** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma*. Das Antimonatom in dem Komplex ist von drei Chloridoliganden und zwei Thiazolmolekülen quadratisch pyramidal umgeben. Die apikale Position wird dabei von einem der

⁹VSEPR: valence shell electron pair repulsion

Chloridoliganden eingenommen, die basalen Liganden sind in *cis*-Anordnung gebunden. Das stereochemisch aktive freie Sb^{3+} Elektronenpaar besetzt in diesem Komplex die sechste Ecke der oktaedrischen pseudo-Struktur nach dem VSEPR-Modell.

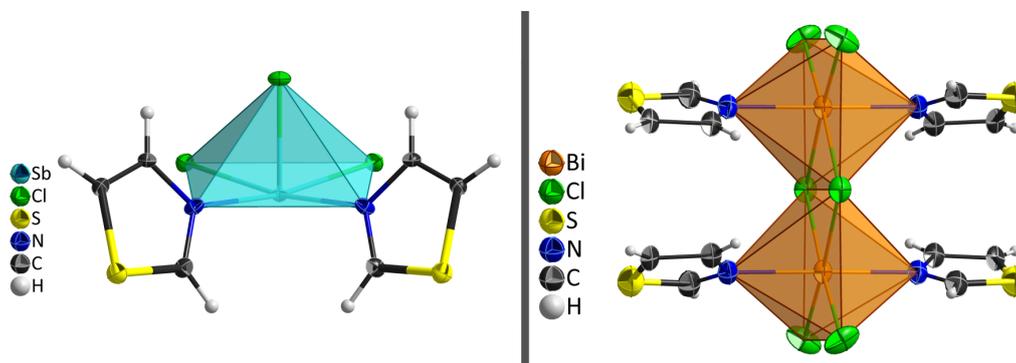


Abbildung C.3.14: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (**37**); rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_4]$ (**38**).

Das Pulverdiffraktogramm der Komplexverbindung $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (**37**) ist in Abbildung C.3.15 zusammen mit einer Simulation aus Einkristallstrukturdaten und dem Reflexmuster von Antimon(III)chlorid gezeigt. Ein Vergleich mit dem organischen Liganden Thiazol ist in diesem Fall nicht möglich, da Thiazol unter den Messbedingungen flüssig ist. Das erhaltene Diffraktogramm steht im Hinblick auf Reflexmuster und Intensitätsverteilung in guter Übereinstimmung mit der Simulation. Die Reflexpositionen sind auch im erhaltenen Diffraktogramm von **37** signifikant zu kleineren Braggwinkeln verschoben, was auf eine thermische Verlängerung der Gittervektoren zurückgeführt werden kann. So liegen die Hauptreflexe im erhaltenen Diffraktogramm bei 22.0 , 15.8 , 9.7 und 20.4° , während sie im simulierten Diffraktogramm bei 22.3 , 16.0 , 9.8 und 20.7° auftreten. Zwar treten keine Reflexe von SbCl_3 auf, jedoch sind mehrere Reflexe mit geringer Intensität im Diffraktogramm von Verbindung **37** enthalten, die auf eine unbekannte kristalline Nebenphase hindeuten. Die drei prominentesten dieser Reflexe wurden in Abbildung C.3.15 mit violetten Sternen markiert. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen leicht erniedrigte Werte für die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel auf und bestätigen damit die Beobachtung einer unbekannten Nebenphase im Pulverdiffraktogramm. Dass die Werte der Elementaranalyse im Vergleich mit berechneten Werten erniedrigt sind, weist darauf hin, dass in dieser Nebenphase ein höherer Anteil an anorganischen Atomen (Sb, Cl), als in **37** enthalten sein muss. Eine genauere Charakterisierung dieser Nebenphase konnte im Zuge dieser Arbeit nicht erreicht werden.

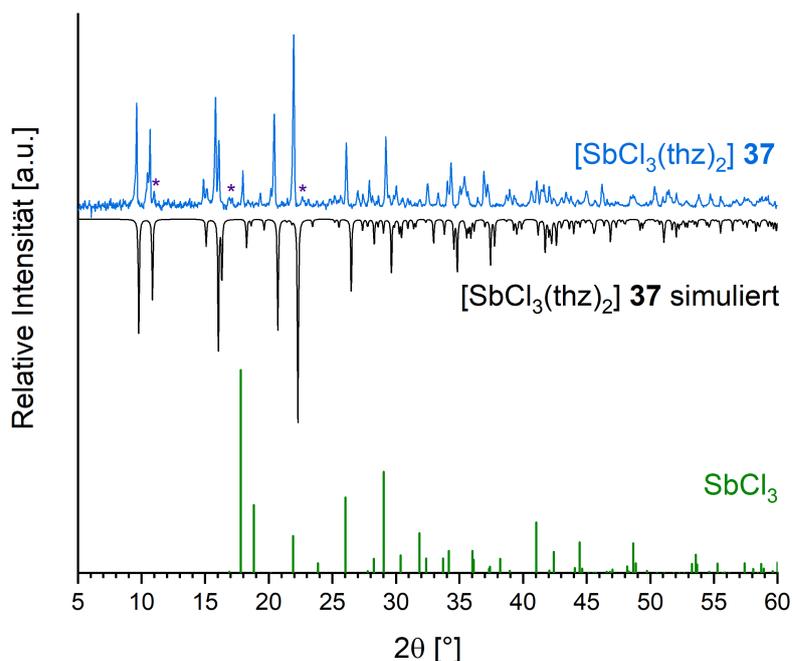


Abbildung C.3.15: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (**37**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten von SbCl_3 (grün).

Der Komplex BiCl_3 (**38**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/m$, während die Verbindungen BiBr_3 (**39**) und BiI_3 (**40**) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Die Bismutatome in den Komplexverbindungen **38-40** sind auf ähnliche Weise koordiniert wie die Sb- bzw. Bi-Atome in den Koordinationspolymeren ${}_{\infty}^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)) sowie in ${}_{\infty}^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ ^[69,81] (X: Cl, Br, I). Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre wird von vier Halogenidoliganden, sowie zwei *trans*-ständigen Thiazololiganden, die über das Stickstoffatom an die Bi(III)-Kationen gebunden sind, gebildet. Zwei der Halogenidoliganden verbrücken dabei zwei der $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder über eine Kante zu $\{\text{Bi}_2\text{X}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktadern, wie in den Abbildungen C.3.14 (rechts) und C.3.16 gezeigt. Die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen, die in **37** um die Antimonatome (quadratische $\{\text{SbCl}_3\text{N}_2\}$ -Pyramide) bzw. in **38** um die Bismutatome gebildet werden ($\{\text{BiCl}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder) verdeutlichen die stärkere Neigung des freien Elektronenpaares von Sb(III) stereochemische Aktivität zu zeigen im Vergleich mit jenem von Bi(III), die sich auch in den Strukturen der Koordinationspolymere mit linearen Bispyridylliganden (*4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy*) **1-15** zeigt (vgl. Kapitel C.1.2).

Die interatomaren E–X und E–N Abstände (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *pyz*, *thz*) aller beschriebenen pyrazin- und thiazolhaltigen Komplexverbindungen sind in Tabelle C.3.4 vergleichend aufgelistet. Alle Abstände liegen dabei in typischen Bereichen, die für vergleichbare Verbindungen, die in dieser Arbeit oder der Literatur beschrieben werden, beobachtet wurden.^[39,69,81,84,143–146] Die interatomaren Bi–X Abstände, die in Tabelle C.3.4 aufgelistet sind, zeigen, dass die Kantenverknüpfung in den drei bismuthaltigen Komplexen **38-40**

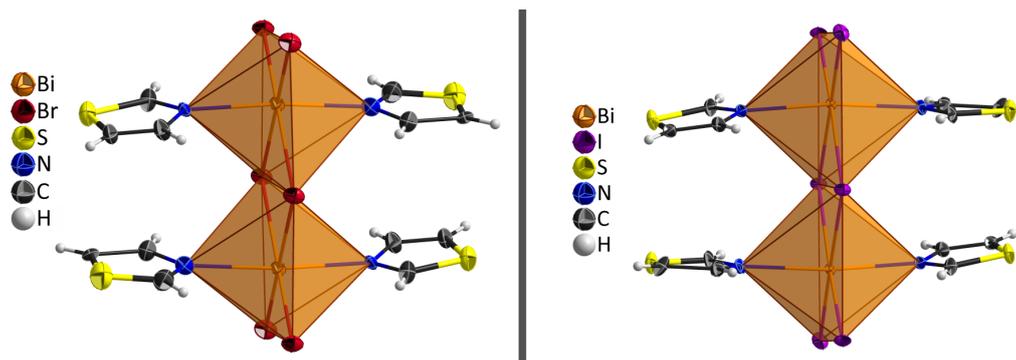


Abbildung C.3.16: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{thz})_4]$ (**39**); rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{thz})_4]$ (**40**).

sehr asymmetrisch erfolgt. Die entsprechenden Verzerrungsparameter $S_{I_{\text{verbr}}}^d$ ¹⁰ ergeben sich zu 6.3% (**38**), 5.5% (**39**) und 5.0% (**40**) und liegen damit im selben Bereich wie für die Verbindungen $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**) oder $\infty[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**), was als deutlicher Hinweis auf eine leichte stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares aufgefasst werden kann.

Tabelle C.3.4: Vergleich der interatomaren E–N und E–X Abstände der Komplexverbindungen **35–40**.

A–B [pm]	35	36	37
E–N	254.1(3), 254.6(3)	268.85(2)	243.8(3)
E–X	250.71(5)-267.04(5)	276.82(5)-282.69(5)	236.8(2), 254.57(10)
A–B [pm]	38	39	40
E–N	248.2(6)	246(2), 249(2)	250.3(3), 251(4)
E–X	253.0(2)-287.2(2)	268.7(2)-300.0(2)	289.80(3)-320.48(3)

Wie bereits in Kapitel C.3.1 erwähnt, war eine pulverdiffraktometrische Untersuchung der Koordinationspolymere $\infty[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2] \cdot (\text{pyz})$ (**33**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**) aufgrund ihrer hohen Labilität nicht möglich. **33** zersetzt sich bereits beim Einfüllen in die Glaskapillaren bzw. den luftdicht verschließbaren Silizium-Wafer im Handschuhkasten. Da Tetrahydrofuran das Kunststoffgehäuse des luftdicht verschließbaren Silizium-Wafers angreift, war eine Messung von **34** auf diese Weise nicht möglich. Ein Versuch **34** aus dem schwarzen Feststoff, der durch Trocknung von **34** erhalten wird, im Handschuhkasten durch Diffusion von *thf* in einer präparierten Glaskapillare zurückzubilden, führte lediglich zur Bildung eines orangefarbenen amorphen Feststoffes im Inneren der Kapillare.

Da Proben von $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**) keine Reflexe im Pulverdiffraktogramm aufweisen, was vermutlich auf eine Amorphisierung der Substanzen schon durch sanfteste mechanische Einwirkung zurückzuführen ist, und $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**), $[\text{Sb}_2\text{X}_6(\text{pyz})]$ (X: Br (**35**), I (**36**)),

¹⁰ $S^d = \sqrt{1/n \cdot \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2} \cdot \bar{d}^{-1}$ mit $\bar{d} = 1/n \sum_{i=1}^n d_i$

$[\text{Bi}_2\text{X}_6(\text{thz})_4]$ (X: Cl (**38**), Br (**39**), I (**40**)) lediglich als Nebenprodukte erhalten werden konnten, liefert die Pulverdiffraktometrie für diese Substanzen keine nützlichen Informationen zur Charakterisierung.

3.3 Thermische Eigenschaften

Um die thermische Umwandlung von ${}^1_\infty[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) in ${}^3_\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) unter Freisetzung von 0.5 Äquivalenten SbCl_3 pro Pyrazinliganden genauer zu untersuchen, wurde **29** mittels DSC-Analyse untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung C.3.17 dargestellt und weisen mehrere endotherme und exotherme Signale auf. Die endothermen Prozesse, die im Bereich von 135 bis etwa 210 °C ablaufen, deuten auf die beschriebene Reaktion hin, die in ebendiesem Temperaturbereich experimentell beobachtet werden kann (vgl. Kapitel C.3.1). Die folgenden exothermen Signale sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Zersetzungsprozesse von **30** zurückzuführen. Somit zeigt sich, dass **29** bis etwa 135 °C thermisch stabil ist, während die Struktur von **30** bis etwa 230 °C intakt bleibt. Dass bei der Umwandlung von **29** zu **30** SbCl_3 , das in diesem Temperaturbereich siedet (223 °C)^[2], als Nebenprodukt entsteht, führt zu zusätzlichen DSC-Signalen, wodurch eine genauere Zuordnung der Zersetzungsprozesse erschwert wird.

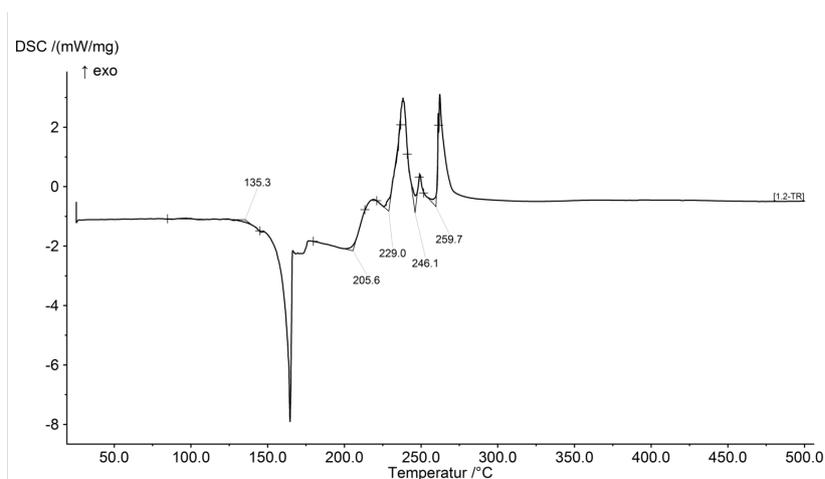


Abbildung C.3.17: DSC-Untersuchung von ${}^1_\infty[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

4 Spektroskopische Eigenschaften

4.1 Lumineszenzspektroskopie

In diesem Kapitel werden die Photolumineszenzeigenschaften der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten lumineszierenden Koordinationspolymere $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**), $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $\infty[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) beschrieben. Darüber hinaus werden die zugrundeliegenden photophysikalischen Mechanismen erläutert und mit Erkenntnissen für verwandte Verbindungen verglichen. Zunächst wird erneut ein kurzer Überblick über die Lumineszenz von Sb(III) und Bi(III) gegeben, die in Kapitel B.2.1 bereits beschrieben wurden.

Da beide Kationen eine ähnliche Valenzelektronenkonfiguration aufweisen ($[\text{Kr}]5s^2$ (Sb^{3+}), $[\text{Xe}]6s^2$ (Bi^{3+})), können ihre Lumineszenzeigenschaften häufig auf die gleichen photophysikalischen Prozesse zurückgeführt werden. Aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfiguration mit einem besetzten *s*-Orbital und unbesetzten *p*-Orbitalen resultiert die Lumineszenz der beiden Ionen Sb^{3+} und Bi^{3+} üblicherweise aus $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$ (*n*: 5(Sb), 6 (Bi)) Übergängen in Anregungs- und $ns^2 \leftarrow ns^1np^1$ Übergängen in Emissionsprozessen.^[29-34] Dabei weisen die Übergänge $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ und $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ (Anregung) sowie $^1\text{S}_0 \leftarrow ^3\text{P}_1$ (Emission) in aller Regel die größten Oszillatorstärken auf. Bei niedrigen Temperaturen kann ein thermischer Übergang zwischen dem $^3\text{P}_0$ und dem $^3\text{P}_1$ Zustand unterbunden werden, wodurch unter diesen Bedingungen Emission auch über den $^1\text{S}_0 \leftarrow ^3\text{P}_0$ Übergang beobachtet werden kann.

Darüber hinaus spielen auch unterschiedliche charge-transfer (CT) Prozesse eine wichtige Rolle für die Lumineszenzeigenschaften von Sb(III)- und Bi(III)-haltigen Substanzen. So treten beispielsweise in Verbindungen mit Übergangsmetallen, wie etwa Vanadaten oder Wolframat, metal-to-metal charge-transfer Übergänge (MMCT) auf.^[123-126] Die Anregung erfolgt dabei durch die Reduktion der ÜM^{n+} -Kationen (ÜM: Übergangsmetall) durch ein Elektron aus dem ns^2 -Orbital eines Sb^{3+} bzw. Bi^{3+} -Kations, die Emission vice versa. Des Weiteren konnten in Halogenobismutaten CT-Übergänge zwischen besetzten Ligandorbitalen, wie etwa den $3p$ -Orbitalen von Cl^- -Ionen, und den unbesetzten $6p$ -Orbitalen der Bi^{3+} -Kationen nachgewiesen werden.^[133,134] In ähnlicher Weise interagieren auch organische Liganden, die geeignete elektronische Zustände besitzen, über charge-transfer Prozesse mit Sb(III)- und Bi(III)-Kationen. Gerade die π^* -Orbitale elektronenarmer aromatischer Liganden, wie beispielsweise N-oxid-4,4'-Bipyridin oder 4,4'-Bipyridin, haben sich dabei als besonders geeignet erwiesen.^[69,70,148]

In oxidischen Wirtsgittern, die wenige Atom-% Bismut(III) enthalten, wurden außerdem inter-valence charge-transfer (IVCT) Prozesse nachgewiesen.^[127-130] Bei diesen erfolgt der charge-

transfer innerhalb von $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -Paaren. Dabei wird durch Absorption eines Photons ein Elektron aus dem $6s$ -Orbital des einen Bismutatoms angeregt und wird anschließend in ein $6p$ -Orbital des zweiten Bismutatoms übertragen, wodurch ein $\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{4+}$ -Paar im angeregten Zustand entsteht. Dieser Zustand relaxiert in der Regel durch Emission eines Photons, wodurch der $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -Grundzustand zurückgebildet wird. Derartige IVCT Prozesse wurden kürzlich erstmals in dem Bi-Koordinationspolymer $\infty[\text{Bi}(1,2,4,5\text{-BTC})]^{[37]}$ ($1,2,4,5\text{-BTC}$: 1,2,4,5-Benzotetracarboxylat) und konnten auch für einige der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen beobachtet werden.

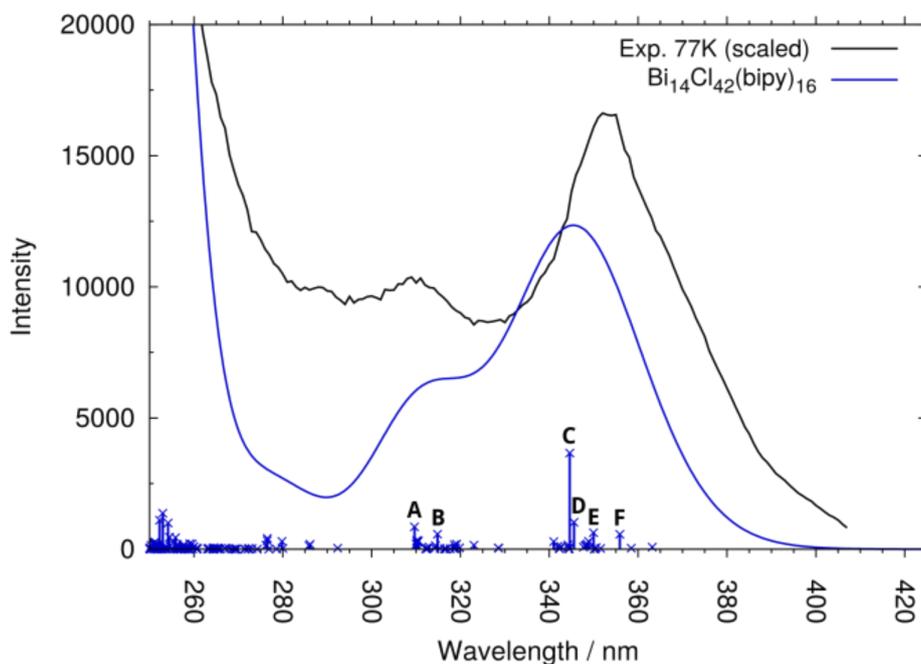
Verschiedene charge-transfer Prozesse spielen folglich für die Lumineszenzeigenschaften von antimon- und bismuthaltige Verbindungen in denen die elektronischen Zustände der Sb^{3+} bzw. Bi^{3+} -Kationen mit jenen ihrer Bindungspartner interagieren eine entscheidende Rolle. Daher sind die Sb- bzw. Bi-zentrierten Übergänge ($ns^2 \rightarrow ns^1 np^1$ ($n: 5(\text{Sb}), 6(\text{Bi})$) und $ns^2 \leftarrow ns^1 np^1$) zumeist auf Systeme beschränkt, in denen die Sb^{3+} bzw. Bi^{3+} -Kationen elektronisch weitgehend isoliert von ihrer chemischen Umgebung vorliegen. Da die organischen Liganden, die zur Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Koordinationspolymere verwendet wurden, allesamt über elektronenarme aromatische Systeme verfügen, werden die Lumineszenzeigenschaften dieser Koordinationspolymere entscheidend von charge-transfer Prozessen geprägt.

Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft mit den CPs $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ ($\text{E}: \text{Sb}, \text{Bi}; \text{X}: \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L}: 4\text{-bpe}, 4\text{-bpa}, 4\text{-bipy}$ (**1-6**, **8-15**)) liefern die quantenchemischen Berechnungen an Strukturausschnitten von $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]^{[69]}$ wichtige Einblicke in die elektronische Struktur der hier diskutierten Koordinationspolymere. Abbildung C.4.1 zeigt das experimentell erhaltene Anregungsspektrum (77 K) von $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ sowie die Ergebnisse der quantenchemischen sTDA/CAM-B3LYP/def2-SVP¹¹ Berechnungen, die von Dr. R. Sure (AG Prof. Dr. Grimme, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn) angefertigt wurden. Die Verwendung eines größeren Strukturausschnittes führte dabei zu einer höheren Übereinstimmung von Theorie und Experiment, was vor allem auf die bessere Beschreibung der Delokalisation der angeregten Zustände (vgl. Übergänge C und D in Abbildung C.4.1) zurückzuführen ist.

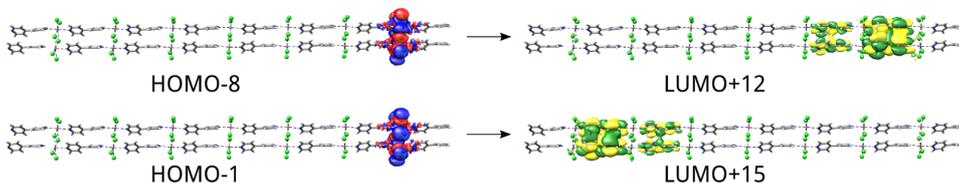
Die Berechnungen an $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ lassen vermuten, dass die breiten Anregungsbanden auf metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) Prozesse zurückzuführen sind, wobei der Grundzustand über die Bismutatome sowie die koordinierenden Chlor- und Stickstoffatome delokalisiert ist und die entsprechenden angeregten Zustände über die π -Systeme mehrerer organischer Liganden delokalisiert sind. Somit erfolgt durch die Absorption eines UV-Photons ein Energietransfer von den doppeloktaedrischen $\{\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{N}_2\}$ -Einheiten auf die umliegenden organischen Liganden. Die Orbitale des Grundzustands zeigen darüber hinaus deutlich, dass eine Betrachtung der Bismutatome analog zu dotierten Wirtsverbindungen nicht sinnvoll ist.

¹¹Methode: sTDA (simplified Tamm-Dancoff density functional approach);^[156,157] verwendetes Funktional: CAM-B3LYP; verwendeter Basissatz: def2-SVP.

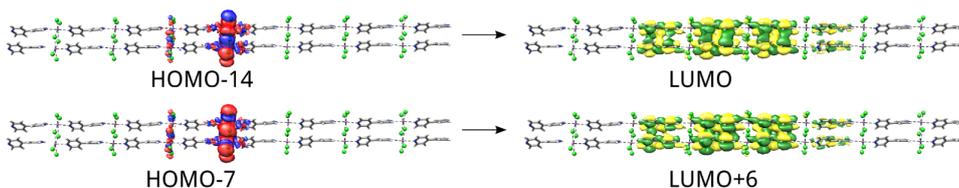
Folglich können bismutzentrierte $6s^2 \leftarrow 6s^1np^1$ Übergänge, die in isolierten Bi^{3+} -Kationen ablaufen, nicht ausschließlich für die Beschreibung der Photolumineszenzeigenschaften bismutbasierter Koordinationspolymere, die Halogenidoliganden und organische heteroaromatische Liganden enthalten, herangezogen werden.



A: 309.7 nm



C: 344.6 nm



D: 345.5 nm

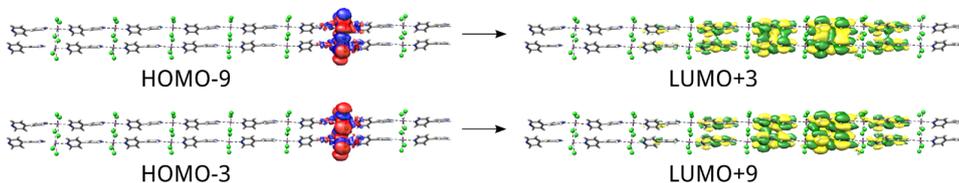


Abbildung C.4.1: Experimentell erhaltenes Anregungsspektrum von $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ (schwarz) und berechnetes Absorptionsspektrum (sTDA/CAM-B3LYP/def2-SVP) eines Ausschnitts des Polymeren (blau) mit Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge sowie Darstellungen der an den intensivsten Übergängen beteiligten Orbitale.^[69] Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry (Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry).

In allen in diesem Kapitel beschriebenen Koordinationspolymeren sind die Bismut- bzw. Antimonatome von Halogenidoliganden und aromatischen N-Donor Liganden umgeben. Die beteiligten Bindungen besitzen einen signifikanten kovalenten Anteil, was eine Delokalisation des elektronischen Grundzustands, ähnlich wie für $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ ^[69] in Abbildung C.4.1 gezeigt, zur Folge hat. Des Weiteren verfügen die verwendeten Liganden 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bpa*), 4-Cyanopyridin (*4-cypy*), 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*) und 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin (*4-tcpt*) alle über ein ausgedehntes π -System, das als Akzeptor eines charge-transfer Übergangs dienen kann. Da in allen erhaltenen Anregungsspektren der Koordinationspolymere $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**), $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty^1[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) und $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) ausschließlich vergleichbare breitbandige Prozesse zu erkennen sind, kann gefolgert werden (vgl. Abbildungen C.4.4 bis C.4.8), dass in allen untersuchten CPs die Anregung durch MLCT-Übergänge hervorgerufen wird. Dabei fungieren, wie für $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ ^[69] beschrieben, die $\{\text{E}_n\text{X}_m\text{N}_l\}$ -Koordinations-einheiten,¹² über die der elektronische Grundzustand delokalisiert ist, als Donoreinheiten und die π^* -Orbitale der organischen Liganden als Akzeptoreinheiten.

Für die Emission der Koordinationspolymere sind mehrere Prozesse von Bedeutung. Eine Beteiligung ligandzentrierter Fluoreszenz und Phosphoreszenz konnte für die CPs $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**), $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) und $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) gezeigt werden. Darüber hinaus erfolgt die Emission in $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**), $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (X: Cl (**4**), Br (**5**)), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (X: Cl (**10**), Br (**11**)), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (X: Cl (**13**), Br (**14**)), $\infty^1[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) und $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) über einen ligand-to-metal charge-transfer Prozess von einem angeregten elektronischen Zustands des jeweiligen organischen Liganden in den elektronischen Grundzustand, der über die $\{\text{E}_n\text{X}_m\text{N}_l\}$ -Koordinations-einheiten¹² delokalisiert ist. Dagegen spielen für die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**), in denen die Bismut- bzw. Antimonatome in Doppeloktaedern koordiniert vorliegen und somit $\text{E}^{3+}/\text{E}^{3+}$ -Paare ausbilden, inter-valence charge-transfer (IVCT) Übergänge eine entscheidende Rolle. In Abbildung C.4.2 sind die Photolumineszenzmechanismen der CPs $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**), $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty^1[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) und $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) schematisch in einem Jablonski-Diagramm zusammengefasst.

Generell weisen alle in diesem Kapitel vorgestellten Substanzen vergleichsweise niedrige Lumineszenzintensitäten bei Raumtemperatur auf. Daher wurden alle Untersuchungen bei re-

¹² $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_2\}$ -Doppeloktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**) bzw. quadratische $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ Pyramiden (**7**), bzw. $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder (X: Cl, Br; **16, 17**) bzw. die $\{\text{EX}_3\text{N}_3\}$ Oktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-20, 26**).

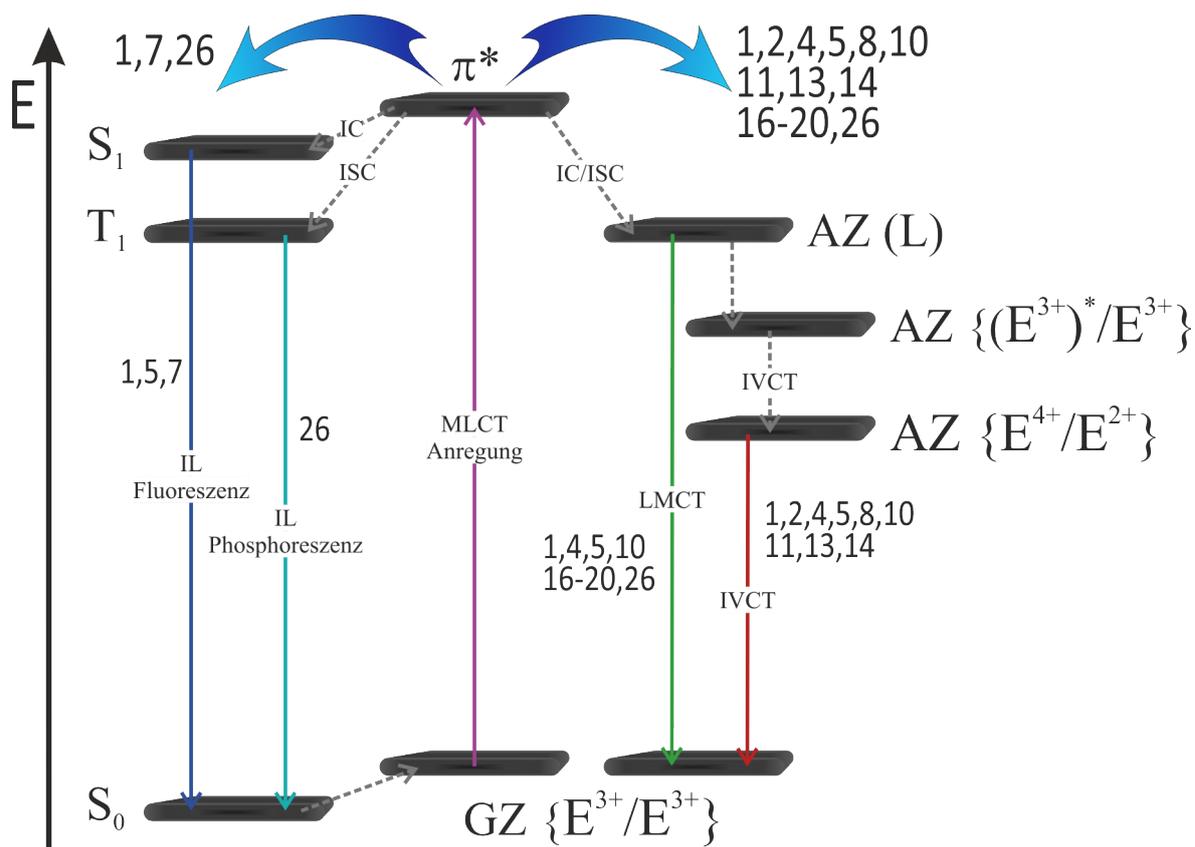


Abbildung C.4.2: Schematische Darstellung der Theorie, die zur Deutung der Photolumineszenz der Koordinationspolymere $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**), $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $\infty[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) in einem Jablonski-Diagramm. GZ: Grundzustand, AZ: angeregter Zustand. Durchgezogene Pfeile zeigen die Aufnahme bzw. Abgabe eines Photons an. Gestrichelte Pfeile symbolisieren strahlungslose Relaxationsprozesse.

duzierter Temperatur (Kühlung mit flüssigem Stickstoff, etwa 77 K) durchgeführt. Die Kühlung bewirkt, dass strahlungslose Relaxationskanäle durch die thermische Rigidifizierung der Struktur an Bedeutung verlieren, wodurch strahlende Relaxationsprozesse bevorzugt ablaufen. Somit nimmt die Emissionsintensität in der Regel bei niedrigen Temperaturen zu. Dabei zeigen lediglich die chlorid- und bromidhaltigen Koordinationspolymere Lumineszenz nach Anregung mit UV-Strahlung, während für die iodidhaltigen CPs keine Lumineszenz beobachtet werden konnte. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass die energetischen Unterschiede zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand in der Reihe Cl > Br > I sinkt. Dieser Trend konnte auch für die strukturell verwandten CPs $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ ^[69,81] (X: Cl, Br, I) beobachtet werden und wird dadurch untermauert, dass die chloridhaltigen CPs stets energiereichere Anregungsbanden aufweisen als ihre bromidhaltigen Analoga.

Im Folgenden werden die erhaltenen Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**), $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), $\infty[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X:

Cl, Br; **18-20**) und $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) detailliert diskutiert. Um die Zuordnung der Emissionsbanden zu ermöglichen, wurden die Abklingzeiten der Emissionsprozesse für die Verbindungen $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{L})_2]$ (L: *4-bpe* (**1**), *4-bpa* (**4**)), $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{L})_2]$ (L: *4-bpe* (**10**), *4-bpa* (**13**)), $\infty^2[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**), und $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) ermittelt, welche am Ende des Kapitels in Tabelle C.4.2 zusammengefasst sind. Eine Bestimmung der Abklingzeiten für die übrigen CPs war aufgrund der niedrigen Emissionsintensitäten nicht möglich.

Inter-valence charge-transfer Prozesse (IVCT) konnten für die CPs $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**) beobachtet werden. Diese Übergänge führen zu Emissionsbanden im roten Bereich des sichtbaren Spektrums und weisen abhängig von Zentralatom und organischem Liganden unterschiedliche Aufspaltungen auf. Alle Koordinationspolymere, die diese Emission im roten Spektralbereich aufweisen, enthalten $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_2\}$ -Doppeloktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br), über welche der elektronische Grundzustand delokalisiert ist. Demzufolge enthalten die CPs vorgebildete $\text{E}^{3+}/\text{E}^{3+}$ -Paare, wodurch inter-valence-charge-transfer (IVCT) Prozesse ermöglicht werden. Somit kann gefolgert werden, dass IVCT-Prozesse mit hoher Wahrscheinlichkeit einen entscheidenden Anteil zu der Lumineszenz dieser Verbindungen beitragen (vgl. Abbildung C.4.2). Die Maxima der entsprechenden Emissionsbanden sind in Tabelle C.4.1 vergleichend aufgeführt.

Die Koordinationspolymere $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) und $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**14**), deren Photolumineszenzspektren in Abbildung C.4.3 vergleichend dargestellt sind, zeigen einander sehr ähnliche Anregungs- und Emissionsspektren. Die entsprechenden Anregungsspektren zeigen breite Anregungsbanden mit Maxima bei 375 nm ($26\,667\text{ cm}^{-1}$, **8**), 322 nm ($31\,056\text{ cm}^{-1}$, **13**) bzw. 360 nm ($27\,778\text{ cm}^{-1}$, **14**). Zusätzlich zeigt das Anregungsspektrum von **8** eine weniger intensive Bande bei 333 nm ($30\,030\text{ cm}^{-1}$). Die unterschiedlichen energetischen Lagen der Banden zeigen, dass die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand von den gebundenen Liganden abhängig ist, wobei *4-bipy*- und Cl-Liganden zu energiereicheren Anregungsbanden führen als *4-bpa*- und Br-Liganden. Die Emissionsspektren aller drei Substanzen enthalten lediglich eine breite Emissionsbande mit Maximum bei 681 nm ($14\,684\text{ cm}^{-1}$, **8**), 684 nm ($14\,620\text{ cm}^{-1}$, **13**) bzw. 686 nm ($14\,577\text{ cm}^{-1}$, **14**). Im Gegensatz zu den Anregungsbanden weisen die Emissionsbanden keine Unterschiede in ihrer energetischen Lage auf. Daher kann angenommen werden, dass die Emissionsbanden durch einen Mechanismus hervorgerufen werden, der keine energetische Abhängigkeit von den Halogenidoliganden oder den organischen Liganden zeigt. Aufgrund der auffälligen Ähnlichkeit mit Emissionsbanden im roten Spektralbereich, die für die Koordinationspolymere $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (X: Cl (**1**), Br (**2**)), $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (X: Cl (**4**), Br (**2**)), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (X: Cl (**10**), Br (**11**)) beobachtet wurden, konnten alle diese Prozesse auf IVCT Prozesse zurückgeführt werden. Diese Interpretation wird durch die beobachteten Abklingzeiten dieser Prozesse gestützt. Diese liegen zwar in einem großen Bereich von $9.38(2)\,\mu\text{s}$ (**13**) bis $2.30(2)\,\text{ms}$ (**10**), deuten jedoch auf IVCT Prozesse hin, für die in der Literatur Abklingzeiten von etwa $100\,\mu\text{s}$ ^[127] bis $2.6\,\text{ms}$ ^[37] beschrieben wurden. Des Weiteren weist die Lage der Emissionsbanden im roten Spektralbe-

reich ebenfalls auf IVCT Übergänge hin, welche verglichen mit E^{3+} -zentrierten (E: Sb, Bi) Übergängen bei niedrigeren Energien auftreten.^[130,158]

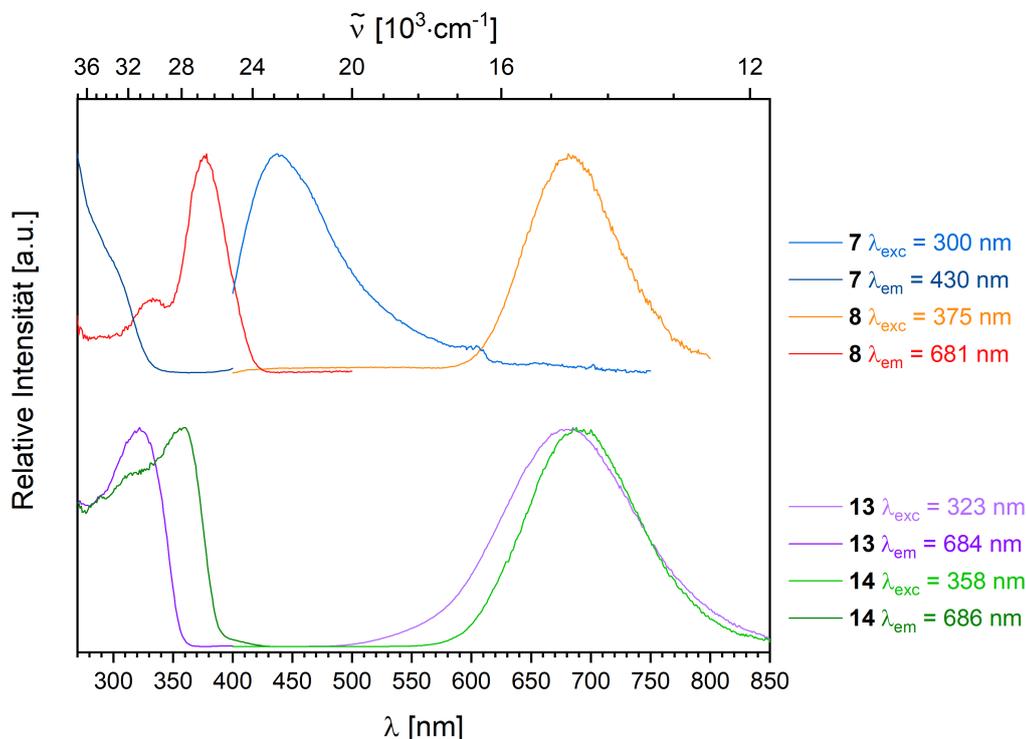


Abbildung C.4.3: Anregungs- und Emissionsspektren der Koordinationspolymere $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) (dunkelblau, blau), $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**) (rot, orange), $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) (violett, lila) und $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**14**) (dunkelgrün, grün). Gemessen bei 77 K.

$\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) unterscheidet sich in seinen Photolumineszenzeigenschaften (vgl. Abbildung C.4.3) signifikant von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**), was auf die deutlichen Unterschiede in den Kristallstrukturen (vgl. Kapitel C.1.2) zurückzuführen ist: Während die Koordinations-einheiten in **8** aus $\{\text{Sb}_2\text{Br}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaedern bestehen, enthält **7** quadratische $\{\text{SbCl}_3\text{N}_2\}$ -Pyramiden. Dies ist auf eine höhere stereochemische Aktivität des freien Sb-Elektronenpaares in **7** zurückzuführen. Im Anregungsspektrum von **7** ist lediglich eine Schulter bei 300 nm ($33\,333\text{ cm}^{-1}$) enthalten, während das globale Maximum bei $\lambda < 270\text{ nm}$ ($37\,037\text{ cm}^{-1}$) liegt. Das Emissionsspektrum von **7** weist eine breite Bande mit Maximum im blauen Spektralbereich bei 433 nm ($23\,095\text{ cm}^{-1}$) auf. Da in der Kristallstruktur von **7** keine vorgebildeten $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ -Paare enthalten sind, kann die Emission dieses CPs nicht mittels IVCT erklärt werden. Die kurze Abklingzeit von $3.60(2)\text{ ns}$, die für die Emissionsbande ermittelt wurde, führt zu dem Schluss, dass die Emission durch ligandbasierte Fluoreszenz hervorgerufen wird. Dadurch zeigt sich eine direkte Beziehung zwischen Kristallstruktur und Photolumineszenzeigenschaften: Ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar am E^{3+} -Kation verhindert die Ausbildung von $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaedern, wodurch die Emission via IVCT nicht möglich ist, weshalb andere Relaxationsprozesse, wie ligandbasierte Fluoreszenz an Bedeutung gewinnen.

Im Vergleich zu den Verbindungen $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) und $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**14**) weisen die Photolumineszenzspektren der übrigen doppelsträngigen Koordinationspolymere $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (X: Cl (**1**), Br (**2**)), $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (X: Cl (**4**), Br (**5**)), $\infty^1[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (X: Cl (**10**), Br (**11**)), in denen IVCT Übergänge auftreten, deutlich komplexere Bandenmuster auf. Abbildung C.4.4 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der CPs $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**), $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**2**) und $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**). Die Anregungsspektren der beiden chloridhaltigen Verbindungen **1** und **4** zeigen große Ähnlichkeiten. Während die Emissionsbanden im roten Spektralbereich durch je zwei breite Anregungsbanden mit Maxima bei 302 nm ($33\,113\text{ cm}^{-1}$) und 354 nm ($28\,249\text{ cm}^{-1}$, **1**) bzw. 294 nm ($34\,014\text{ cm}^{-1}$) und 348 nm ($28\,736\text{ cm}^{-1}$, **4**) gespeist werden, führt eine Anregung bei 369 nm ($27\,100\text{ cm}^{-1}$, **1**) bzw. 352 nm ($28\,409\text{ cm}^{-1}$, **4**) zur Emission im blauen Spektralbereich. Im Anregungsspektrum von **2** ist neben der Bande bei 337 nm ($29\,674\text{ cm}^{-1}$) das globale Maximum im sichtbaren Bereich bei 405 nm ($24\,691\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Das Anregungsspektrum von **5** zeigt ebenfalls zwei breite Banden (vgl. Abbildung C.4.5), von denen eine vor allem zur Emission im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums führt (329 nm, $30\,395\text{ cm}^{-1}$), während die andere in der Emission im roten Spektralbereich resultiert (396 nm, $25\,253\text{ cm}^{-1}$). Wie bereits ausführlich erläutert, sind diese Banden auf MLCT-Prozesse zwischen den Koordinationseinheiten und den π^* -Orbitalen der organischen Liganden zurückzuführen.

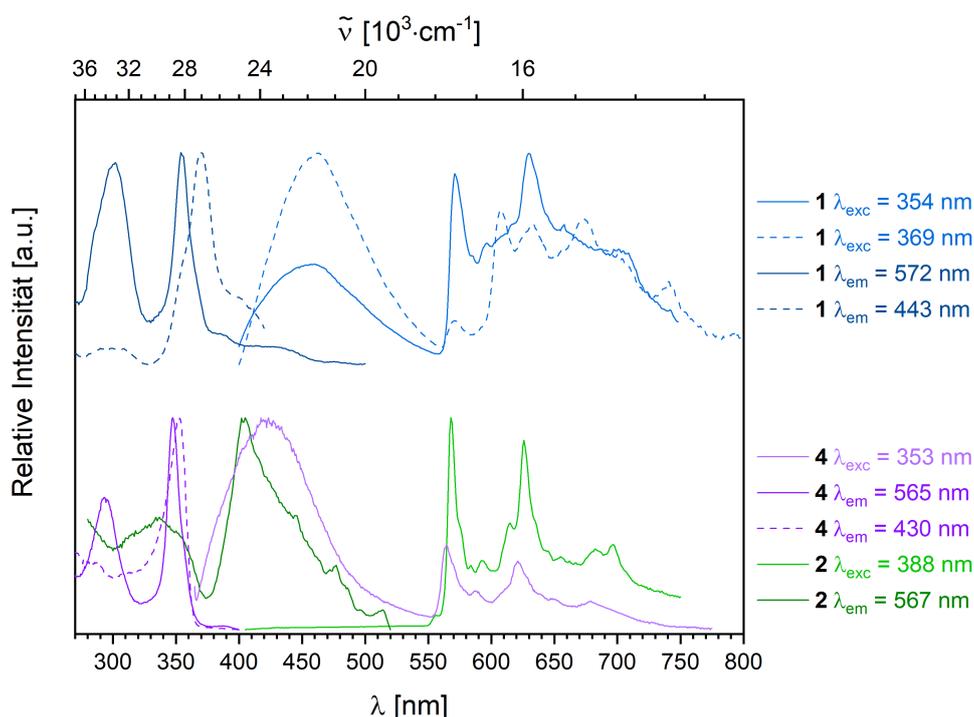


Abbildung C.4.4: Anregungs- und Emissionsspektren der Koordinationspolymere $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) (dunkelblau, blau), $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**2**) (dunkelgrün, grün) und $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**) (violett, lila). Gemessen bei 77 K.

In den Emissionsspektren der beiden chloridhaltigen Verbindungen $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) und $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**) sowie in jenem von $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**5**, s. Abbildung C.4.5) sind je ei-

ne breite Bande im blauen Spektralbereich (460 nm, $21\,739\text{ cm}^{-1}$ (**1**); 420 nm, $21\,739\text{ cm}^{-1}$ (**4**); 434 nm, $21\,739\text{ cm}^{-1}$ (**5**)) sowie breitbandige Emission mit mehreren Maxima im roten Bereich des sichtbaren Spektrums enthalten. Die Maxima der roten Emissionsbanden, die auffallende Ähnlichkeiten zueinander aufweisen, sind in Tabelle C.4.1 aufgelistet. Im Vergleich dazu zeigt das Emissionsspektrum von $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**2**) sehr ähnliche Emissionsbanden zwischen etwa 550 nm ($18\,182\text{ cm}^{-1}$) und 750 nm ($13\,333\text{ cm}^{-1}$) wie $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (X: Cl (**4**), Br (**5**)), jedoch keinerlei Emissionsbande im blauen Spektralbereich. Wie oben bereits erläutert, konnten die Emissionsbanden im roten Spektralbereich auf IVCT-Prozesse zurückgeführt werden. Die Emissionsbanden mit höherer Energie konnten durch die ermittelten Abklingzeiten ligandbasierter Fluoreszenz (**1**, 2.57(2) ns) bzw. LMCT Prozessen (**4**, 151(2) μs) zugeordnet werden. Bei den charge-transfer Prozessen könnte es sich beispielsweise um eine Umkehr der Anregungsprozesse handeln, also Übergänge zwischen π^* -Orbitalen der organischen Liganden und dem elektronischen Grundzustand, der über die $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_2\}$ -Doppeloktaeder delocalisiert ist wodurch die geringe Stoke's Verschiebung dieser Banden erklärt werden würde. Die Abklingzeiten der Emissionsbanden im blauen Spektralbereich für **5** und **10** konnten aufgrund der niedrigen Emissionsintensitäten nicht ermittelt werden. Da $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) und $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) sowie $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**5**) jeweils die gleichen organischen Liganden enthalten (4-bpe bzw. 4-bpa) kann angenommen werden, dass in **1** und **10** ligand-basierte Fluoreszenz auftritt, während die Emissionsbanden im blauen Spektralbereich für **4** und **5** auf LMCT-Prozesse zurückzuführen sind.

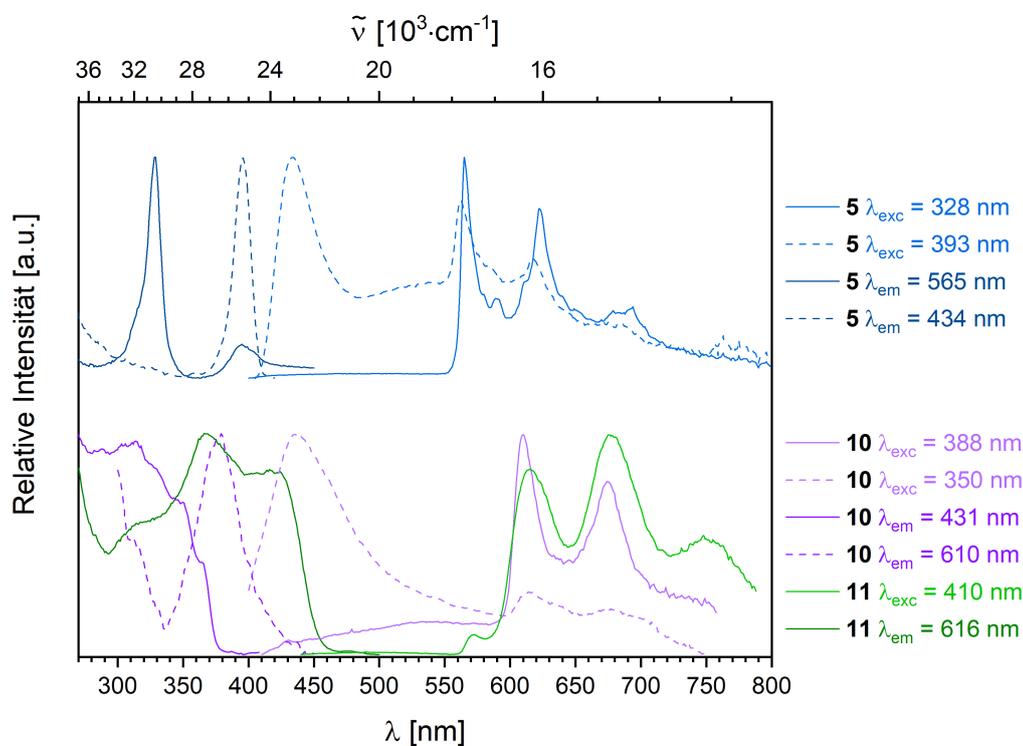


Abbildung C.4.5: Anregungs- (schwarz, grau) und Emissionsspektren (blau, violett) der Koordinationspolymere **5**, **10** und **11**. Gemessen bei 77 K.

Die beiden Emissionsbanden im blauen Spektralbereich, die für $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) und $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) beobachtet wurden, weisen sehr kurze Abklingzeiten von etwa 3 ns auf, wodurch diese Banden eindeutig Fluoreszenzprozessen zugeordnet werden können. Da die entsprechenden $S_1 \rightarrow S_0$ -Emissionen der organischen Liganden *4-bpe* bzw. *4-bipy* zu der energetischen Lage der beobachteten Banden passen, können diese einer Ligandfluoreszenz zugeordnet werden. Dass die theoretischen Berechnungen für $\alpha\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ ^[69] die Lokalisation der elektronischen Grundzustände an den $\{\text{E}_n\text{X}_m\text{N}_l\}$ -Koordinationsseinheiten¹³ belegen konnten, führt zu dem Schluss, dass die Energieniveaus der S_0 -Zustände der organischen Liganden energetisch nur wenig niedriger liegen als der Grundzustand. Ansonsten wäre ein thermischer Austausch zwischen dem S_0 - und dem Grundzustand, und dadurch auch eine ligandbasierte Fluoreszenz, bei erniedrigter Temperatur nicht möglich (vgl. Abbildung C.4.2). Diese Folgerung wird durch die vergleichsweise geringe Stoke's Verschiebung, die für diese Prozesse beobachtet wurde (vgl. Abbildungen C.4.3 und C.4.4) untermauert.

Die Emissionsspektren der beiden Koordinationspolymere $\infty[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (X: Cl (**10**), Br (**11**)) zeigen ebenfalls sehr ähnliche mehrbandige IVCT-Emission im roten Spektralbereich (vgl. Tabelle C.4.1 und Abbildung C.4.5). Darüber hinaus emittiert **10** breitbandig mit Maximum bei 436 nm ($22\,936\text{ cm}^{-1}$) mittels ligandbasierten Fluoreszenzübergängen. Die Anregungsspektren von **10** enthalten eine sehr breite Anregungsbande im Bereich von $\lambda < 375\text{ nm}$ ($26\,667\text{ cm}^{-1}$) mit einem Maximum bei 313 nm ($31\,949\text{ cm}^{-1}$), die zur Emission im blauen Spektralbereich führt. Die Emission im roten Bereich des sichtbaren Spektrums wird hingegen vor allem durch eine breite Anregungsbande bei 379 nm ($26\,385\text{ cm}^{-1}$) hervorgerufen. Auch im Anregungsspektrum der bromidhaltigen Verbindung **11** ist eine sehr breite Bande mit zwei Maxima bei 416 nm ($24\,038\text{ cm}^{-1}$) und 367 nm ($27\,248\text{ cm}^{-1}$) enthalten, die zu den Emissionsbanden im roten Spektralbereich führt.

Die Unterschiede in Bezug auf die Aufspaltung der roten Emission kann auf Einflüsse der Rigidität der jeweiligen Kristallstruktur zurückgeführt werden. Eine rigidere Struktur führt dabei zu einer besseren Auflösung einzelner strahlender photophysikalischer Prozesse und somit zu einem komplexeren Aufspaltungsmuster der roten Emission, wie es beispielsweise für $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) beobachtet wurde (vgl. Abbildung C.4.4). Eine niedrige Rigidität führt hingegen dazu, dass ein größerer Einfluss von Gitterschwingungen und somit eine Verbreiterung der Emissionsbanden beobachtet werden kann, was im Extremfall zu einer einzigen breiten Bande im Emissionsspektrum führt (vgl. beispielsweise Emissionsspektrum von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**) in Abbildung C.4.3). Dieser These folgend, kann eine Rigidifizierung der Strukturen nach folgenden Trends beobachtet werden: $\text{Bi} > \text{Sb}$; $4\text{-bpe} > 4\text{-bpa} > 4\text{-bipy}$; $\text{Cl} > \text{Br} (> \text{I})$. Diese Trends konnten durch die Analyse der enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen in den Koordinationspolymeren $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-*

¹³ $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_2\}$ -Doppeloktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**) bzw. quadratische $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ Pyramiden (**7**), bzw. $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder (X: Cl, Br; **16, 17**) bzw. die $\{\text{EX}_3\text{N}_3\}$ Oktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-20, 26**)

Tabelle C.4.1: Emissionsmaxima im roten Spektralbereich von **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**.

	Emissionsmaxima [nm], [cm ⁻¹]
${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (1)	571, 17 513 / 597, 16 750 / 608, 16 447 / 630, 15 873 / 674, 14 837 / 705, 14 184 / 741, 13 495
${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (2)	568, 17 606 / 593, 16 863 / 615, 16 260 / 626, 15 974 / 683, 14 641 / 697, 14 347
${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (4)	565, 17 699 / 588, 17 007 / 621, 16 103 / 679, 14 728
${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (5)	565, 17 699 / 589, 16 978 / 623, 16 051 / 694, 14 409
${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (8)	684, 14 684
${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (10)	610, 16 393 / 676, 14 793
${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (11)	615, 16 260 / 678, 14 749 / 747, 13 387
${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (13)	684, 14 620
${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (14)	686, 14 577

bpa, *4-bipy* (**1-6, 8-15**)) und ${}^1_{\infty}[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) ebenfalls nachgewiesen werden (s. Kapitel C.1.2).

Die beobachteten Abklingzeiten der Emission im roten Spektralbereich weisen signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Koordinationspolymeren auf (vgl. Tabelle C.4.2). Dabei zeigt ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) mit knapp 10 μs die kürzeste Abklingzeit während die CPs ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**) und ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**) mit 2000 μs (**4**) bzw. 2300 μs um den Faktor 200 längere Abklingzeiten aufweisen. Die beobachtete Abklingzeit von ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) liegt mit etwa 700 μs zwischen den beiden Extremen. Somit weisen auch die Abklingzeiten auf IVCT-Prozesse, welche typischerweise Abklingzeiten in der Größenordnung einiger hundert Mikrosekunden aufweisen, hin (vgl. Kapitel B.2.1).^[31,37,127,131] Die signifikanten Unterschiede in den Abklingzeiten können anhand der vorliegenden Daten nicht erschöpfend erläutert werden. Sie scheinen aber weder durch die Substitution von Bismut durch Antimon, noch durch Unterschiede der organischen Liganden hervorgerufen zu werden, da die Abklingzeiten der *4-bpe*-haltigen und *4-bpa*-haltigen CPs, die Bismut enthalten (**1** und **4**), einen gegenläufigen Trend zu jenen, die Antimon enthalten (**10** und **13**), zeigen. Folglich haben auch Unterschiede der organischen Liganden keinen eindeutigen Einfluss auf die Abklingzeiten der Emissionsprozesse. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass die Verzerrung der Koordinationsumgebung eine entscheidende Rolle für die photophysikalischen Prozesse einnimmt. Eine ähnlich Abhängigkeit konnte bereits für die Lumineszenz von Bi^{3+} -Kationen in anorganischen Wirtsgittern festgestellt werden.^[117–122] Allerdings kann diese Theorie mithilfe der vorliegenden Daten nicht belegt werden.

Die beiden Emissionsbanden im blauen Spektralbereich, die für ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) und ${}^1_{\infty}[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) beobachtet wurden, weisen sehr kurze Abklingzeiten von etwa 3 ns auf, wodurch diese Banden eindeutig Fluoreszenzprozessen zugeordnet werden können. Da die entsprechenden $S_1 \rightarrow S_0$ -Emissionen der organischen Liganden *4-bpe* bzw. *4-bipy* zu der energetischen Lage der beobachteten Banden passen, können diese einer Ligandfluoreszenz zugeordnet werden. Dass die theoretischen Berechnungen für $\alpha\text{-}{}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ ^[69] die Lokalisation der elektronischen Grundzustände an den $\{\text{E}_n\text{X}_m\text{N}_l\}$ -Koordinationsseinheiten¹⁴ belegen konnten, führt zu dem Schluss, dass die Energieniveaus der S_0 -Zustände der organischen Liganden energetisch nur wenig niedriger liegen als der Grundzustand. Ansonsten wäre ein thermischer Austausch zwischen dem S_0 - und dem Grundzustand, und dadurch auch eine ligandbasierte Fluoreszenz, bei erniedrigter Temperatur nicht möglich (vgl. Abbildung C.4.2). Diese Folgerung wird durch die vergleichsweise geringe Stoke's Verschiebung, die für diese Prozesse beobachtet wurde (vgl. Abbildungen C.4.3 und C.4.4) untermauert.

Die chlorid- bzw. bromidhaltigen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), ${}^2_{\infty}[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) und ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) zeigen Photolumineszenz bei Anregung mit UV-Strahlung, die mithilfe der ermittelten Lebensdauern für **18**, **19** und **26**, die zwischen 400 und 1000 μs liegen (vgl. Tabelle C.4.2), auf charge-transfer Übergänge zurückgeführt werden konnten. Da, abgesehen von **26**, in diesen Verbindungen die E^{3+} -Kationen keine Paare ausbilden, spielen IVCT Prozesse für die Lumineszenzeigenschaften dieser Substanzen keine Rolle. Daher stellen LMCT Prozesse, bei welchen der angeregte Zustand über die organischen Liganden delokalisiert ist, die plausibelste Erklärung für die auftretenden Emissionsbanden dar. Darüber hinaus tritt in **26** ligandbasierte Phosphoreszenz mit einer Lebensdauer von 9.9(1) ms auf. Die Anregungsspektren sind wie jene der Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**) sowie ${}^1_{\infty}[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) von breiten Banden geprägt. Auch wenn die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Koordinationspolymeren **16-20**, **26** und $\alpha\text{-}{}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$ ^[69] weniger stark ausgeprägt sind, als für ${}^1_{\infty}[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**), führt der hohe kovalente Bindungsanteil zwischen Liganden und Zentralatom zu einer Delokalisation des elektronischen Grundzustands über die $\{\text{EX}_n\text{N}_m\}$ -Oktaeder. Darüber hinaus verfügen die organischen Liganden 4-Cyanopyridin (*4-cypy*), 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*) und 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin (*4-tcpt*) über elektronenarme aromatische Systeme, die als Akzeptoreinheiten für CT-Prozesse fungieren können. Somit werden auch diese Anregungsbanden metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) Übergängen zwischen dem elektronischen Grundzustand und den π^* -Orbitalen der organischen Liganden zugeordnet.

¹⁴ $\{\text{E}_2\text{X}_6\text{N}_2\}$ -Doppeloktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**) bzw. quadratische $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ Pyramiden (**7**), bzw. $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaeder (X: Cl, Br; **16**, **17**) bzw. die $\{\text{EX}_3\text{N}_3\}$ Oktaeder (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-20**, **26**)

Während im Anregungsspektrum von ${}^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) das globale Maximum bei 343 nm ($29\,155\text{ cm}^{-1}$) liegt, können für ${}^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) zwei Maxima bei 340 nm ($29\,412\text{ cm}^{-1}$) und 378 nm ($26\,455\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die Emissionsspektren von **16** und **17** weisen lediglich eine breite Emissionsbande mit Maximum bei 490 nm ($20\,408\text{ cm}^{-1}$, **16**) bzw. 543 nm ($18\,416\text{ cm}^{-1}$, **17**) (s. Abbildung C.4.6) auf. Aufgrund der engen strukturellen und chemischen Verwandtschaft der beiden CPs können die Unterschiede in Anregung und Emission auf den Einfluss der Halogenidoliganden (X: Cl (**16**), Br (**17**)) zurückgeführt werden. Dies weist, in Anlehnung an die Berechnungen an $\alpha\text{-}{}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})]$,^[69] auf eine Beteiligung der Halogenidoliganden am elektronischen Grundzustand hin, da die Anregung über MLCT Prozesse in π^* -Orbitale der *4-cypy* Liganden erfolgt. Außerdem liegt die Vermutung nahe, dass der elektronische Zustand, von welchem die Emission erfolgt, ebenfalls über die organischen Liganden delokalisiert ist und die Emissionsbanden für **16** und **17** somit mit ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) Prozessen erklärt werden können.

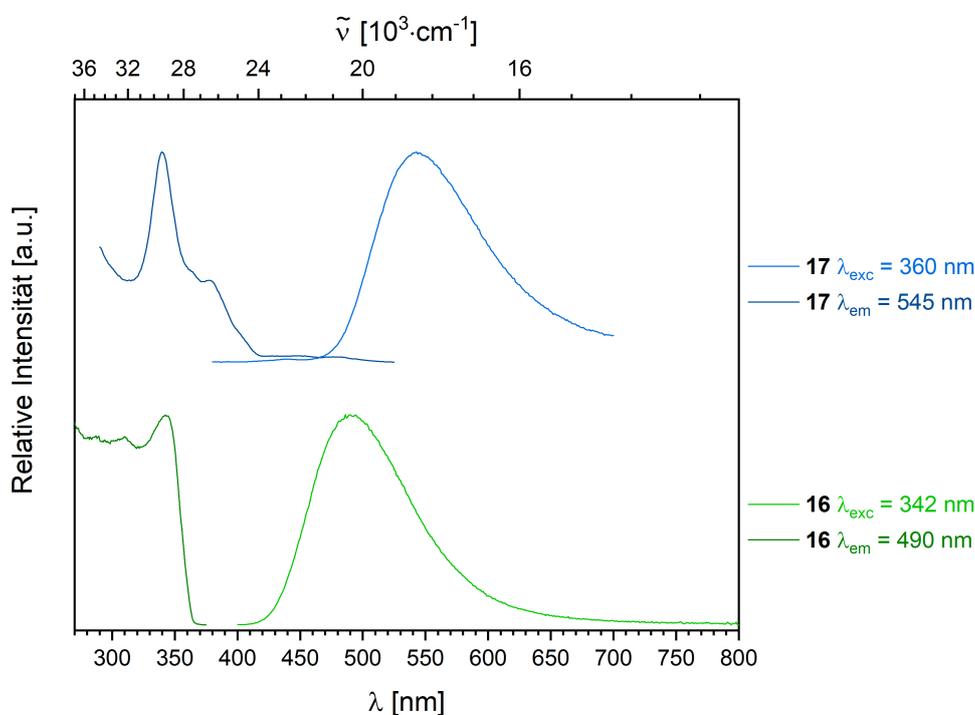


Abbildung C.4.6: Anregungs- und Emissionsspektren der Koordinationspolymere ${}^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) (dunkelgrün, grün) und ${}^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) (dunkelblau, blau). Gemessen bei 77 K.

Die drei Koordinationspolymere ${}^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; **18-20**) zeigen nicht nur große Ähnlichkeit hinsichtlich ihrer Struktur (vgl. Kapitel C.2.2), sondern weisen auch ähnliche Photolumineszenzeigenschaften auf, insbesondere in Bezug auf ihre Emissionsspektren, wie in Abbildung C.4.7 zu erkennen ist. Die entsprechenden Anregungsspektren enthalten breitbandige MLCT-Signale. Hier treten die Unterschiede zwischen den bismuthaltigen Verbindungen (**18**, **19**) und der antimonhaltigen Substanz (**20**) deutlicher hervor, als in den CPs ${}^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**,

13, 14). Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Koordinationsumgebung der Sb^{3+} - bzw. Bi^{3+} -Kationen einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Zustände hat, die über die $\{\text{EX}_n\text{N}_m\}$ -Oktaeder delokalisiert sind. Dies äußert sich in einer signifikanten bathochromen Verschiebung des Anregungsmaximums bei Substitution von Bi^{3+} (**18, 19**) durch Sb^{3+} (**20**). Ob dabei Anzahl und Anordnung der organischen Liganden und der Halogenidoliganden¹⁵ oder die Koordination in Einzeloktaedern (**16-21**) statt in Doppeloktaedern (**1-6, 8-15**) entscheidend ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden, da für $\infty^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) und $\infty^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**) keine antimonhaltigen Vergleichsverbindungen erhalten werden konnten. Während die Anregungsmaxima für $\infty^2[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**) und $\infty^2[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**) bei 392 nm ($25\,510\text{ cm}^{-1}$) bzw. 370 nm ($27\,027\text{ cm}^{-1}$) zu finden sind, zeigt $\infty^2[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**) ein signifikant bathochrom verschobenes Maximum bei $24\,155\text{ cm}^{-1}$ (414 nm).

Alle drei CPs weisen breitbandige Emission mit Maxima bei 551 nm ($18\,149\text{ cm}^{-1}$, **18**), 500 nm ($20\,000\text{ cm}^{-1}$, **19**) bzw. 567 nm ($17\,637\text{ cm}^{-1}$, **20**) auf, welche auf LMCT Prozesse zurückgeführt werden. Da in den Strukturen dieser CPs ebenfalls keine $\text{E}^{3+}/\text{E}^{3+}$ -Paare enthalten sind und die energetischen Unterschiede der Emissionsbanden nicht mit ligand- oder antimon- bzw. bismutzentrierten Übergängen erklärt werden können, erscheint eine Interpretation als LMCT Prozesse ebenso wie für die Koordinationspolymere $\infty^1[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)) plausibel. Diese Deutung wird durch die ermittelten Lebensdauern für die Emission von **18** und **19** unterstrichen, welche mit $493(3)\mu\text{s}$ (**18**) und $421(8)\mu\text{s}$ (**19**) auf LMCT-Prozesse hindeuten.

Das Anregungsspektrum von $\infty^2[\text{SbX}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**) (vgl. Abbildung C.4.7) zeigt eine breite Bande mit bathochromer Verschiebung verglichen mit jenen in den Spektren von $\infty^2[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**) und $\infty^2[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**), während die breite Emissionsbande im Vergleich mit jener, die für **18** beobachtet wurde, nahezu keine Verschiebung sondern lediglich eine leichte Verbreiterung aufweist. Der Einfluss einer Substitution von Bismut- durch Antimonatome hat folglich in der oktaedrischen Koordinationsumgebung der Koordinationspolymere **18-20** größere Auswirkung auf die Photolumineszenzeigenschaften als in $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14**), in denen die Bismut- bzw. Antimonatome in Doppeloktaedern koordiniert sind. Da die Emissionsintensität dieses CPs nur sehr schwach ist, konnte der Emissionsprozess nicht durch Untersuchung der Abklingzeit detaillierter analysiert werden. Weil sich die Emissionsspektren von **20** und **18** jedoch deutlich weniger unterscheiden als die jeweiligen Anregungsspektren, kann angenommen werden, dass der Austausch von Bismut- durch Antimonatome einen deutlich geringeren Einfluss auf die Emission zur Folge hat. Davon abgesehen, sollten vergleichbare photophysikalische Prozesse für die Emissionsbanden verantwortlich sein, unabhängig davon welches Gruppe-15-s²-Kation enthalten ist (vgl. Kapitel B.2).

¹⁵Im Gegensatz zu den *trans*- $\{\text{EX}_4\text{N}_2\}$ -Oktaedern, die in den CPs **1-6** sowie **8-15** auftreten, enthalten die Verbindungen **18-21** *fac*- $\{\text{EX}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder.

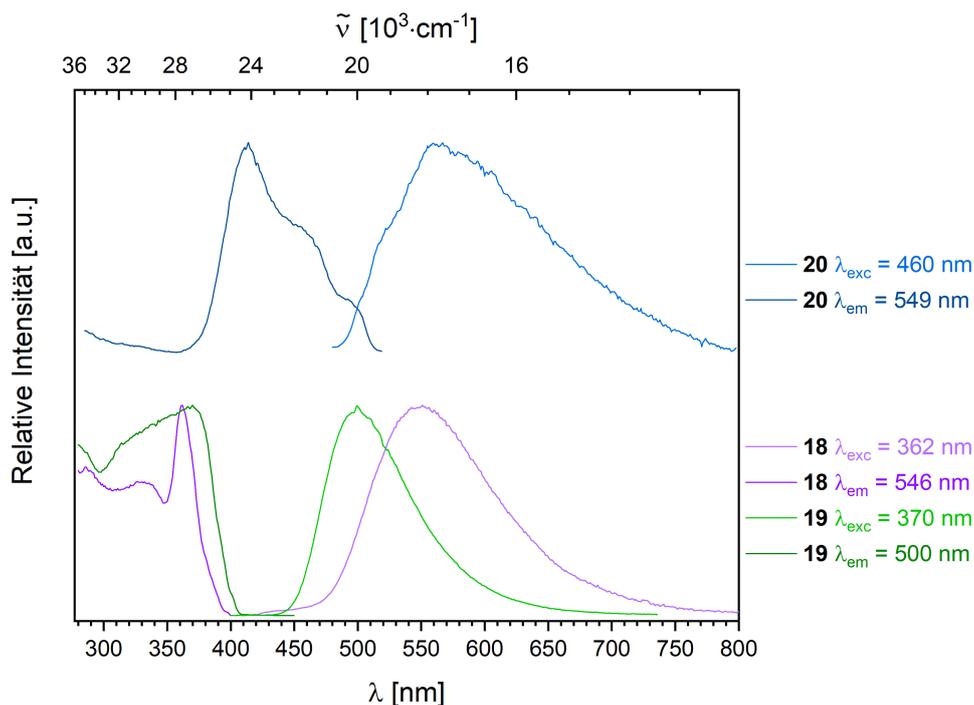


Abbildung C.4.7: Anregungs- und Emissionsspektren der Koordinationspolymere $\infty^2[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**) (violett, lila), $\infty^2[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**) (dunkelgrün, grün) und $\infty^2[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**) (dunkelblau, blau). Gemessen bei 77 K.

Im Anregungsspektrum des Koordinationspolymers $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) sind zwei breite Banden bei 355 nm ($28\,169\text{ cm}^{-1}$) und 417 nm ($23\,981\text{ cm}^{-1}$) sowie eine Schulter bei 438 nm ($22\,831\text{ cm}^{-1}$) enthalten, die mit jenen der bereits besprochenen CPs vergleichbar sind. Wie oben bereits erläutert wurde, können auch diese metal-to-ligand charge-transfer Übergängen von den $\{\text{BiBr}_5\text{N}\}$ -Oktaedern auf die π -Systeme der 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin-Moleküle zugeschrieben werden. Die Emission des Koordinationspolymers $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) zeigt eine Besonderheit im Vergleich mit den übrigen in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen. Im Emissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 417\text{ nm}$) von **26** sind zwei überlappende Banden mit Maxima bei 479 nm ($20\,877\text{ cm}^{-1}$) und 520 nm ($19\,231\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Die erwähnte Besonderheit besteht in der Verschiebung des Maximums geringerer Energie in Abhängigkeit der Energie der eingestrahlteten Photonen von 510 nm ($19\,608\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 355\text{ nm}$) bis 538 nm ($18\,587\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 438\text{ nm}$), während die Lage der energiereicheren Bande keine Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigt. Abbildung C.4.9 veranschaulicht die daraus resultierende Farbänderung der beobachteten Emission von türkis ($\lambda_{exc} = 355\text{ nm}$) nach grün ($\lambda_{exc} = 438\text{ nm}$). Die beiden Emissionsbanden unterscheiden sich signifikant in ihren Abklingzeiten. (vgl. Tabelle C.4.2) Während für die Emissionsbande bei 479 nm ($20\,877\text{ cm}^{-1}$) eine Abklingzeit von etwa $900\text{ }\mu\text{s}$ ermittelt wurde, weist die Bande bei 520 nm ($19\,231\text{ cm}^{-1}$) eine Abklingzeit von $10\,000\text{ }\mu\text{s}$ auf. Dies führt zu dem Schluss, dass die beiden Banden durch unterschiedliche photophysikalische Prozesse hervorgerufen werden. Die Tatsache, dass sich das Maximum der energieärmeren Bande in Abhängigkeit der Energie der eingestrahlteten Photonen

verschiebt, während das Maximum der energiereicheren Bande nicht durch die Photonenenergie beeinflusst wird, bestätigt diese Folgerung. Die sehr lange Abklingzeit der energieärmeren Emissionsbande weist auf eine Beteiligung von quantenmechanisch verbotenen Übergängen hin (vgl. Kapitel B.2). Somit kommen sowohl der Triplettzustand des Liganden (T_1), als auch der entsprechende Zustand der Bismutatome (3P_0), der zusammen mit Orbitalen der koordinierenden Atome einen über die $\{\text{BiBr}_5\text{N}\}$ -Oktaeder delokalisierten Zustand bildet, als strahlende Zustände infrage. Da die energiereichere Bande keinen Einfluss der Energie der eingestrahlichten Photonen zeigt, kann angenommen werden, dass sich der Übergang auf eine Baueinheit des Koordinationspolymers beschränkt. Somit wird diese Bande als Phosphoreszenzübergang am organischen Liganden interpretiert (vgl. Abbildung C.4.2), da im Anregungsprozess die π^* -Orbitale von *4-tcpt* populiert werden. Eine weitere mögliche Erklärung stellt ein IVCT Übergang dar, da in **26** vorgeformte $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -Paare enthalten sind. Aufgrund der energetischen Lage der Emissionsbande im Vergleich mit den IVCT Prozessen in den Koordinationspolymeren $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Bi, Sb; X: Cl, Br; L: *4-bipy*, *4-bpe*, *4-bpa*; **1**, **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**) sowie der sehr langen Lebensdauer, erscheint diese Interpretation jedoch weniger wahrscheinlich als eine ligandenzentrierte Phosphoreszenz.

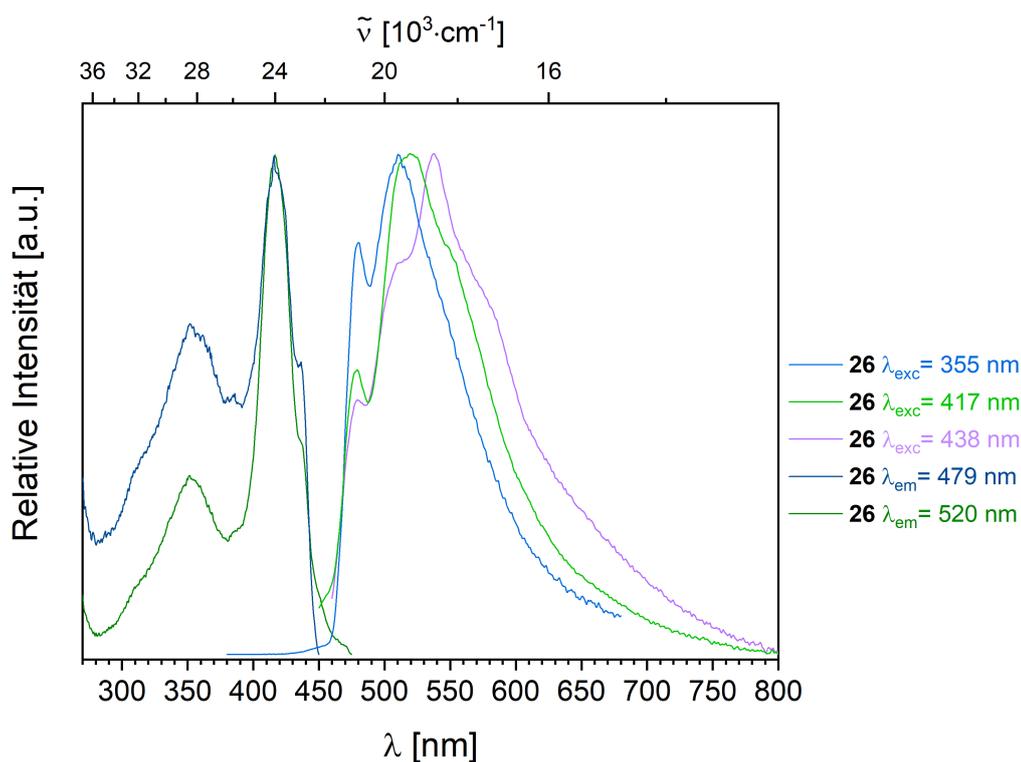


Abbildung C.4.8: Anregungs- (schwarz, grau) und Emissionsspektren (blau, violett, grün) des Koordinationspolymers **26**. Gemessen bei 77 K.

Die Auswertung der Photolumineszenzdaten der in dieser Arbeit beschriebenen Koordinationsverbindungen zeigt, dass die Neigung zur Relaxation via Emission eines Photons in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ signifikant abnimmt. Während chloridhaltige Verbindungen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (etwa 77 K) häufig intensiv lumineszieren, weisen die entsprechenden

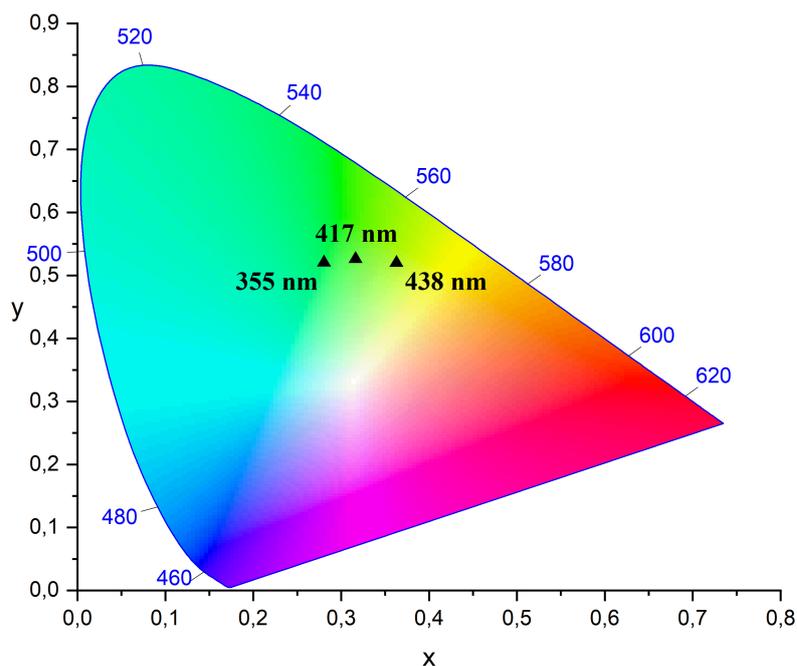


Abbildung C.4.9: Veranschaulichung der Änderung der Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge in einem CIE Farbpunktdiagramm nach dem CIE Normalvalenzsystem (CIE 1931) für **26**.

bromidhaltigen Analoga signifikant geringere Intensitäten auf. Photolumineszenz iodidhaltiger Verbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Dieser Trend wurde bereits für die Koordinationspolymere $\infty[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ (X: Cl, Br, I) beobachtet.^[69,81] Auch im Vergleich isostruktureller antimon- und bismuthaltiger Verbindungen ist ein deutlicher Trend zu erkennen. So zeigen die bismuthaltigen Vertreter stets deutlich intensivere Photolumineszenz.

Die Erläuterungen in diesem Kapitel zeigen deutlich, dass die Photolumineszenzeigenschaften antimon- und bismutbasierter Koordinationspolymere, gerade im Hinblick auf Emission, von verschiedenen photophysikalischen Prozessen, insbesondere von charge-transfer Übergängen, geprägt sind. Dabei wird der Emissionskanal maßgeblich durch die Kristallstruktur der Materialien bestimmt, indem beispielsweise E^{3+} -Paare (E: Sb, Bi) gebildet werden, wodurch IVCT Prozesse ermöglicht werden. Somit stellt diese Verbindungsklasse vielversprechende Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung der Photolumineszenzeigenschaften über diese Struktur-Eigenschafts-Beziehung in zukünftigen Untersuchungen dar. Die geringen Emissionsintensitäten unter Normalbedingungen lassen eine konkrete Anwendung derartiger Materialien zum jetzigen Zeitpunkt dennoch als eher unwahrscheinlich erscheinen.

Tabelle C.4.2: Abklingzeiten der Emissionsprozesse in ${}^1\text{[Bi}_2\text{Cl}_6(\text{L})_2]$ (L: *4-bpe* (**1**), *4-bpa* (**4**)), ${}^1\text{[SbCl}_3(\text{4-}i\text{bipy})]$ (**7**), ${}^1\text{[Sb}_2\text{Cl}_6(\text{L})_2]$ (L: *4-bpe* (**10**), *4-bpa* (**13**)), ${}^2\text{[BiCl}_3(\text{4-}i\text{tpt})]$ (**18**), ${}^2\text{[BiBr}_3(\text{4-}i\text{tpt})]$ (**19**) und ${}^3\text{[Bi}_2\text{Br}_6(\text{4-}i\text{tcpt})]$ (**26**) bei 80 K. Die erhaltenen Abklingkurven wurden durch $f(t) = A + \sum_n B_n \cdot e^{-t/\tau_n}$ angenähert (vgl. Abbildungen E.3.65-E.3.76 im Anhang).

	$\bar{\tau}$ [μs] ^a	τ_n [μs] ^b	$B_n/\sum_n B_n$ [%] ^c	χ^2 ^d	λ_{em} [nm]	λ_{exc} [nm]
1	722(7)	333(6) / 1443(10)	65 / 35	1.167	572	303 ^e
		0.00257(2)	100	1.097	443	377 ^f
4	1992(64)	1856(36) / 4577(605)	95 / 5	1.140	565	348 ^e
	151(2)	105(2) / 269(3)	72 / 28	1.244	430	353 ^e
7	0.00360(2)	0.00278(2) / 0.0102(1)	89 / 11	1.192	502	419 ^f
10	2299(22)	222(9) / 8877(63)	76 / 24	1.026	674	420 ^e
13	9.38(2)	9.38(2)	100	1.081	684	323 ^e
18	493(3)	383(2) / 2591(31)	95 / 5	1.190	522	362 ^e
	964(17) ^g	385(8) / 4006(63) ^g	84 / 16 ^g	1.380 ^g	550 ^g	362 ^{e,g}
19	421(8)	206(4) / 1861(32)	87 / 13	1.184	500	370 ^e
26	9935(118)	3996(69) / 35 256(329)	81 / 19	1.004	514	417 ^e
	894(16)	584(9) / 3171(65)	88 / 12	1.010	479	417 ^e

^a gewichtete Abklingzeit $\bar{\tau} = \sum_n \tau_n \cdot B_n / \sum_n B_n$.

^b einzelne Abklingzeiten, die für den Fit verwendet wurden.

^c Prozentualer Anteil der einzelnen Abklingzeiten τ_n an $\bar{\tau}$ mit Gewichtungsfaktoren B_n .

^d Gütefaktor des Fits (Idealwert: $\chi^2 = 1$).

^e Anregung durch gepulste Xe-Lampe.

^f Anregung durch gepulsten Diodenlaser.

^g Durchführung der Analyse bei Raumtemperatur.

4.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Koordinationspolymere ${}^1\text{[E}_2\text{X}_6(\text{L})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; L: *4-bpe*, *4-bpa*, *4-bipy* (**1-6**, **8-15**)), ${}^1\text{[SbCl}_3(\text{4-}i\text{bipy})]$ (**7**), ${}^1\text{[BiX}_3(\text{4-}i\text{cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)), ${}^2\text{[EX}_3(\text{4-}i\text{tpt})]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br (**18-21**)), ${}^1\text{[EI}_3(\text{4-}i\text{tpt})]$ (E: Sb (**23**), Bi (**22**)), ${}^2\text{[E}_2\text{I}_12(\text{4-}i\text{tpt})_2]$ (E: Sb (**25**), Bi (**24**)), ${}^1\text{[SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) und ${}^3\text{[Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) wurden mittels Infrarot-Spektroskopie im Bereich von $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Da die Schwingungsbanden der E–X und E–N Moden (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) vergleichsweise niedrige Energien aufweisen ($<400\text{ cm}^{-1}$), können die entsprechenden Banden in den experimentell erhaltenen Spektren nicht beobachtet werden.^[159–165] Daher können alle beobachteten Schwingungsbanden den organischen Liganden zugeordnet werden, wie die Vergleiche in den Abbildungen C.4.10-C.4.16 zeigen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Spektren jener Koordinationspolymere, welche die gleichen organischen Liganden enthalten kaum Unterschiede aufweisen. Aus diesem Grund erfolgt die Beschreibung der Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung der CPs geordnet nach den enthaltenen organischen Liganden. Die Schwingungsbanden der Liganden wurden mithilfe von DFT-Berechnungen (Gaussian, wB97xD/6-311g), die von Dr. H.-C. Schmitt (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg) durchge-

führt wurden, den verschiedenen Molekülschwingungen zugeordnet (vgl. Tabelle C.4.3). Eine Auflistung der beobachteten IR-Banden der CPs kann Kapitel C.6 entnommen werden.

$\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$, $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$, $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$, $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (1-15):

Die Schwingungsbanden, die in den IR-Spektren der Koordinationspolymere mit Bispyridylliganden (1-15) auftreten, unterscheiden sich im Vergleich mit den reinen Liganden 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen, 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan und 4,4'-Bipyridin durch leichte Verschiebungen der Banden (vgl. Abbildungen C.4.10-C.4.12). Darüber hinaus treten unterschiedliche Aufspaltungsmuster bestimmter Banden im Vergleich der IR-Spektren der Bispyridylliganden mit jenen der Koordinationspolymere auf, die auf die Interaktion der Liganden mit ihrer chemischen Umgebung zurückgeführt werden können.

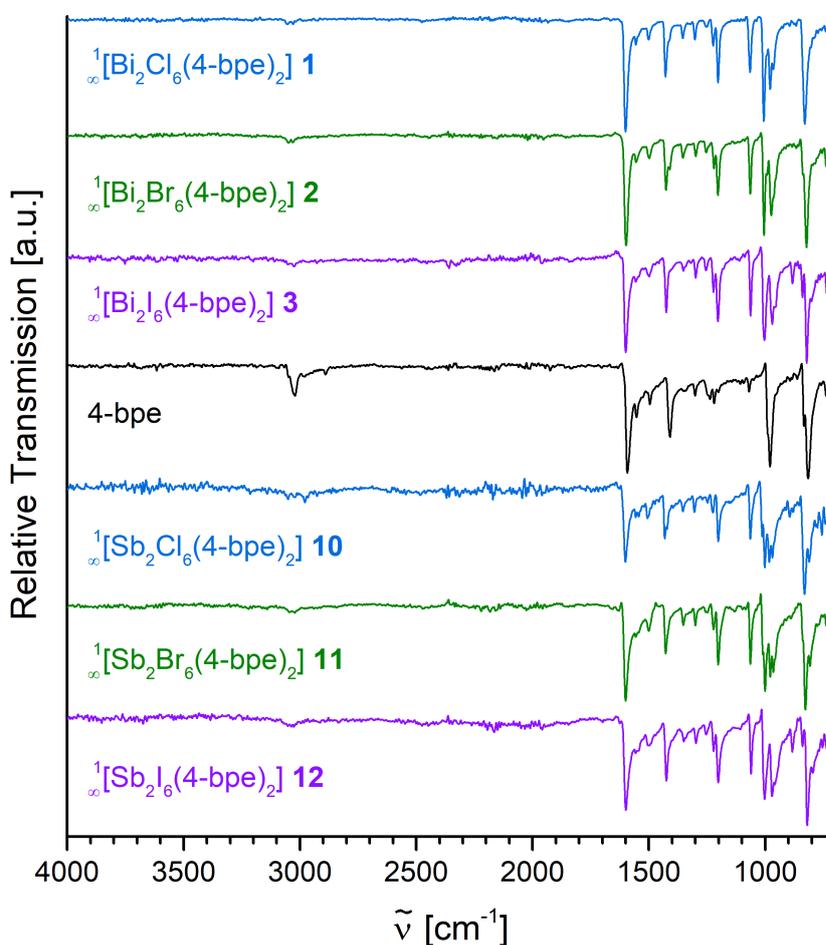


Abbildung C.4.10: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der Koordinationspolymere, die 4-bpe enthalten, **1** (blau, oben), **2** (grün, oben), **3** (violett, oben), **10** (blau, unten), **11** (grün, unten) und **12** (violett, unten) mit dem IR Spektrum des organischen Liganden 4-bpe (schwarz).

Den auffälligsten Unterschied hinsichtlich des Aufspaltungsmusters weist die Bande bei 980 cm⁻¹ im Spektrum von 4-bpe auf (vgl. Abbildung C.4.10). In den Spektren der Koordinationspolymere $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; **1-3**, **10-12**) spaltet diese Bande in zwei (**2**,

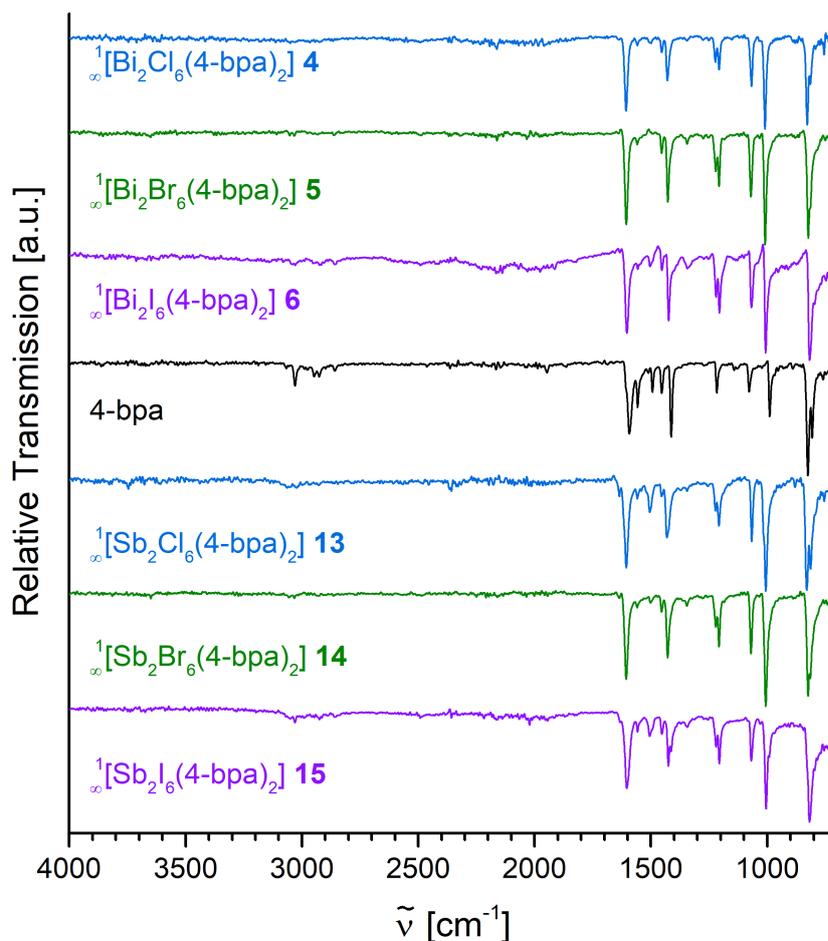


Abbildung C.4.11: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der Koordinationspolymere, die *4-bpa* enthalten, **4** (blau, oben), **5** (grün, oben), **6** (violett, oben), **13** (blau, unten), **14** (grün, unten) und **15** (violett, unten) mit dem IR Spektrum des organischen Liganden *4-bpa* (schwarz).

3, **12**), drei (**1**) bzw. vier Signale (**10**, **11**) im Bereich zwischen 916 cm^{-1} und 1014 cm^{-1} auf. In diesem Energiebereich treten sowohl Ringdeformationsschwingungen der Pyridyleinheiten, sowie C–H *out-of-plane* Deformationsschwingungen der C–H Gruppen in den Pyridyleinheiten auf. Die verschiedenartigen Aufspaltungen in den Spektren der CPs lassen sich auf unterschiedlich starke Einflüsse der chemischen Umgebung auf die organischen Liganden in den Kristallstrukturen der Koordinationspolymeren zurückführen. Die Aufspaltung ist umso stärker ausgeprägt, je geringer die Ordnungszahl des Halogenidoliganden ist. Eine geringere Ordnungszahl des Halogenidoliganden korreliert mit einer höheren Elektronegativität von X, wodurch eine stärkere attraktive Interaktion zwischen den Halogenidoliganden und den Wasserstoffatomen der organischen Liganden in der Reihe $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ auftritt. Somit steigt auch die Stärke der $\text{X} \cdots \text{H} - \text{C}$ Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Reihe an, wodurch die Schwingungen des organischen Liganden stärker beeinflusst werden.

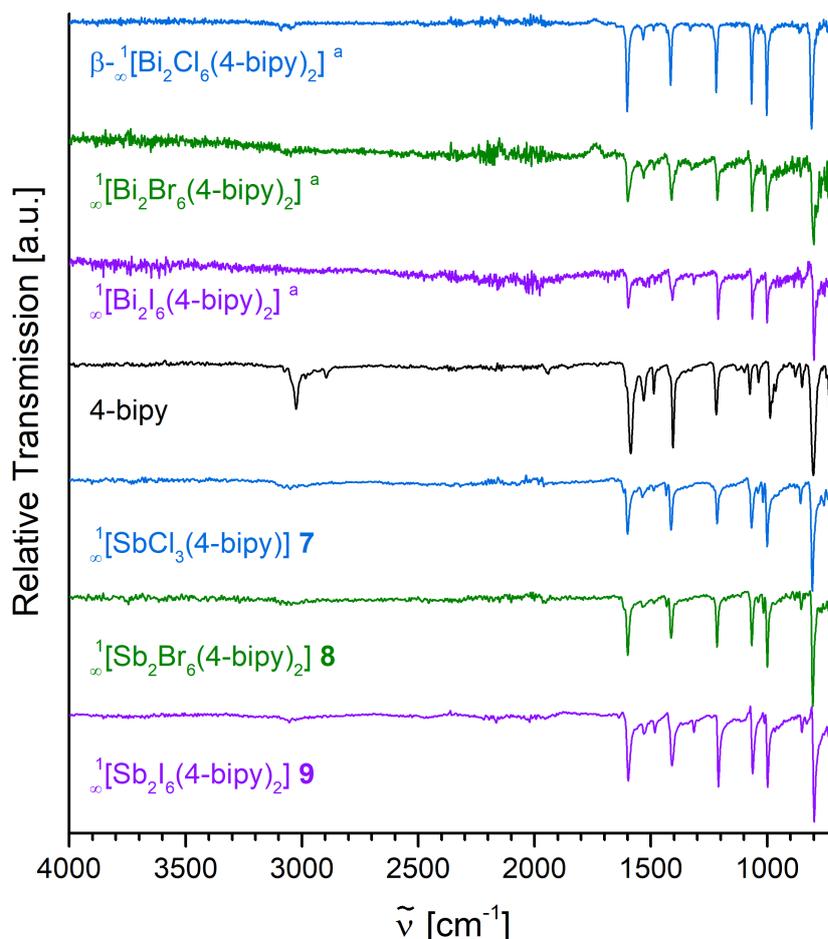


Abbildung C.4.12: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der Koordinationspolymere, die *4-bipy* enthalten, **7** (blau, unten), **8** (grün, unten), **9** (violett, unten), mit dem IR Spektrum des organischen Liganden *4-bpa* (schwarz), sowie den literaturbekannten CPs $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ (X: Cl, Br, I; blau, grün, violett, oben). ^a: J. R. Sorg, *Coordination Polymers Constructed from Bismuth Halides and 4,4'-Bipyridine: Masterarbeit*, **2016**; J. R. Sorg, T. Wehner, P. R. Matthes, R. Sure, S. Grimme, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2018**, 7669-7681.

Auch die beiden Schwingungsbanden bei 806 und 825 cm^{-1} im Spektrum von *4-bpa*, die ebenfalls durch C–H *out-of-plane* Deformationsschwingungen hervorgerufen werden, weisen in den Spektren der Koordinationspolymere $\infty^1[\text{E}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; **4-6**, **13-15**) unterschiedliche Aufspaltungen in Abhängigkeit des Halogenidoliganden auf. Die Aufspaltung beider Banden nimmt ebenfalls in der Reihe Cl>Br>I ab, sodass für die iodhaltigen CPs **6** und **15** schließlich nur noch eine Bande beobachtet wird.

Die Banden bei 1062-1065 cm^{-1} und 1202-1204 cm^{-1} in den Spektren der Koordinationspolymere weisen ebenfalls deutliche Unterschiede auf, insbesondere hinsichtlich der Intensität der entsprechenden Banden, gegenüber dem Spektrum des reinen Liganden. Für diese Schwingungsbanden zeichnen C–H *in-plane* Deformationsschwingungen der Pyridyl-H Atome sowie der C–H Einheiten der verbrückenden C_2H_2 -Gruppe verantwortlich. Diese Beobachtung führt

zu dem Schluss, dass diese Schwingungen durch die Anordnung der Linker in den Koordinationspolymeren relativ zu anderen Schwingungsmoden begünstigt werden. Ein vergleichbares Verhalten ist auch für die Banden von *4-bpa*, die durch C–H *in-plane* Deformationsschwingungen der Pyridyl-Einheiten, sowie der Ethylgruppe verursacht werden und im Spektrum des Liganden bei 1217 und 1078 cm⁻¹ auftreten, zu beobachten.

Ein deutlicher Intensitätsunterschied ist auch für eine der Banden der C–C bzw. C–N Streck-schwingungen innerhalb der Pyridylringe zu beobachten, die in den Spektren der organischen Liganden zwischen 1531 und 1593 cm⁻¹ auftreten. Da die Stickstoffatome in den Koordinationspolymeren an Sb- bzw. Bi-Atome gebunden sind, sind Schwingungsmoden, die eine starke Positionsänderung des Stickstoffatoms beinhalten in den CPs **1-15** nur mit verringerter Intensität zu beobachten. Die stärkste Ausprägung weist dieser Effekt für *4-bpa* auf. Ein vergleichbarer Effekt ist auch in Abbildung C.4.10 für den organischen Liganden *4-bpe* zu beobachten, jedoch in deutlich schwächerer Ausprägung (vgl. Bande bei 1553 cm⁻¹).

In den Spektren der Koordinationspolymere **1-15** ist außerdem auffällig, dass die C–H Streck-schwingungen, die im Spektrum des Liganden im Bereich von 2880 bis 3055 cm⁻¹ auftreten, nur mit sehr geringer Intensität zu beobachten sind. Auch dieser Unterschied lässt sich auf die Wechselwirkung mit benachbarten Atomen zurückzuführen. Dass insbesondere die C–H Streck-schwingungen an Intensität einbüßen, ist folgerichtig, denn diese Schwingungen interagieren stärker mit der chemischen Umgebung als beispielsweise C–C Streck-schwingungen innerhalb der organischen Liganden. Die Verschiebungen der übrigen Banden resultiert ebenfalls aus dem Einbau der Linker in die Struktur der Koordinationspolymere und die dadurch veränderte chemische Umgebung der einzelnen Liganden. Durch den Einfluss benachbarter Atome ändern sich die Energien der Schwingungsmoden der Liganden leicht. Zusätzlich führt die koordinative Bindung der Elektronenpaare der Stickstoffatome an die Antimon- bzw. Bismutatome zu einer Veränderung der Elektronendichteverteilung innerhalb des π -Systems, was ebenfalls die Molekülschwingungen beeinflusst.

Tabelle C.4.3: Zuordnung der Schwingungsbanden der organischen Liganden *4-bpe*, *4-bpa* und *4-bipy* mithilfe von DFT-Berechnungen (Gaussian, wB97xD/6-311g).

Schwingungsmode [cm ⁻¹]	<i>4-bpe</i>	<i>4-bpa</i>	<i>4-bipy</i>
C–H Streckschwingung	3022(m) 2980(w) 2891(w) 1496(m) 1410(s)	3031(m) 2949(w) 2925(w)	3026(m) 2985(w) 2896(w)
C–H <i>in-plane</i> Deformationsschwingung	1301(w) 1239(w) 1220(m) 1200(w) 1069(w)	1494(m) 1413(s) 1217(m) 1078(m)	1488(m) 1405(s) 1219(m) 1075(m)
C–H <i>out-of-plane</i> Deformationsschwingung	816(s) 739(m)	1454(m, C ₂ H ₄) 990(s) 825(s) 807(s)	987(m) 965(m) 880(w) 850(m) 802(s)
C–C bzw. C–N Streckschwingung im Pyridylring	1593(s) 1553(m)	1593(s) 1557(m)	1587(s) 1531(m)
Ringschwingung im Pyridylring	1410(s) 1239(w) 1220(m) 1200(w) 1069(w) 980(s)	1413(s) 1078(m) 990(s) 760(w)	1219(m) 1075(m) 1038(w) 987(m) 850(m) 802(s) 733(m)
C–C Streckschwingung verbrückende C ₂ -Einheit	1553(m)	1143(w)	-
Deformationsschwingung verbrückende C ₂ -Einheit	739(m)	1143(w) 990(s) 760(w)	-

4-Cyanopyridin-haltige Koordinationsverbindungen (16, 17):

Wie bereits für die Verbindungen **1-15** beobachtet, ähneln sich die IR-Spektren der eng verwandten Koordinationspolymere **16** und **17** stark und weisen auch mit dem Spektrum des ungebundenen organischen Liganden *4-cypy* deutliche Gemeinsamkeiten auf. Im Bereich von 3120 cm⁻¹ bis 2990 cm⁻¹ sind die C–H Streckschwingungen deutlich zu erkennen, während die Streckschwingung der ungebundenen Nitrilgruppen bei 2241 cm⁻¹ (**16**) bzw. 2243 cm⁻¹ (**17**) im Vergleich zum Spektrum des organischen Liganden (2242 cm⁻¹) in den Spektren der CPs mit deutlich geringerer Intensität auftreten. Dies kann auf die Ausbildung der unter Kapitel C.2.2 beschriebenen, attraktiven N···H Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

Die markantesten Unterschiede zwischen den experimentell erhaltenen IR-Spektren der Koordinationspolymere und jenem des organischen Liganden sind einerseits die Abschwächung der Intensitäten der beiden Banden bei 1545 cm⁻¹ und 1491 cm⁻¹ (**16**) bzw. 1547 cm⁻¹ und 1492 cm⁻¹ (**17**), die auf aromatische Ringschwingungen gekoppelt mit *in-plane* C–H Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Durch die veränderte Interaktion mit der chemischen Umgebung durch den Einbau in die polymeren Strukturen der CPs kann die geringere Intensität der Banden im Vergleich zu reinem 4-Cyanopyridin erklärt werden. Andererseits treten die drei Banden bei 1239 cm⁻¹, 1206 cm⁻¹ und 1193 cm⁻¹ im Spektrum des organischen Liganden in den Spektren der Koordinationspolymere lediglich als breite Bande bei 1223 cm⁻¹

(**16**) und 1219 cm^{-1} (**17**) mit Schultern bei 1211 cm^{-1} und 1194 cm^{-1} (**16**), sowie 1207 cm^{-1} und 1194 cm^{-1} (**17**) auf. Auch diese Schwingungsbanden resultieren aus aromatischen Ringschwingungen und *in-plane* C–H Deformationsschwingungen.

Eine weitere deutliche Verschiebung weisen die beiden Banden bei 1059 cm^{-1} und 1009 cm^{-1} (**16**), sowie 1057 cm^{-1} und 1007 cm^{-1} (**17**) auf, die im Spektrum des organischen Liganden bei 1083 cm^{-1} und 990 cm^{-1} zu finden sind. Während die Schwingungsbande mit höherer Energie auf eine *in-plane* C–H Deformationsschwingung zurückzuführen ist, beruht die Bande mit niedrigerer Energie auf einer Ringatmungsschwingung der Pyridyleinheit.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte wiederum durch Vergleich mit den Ergebnissen einer DFT-Berechnung des IR-Spektrums von 4-Cyanopyridin (Gaussian, wB97xD/6-311g).

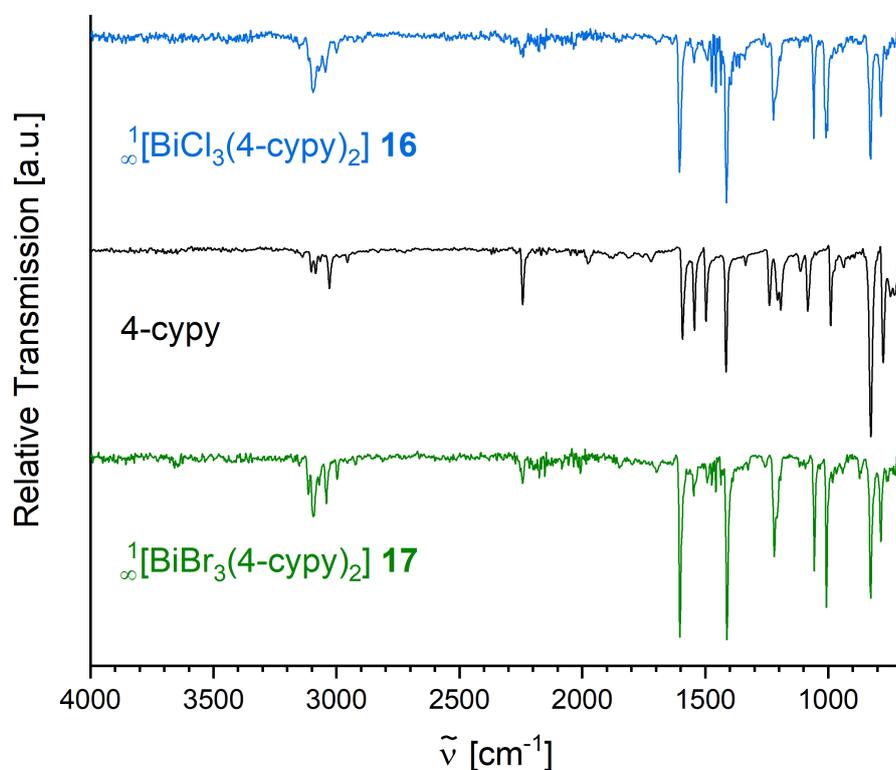


Abbildung C.4.13: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der Koordinationspolymere **16** (blau) und **17** (grün) mit dem IR Spektrum des organischen Liganden 4-cypy (schwarz).

Da die Komplexe **27** und **28** lediglich als Nebenprodukte erhalten werden konnten, konnten diese Verbindungen nicht mittels IR-Spektroskopie untersucht werden.

2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin-haltige Koordinationspolymere (**18-23**, **25**):

Auch die IR-Spektren der Koordinationspolymere **18-23** und **25** ähneln sich stark, da alle

auftretenden Schwingungsbanden auf Schwingungen des organischen Liganden zurückzuführen sind. Da **24** lediglich als einzelne Kristalle erhalten werden konnte, war es nicht möglich ein IR-Spektrum dieser Verbindung zu erhalten.

Die auftretenden Schwingungsbanden wurden mithilfe von DFT-Berechnungen (Gaussian, wB97xD/6-311g) an 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin, die von Dr. H.-C. Schmitt (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg) durchgeführt wurden, den einzelnen Schwingungsmoden des Liganden wie folgt zugeordnet: Die C–H Streck-schwingungen der Pyridyleinheiten treten im Bereich von 3100 und 3000 cm^{-1} auf, wobei ihre Intensität in den Spektren der einzelnen Koordinationspolymere vergleichbar stark schwankt. Die Banden mit Maxima zwischen etwa 1604 und 1540 cm^{-1} sind auf Streck-schwingungen der C–C bzw. C–N Bindungen der aromatischen Heterozyklen des Linkers zurückzuführen, diejenigen mit Maxima im Bereich von etwa 1450 bis 1200 cm^{-1} auf *in-plane* C–H Deformationsschwingungen zusammen mit Ringdeformationsschwingungen. Um 1000 cm^{-1} treten die Ringatmungsschwingungen der Pyridyleinheiten auf, die Ringatmung des Triazinrings bei etwa 867 cm^{-1} . Die C–H *out-of-plane* Deformationsschwingungen sind schließlich zwischen 800 und 730 cm^{-1} zu beobachten.

Im Vergleich mit dem IR-Spektrum des reinen Liganden treten nur geringfügige Unterschiede auf: Die Verschiebung der einzelnen Schwingungsbanden liegt bei maximal ca. 15 cm^{-1} für die Bande bei 991 cm^{-1} im Ligandspektrum (größte Verschiebung der Bande von 991 cm^{-1} zu 1005 cm^{-1} in **18**). Alle weiteren Banden zeigen eine deutlich geringere Verschiebung. Ein weiterer signifikanter Unterschied ist die Aufspaltung der Banden bei ca. 1307 cm^{-1} und 1054 cm^{-1} in den Spektren der CPs in je zwei Banden im Spektrum des Liganden bei 1317 und 1306 cm^{-1} sowie 1064 und 1053 cm^{-1} . Diese Unterschiede resultieren aus der veränderten chemischen Umgebung der organischen Liganden in den Strukturen der Koordinationspolymere, die sich auf die einzelnen Schwingungsmoden unterschiedlich stark auswirkt.

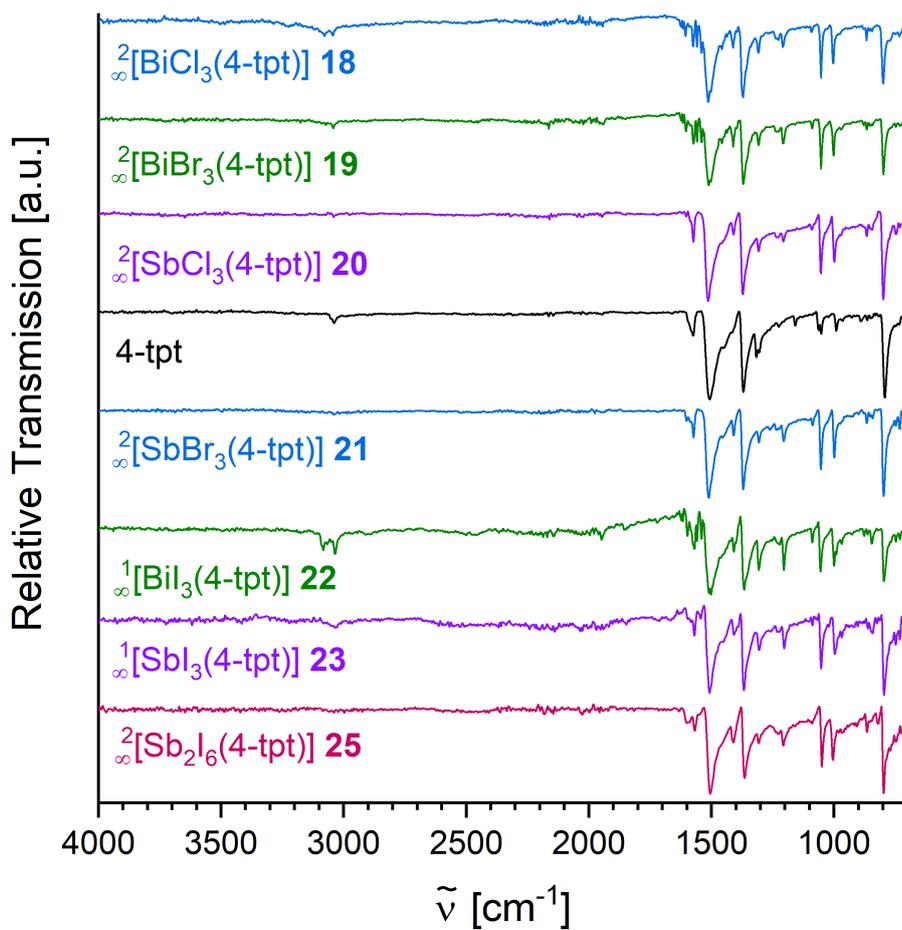


Abbildung C.4.14: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der Koordinationspolymere **18** (blau, oben), **19** (grün, oben), **20** (violett, oben), **21** (blau, unten), **22** (grün, unten), **23** (violett, unten) und **25** (magenta) mit dem IR Spektrum des organischen Liganden *4-cypy* (schwarz).

${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**):

Das IR-Spektrum von ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) ist in Abbildung C.4.15 gezeigt. Wie bereits ausführlich in Kapitel C.4.2 erläutert wurde, treten im untersuchten Bereich lediglich Schwingungen des organischen Liganden auf. Im Bereich von 3040 bis 3100 cm⁻¹ sind die aromatischen C–H Streckschwingungen der Phenylringe zu erkennen. Die markante Bande bei 2231 cm⁻¹ kann auf die Streckschwingung der freien C≡N Bindung zurückgeführt werden. Die deutlich schwächere Bande bei 2177 cm⁻¹ kann den Streckschwingungen der koordinierenden C≡N Gruppen zugeordnet werden. Die geringere Energie der Schwingung der koordinierenden Nitrilgruppen resultiert aus der Schwächung der C≡N Bindung im Zuge der Ausbildung der Bi–N Bindung. Auch die geringe Intensität kann durch die Koordination an das Bismutatom begründet werden. Da die Streckschwingung der Nitrilgruppe auf der Bi–N Bindungsachse verläuft, wird diese Schwingungsmode stark abgeschwächt. Die übrigen Banden können auf C–C bzw. C–N Streckschwingungen in den Phenylringen sowie im Triazinring, C–H Deformationsschwingungen und Ringdeformationsschwingungen der Pyridylringe sowie des Triazinrings zurückgeführt werden.

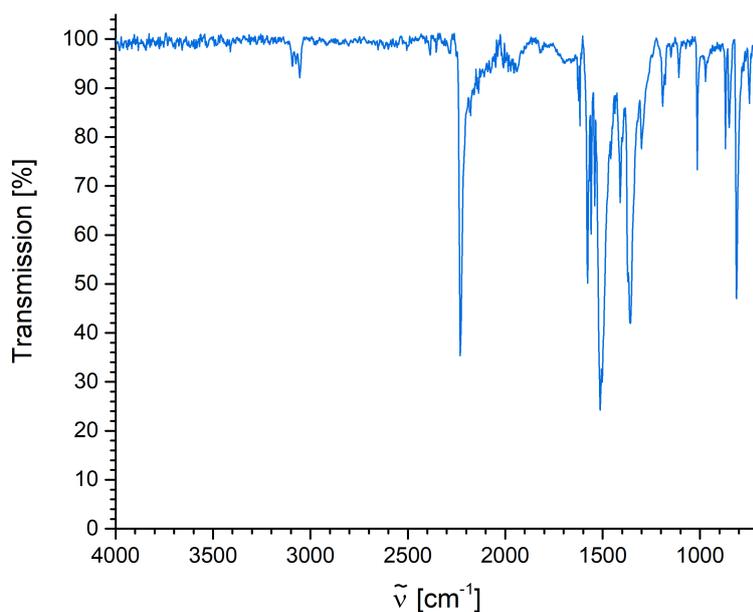


Abbildung C.4.15: IR-Spektrums des Koordinationspolymers $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**).

Die beiden Koordinationspolymere $\infty[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) und $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**), die im Rahmen dieser Arbeit phasenrein dargestellt werden konnten, wurden zusätzlich mittels Infrarot-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung C.4.16 zusammen mit dem experimentell erhaltenen Spektrum des organischen Liganden Pyrazin vergleichend dargestellt. Auch in diesen Spektren stammen die beobachteten Schwingungsbanden vom organischen Liganden, da Schwingungsmoden an denen die Antimon- oder Chloratome beteiligt sind bei niedrigerer Energie auftreten. Die Spektren der CPs weisen vergleichsweise große Abweichungen von demjenigen des organischen Liganden auf. Einige Banden wie etwa diejenigen bei 1492 , 1146 , 1062 und 798 cm^{-1} im Spektrum des Pyrazinliganden weisen im Spektrum des Koordinationspolymers **29** zusätzliche Aufspaltungen auf. Darüber hinaus treten bei 1602 , 1571 , 1308 und 1260 cm^{-1} zusätzliche Banden im Spektrum von **29** auf. Auch im IR-Spektrum von Verbindung **30** sind neben einer Aufspaltung der Bande bei 798 cm^{-1} im Spektrum des Liganden, eine zusätzliche Bande bei 1590 cm^{-1} , sowie signifikante Intensitätsunterschiede der Schwingungsbanden bei 1180 und 1062 cm^{-1} im Spektrum von Pyrazin, zu beobachten. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Molekülschwingungen von Pyrazin stärker von den veränderten chemischen Umgebungen in **29** und **30** beeinflusst werden, als jene anderer in diesem Kapitel vorgestellter organischer Liganden.

Die Banden mit Maxima im Bereich von 3000 cm^{-1} sind auf C–H Streckschwingungen am aromatischen Pyridylring zurückzuführen. Im Bereich von 1601 bis 1029 sind sowohl die Ringdeformationsschwingungen, als auch *in-plane* C–H Deformationsschwingungen zu beobachten, die häufig gekoppelt auftreten. Im niederenergetischen Bereich von $\leq 800\text{ cm}^{-1}$ werden die

Schwingungsbanden durch *out-of-plane* C–H Deformationsschwingungen hervorgerufen, die ebenfalls häufig mit Ringdeformationsschwingungen gekoppelt sind. Die Zuordnung der auftretenden Schwingungsbanden zu spezifischen Molekülschwingungen wurden durch einen Abgleich der erhaltenen Spektren mit den Ergebnissen theoretischer DFT Berechnungen (Gaussian, wB97xD/6-311g) vorgenommen, die von Dr. H.-C. Schmitt (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg) durchgeführt wurden,.

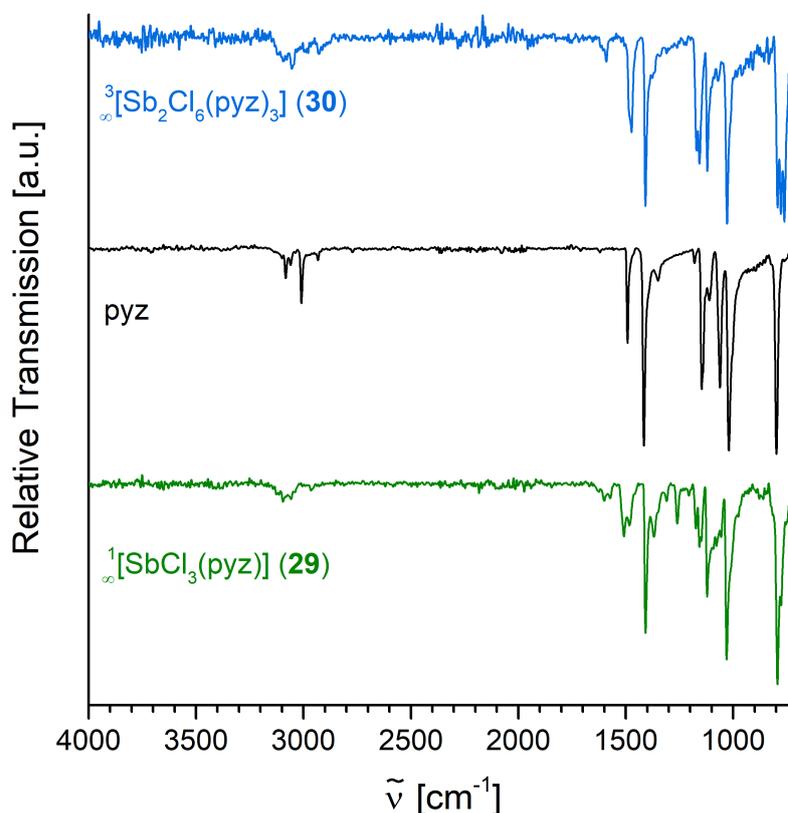


Abbildung C.4.16: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**; blau) und ${}^3_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**; grün) mit dem IR Spektrum des organischen Liganden *pyz* (schwarz).

Da die Verbindungen **31-40** zu labil für das Messverfahren an Luft sind bzw. nicht phasenrein dargestellt werden konnten, wurden diese Koordinationsverbindungen nicht mithilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert.

5 Statistischer Ersatz von Bi^{3+} mit Lanthanoid-Kationen

Aufgrund ihrer Ähnlichkeiten im Hinblick auf Ionenradien^[35] und bevorzugte Oxidationsstufe (+3)^[2,3] können Bi(III)-Kationen in bismutbasierten Wirtsverbindungen häufig durch Ln(III)-Kationen ersetzt werden.^[38–43,166] Daher wurden in dem Koordinationspolymer $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$,^[69,81] welches bereits in meiner Masterarbeit ausführlich charakterisiert wurde, beispielhaft für die neun strukturell verwandten CPs $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$,^[69,81] $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1-3**) und $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4-6**) Bismut(III)kationen durch die dreiwertigen Lanthanoidkationen Eu^{3+} , Tb^{3+} und Ce^{3+} statistisch ersetzt. Dadurch konnten die lanthanoidhaltigen CPs $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ln**; Ln: Ce (x=0.4), Eu (x=0.2), Tb (x=0.3)) und $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{1.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ synthetisiert werden. In diesem Kapitel werden neben der Synthese dieser lumineszierenden Koordinationspolymere auch ihre Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie (PXRD), Elementaranalyse, Photolumineszenzspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) beschrieben sowie ihre Lumineszenzeigenschaften detailliert diskutiert.

$\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ wurde für diese Untersuchungen aus den folgenden Gründen herangezogen: Es ist synthetisch leicht zugänglich und die enthaltenen Chloridoliganden ermöglichen den Einsatz von wasserfreiem LnCl_3 als Lanthanoidquelle, wodurch keine zusätzlichen Gegenionen, die nicht in der Produktverbindung enthalten sind, ins Reaktionsgemisch eingebracht werden müssen. Die photophysikalischen Prozesse, die in dieser Verbindung auftreten, wurden durch theoretische Berechnungen bereits detailliert untersucht und aufgeklärt.^[69] Darüber hinaus, wurde das Reaktionsverhalten von LnCl_3 gegenüber 4,4'-Bipyridin bereits ausführlich untersucht, wodurch mögliche Nebenprodukte der Umsetzungen wohlbekannt sind.^[69,167,168]

5.1 Synthese

Die lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ wurden durch stöchiometrischen Austausch von $x/2$ -Äquivalenten BiCl_3 durch LnCl_3 (Ln: Ce, Eu, Tb) im Reagenziengemenge und anschließender Umsetzung in der Schmelze des organischen Liganden 4,4'-Bipyridin dargestellt. Die Synthesebedingungen orientieren sich dabei an jenen, die auch für die Synthese des lanthanoidfreien CPs $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ verwendet werden, um eine zuverlässige Reaktion zum gewünschten Produkt zu gewährleisten.^[69,81] Das Feststoffgemenge aus BiCl_3 , LnCl_3 und 4-bipy wurde dazu unter reduziertem Druck ($p01.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) in eine Duran[®] Glasampulle eingewogen, welche unter vermindertem Druck abgeschmolzen wurde, und in einem Korund Röhrenofen bei 150 °C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Um eine homogene Verteilung der Lanthanoid(III)kationen im Produkt zu erhalten, ist es wichtig die Reagenzien gründlich im Achatmörser zu vermengen, ehe sie in das Reaktionsgefäß ein-

gebracht werden. Darüber hinaus, wurde der Ofen, welcher für die Umsetzungen verwendet wurde, durch einen Magnetrührer ergänzt, um auch während der Reaktion eine möglichst homogene Verteilung der Ln^{3+} -Kationen in der *4-bipy*-Schmelze durch zusätzliches Rühren zu gewährleisten. Nach dem Abkühlen wurden Rückstände des organischen Liganden, der für die Synthese im Überschuss eingesetzt wurde, durch Sublimation in einer Doppelkammerampulle abgetrennt. Auf diese Weise konnten die lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2]$ (Ln: Ce (**41:Ce** $x=0.4$), Eu (**41:Eu** $x=0.2$), Tb (**41:Tb** $x=0.3$)), sowie $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{1.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2]$ (**41:Eu/Tb**) dargestellt werden.

Alternative Synthesewege, wie etwa die Umsetzung in Tetrahydrofuran oder Acetonitril, die zur Darstellung von $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2]$ erfolgreich etabliert wurden, sind aufgrund der unterschiedlichen Interaktionen der Bismut(III)- und der Lanthanoid(III)kationen mit den Solventien für die Synthese homogener Produkte nicht geeignet. Mechanochemische Reaktionen in der Kugelmühle hingegen zeigen häufig nur schlechte Reproduzierbarkeit, da die Bedingungen während des Mahlvorgangs von zahlreichen Parametern, wie Anzahl, Masse und Durchmesser der eingesetzten Mahlkugeln, Mahlfrequenz und -dauer, abhängig sind und leichte Veränderungen dieser Parameter drastische Auswirkungen auf Art und Beschaffenheit der Reaktionsprodukte nach sich ziehen können. Zudem weisen Reaktionsgemenge aus mechanochemischen Umsetzungen durch das intensive Mahlen sehr niedrige Kristallinität auf, wodurch die weitere Analytik, insbesondere die Pulverdiffraktometrie, erheblich erschwert wird.

5.2 Charakterisierung

Der eindeutige Nachweis, dass es sich bei den erhaltenen Verbindungen tatsächlich um Koordinationspolymere der allgemeinen Zusammensetzung $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2]$, und nicht um ein Gemenge aus einer lanthanoidfreien Phase und einer Lanthanoid-Verbindung – beispielsweise $2-x \beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2] + x \beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2]$ – handelt, erfordert die Kombination verschiedener Analysemethoden. Im Folgenden wird die Auswertung der eingesetzten analytischen Verfahren und ihre Bedeutung zur Charakterisierung der Verbindungen als $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{4-bipy})_2]$ detailliert dargestellt.

Pulverdiffraktometrie

Mithilfe der Pulverdiffraktometrie ist es möglich die kristallinen Phasen, die in der Proben-substanz enthalten sind, zu identifizieren und zu quantifizieren. Daher ist diese Methode für die Charakterisierung der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere von zentraler Bedeutung. Sie dient nicht nur dem Nachweis des gewünschten CPs im Bulk Material, sondern gibt

auch Aufschluss über mögliche Verunreinigungen wie Rückstände der eingesetzten Reagenzien sowie die Bildung kristalliner Nebenprodukte.

In Abbildung C.5.1 sind die erhaltenen Pulverdiffraktogramme der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ce** $x=0.4$, **41:Eu** $x=0.2$, **41:Tb** $x=0.3$, **41:Eu/Tb** $x_{Eu}=x_{Tb}=0.1$) vergleichend mit dem erhaltenen Pulverdiffraktogramm der Wirtsverbindung $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ sowie dem europiumhaltigen Vertreter der Reihe bekannter, isostruktureller CPs $\infty^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_3] \cdot 2(4\text{-bipy})$ (Ln: Pr, Nd, Sm, Eu, Tb) gezeigt, das sich unter den verwendeten Synthesebedingungen aus LnCl_3 und 4,4'-Bipyridin bildet.^[167,168] Bedingt durch die unterschiedliche Kristallinität der erhaltenen Produktverbindungen unterscheiden sich die Diffraktogramme signifikant in ihrem Signal/Rausch Verhältnis, was den Vergleich erschwert. Gerade **41:Ce** und **41:Tb** weisen ein deutlich schlechteres Signal/Rausch Verhältnis auf, wodurch beispielsweise die Aufspaltung des Hauptreflexes in beiden Diffraktogrammen lediglich durch eine Schulter erkennbar ist. Nichtsdestotrotz wird aus Abbildung C.5.1 ersichtlich, dass alle gezeigten Diffraktogramme in guter Übereinstimmung miteinander stehen. Das Diffraktogramm von **41:Eu/Tb** zeigt die größte Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm der Wirtsverbindung auf. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Intensitätsverteilung der drei Hauptreflexe bei 10.7, 15.5 und 19.5°.

In den drei Diffraktogrammen der CPs **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb) treten neben den Reflexen der Wirtsverbindung zusätzliche Reflexe bei 14.1° (**41:Ce**), 14.2° (**41:Eu**) bzw. 14.6° (**41:Tb**) auf, die in Abbildung C.5.1 mit violetten Sternen markiert wurden. Darüber hinaus zeigen die weniger intensiven Reflexe in den Diffraktogrammen der Verbindungen **41:Tb** und **41:Ce** signifikant höhere relative Intensitäten bezüglich der jeweiligen Hauptreflexe, als jene im Diffraktogramm von $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$. Da die Ergebnisse der anderen verwendeten analytischen Methoden keinerlei Hinweise auf Verunreinigungen enthalten, resultieren die beobachteten zusätzlichen Reflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit aus kleinen strukturellen Veränderungen der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb), die durch die Unterschiede der Ionenradien von Bi^{3+} und Ln^{3+} hervorgerufen werden.¹⁶ Da die Lanthanoidkonzentration in **41:Eu/Tb** geringer ist als in **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb) können diese Auswirkungen im Diffraktogramm von **41:Eu/Tb** nicht beobachtet werden (vgl. Tabelle C.5.2). Dieser Annahme folgend, zeigt die Pulverdiffraktometrie zusammen mit der Elementaranalyse, dass die lanthanoidhaltigen Verbindungen $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ce** $x=0.4$, **41:Eu** $x=0.2$, **41:Tb** $x=0.3$, **41:Eu/Tb** $x_{Eu}=x_{Tb}=0.1$) erfolgreich dargestellt werden konnten.

Diese Interpretation wird durch die Befunde der Photolumineszenzspektroskopie für **41:Eu** und **41:Eu/Tb** gestützt. Die Emissionsspektren beider Verbindungen weisen das globale Emissionsmaximum für den hypersensitiven ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) Übergang auf, was eine zentrosymmetrische Koordinationsumgebung wie in **41:Eu** bzw. **41:Eu/Tb** anzeigt. In der nicht-

¹⁶ $r(\text{Bi})^{3+}$: 117 pm, $r(\text{Ce})^{3+}$: 115 pm, $r(\text{Eu})^{3+}$: 108.7 pm, $r(\text{Tb})^{3+}$: 106.3 pm.^[35]

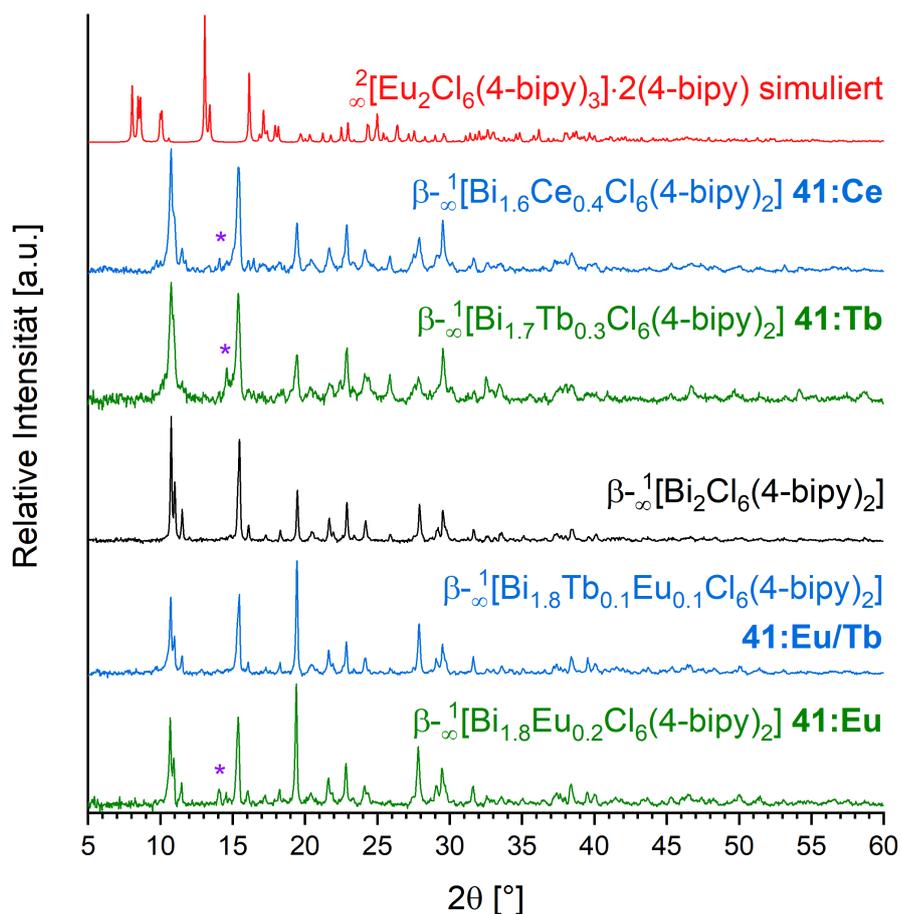


Abbildung C.5.1: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\beta\text{-}^1_\infty[\text{Bi}_{1.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ln**; Ln: Eu (grün, unten), Eu/Tb (blau, unten), Tb (grün, oben), Ce (blau, oben)) sowie $\beta\text{-}^1_\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (schwarz) und $^2_\infty[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_3] \cdot 2(4\text{-bipy})$ ^[167] (rot).

zentrosymmetrischen Koordinationsumgebung der Eu^{3+} -Kationen in $^2_\infty[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_3] \cdot 2(4\text{-bipy})$ ^[167] (CN: 7) stellt der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ das globale Emissionsmaximum dar.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ermöglicht die Detektion selbst geringfügiger Verunreinigungen mit unterschiedlichem C/H/N-Verhältnis. Diese Methode kann folglich nicht ausschließen, dass sich die reine Wirtsverbindung neben einer bisher unbekanntem lanthanoidhaltigen Nebenphase mit identischer Zusammensetzung gebildet hat, da sich die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte von $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ nicht von jenen eines homogenen Produktgemenges mit 1-x Anteilen $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ und x Anteilen der hypothetischen Verbindung $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ unterscheiden. Dieser Fall konnte jedoch über die Pulverdiffraktometrie sowie die Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (vgl. nächster Abschnitt) ausgeschlossen werden, da diese Methoden keinerlei Hinweise auf ein Gemenge aus zwei oder mehr Phasen liefern. In den Pulverdiffraktogrammen wäre aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien eine Duplizierung aller Reflexe mit niedrigerer Intensität bzw. das Auftreten von Schultern für alle Reflexe zu erwarten. In den EDX-Elementverteilungsbildern ist ebenfalls kein Gemenge aus unterschiedlichen Phasen zu erkennen. Die erhaltenen Ergebnisse der Elementaranalyse für die lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) sind in Tabelle C.5.1 zusammen mit den berechneten Werten aufgelistet. Alle erhaltenen Werte der Elementaranalyse weisen eine Abweichung von weniger als 0.5 % vom entsprechenden berechneten Idealwert ab und belegen damit, zusammen mit den anderen eingesetzten Analysemethoden, die erfolgreiche Synthese der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ln** (Ln: Ce x=0.4, Eu x=0.2, Tb x=0.3, Eu/Tb $x_{Eu}=x_{Tb}=0.1$)).

Tabelle C.5.1: Vergleich der Ergebnisse der Elementaranalyse von **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) mit berechneten Idealwerten (A_{theo}).

Gehalt [%]	41:Ce	41:Eu	41:Tb	41:Eu/Tb
C	25.71 %	26.25 %	25.21 %	26.13 %
C_{theo}	25.85 %	25.78 %	25.75 %	25.77 %
H	1.82 %	1.86 %	1.65 %	1.85 %
H_{theo}	1.74 %	1.73 %	1.73 %	1.73 %
N	6.00 %	6.48 %	5.73 %	6.35 %
N_{theo}	6.03 %	6.01 %	6.00 %	6.01 %

Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Untersuchung der lanthanoidhaltigen Verbindungen **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht eine Überprüfung der Homogenität der Substanzen hinsichtlich Habitus und Größe der einzelnen Kristallite, wodurch Verunreinigungen oder Nebenphasen häufig gut zu erkennen sind. Eine Analyse mithilfe von energie-

dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermöglicht darüber hinaus das Verhältnis zwischen Elementen zu quantifizieren und ihre räumliche Verteilung zu untersuchen. Dadurch ist es möglich die Bi^{3+}/Ln^{3+} -Verhältnisse in **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) zu quantifizieren, die Homogenität der Verteilung der Ln^{3+} -Kationen in der Wirtsverbindung zu bestimmen und die Bildung eines Zwei- bzw. Mehrphasengemenges auszuschließen. Um dies zu erreichen, wurden von allen vier lanthanoidhaltigen Koordinationspolymeren REM-Aufnahmen angefertigt, sowie durch EDX Untersuchungen das Bi^{3+}/Ln^{3+} -Verhältnis und die räumliche Verteilung durch ein Mapping Verfahren analysiert, bei dem ein bestimmter Bereich einer Probe anhand eines Rasters mit quantitativen Einzelpunktmessungen untersucht wird.

Abbildung C.5.2 zeigt neben einer REM Aufnahme des lanthanoidhaltigen Koordinationspolymers $\beta_{-\infty}^{-1}[Bi_{1.8}Eu_{0.1}Tb_{0.1}Cl_6(4-bipy)_2]$ (**41:Eu/Tb**) die Verteilung der Elemente Bismut, Europium, Terbium und Chlor, welche durch eine quantitative EDX-Elementverteilungsuntersuchung erhalten wurden. Die REM Aufnahme zeigt ein Gemenge aus Kristalliten unterschiedlicher Größe desselben Habitus. Die Elementverteilungsbilder zeigen deutlich, dass alle untersuchten Elemente gleichmäßig in der untersuchten Probe verteilt sind. Zusammen mit den Ergebnissen der bereits beschriebenen analytischen Methoden kann gefolgert werden, dass **41:Eu/Tb** erfolgreich synthetisiert wurde.

Analoge Abbildungen für die lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere $\beta_{-\infty}^{-1}[Bi_{2-x}Ln_xCl_6(4-bipy)_2]$ (**41:Ln** (Ln: Ce x=0.4, Eu x=0.2, Tb x=0.3)) sind im Anhang zu finden (s. Abbildungen E.3.62, E.3.63 und E.3.64). Die REM Aufnahmen zeigen Substanzen mit Kristalliten unterschiedlicher Größe und einheitlichem Habitus, in denen keinerlei Nebenphasen oder Verunreinigungen zu erkennen sind.

Im Fall von **41:Ce** zeigt das Elementverteilungsbild einige Bereiche mit erhöhter Cerkonzentration. Da Cer jedoch auf der gesamten Substanz im untersuchten Bereich nachgewiesen werden konnte, führt dieser Befund zu dem Schluss, dass die Cer-Verteilung innerhalb des lanthanoidhaltigen Koordinationspolymers $\beta_{-\infty}^{-1}[Bi_{1.6}Ce_{0.4}Cl_6(4-bipy)_2]$ nicht gänzlich homogen ist, wodurch sich Bereiche mit höherer und niedrigerer Cerkonzentration ergeben. Einen Hinweis auf die Ausbildung eines Phasengemenges liefern die Ergebnisse der REM-EDX Untersuchungen jedoch nicht. Für **41:Eu** und **41:Tb** zeigen die REM-EDX Aufnahmen eine gleichmäßige Verteilung der Europium- bzw. Terbiumatome über die gesamte Probe, wodurch die Bildung der lanthanoidhaltigen CPs $\beta_{-\infty}^{-1}[Bi_{2-x}Ln_xCl_6(4-bipy)_2]$ (Ln: Eu x=0.2, Tb x=0.3) mit homogener Lanthanoid-Verteilung bestätigt wird.

Die Zusammensetzungen der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere wurden durch Auswertung der Bismut- und Lanthanoidgehalte aus den Summenspektren der EDX Elementverteilungsanalyse ermittelt und in Tabelle C.5.2 aufgelistet. Auf eine entsprechende Auswertung der Leichtatomgehalte wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da der verwendete Probenträger aus Graphit durch ein intensives Artefaktsignal mit den entsprechenden

Signalen überlappt, wodurch eine Quantifizierung erheblich verfälscht würde. Die Werte wurden entsprechend gerundet, um die Verhältnisse sinnvoll angeben zu können. Dadurch ergeben sich die gekürzten Niggli-Formeln der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) zu: $\beta_{\infty}^{-1}[\text{Bi}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$, $\beta_{\infty}^{-1}[\text{Bi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$, $\beta_{\infty}^{-1}[\text{Bi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ und $\beta_{\infty}^{-1}[\text{Bi}_{1.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$. Für alle Verbindungen wurde ein Lanthanoidgehalt von etwa 10 % bzw. je 5 % im Falle von **41:Eu/Tb** angestrebt. Da die Einwaagen der Lanthanoid(III)chloride jedoch nur wenige Milligramm betragen, ist das Auftreten größerer Differenzen nicht verwunderlich und auf Wägeungenauigkeiten zurückzuführen. Bemerkenswert ist jedoch, dass für **41:Ce** keine Hinweise auf die Bildung einer Nebenphase beobachtet werden konnten, obwohl der Cergehalt in dieser Verbindung 19 % beträgt.

Tabelle C.5.2: Vergleich der quantitativen Analyse der Summenspektren der EDX-Elementverteilungsuntersuchungen von **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb).

	41:Ce	41:Eu	41:Tb	41:Eu/Tb
Bi [Atom%]	81 %	88 %	85 %	93 %
Ln [Atom%]	19 %	12 %	15 %	Eu: 4 % Tb: 3 %

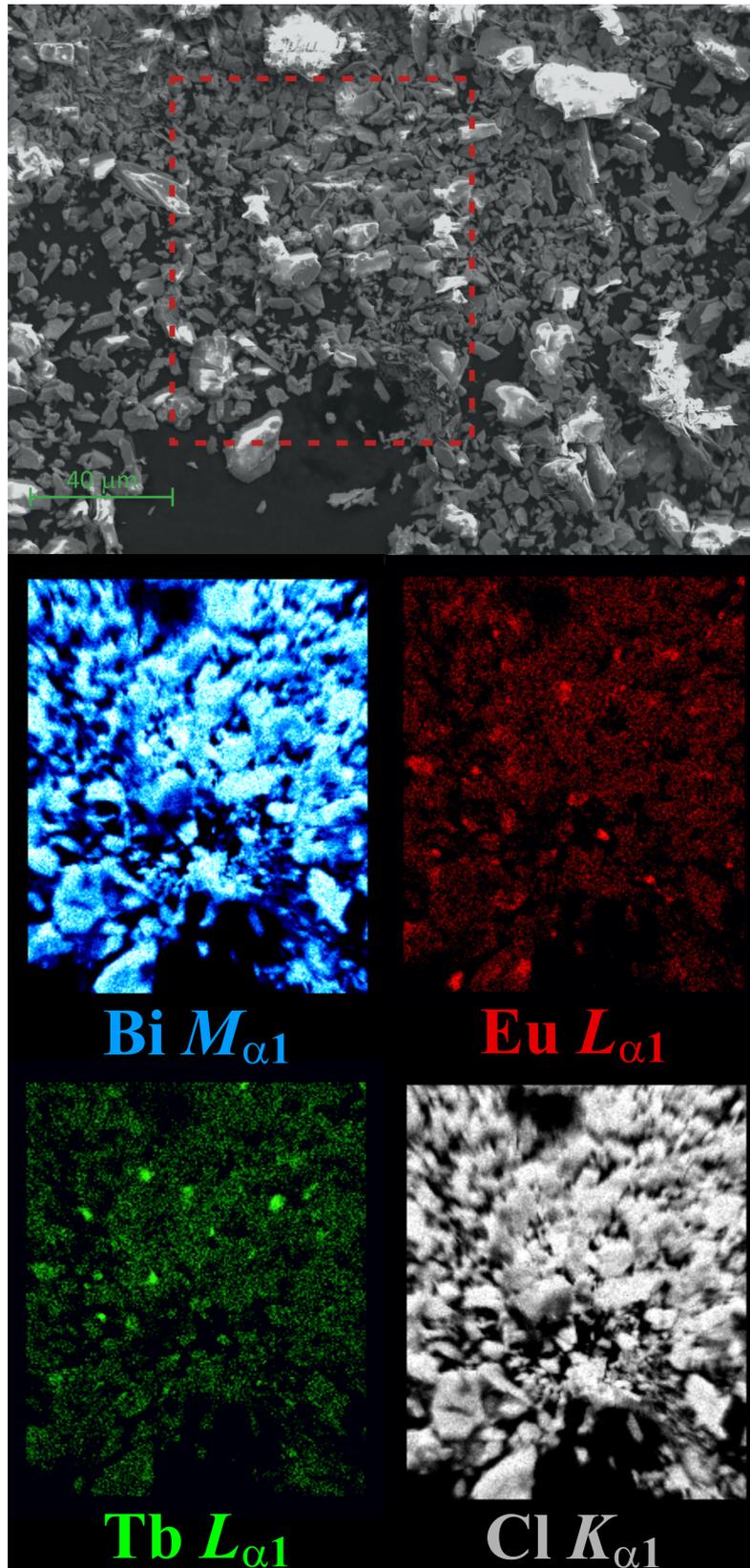


Abbildung C.5.2: Oben: REM Aufnahme des CPs 41:Eu/Tb; der mittels EDX-Elementverteilungsanalyse untersuchte Ausschnitt ist durch den roten gestrichelten Rahmen gekennzeichnet; unten: EDX-Elementverteilungsbilder der Elemente Bismut (blau), Europium (rot), Terbium (grün) und Chlor (grau).

5.3 Lumineszenzeigenschaften

Die Photolumineszenzeigenschaften der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) wurden spektroskopisch untersucht, um die Wechselwirkung der Lanthanoidkationen mit dem Wirtsgitter nachvollziehen zu können. Im Folgenden werden die erhaltenen Spektren interpretiert und die beteiligten photophysikalischen Prozesse diskutiert.

Abbildung C.5.3 zeigt die Photolumineszenzspektren der Wirtsverbindung $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ als Referenz für die folgende Beschreibung jener der lanthanoidhaltigen CPs **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb).^[69,81] Da die Wirtsverbindung bei Raumtemperatur nur äußerst schwach luminesziert, wurden die gezeigten Spektren unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (ca. 77K) aufgenommen, um Lumineszenzspektren mit besserer Auflösung zu erhalten. Durch Erniedrigung der Temperatur werden Relaxationen über Gitterschwingungen zugunsten von Emissionsprozessen abgeschwächt, wodurch ein besseres Signal/Rausch Verhältnis resultiert. Im Anregungsspektrum, welches bei $\lambda_{em}=540\text{ nm}$ ($18\,519\text{ cm}^{-1}$, grau) aufgenommen wurde, liegt das Maximum bei 360 nm ($27\,778\text{ cm}^{-1}$), während im Anregungsspektrum, das bei $\lambda_{em}=419\text{ nm}$ ($23\,866\text{ cm}^{-1}$, schwarz) erhalten wurde, das globale Maximum bei 325 nm ($30\,769\text{ cm}^{-1}$) zu finden ist. In beiden Anregungsspektren sind jedoch beide Banden enthalten, allerdings mit unterschiedlicher Intensitätsverteilung. Durch quantenchemische sTDA/CAM-B3LYP/def2-SVP Berechnungen¹⁷ konnten beide Banden auf MLCT (metal-to-ligand-charge-transfer) Übergänge von den anorganischen Bismut/Chlorido-Einheiten auf die π -Systeme der organischen Liganden zurückgeführt werden.^[69] Das Emissionsspektrum zeigt zwei breite Banden mit Maxima bei 540 nm ($18\,519\text{ cm}^{-1}$) und 417 nm ($23\,981\text{ cm}^{-1}$), die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) Prozessen beruhen (vgl. Kapitel C.4.1). Zusätzlich zu den LMCT Übergängen liegen auch die $T_1 \rightarrow S_0$ von 4,4'-Bipyridin im energetischen Bereich der weniger intensiven Emissionsbande und überlappen mit dieser.

In Abbildung C.5.4 (oben links) sind die Photolumineszenzspektren des lanthanoidhaltigen CPs **41:Ce** gezeigt. In den Anregungsspektren sind MLCT Banden mit Maxima bei 379 nm ($26\,385\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{em}=550\text{ nm}$) bzw. 359 nm ($27\,855\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{em}=414\text{ nm}$) zu sehen, welche mit jenen in $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ vergleichbar sind. Während die Anregungsbande bei einer Emissionswellenlänge von 414 nm (schwarz) in guter Übereinstimmung mit jener, die für $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ beobachtet wurde, steht, weist die Bande im Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von 550 nm (grau) eine bathochrome Verschiebung um ca. 20 nm (5000 cm^{-1}) auf. Da sich **41:Ce** durch statistischen Ersatz von 20% der Bismut- durch Ceratome unterscheidet, kann gefolgert werden, dass diese Verschiebung auf strukturelle Änderungen zurückzuführen ist, welche durch den Einbau der Cer(III)-Kationen in die Struktur hervorgerufen werden. Darüber hinaus weist **41:Ce** eine signifikant erhöhte Emissionsintensi-

¹⁷Methode: sTDA (simplified Tamm-Dancoff density functional approach),^[156,157] verwendetes Funktional: CAM-B3LYP; verwendeter Basissatz: def2-SVP.

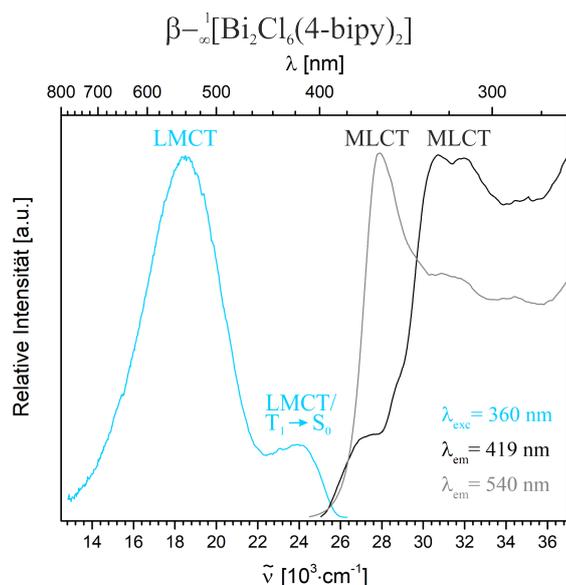


Abbildung C.5.3: Emissionsspektrum (cyan) und Anregungsspektren (schwarz, grau) von $\beta\text{-}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ ^[69,81] (77 K).

tät im Vergleich mit der Wirtsverbindung auf. Das Emissionsspektrum von **41:Ce** unterscheidet sich jedoch kaum von jenem von $\beta\text{-}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$. Das globale Emissionsmaximum liegt bei 550 nm und ist somit um 10 nm bathochrom verschoben. Die Emissionsbanden im blauen Spektralbereich (427 nm ($23\,419\text{ cm}^{-1}$) und 414 nm ($24\,155\text{ cm}^{-1}$)) zeigen durch den statistischen Ersatz von Bi^{3+} durch Ce^{3+} eine stärker ausgeprägte Feinaufspaltung, während die energetische Lage unverändert bleibt. Beide Beobachtungen belegen, dass die Ce^{3+} -Kationen an den photophysikalischen Prozessen beteiligt sind. Da jedoch im Gegensatz zu **41:Eu**, **41:Tb** und **41:Eu/Tb** lediglich die Emission der Wirtsverbindung beobachtet werden kann, erscheint eine Cer-basierte Lumineszenz über $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ nicht abzulaufen. Vielmehr scheint die Anwesenheit der Ce^{3+} -Kationen die Effizienz der Energieübertragung in die emissiven Zustände von $\beta\text{-}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ deutlich zu verbessern. Dies kann einerseits durch eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung erfolgen, um beispielsweise Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität zu erleichtern. Andererseits ist es auch denkbar, dass die $5d$ -Orbitale der Ce^{3+} -Kationen als energetische Zwischenstufe dienen, wodurch die Population der emissiven Zustände dadurch erleichtert wird, dass die Energiedifferenzen der einzelnen Prozesse abnehmen, wodurch diese effizienter ablaufen können.

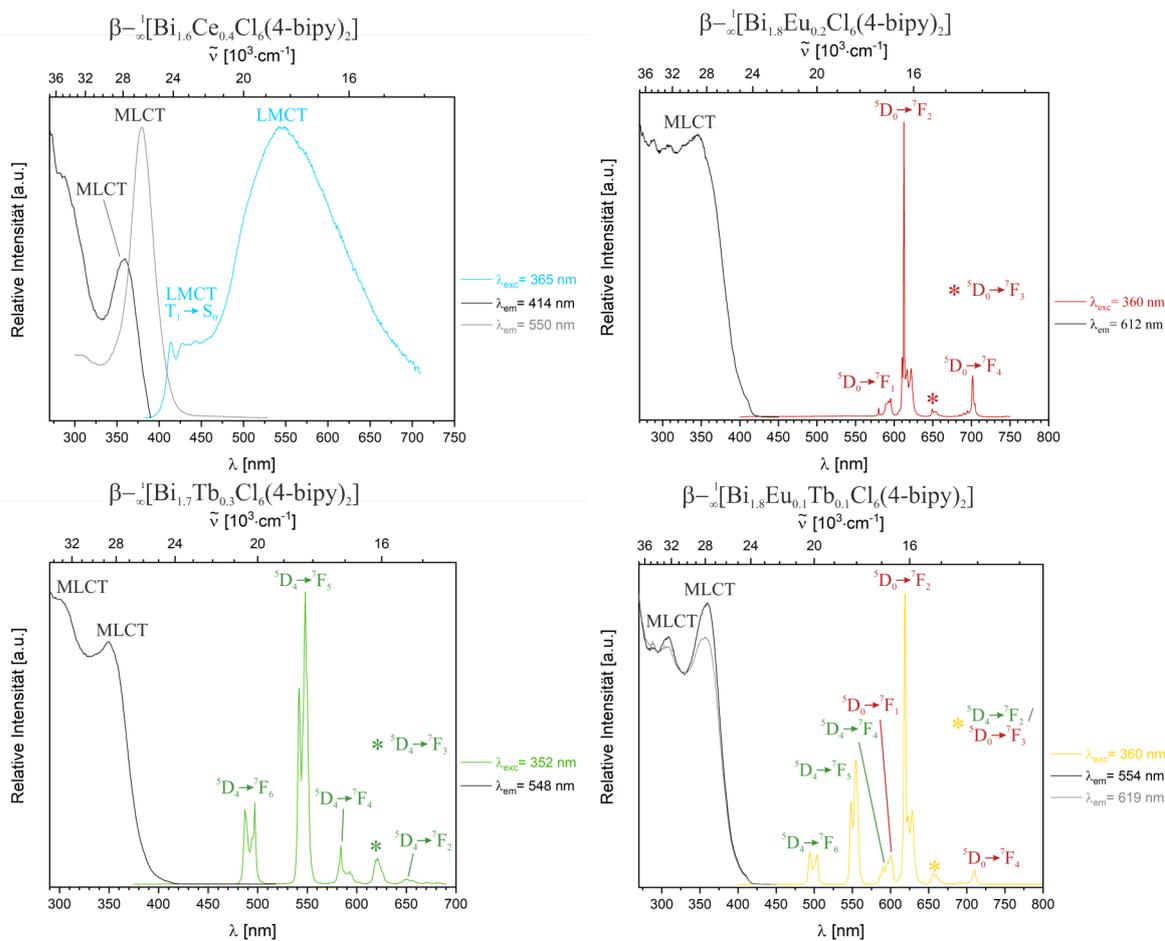


Abbildung C.5.4: Oben links: Emissionsspektrum (cyan) und Anregungsspektren (schwarz, grau) von **41:Ce** (RT); oben rechts: Emissionsspektrum (rot) und Anregungsspektrum (schwarz) von **41:Eu** (RT); unten links: Emissionsspektrum (grün) und Anregungsspektrum (schwarz) von **41:Tb** (RT); unten rechts: Emissionsspektrum (gelb) und Anregungsspektren (schwarz, grau) von **41:Eu/Tb** (RT).

Die beiden übrigen eingesetzten Ln^{3+} -Kationen (Ln: Eu, Tb) zeichnen sich im Gegensatz zu Ce^{3+} durch charakteristische schmalbandige Emissionsbanden im sichtbaren Spektralbereich aus, die auf $4f \rightarrow 4f$ Übergängen basieren. Diese Übergänge treten auch in den lanthanoidbasierten Koordinationspolymeren **41:Ln** (Ln: Eu, Tb, Eu/Tb) auf, wie die Lumineszenzspektren mit Zuordnung der diskreten Übergänge in Abbildung C.5.4 (oben rechts, unten links, unten rechts) veranschaulichen.

Die Anregungsspektren der drei lanthanoidhaltigen CPs **41:Ln** (Ln: Eu, Tb, Eu/Tb) zeigen keine der paritätsverbotenen direkten $4f \leftarrow 4f$ Anregungen, sondern enthalten lediglich die MLCT Banden der Wirtsverbindung (vgl. Abbildung C.5.3). Die Maxima dieser Banden liegen bei 346 nm ($28\,902 \text{ cm}^{-1}$), 308 nm ($32\,468 \text{ cm}^{-1}$) und 287.5 nm ($34\,783 \text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von **41:Eu** bzw. bei 350 nm ($28\,571 \text{ cm}^{-1}$) und 302 nm ($33\,113 \text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von **41:Tb** bzw. bei 360 nm ($27\,778 \text{ cm}^{-1}$), 308 nm ($32\,468 \text{ cm}^{-1}$) und 288 nm ($34\,722 \text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von **41:Eu/Tb**. Folglich erfolgt nach Anregung der Wirtsverbindung ein Energie-

transfer auf die emittierenden Lanthanoid(III)kationen, wie in Abbildung C.5.5 dargestellt. Ein derartiger Antenneneffekt ist für Ln-basierte CPs bestens bekannt.^[10,13,28] In **41:Ln** (Ln: Eu, Tb, Eu/Tb) dienen jedoch nicht nur die organischen Liganden, sondern die gesamte Wirtsverbindung als Antenne, wodurch der Antenneneffekt über einen sehr breiten Energiebereich erreicht wird. Die hypsochrome Verschiebung der MLCT Banden in den Spektren von **41:Eu** und **41:Tb** im Vergleich zu jenen von **41:Eu/Tb** und $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ wird vermutlich durch kleine strukturelle Unterschiede hervorgerufen, die aufgrund der höheren Lanthanoidkonzentration in **41:Eu** (12 %) und **41:Tb** (15 %) im Vergleich zu **41:Eu/Tb** (7 %) (vgl. Tabelle C.5.2) entstehen. Diese kleinen strukturellen Unterschiede konnten bereits bei der Auswertung der Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen festgestellt werden (vgl. Kapitel C.5.2).

In den Emissionsspektren dieser drei CPs sind die ligand-to-metal charge-transfer Banden der Wirtsverbindung nicht zu erkennen. Im Emissionsspektrum von **41:Eu** stellt der hypersensitive ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergang bei 612 nm ($16\,327\text{ cm}^{-1}$) das globale Maximum dar. Dieser Übergang weist bei zentrosymmetrischer Koordinationsumgebung hohe und bei nicht-zentrosymmetrischer niedrige Intensität auf.^[115] Somit belegt das Emissionsspektrum von **41:Eu** den Einbau der Europiumatome in die Wirtsverbindung, in der die Metallkationen oktaedrisch (zentrosymmetrisch) koordiniert sind. In $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_3] \cdot 2(4\text{-bipy})$ ^[167], dessen Bildung unter den gewählten Synthesebedingungen auch denkbar wäre, liegen die Eu^{3+} -Kationen in einer pentagonal bipyramidalen Koordinationsumgebung (nicht-zentrosymmetrisch) vor, weshalb der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergang für diese Verbindung nur mit geringer Intensität beobachtet wird. Die weiteren Emissionsbanden zeigen Maxima bei 595 nm ($16\,802\text{ cm}^{-1}$), 649 nm ($15\,408\text{ cm}^{-1}$) und 702 nm ($14\,254\text{ cm}^{-1}$) und können den Übergängen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j: 1, 3, 4) zugeordnet werden. Im Emissionsspektrum von **41:Tb** treten ebenfalls ausschließlich die typischen Banden der $4f \rightarrow 4f$ Übergänge mit Maxima bei 651 nm ($15\,361\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$), 611 nm ($16\,103\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$), 584 nm ($17\,123\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$), 548 nm ($18\,248\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 542 nm ($18\,450\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 497 nm ($20\,121\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) und 487 nm ($20\,534\text{ cm}^{-1}$ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) auf. Das Emissionsspektrum von **41:Eu/Tb** enthält sowohl die charakteristischen Emissionsbanden des Eu^{3+} Kations als auch jene des Tb^{3+} Kations (vgl. Abbildung C.5.4 unten rechts), wodurch insgesamt eine gelbe Lumineszenzfarbe des CPs resultiert. Durch Variation des $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Verhältnisses lassen sich somit Emissionsfarben von rot über gelb bis grün realisieren.

Die Lumineszenzfarben der lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) und der Wirtsverbindung $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ sind in Abbildung C.5.6 in einem CIE (Commission internationale de l'éclairage) Farbpunktdiagramm dargestellt. Diese Darstellung veranschaulicht die Ähnlichkeit der Emissionsspektren von $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ und **41:Ce**. Außerdem ist die mögliche Bandbreite an zugänglichen Lumineszenzfarben für Europium- und Terbiumhaltige Verbindungen der allgemeinen Formel $\beta\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(4\text{-}$

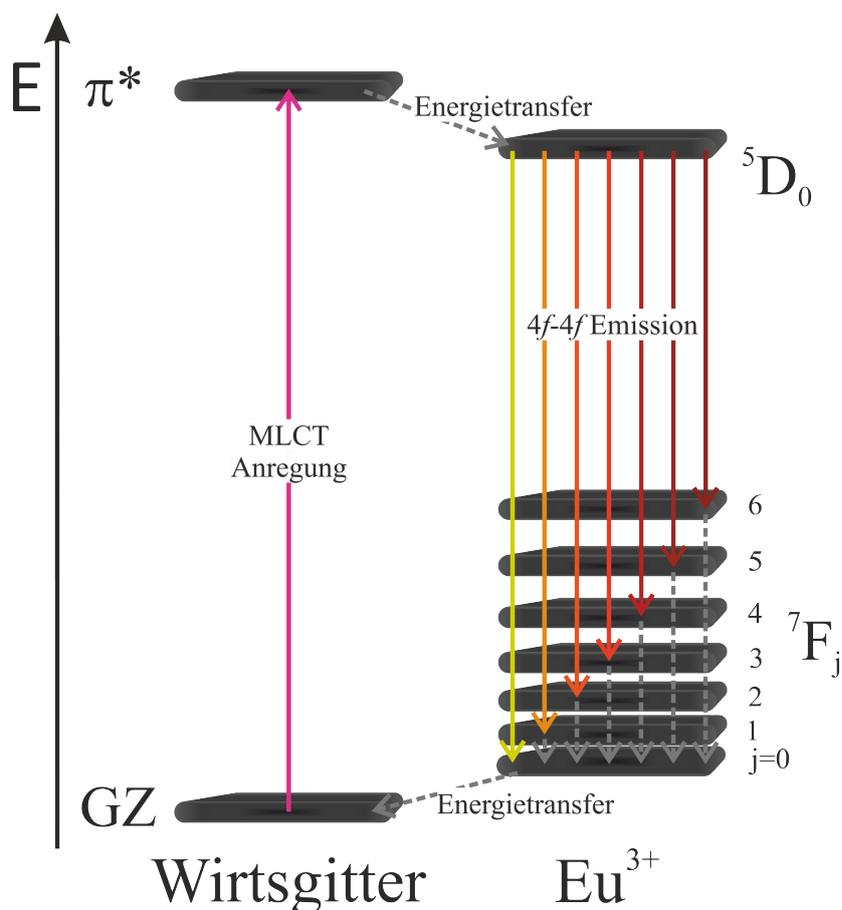


Abbildung C.5.5: Schematische Darstellung der photophysikalischen Prozesse in $(41:\text{Eu})$ in einem Jablonski Diagramm. Strahlende Prozesse sind durch durchgezogene Pfeile gekennzeichnet, strahlungslose durch gestrichelte Pfeile.

$bipy)_2]$ aus dieser Abbildung ersichtlich, wodurch das $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Verhältnis für eine gewünschte Lumineszenzfarbe gezielt eingestellt werden kann.

Die Befunde, die in diesem Kapitel beschrieben wurden, zeigen deutlich, dass Koordinationspolymere auf Basis aromatischer N-Donor Liganden und Bismuthalogeniden geeignete Wirtsverbindungen für dreiwertige Lanthanoidkationen sind. Durch die Ähnlichkeit der bevorzugten Oxidationsstufen ($+III$)^[2] und der Ionenradien von Bi^{3+} und Ln^{3+} ,^[35] ist der statistische Ersatz der Bismutatome durch Lanthanoidatome sogar bis etwa 20% realisierbar.^[39] Darüber hinaus, lassen sich durch die energetische Kopplung der lumineszierenden Ln^{3+} Kationen mit der Wirtsverbindung gezielt Phosphore einer bestimmten Lumineszenzfarbe herstellen, die durch die Breite der MLCT-Anregungsbanden der Wirtsverbindung vielseitig einsetzbar sind.^[37-43]

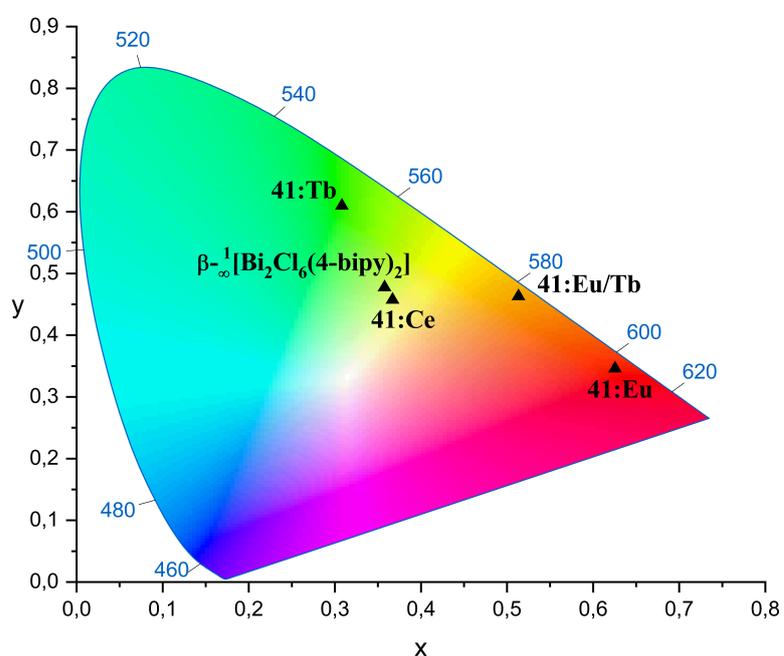


Abbildung C.5.6: CIE Farbpunktdiagramm nach dem CIE Normalvalenzsystem (CIE 1931) Farbtabelle für die lanthanoidhaltigen CPs **41:Ln** (Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) sowie die Wirtsverbindung $\beta\text{-}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$.

6 Synthesevorschriften

Im Folgenden werden die Synthesen der in dieser Arbeit beschriebenen Koordinationsverbindungen, die phasenrein erhalten werden konnten, detailliert beschrieben. Darüber hinaus sind am Ende jeder Synthesevorschrift die Ergebnisse der Elementaranalysen, sowie eine Auflistung aller der beobachteten IR-Banden angegeben.

Koordinationspolymere mit Bispyridylliganden

Die Koordinationspolymere **1-15** sind unter identischen Synthesebedingungen zugänglich, weshalb die Beschreibung dieser Synthesen gesammelt erfolgt.

EX_3 (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) und die organischen Liganden L (4,4'-Bipyridin (*4-bipy*) bzw. 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*) bzw. 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bps*)) wurden im Verhältnis 1:1.5 (genaue Einwaagen s. Tabelle C.6.1) in einem Achatmörser vermengt und in eine Einkammerampulle gefüllt. Diese wurde anschließend in einem Korundofen mit 20 K h^{-1} auf 125°C erhitzt, für 48 h auf dieser Temperatur gehalten und schließlich mit -20 K h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Weise wurden **1-15** als kristalline Feststoffe erhalten. Um die Produkte von Rückständen der eingesetzten Reagenzien und anderen Verunreinigungen zu reinigen, wurden die Reaktionsprodukte in Doppelkammerampullen umgefüllt und zunächst Überschüsse der organischen Liganden durch Sublimation abgetrennt. Dazu wurde die Ampulle zu etwa $\frac{4}{5}$ vertikal in einen Glasofen eingebracht, wodurch der nötige Temperaturgradient sichergestellt werden kann, bei 90°C für etwa 24 h behandelt. Anschließend wurden die beiden Kammern der Doppelkammerampullen voneinander getrennt und ein Teil der erhaltenen Reaktionsprodukte in eine weitere Doppelkammerampulle umgefüllt. Diese wurde auf gleiche Weise in einem Glasofen fixiert und für 72 h auf 150°C (E: Sb) bzw. 180°C (E: Bi) erhitzt, wodurch sich die CPs **1-15** über Sublimation in die kälteren Kammer der Ampulle als kristalline Feststoffe bilden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle C.6.2 aufgelistet.

Tabelle C.6.1: Einwaagen der Reagenzien, die zur Synthese der Koordinationspolymere **1-15** verwendet wurden.

	m(EX ₃) [mg] / n(EX ₃) [μ mol]	m(L) [mg] / n(L) [μ mol]
∞^1 [Bi ₂ Cl ₆ (<i>4-bpe</i>) ₂] (1)	126.1 / 400	109.3 / 600
∞^1 [Bi ₂ Br ₆ (<i>4-bpe</i>) ₂] (2)	179.5 / 400	109.3 / 600
∞^1 [Bi ₂ I ₆ (<i>4-bpe</i>) ₂] (3)	235.9 / 400	109.3 / 600
∞^1 [Bi ₂ Cl ₆ (<i>4-bpa</i>) ₂] (4)	126.1 / 400	110.5 / 600
∞^1 [Bi ₂ Br ₆ (<i>4-bpa</i>) ₂] (5)	179.5 / 400	110.5 / 600
∞^1 [Bi ₂ I ₆ (<i>4-bpa</i>) ₂] (6)	235.9 / 400	110.5 / 600
∞^1 [SbCl ₃ (<i>4-bipy</i>)] (7)	91.2 / 400	93.7 / 600
∞^1 [Sb ₂ Br ₆ (<i>4-bipy</i>) ₂] (8)	144.6 / 400	93.7 / 600
∞^1 [Sb ₂ I ₆ (<i>4-bipy</i>) ₂] (9)	201.0 / 400	93.7 / 600
∞^1 [Sb ₂ Cl ₆ (<i>4-bpe</i>) ₂] (10)	91.2 / 400	109.3 / 600
∞^1 [Sb ₂ Br ₆ (<i>4-bpe</i>) ₂] (11)	144.6 / 400	109.3 / 600
∞^1 [Sb ₂ I ₆ (<i>4-bpe</i>) ₂] (12)	201.0 / 400	109.3 / 600
∞^1 [Sb ₂ Cl ₆ (<i>4-bpa</i>) ₂] (13)	91.2 / 400	110.5 / 600
∞^1 [Sb ₂ Br ₆ (<i>4-bpa</i>) ₂] (14)	144.6 / 400	110.5 / 600
∞^1 [Sb ₂ I ₆ (<i>4-bpa</i>) ₂] (15)	201.0 / 400	110.5 / 600

Tabelle C.6.2: Ergebnisse der Elementaranalysen der CPs **1-15**.

	C_{theo} / C_{exp} [%]	H_{theo} / H_{exp} [%]	N_{theo} / N_{exp} [%]
$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (1)	28.97 / 28.97	2.46 / 2.40 /	6.83 / 6.79
$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (2)	22.84 / 22.81	1.60 / 1.53	4.44 / 4.38
$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (3)	18.67 / 18.46	1.31 / 1.25	3.63 / 3.43
$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (4)	28.85 / 28.91	2.42 / 2.31	5.61 / 5.53
$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (5)	22.77 / 23.08	1.91 / 2.05	4.43 / 4.35
$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (6)	18.62 / 18.86	1.56 / 1.56	3.62 / 3.77
$^1_{\infty}[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (7)	31.25 / 31.35	2.10 / 2.4	7.29 / 7.32
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (8)	23.20 / 23.40	1.56 / 1.60	5.41 / 5.63
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (9)	18.24 / 18.15	1.22 / 1.18	4.25 / 4.22
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (10)	35.13 / 35.02	2.46 / 2.40	6.83 / 6.79
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (11)	26.51 / 26.67	1.85 / 1.90	5.15 / 5.28
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (12)	21.05 / 21.24	1.47 / 1.52	4.09 / 4.14
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (13)	34.95 / 35.26	2.93 / 2.89	6.79 / 6.76
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (14)	26.41 / 26.77	2.22 / 2.29	5.13 / 5.15
$^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (15)	20.99 / 21.11	1.76 / 1.75	4.08 / 4.06

Außerdem sind die Koordinationspolymere **1-15** auch aus Umsetzungen mit Tetrahydrofuran (*thf*) als Lösungsmittel zugänglich. Dafür wurden die Reagenzien (Einwaagen s. Tabelle C.6.1)) zunächst in je 5 ml *thf* gelöst. Anschließend wurde die Lösung des organischen Liganden langsam bei Raumtemperatur zu der EX_3 -Lösung getropft. Unter Rühren bei Raumtemperatur bildeten sich **1-15** vollständig als Niederschlag nach 30 min (X: Cl) bzw. 2 h (X: Br) bzw. 24 h (X: I) bilden. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren aus den unterschiedlichen Löslichkeiten der Halogenide in *thf* ($\text{ECl}_3 > \text{EBr}_3 > \text{EI}_3$). Nun wurden **1-15** durch Filtration von der flüssigen Phase abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Da die Kristallinität der Produkte äußerst gering ist, wurden geringe Mengen der Produkte mit ca. 1 ml in einer Einkammerampulle eingeschmolzen und in einem Korundofen für 48 h auf 120 °C erhitzt. Dadurch bilden sich Kristalle der CPs **1-15** knapp oberhalb des *thf*-Spiegels.

$^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 3030 (w), 1601 (s), 1556 (w), 1501 (w), 1429 (m), 1354 (w), 1302 (w), 1254 (w), 1224 (w), 1203 (m), 1065 (m), 1007 (s), 979 (m), 830 (s) cm^{-1} .

∞ [Bi₂Br₆(4-*bpe*)₂] (2): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 3027 (w), 1599 (s), 1556 (w), 1499 (w), 1427 (m), 1354 (w), 1299 (w), 1254 (w), 1221 (w), 1203 (m), 1065 (m), 1006 (s), 975 (m), 822 (s) cm⁻¹.

∞ [Bi₂I₆(4-*bpe*)₂] (3): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3052$ (w), 3032 (w), 1600 (s), 1557 (w), 1499 (w), 1426 (m), 1352 (w), 1299 (w), 1255 (w), 1223 (w), 1203 (m), 1064 (m), 1004 (s), 970 (m), 883 (w), 821 (s), 734 (w) cm⁻¹.

∞ [Bi₂Cl₆(4-*bpa*)₂] (4): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064$ (w), 3035 (w), 2958 (w), 2922 (w), 1606 (s), 1556 (w), 1504 (w), 1456 (w), 1429 (m), 1223 (w), 1207 (m), 1068 (m), 1009 (s), 827 (s) cm⁻¹.

∞ [Bi₂Br₆(4-*bpa*)₂] (5): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3049$ (w), 3033 (w), 2964 (w), 2933 (w), 1606 (s), 1556 (w), 1506 (w), 1456 (w), 1429 (m), 1223 (w), 1207 (m), 1072 (m), 1009 (s), 823 (m) cm⁻¹.

∞ [Bi₂I₆(4-*bpa*)₂] (6): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3030$ (w), 2952 (w), 2925 (w), 2859 (w), 1604 (s), 1556 (w), 1504 (w), 1453 (w), 1424 (m), 1343 (w), 1272 (w), 1254 (w), 1220 (m), 1205 (m), 1128 (w), 1068 (m), 1007 (s), 819 (s) cm⁻¹.

∞ [SbCl₃(4-*bipy*)] (7): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3080$ (w), 3051 (w), 3021 (w), 2979 (w), 1601 (m), 1537 (w), 1488 (w), 1434 (w), 1414 (m), 1216 (m), 1067 (m), 1001 (s), 857 (w), 806 (s), 757 (w), 722 (w) cm⁻¹.

∞ [Sb₂Br₆(4-*bipy*)₂] (8): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3093$ (w), 3066 (w), 3046 (w), 1600 (s), 1535 (w), 1486 (w), 1432 (w), 1414 (m), 1216 (m), 1066 (m), 1000 (s), 854 (w), 805 (s) cm⁻¹.

∞ [Sb₂I₆(4-*bipy*)₂] (9): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055$ (w), 3026 (w), 1598 (s), 1530 (w), 1483 (w), 1410 (m), 1315 (w), 1210 (s), 1064 (m), 999 (s), 851 (w), 798 (s), 719 (w) cm⁻¹.

∞ [Sb₂Cl₆(4-*bpe*)₂] (10): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3051$ (w), 3023 (w), 2979 (w), 1602 (s), 1557 (w), 1544 (w), 1507 (w), 1432 (m), 1354 (w), 1305 (w), 1226 (w), 1202 (m), 1065 (m), 1002 (s), 984 (s), 969 (m), 895 (w), 831 (s), 812 (s), 757(w) cm⁻¹.

∞ [Sb₂Br₆(4-*bpe*)₂] (11): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3046$ (w), 3023 (w), 1601 (s), 1556 (w), 1500 (w), 1428 (s), 1353 (w), 1301 (w), 1249 (w), 1223 (w), 1202 (m), 1131 (w), 1065 (m), 1001 (s), 979 (s), 965 (m), 828 (s), 808 (s), 739 (w) cm⁻¹.

∞ [Sb₂I₆(4-*bpe*)₂] (12): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 3027 (w), 1600 (s), 1557 (w), 1497 (w), 1425 (m), 1350 (w), 1298 (w), 1254 (w), 1222 (w), 1202 (m), 1062 (m), 1003 (s), 971 (s), 958 (s), 884 (w), 840 (w), 820(s), 795 (m), 736 (w) cm⁻¹.

∞ [**Sb₂Cl₆(4-*bpa*)₂**] (**13**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 3023 (w), 1605 (s), 1558 (w), 1505 (m), 1455 (w), 1431 (m), 1345 (w), 1223 (m), 1208 (m), 1067 (m), 1007 (s), 881 (w), 830 (s), 756 (w), 705 (w) cm⁻¹.

∞ [**Sb₂Br₆(4-*bpa*)₂**] (**14**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3033 (w), 1606 (s), 1559 (w), 1502 (w), 1454 (w), 1428 (s), 1345 (w), 1207 (m), 1070 (s), 1007 (s), 889 (w), 825 (s), 734 (w) cm⁻¹.

∞ [**Sb₂I₆(4-*bpa*)₂**] (**15**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 3031 (w), 2925 (w), 1604 (s), 1557 (w), 1506 (w), 1453 (w), 1426 (s), 1343 (w), 1206 (m), 1068 (s), 1006 (s), 819 (s) cm⁻¹.

Koordinationspolymere mit Triazinderivaten und

4-Cyanopyridin

∞ [**BiCl₃(4-*cypy*)₂**] (**16**) und ∞ [**BiBr₃(4-*cypy*)₂**] (**17**) sind durch schmelzsynthetische Umsetzungen von BiCl₃ bzw. BiBr₃ mit 4-Cyanopyridin zugänglich. Dazu wurden 197.3 mg (X: Cl) bzw. 280.5 mg (625 μmol, 1 q) BiX₃ zusammen mit 195.3 mg (1875 μmol, 3 q) 4-Cyanopyridin in eine Einkammerampulle eingeschmolzen und im Korundofen auf 100 °C (10 K h⁻¹) erhitzt. Vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur (−10 K h⁻¹) wurde diese Temperatur für 72 h gehalten. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte in Doppelkammerampullen umgefüllt und überschüssiger Ligand bei 70 °C (48 h) absublimiert. Dadurch wurden **16** und **17** als farblose bzw. gelbe nadelförmige Kristalle erhalten.

∞ [**BiCl₃(4-*cypy*)₂**] (**16**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3151 (w), 3095 (m), 3045 (m), 2999 (w), 2241 (w), 1604 (s), 1545 (w), 1491 (w), 1473 (w), 1456 (w), 1436 (w), 1414 (s), 1373 (w), 1361 (w), 1223 (m), 1194 (w), 1117 (w), 1059 (s), 1009 (s), 970 (w), 941 (w), 827 (s), 787 (m) cm⁻¹. CHN-Analyse **16**: Berechnete Werte für BiCl₃(C₆H₄N₂)₂: C: 27.53 %, H: 1.54 %, N: 10.70 %; gefunden: C: 27.33 %, H: 1.52 %, N: 9.86 %.

∞ [**BiBr₃(4-*cypy*)₂**] (**17**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3151 (w), 3114 (w), 3093 (m), 3041 (m), 2997 (w), 2243 (w), 1603 (s), 1547 (w), 1493 (w), 1473 (w), 1458 (w), 1437 (w), 1412 (s), 1257 (w), 1219 (m), 1194 (w), 1117 (w), 1093 (w), 1057 (s), 1007 (s), 982 (w), 966 (w), 941 (w), 872 (w), 827 (s), 787 (m) cm⁻¹. CHN-Analyse **17**: Berechnete Werte für BiBr₃(C₆H₄N₂)₂: C: 21.94 %, H: 1.23 %, N: 8.53 %; gefunden: C: 21.85 %, H: 1.14 %, N: 8.41 %.

Die Koordinationspolymere ∞ [**EX₃(4-*tpt*)**] (E: Sb, Bi; X: Cl, Br; **18-21**) sind durch fest/fest-Umsetzungen der Trihalogenide EX₃ mit 4-*tpt* darstellbar: Die entsprechenden Halogenide

wurden im Verhältnis 2:1 zusammen mit 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin unter reduziertem Druck ($p = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) in einer Einkammerampulle eingeschmolzen (genaue Einwaagen s. Tabelle C.6.3). Diese wurde in einen vorgeheizten Korundofen (250 °C) gegeben und die Temperatur anschließend für 48 h bei 200 °C gehalten. Nun wurde der Ofen mit einer Rate von -20 K h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt, das erhaltene Reaktionsprodukt in eine Doppelkammerampulle überführt und der Überschuss an EX_3 bei 200 °C in einem Glasofen über einen Zeitraum von 48 h durch Sublimation abgetrennt. Auf diese Weise konnten **18-21** als kristalline Feststoffe erhalten werden.

∞ ²[**BiCl₃(4-*tpt*)**] (**18**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3078$ (w), 3045 (w), 1604 (w), 1575 (m), 1560 (w), 1540 (m), 1513 (s), 1458 (m), 1412 (m), 1371 (s), 1309 (m), 1228 (w), 1209 (m), 1091 (w), 1053 (s), 1005 (s), 868 (m), 800 (s), 748(w), 733 (w) cm^{-1} . CHN-Analyse **18**: Berechnete Werte für $\text{BiCl}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)$: C: 34.44 %, H: 1.93 %, N: 13.39 %; gefunden: C: 34.92 %, H: 2.03 %, N: 13.94 %.

∞ ²[**BiBr₃(4-*tpt*)**] (**19**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (w), 3045 (w), 1604 (w), 1574 (m), 1558 (w), 1541 (m), 1512 (s), 1458 (m), 1412 (m), 1371 (s), 1308 (m), 1230 (w), 1207 (m), 1090 (w), 1053 (s), 1003 (s), 868 (m), 798 (s), 748 (w), 731 (w) cm^{-1} . CHN-Analyse **19**: Berechnete Werte für $\text{BiBr}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)$: C: 28.41 %, H: 1.59 %, N: 11.04 %; gefunden: C: 27.74 %, H: 1.54 %, N: 10.83 %.

∞ ²[**SbCl₃(4-*tpt*)**] (**20**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3041$ (w), 1604 (w), 1574 (m), 1513 (s), 1411 (m), 1372 (s), 1308 (m), 1231 (w), 1207 (m), 1090 (w), 1054 (s), 999 (s), 867 (m), 799 (s), 747 (w) cm^{-1} . CHN-Analyse **20**: Berechnete Werte für $\text{SbCl}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)$: C: 40.00 %, H: 2.24 %, N: 15.55 %; gefunden: C: 39.74 %, H: 2.27 %, N: 15.36 %.

∞ ²[**SbBr₃(4-*tpt*)**] (**21**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3039$ (w), 1602 (w), 1574 (m), 1511 (s), 1455 (w), 1410 (m), 1370 (s), 1307 (m), 1231 (w), 1206 (m), 1088 (w), 1054 (s), 999 (s), 867 (m), 798 (s), 749 (w), 733 (w) cm^{-1} . CHN-Analyse **21**: Berechnete Werte für $\text{SbBr}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)$: C: 32.09 %, H: 1.80 %, N: 12.47 %; gefunden: C: 30.97 %, H: 1.69 %, N: 12.17 %.

Tabelle C.6.3: Einwaagen der Reagenzien, die zur Synthese der Koordinationspolymere **18-21** verwendet wurden.

	m(EX ₃) [mg] / n(EX ₃) [μmol]	m(<i>4-tpt</i>) [mg] / n(<i>4-tpt</i>) [μmol]
$\overset{2}{\infty}$ [BiCl ₃ (<i>4-tpt</i>)] (18)	157.7 / 500	78.0 / 250
$\overset{2}{\infty}$ [BiBr ₃ (<i>4-tpt</i>)] (19)	224.3 / 500	78.0 / 250
$\overset{2}{\infty}$ [SbCl ₃ (<i>4-tpt</i>)] (20)	45.6 / 200	31.2 / 100
$\overset{2}{\infty}$ [SbBr ₃ (<i>4-tpt</i>)] (21)	144.4 / 400	62.4 / 200

Die beiden iodidhaltigen CPs $\overset{1}{\infty}$ [EI₃(*4-tpt*)] (E: Sb (**23**), Bi (**22**)) wurden durch direkte Umsetzungen von EI₃ (E: Sb, Bi) mit *4-tpt* in einer fest/fest-Umsetzung dargestellt. Dafür wurden 100.4 mg (200 μmol, 1 q) SbI₃ mit 62.4 mg (200 μmol, 1 q) *4-tpt* (**23**) bzw. 59.0 mg (100 μmol, 1 q) BiI₃ mit 31.2 mg (100 μmol, 1 q) *4-tpt* (**22**) in einem Achatmörser vermengt und in eine Einkammerampulle eingewogen. Diese wurde im Anschluss in einem Korundofen auf 250 °C erhitzt (Heizrate 20 K h⁻¹), für 12 h auf dieser Temperatur gehalten und mit einer Rate von -20 K h⁻¹ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte wurden dreimal mit je 0.5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

$\overset{1}{\infty}$ [BiI₃(*4-tpt*)] (**22**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084 (m), 3033 (m), 1599 (w), 1570 (m), 1558 (m), 1541 (m), 1512 (s), 1408 (m), 1367 (s), 1230 (w), 1205 (s), 1090 (m), 1057 (s), 999 (s), 989 (m), 970 (m), 928 (w), 877 (w), 864 (w), 847 (m), 796 (s), 748 (w), 731 (w) cm⁻¹. CHN-Analyse **22**: Berechnete Werte für BiI₃(C₁₈H₁₂N₆): C: 23.97 %, H: 1.34 %, N: 9.32 %; gefunden: C: 23.38 %, H: 1.46 %, N: 8.98 %.

$\overset{1}{\infty}$ [SbI₃(*4-tpt*)] (**23**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3035 (w), 1570 (m), 1544 (w), 1508 (s), 1409 (m), 1368 (s), 1306 (m), 1230 (w), 1203 (m), 1088 (w), 1053 (s), 997 (s), 968 (m), 862 (w), 844 (w), 796 (s), 742 (w), 732 (w) cm⁻¹. CHN-Analyse **23**: Berechnete Werte für SbI₃(C₁₈H₁₂N₆): C: 26.53 %, H: 1.48 %, N: 10.31 %; gefunden: C: 26.85 %, H: 1.41 %, N: 9.43 %.

$\overset{2}{\infty}$ [Sb₄I₁₂(*4-tpt*)₂] (**25**) wurde durch eine schmelzsynthetische Umsetzung von 251.2 mg (500 μmol, 2 q) SbI₃ mit 78.1 mg (750 μmol, 3 q) 4-Cyanopyridin (*4-cypy*) hergestellt. Dafür wurden die Reagenzien in einem Achatmörser vermengt, in eine Einkammerampulle gegeben und in einem Korundofen in 13 h auf 150 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 60 h gehalten, ehe mit -10 K h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer *in-situ* Trimerisierung der Nitrilgruppen der 4-Cyanopyridin Moleküle, die durch die Anwesenheit einer Lewis-Säure (SbI₃) ermöglicht wird. Der erhaltene tiefrote Feststoff wurde anschließend

dreimal mit 1 ml Tetrahydrofuran gewaschen, um überschüssige Reagenzien zu entfernen, und im Anschluss im Vakuum getrocknet. Durch den Einsatz von SbCl_3 bzw. SbBr_3 und *4-cypy* im Verhältnis von 1:3 unter diesen Reaktionsbedingungen, sind auch die Koordinationspolymere $\infty^2[\text{SbX}_3(4\text{-tpt})]$ (X: Cl (**20**), Br (**21**)) synthetisch zugänglich.

$\infty^2[\text{Sb}_4\text{I}_6(4\text{-tpt})_2]$ (**25**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3039$ (w), 1601 (w), 1569 (m), 1505 (s), 1411 (m), 1365 (s), 1308 (m), 1229 (w), 1206 (m), 1090 (w), 1050 (s), 1005 (s), 866 (m), 821 (w), 798 (s), 748 (w), 724 (w) cm^{-1} . CHN-Analyse **25**: Berechnete Werte für $\text{Sb}_4\text{I}_6(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)_2$: C: 16.41 %, H: 0.92 %, N: 6.38 %; gefunden: C: 15.94 %, H: 0.86 %, N: 5.89 %.

Für die Synthese von $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) wurden 112.2 mg (750 μmol , 1 q) BiBr_3 mit 96.1 mg (750 μmol , 1 q) *trans*-Dicyanobenzol in einem Achatmörser miteinander vermengt, in eine Einkammerampulle gefüllt, die unter vermindertem Druck ($p = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) verschlossen wurde, und bei 225 °C schmelzsynthetisch umgesetzt. Dafür wurde die Ampulle in einem Korundofen in zwei Schritten auf 225 °C erhitzt (RT \rightarrow 205 °C mit 10 K h^{-1} und 205 °C \rightarrow 225 °C mit 2 K h^{-1}) und nach 60 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (225 °C \rightarrow 195 °C mit -1 K h^{-1} und 195 °C \rightarrow RT mit -10 K h^{-1}). Durch Trimerisierung der Nitrilgruppen von *trans*-Dicyanobenzol wird der Ligand *4-tcpt* *in-situ* gebildet. Das gelbgrüne Reaktionsprodukt wurde anschließend in eine Doppelkammerampulle überführt und überschüssiges *trans*-Dicyanobenzol durch Sublimation bei 120 °C in einem Glasofen für 24 h abgetrennt.

CHN-Analyse **26**: Berechnete Werte für $\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_3)$: C: 22.49 %, H: 0.94 %, N: 6.56 %; gefunden: C: 23.04 %, H: 1.32 %, N: 7.47 %.

$\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3093$ (w), 3074 (w), 3055 (w), 2231 (s), 1616 (w), 1577 (m), 1558 (m), 1541 (w), 1514 (s), 1410 (m), 1360 (s), 1301 (m), 1192 (w), 1108 (w), 241 1014 (m), 971 (w), 870 (w), 850 (w), 812 (s), 746 (w) cm^{-1} .

Koordinationsverbindungen mit Pyrazin und Thiazol

Das CP $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) ist durch Reaktion von 57.0 mg (250 μmol , 1 q) SbCl_3 mit 20.1 mg (250 μmol , 1 q) Pyrazin in Tetrahydrofuranlösung (*thf*) zugänglich. Dazu wurden die beiden Reagenzien in je 2.5 ml *thf* gelöst und die Ligandlösung anschließend langsam zu der SbCl_3 -Lösung getropft, wobei sich **29** instantan als farbloser Niederschlag bildete. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 2.5 h wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, dreimal mit je 0.5 ml *thf* gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3128$ (w), 3095 (w), 3059 (w), 2965 (w), 1602 (w), 1573 (w), 1508 (m), 1482 (m), 1408 (s), 1368 (m), 1309 (w), 1260 (m), 1173 (m), 1157 (m), 1148 (m), 1124 (s), 1078 (m), 1057 (m), 1031 (s), 795 (s), 777 (m) cm^{-1} . CHN-Analyse **29**:

Berechnete Werte für $\text{SbCl}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$: C: 15.59 %, H: 1.31 %, N: 9.09 %; gefunden: C: 15.29 %, H: 1.38 %, N: 8.68 %.

${}^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) kann durch schmelzsynthetische Umsetzung von 114.0 mg (500 μmol , 1 q) SbCl_3 mit 120.0 mg (1500 μmol , 3 q) Pyrazin dargestellt werden. Nachdem beide Reagenzien in eine Einkammerampulle eingeschmolzen wurden, wurde diese in einem Korundofen auf 210 °C (10 K h⁻¹) erhitzt, diese Temperatur für 72 h gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (-10 K h⁻¹). Nun wurde das Reaktionsprodukt in eine Doppelkammerampulle überführt, überschüssiges Pyrazin bei 80 °C im Glasofen über einen Zeitraum von 24 h absublimiert, wodurch **30** als kristalliner farbloser Feststoff erhalten wurde.

${}^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**): FTIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3094$ (w), 3055 (w), 2979 (w), 2927 (w), 1591 (w), 1473 (m), 1409 (s), 1171 (m), 1157 (m), 1120 (m), 1068 (w), 1029 (s), 794 (s), 777 (s), 762 (s), 723 (w) cm⁻¹. CHN-Analyse **30**: Berechnete Werte für $\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_3$: C: 20.69 %, H: 1.74 %, N: 12.07 %; gefunden: C: 20.09 %, H: 1.87 %, N: 11.77 %.

Lanthanoidhaltige Koordinationsverbindungen

Für die Synthese der CPs $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ln**, Ln: Ce, Eu, Tb, Eu/Tb) wurden durch BiCl_3 , LnCl_3 und 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*) im Stoffmengenverhältnis von etwa 0.9:0.1:4 gründlich im Achatmörser vermengt, in eine Duran[®] Glasampulle eingewogen und diese unter vermindertem Druck ($p_{01.0} \cdot 10^{-3}$ mbar) verschlossen. Die Ampulle wurde in einem Korundofen, der mit einem Magnetprüher ausgestattet war, in 10 h auf 150 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 48 h gehalten, ehe in 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Während des gesamten Heizvorgangs wurde das Reaktionsgemenge mithilfe des Magnetprühers gerührt. Nach der Reaktion wurde das Gemenge in eine Doppelkammer überführt und der Überschuss an *4-bipy* in einem Glasofen durch Sublimation abgetrennt (100 °C für 24 h). Auf diese Weise konnten die lanthanoidhaltigen Koordinationspolymere $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (Ln: Ce (**41:Ce** x=0.4), Eu (**41:Eu** x=0.2), Tb (**41:Tb** x=0.3)), sowie $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{1.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Eu/Tb**) erfolgreich dargestellt werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Kapitel C.5 in Tabelle C.5.1 aufgelistet.

D Zusammenfassung

Die Synthese neuer Koordinationsverbindungen, insbesondere von Koordinationspolymeren, auf Basis der dreiwertigen Gruppe-15-Halogenide EX_3 (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) und aromatischer N-Donor Liganden war das wesentliche Ziel dieser Arbeit. Um dieses zu realisieren, wurden diverse Synthesebedingungen untersucht und optimiert, um die Koordination der organischen Liganden an die Antimon- und Bismutatome zu realisieren. Dadurch ist es gelungen Komplexverbindungen und Koordinationspolymere mit den Bis- bzw. Trispyridylen 4,4'-Bipyridin (*4-bipy*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (*4-bpe*), 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (*4-bpa*) und 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*), den aromatischen Nitrilen 4-Cyanopyridin (*4-cypy*) und 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)triazin (*4-tcpt*) sowie den Heteroaromaten Pyrazin (*pyz*) und Thiazol (*thz*) darzustellen und zu charakterisieren. Dazu wurden neben Reaktionen in Lösung auch Umsetzungen in den Schmelzen der organischen Liganden, der Halogenide oder in einer Mischung beider Schmelzen durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Halogenide mit 2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin (*4-tpt*) in fest/fest Reaktionen umgesetzt. Ein besonderes Augenmerk galt dabei dem Studium der Photolumineszenzeigenschaften der synthetisierten Verbindungen. Dadurch ist es gelungen neue Erkenntnisse über bevorzugte Koordinationsumgebungen der Zentralatome, die Lumineszenzeigenschaften von Sb- und Bi-Koordinationspolymeren sowie geeignete Synthesebedingungen für derartige Verbindungen zu gewinnen. Darüber hinaus konnten im Rahmen dieser Arbeit die ersten Beispiele für Koordinationspolymere auf Basis von Antimontrihalogeniden und N-Donor Liganden erhalten werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Koordinationspolymere bilden in Abhängigkeit der eingesetzten organischen Liganden eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen aus, die sich von eindimensionalen Strängen über zweidimensionale Schichten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken erstrecken. Dabei bevorzugen sowohl Bismut als auch Antimon in diesen Verbindungen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung mit sechs koordinierenden Liganden. Häufig konnten für Bismut und Antimon isostrukturelle Verbindungen beobachtet werden. Dies zeigt deutlich, dass Bismut und Antimon in vielen Systemen sehr ähnliche Koordinationsumgebungen bevorzugen. Für Antimon wurde darüber hinaus eine Koordination von fünf Liganden in quadratisch pyramidalen Geometrie für die Komplexverbindung $[SbCl_3(thz)_2]$ (**37**) und die Koordinationspolymere $\infty[SbCl_3(4-bipy)]$ (**7**) und $\infty[SbCl_3(pyz)]$ (**29**) beobachtet. Dieser Befund verdeutlicht die stärkere Neigung des freien Elektronenpaares am Sb^{3+} -Kation sterisch mit den Liganden zu interagieren, verglichen mit jenem am Bi^{3+} -Kation. Auch eine Orientierung der Liganden in Form eines allgemeinen Tetraeders konnte in den Komplexen $[Sb_2X_6(pyz)]$ (X: Br, I) für Sb^{3+} -Kationen nachgewiesen werden.

Mit den linearen zweizähligen N-Donor Liganden 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan bilden die Bismut(III)halogenide BiX_3 (X: Cl, Br, I; **1-6**) isostrukturelle, ein-

dimensionale Koordinationspolymere aus. In diesen weisen die Bismutatome eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung von vier Halogenidoliganden und zwei *trans*-ständigen organischen Liganden auf. Zwei der Halogenidoliganden verbrücken zwei dieser oktaedrischen Einheiten zu $\{\text{Bi}_2\text{X}_6\text{N}_4\}$ -Doppeloktaedern, wodurch die linearen, doppelsträngigen Koordinationspolymere $\infty^1[\text{Bi}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ gebildet werden. Die Antimon(III)halogenide SbX_3 (X: Cl, Br, I) bilden mit 4,4'-Bipyridin, 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan ebenfalls lineare, eindimensionale Koordinationspolymere mit dieser doppelsträngigen Struktur aus ($\infty^1[\text{Sb}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$, **8-15**). Lediglich die Struktur von $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) weicht von diesem Strukturtyp ab. Sie enthält Antimonatome, die von zwei *trans*-ständigen organischen Liganden sowie drei Chloridoliganden verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert sind. Somit ergibt sich ein lineares Koordinationspolymer aus Einzelsträngen.

Der Einsatz von 4-Cyanopyridin als organischer Baueinheit führt in Verbindung mit BiCl_3 und BiBr_3 zur Ausbildung eindimensionaler CPs. In $\infty^1[\text{BiX}_3(4\text{-cypy})_2]$ (X: Cl (**16**), Br (**17**)) erfolgt die Verbindung der oktaedrischen $\{\text{BiX}_4\text{N}_2\}$ -Einheiten nicht über die organischen Liganden, wie es für Koordinationspolymere typisch ist, sondern über die Halogenidoliganden. Zwei der Halogenidoliganden verknüpfen dabei je zwei Oktaeder über je eine Ecke, wodurch sich Zickzack-Ketten mit terminal gebundenen 4-Cyanopyridin Molekülen ergeben. Eine ähnliche Verknüpfung kann auch in den Koordinationspolymeren $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) und $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**) beobachtet werden, in denen neben der Verknüpfung über die Halogenidoliganden jedoch auch die organischen Liganden an der Vernetzung beteiligt sind.

2,4,6-Tris(4-pyridyl)triazin bildet mit den dreiwertigen Halogeniden EX_3 (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I) Koordinationspolymere unterschiedlicher Dimensionalität in Abhängigkeit der Halogenidoliganden. Dabei werden die E^{3+} -Kationen in diesen Verbindungen stets oktaedrisch koordiniert. Mit ECl_3 und EBr_3 ergeben entsprechende Umsetzungen die zweidimensionalen Schichtstrukturen der Zusammensetzung $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (**18-21**), in denen *fac*- $\{\text{EX}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder von den organischen Liganden verknüpft werden. Setzt man statt der Chloride bzw. Bromide EI_3 ein, sind zwei unterschiedliche Strukturen zugänglich. Die eindimensionalen CPs $\infty^1[\text{EI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22, 23**) weisen dabei deutliche Ähnlichkeiten zu $\infty^2[\text{EX}_3(4\text{-tpt})]$ (X: Cl, Br; **18-21**) auf. Die *4-tpt*-ärmeren Koordinationspolymere $\infty^2[\text{E}_4\text{I}_12(4\text{-tpt})_2]$ (**24, 25**) bilden hingegen Schichtstrukturen aus, in denen $\{\text{E}_4\text{I}_12\text{N}_6\}$ -Cluster über die organischen Liganden miteinander verbunden werden.

Im System SbCl_3 /Pyrazin konnten zwei CPs mit unterschiedlichem Ligandgehalt dargestellt werden. Das ligandreichere $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**) enthält Zickzack-Stränge mit quadratischen $\{\text{SbCl}_3\text{N}_2\}$ -Pyramiden. Durch Erhitzen dieser Verbindung kann das höher vernetzte Koordinationspolymer $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**) dargestellt werden. In diesem Koordinationspolymer bilden je drei Chloridoliganden und Pyrazinmoleküle die oktaedrische Koordinationsumgebung der Antimonatome. Eine sehr ähnliche Struktur konnte auch für $\infty^3[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**) beobachtet werden. Darüber hinaus bildet BiI_3 mit Pyrazin die beiden sehr reaktiven, ein-

mensionalen Koordinationspolymere $\infty[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2]\cdot(\text{pyz})$ (**33**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{pyz})(\text{thf})_2]$ (**34**) aus, die ebenfalls oktaedrische Bi-Koordinationsumgebungen aufweisen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war die Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften der synthetisierten Koordinationsverbindungen. Die Lumineszenzeigenschaften der antimon- und bismutbasierten CPs ist geprägt von metal-to-ligand charge-transfer Prozessen (MLCT), die breite Banden in den Anregungsspektren hervorrufen. Über diese Prozesse absorbieren die CPs Photonen, wodurch angeregte elektronische Zustände populiert werden. Die Koordinationseinheiten, an welchen die elektronischen Grundzustände lokalisiert sind, dienen dabei als Elektronendonatoren, während die π -Systeme der organischen Liganden als Elektronenakzeptoren fungieren. Im Hinblick auf die Emissionsprozesse spielen unterschiedliche Mechanismen eine Rolle. Während ligandbasierte Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz lediglich in $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**), $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) und $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) beobachtet werden konnten, sind ligand-to-metal charge-transfer Übergänge (LMCT) von ligandzentrierten Zustände in die elektronischen Grundzustände an den anorganischen Koordinationseinheiten und inter-valence charge transfer Prozesse (IVCT) die bedeutendsten Prozesse für die Emission der Koordinationspolymere. Für das Auftreten von IVCT-Übergängen sind Paare der E^{3+} -Kationen obligatorisch, weshalb diese Prozesse vor allem für die linearen doppelsträngigen CPs $\infty[\text{E}_2\text{X}_6(4\text{-bipy})_2]$ (E: Sb, Bi; X: Cl, Br, I; **1-6**, **8-15**), in denen zwei E^{3+} -Kationen in Doppeloktaedern zu Paaren vorgebildet vorliegen, von Bedeutung sind. In Koordinationspolymeren, in denen die E^{3+} -Kationen durch die organischen Liganden wohl separiert vorliegen, konnten derartige Übergänge nicht beobachtet werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Intensität der Lumineszenz stark von den Halogenidoliganden abhängt (Cl>Br>I), weshalb für iodidohaltige Substanzen keine Lumineszenz beobachtet werden konnte.

Durch statistischen Ersatz der Bismutatome in $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ ^[69,81] durch die dreiwertigen Lanthanoidkationen Ln^{3+} (Ln: Ce, Eu, Tb) konnten in den CPs $\beta\text{-}\infty[\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**41:Ln**) die charakteristischen Lumineszenzeigenschaften der Ln^{3+} -Kationen auf das bismutbasierte Koordinationspolymer übertragen werden. Auch ein simultaner Ersatz von Bi^{3+} durch Eu^{3+} und Tb^{3+} konnte erfolgreich vorgenommen werden. Die Wirtsverbindung überträgt in den CPs **41:Eu**, **41:Tb** und **41:Eu/Tb** die Energie vollständig auf die Lanthanoid(III)kationen, wodurch deren angeregte elektronische Zustände populiert werden. Von dort erfolgen die charakteristischen Emissionen dieser Ionen. Der statistische Ersatz der Bi^{3+} -Kationen durch Ce^{3+} (**41:Ce**) führt hingegen zu einer signifikanten Intensitätssteigerung der Lumineszenz der Wirtsverbindung, was auf eine Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt wird. Diese Ergebnisse zeigen eindrucksvoll das große Potential von bismutbasierten Koordinationspolymeren als Wirtsgitter für die Ln^{3+} -Emmitter, wodurch effiziente Phosphore mit variablen Lumineszenzfarben zugänglich sind.

D Zusammenfassung

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit 32 neue Koordinationspolymere und acht neue Komplexe auf Basis von Antimon- bzw. Bismuthalogeniden und Stickstoff-Donor Liganden, sowie vier lanthanoidhaltige CPs, in denen Ln^{3+} -Kationen statistisch die Bismutpositionen besetzen, synthetisiert werden. Diese Verbindungen wurden mithilfe von diffraktometrischen, spektroskopischen und thermischen Analysemethoden untersucht. Auf diese Weise konnten 26 CPs vollständig charakterisiert werden. Insbesondere im Hinblick auf die strukturellen Eigenschaften und die Lumineszenzeigenschaften der antimon- bzw. bismutbasierten Koordinationspolymere konnten dadurch neue Erkenntnisse gewonnen werden.

E Anhang

1 Praktische Methoden

In diesem Kapitel werden die praktischen Arbeitsmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurden, erläutert. Ferner wird eine Übersicht der verwendeten Chemikalien gegeben.

1.1 Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Inertbedingungen

Da die Halogenide der dreiwertigen Gruppe 15 Elemente Antimon und Bismut empfindlich gegenüber Hydrolyse^[169] zu den entsprechenden Oxihalogeniden sind (vgl. Reaktionsschema E.1.1), wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen, sofern nicht explizit anders beschrieben, unter Inertgasatmosphäre (i.d.R. Argon) durchgeführt. Darüber hinaus wird dadurch einer hydrolytischen Zersetzung der empfindlichen Koordinationsverbindungen, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert wurden, effektiv vorgebeugt.

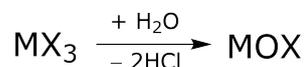


Abbildung E.1.1: Hydrolyse der dreiwertigen Gruppe15-Halogenide zu den entsprechenden Oxihalogeniden. (M: Sb, Bi; X: F, Cl, Br, I)

Um unter Inertatmosphäre arbeiten zu können, wurden zwei Handschuhkästen – LabMaster SP (MBraun Inertgas-Systeme GmbH) und LAB HE 2 GB (Innovative Technology) – verwendet. Beide Geräte verwenden Argon als Inertgas, welches über Molsieb und einen Kupferkatalysator geleitet wird, um es von Verunreinigungen durch Wasser oder Sauerstoff zu befreien. Der LabMaster SP Handschuhkasten verfügt darüber hinaus über einen Lösemittelfilter aus Aktivkohle, welcher Rückstände organischer Lösemittel aus der Atmosphäre entfernt. Somit erhält man eine Arbeitsatmosphäre mit H₂O und O₂ Gehalten von unter 0.1 ppm. Benötigte Materialien und Chemikalien wurden über zwei Schleusensysteme in die Handschuhkästen eingeführt. Um die Atmosphäre nicht zu verunreinigen wurden die Schleusen dreimal evakuiert und mit Argon geflutet, bevor die innere Schleusentür geöffnet wurde. Alle verwendeten Materialien wurden vorher über mehrere Tage in Trockenschränken gelagert, um angelagerte Wassermoleküle zu entfernen – Metallutensilien und Glasgeräte bei 130 °C und hitzeempfindliche Plastikteile oder Achatmörser bei 65 °C.

Bei Arbeitsschritten, die außerhalb der Handschuhkästen durchgeführt wurden, wurde die Inertatmosphäre mit Hilfe von Vakuum/Inertgas-Anlagen aufrecht erhalten. Auch in diesen Anlagen wurde Argon, das über Bimsstein/Sicapent^{®1} getrocknet wurde, als Inertgas verwendet. Um keine Luft über die benötigten Glasapparaturen in die Synthese einzutragen, wurde die Luft innerhalb der Apparaturen durch dreimaliges alternierendes Evakuieren und Fluten mit Argon vor der Synthese vollständig gegen Argon ausgetauscht. Die verwendeten Apparaturen wurden ausschließlich unter Argon-Überdruck geöffnet, wodurch Eindringen von Luft beispielsweise während der Zugabe von Reagenzien minimiert werden.

Herstellung von Duran[®] Glasampullen

Während dieser Arbeit wurden Duran[®] Glasampullen als Reaktionsgefäße verwendet. Diese Ampullen wurden aus Duran[®] Glasrohren selbst hergestellt. Dazu wurden diese Rohre in Stücke gleicher Länge geteilt und anschließend mit Hilfe eines Propan/Sauerstoff-Brenners halbiert. Nun wurde das Glas einmal (bzw. zweimal) bei ca. $\frac{1}{3}$ (und $\frac{2}{3}$) der Länge verjüngt, um das Verschließen an dieser Stelle zu erleichtern. Die Ampullen wurden für 24 h bei 450 °C in einem Muffelofen getempert, um Spannungen im Glas abzubauen, die während der Herstellung entstanden sind. Durch die Wahl verschiedener Glasrohre ($d = 10 \text{ mm}$, $s = 1.6 \text{ mm}$ oder $d = 18 \text{ mm}$, $s = 1.7 \text{ mm}$),² sowie durch unterschiedliche Länge der Ausgangsstücke, konnten verschiedene Ampullentypen für unterschiedliche Anforderungen und Ansatzgrößen erhalten werden. Die fertiggestellten Duran[®] Glasampullen wurden in einem Trockenschrank bei 180 °C gelagert, um die Anlagerung von Wassermolekülen zu verhindern.

Präparatives Arbeiten mit Duran[®] Glasampullen

Die ausgeheizten Duran[®] Glasampullen wurden in einen der beiden Handschuhkästen eingeschleust und dort mit den entsprechenden Reagenzien befüllt. Die befüllten Ampullen wurden nun in eine eigens dafür angefertigte Quickfit-Apparatur (s. Abbildung ??) eingebracht und aus dem Handschuhkasten entnommen. Die Quickfit-Apparatur wurde anschließend mit der Vakuum/Inertgas-Anlage verbunden und diese Verbindung dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Schließlich wurde die befüllte Ampulle evakuiert und unter Vakuum ($p = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) am Propan/Sauerstoff-Brenner auf Höhe der Verjüngung abgeschmolzen.

Eventuell benötigte Lösemittel wurden nach dem Einwiegen der Reagenzien im Handschuhkasten an der Vakuum/Inertgas-Anlage hinzugefügt. Anschließend wurde die Ampulle mit

¹Phosphorpentoxid auf Silicatträgermaterial

²d: Außendurchmesser, s: Wandstärke.

der Reaktionsmischung in flüssigem Stickstoff ausgefroren, evakuiert und im Vakuum aufgetaut. Diese Schritte wurden noch zweimal wiederholt, bevor die Ampulle unter Vakuum ($p = 1.0 \times 10^{-3}$ mbar) und Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf Höhe der Verjüngung verschlossen wurde.

Die befüllten, verschlossenen Ampullen wurden in einem Glas- oder Röhrenofen (s. Kapitel E.1.1) einem einstellbaren Temperaturprogramm unterzogen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Handschuhkasten geöffnet, um die Reaktionsprodukte für die verschiedenen Analysemethoden (s. Kapitel E.2) vorzubereiten.

Glas- und Röhrenöfen

Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen in Schmelzen und unter solvothermalen Bedingungen, sowie Sublimationen wurden in Glas- bzw. Röhrenöfen durchgeführt. Die Glasöfen B-585 (Büchi) ermöglichen sowohl die Einstellung gezielter Temperaturprogramme, als auch eine manuelle Regelung der Ofentemperatur. Die eingesetzten Röhrenöfen werden hingegen von Regeleinheiten der Firma Eurotherm gesteuert, die mit Thermoelementen innerhalb der Öfen gekoppelt sind. Die Röhrenöfen bestehen aus einem Keramikrohr, das als Probenkammer dient, welches asymmetrisch mit einem Kanthal³-Heizdraht umwickelt ist. Die Asymmetrische Wicklung führt zu einem Temperaturgradienten vom oberen zum unteren Bereich des Ofens. Somit wird verhindert, dass eines oder mehrere der Reagenzien – v.a. die organischen Liganden – den Reaktionsbereich durch Sublimation oder Verdampfen verlassen.

³Legierung aus Eisen, Chrom und Aluminium.

1.2 Verwendete Chemikalien

Alle Reagenzien und Solvenzien, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind in Tabelle E.1.1 aufgelistet.

Tabelle E.1.1: Auflistung aller verwendeten Chemikalien und Lösemittel.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
SbCl ₃	Sigma-Aldrich	99.95 % ^a
SbBr ₃	abcr	99.5 % ^a
SbI ₃	abcr	99.9 % ^a
BiCl ₃ ^b	abcr	98 %
BiBr ₃ ^b	synthetisiert nach ^[170]	
BiI ₃ ^b	synthetisiert nach ^[171]	
Bi	Aldrich	99.9 %
4,4'-Bipyridin (<i>4-bipy</i>) ^b	Sigma-Aldrich	98 %
1,2-Di-(4-pyridyl)ethen (<i>4-bpe</i>) ^b	Sigma-Aldrich	97 %
1,2-Di-(4-pyridyl)ethan (<i>4-bpa</i>) ^b	Sigma-Aldrich	99 %
Pyrazin (<i>pyz</i>) ^b	Bestand AG Prof. Müller-Buschbaum ^{c,d}	
4-Cyanopyridin (<i>4-cypy</i>)	Alfa Aesar	98 %
2,4,6-Tris-(4-pyridyl)triazin (<i>4-tpt</i>)	TCI	97 %
Thiazol (<i>thz</i>)	Bestand AG Prof. Müller-Buschbaum ^{c,d}	
Acetonitril	Bestand AG Prof. Marder ^c	sps
Benzol	Bestand AG Prof. Braunschweig ^c	abs
Toluol	Bestand AG Prof. Braunschweig ^c	abs
<i>ortho</i> -Difluorbenzol	Bestand AG Prof. Braunschweig ^c	abs
Dichlormethan	Bestand AG Prof. Marder ^c	sps
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Bestand AG Prof. Marder ^c	sps
Tetrahydrofuran	Bestand AG Prof. Braunschweig ^c	abs
<i>n</i> -Hexan	Bestand AG Prof. Marder ^c	sps

^a „metal basis“.

^b Vor Verwendung durch Sublimation aufgereinigt.

^c Institut für Anorganische Chemie – Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

^d Institut für Anorganische und Analytische Chemie – Justus-Liebig-Universität Gießen.

2 Analytische Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Analytischen Methoden erläutert und die jeweilige Probenpräparation sowie die Auswertung der Messdaten beschrieben. Darüber hinaus werden verwendete Gerätschaften und Software aufgeführt.

2.1 Röntgendiffraktometrie

Das Beugungsmuster von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter enthält Informationen über Position und Art der Atome. Daher ist die Röntgendiffraktometrie die bedeutendste Methode zur Strukturbestimmung kristalliner Substanzen. Damit Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter gebeugt werden kann, müssen Größenordnungen der eingestrahnten Wellenlänge und der Gitterabstände des Kristalls einander entsprechen. Folglich, verwendet man zur Röntgendiffraktometrie harte UV-Strahlung, wie etwa die CuK_α -Linie mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{CuK}_\alpha 1} = 154.06 \text{ pm}$ oder die MoK_α -Linie ($\lambda_{\text{MoK}_\alpha} = 71.07 \text{ pm}$).

Die Röntgenbeugung beruht auf konstruktiver Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Dadurch treten unter bestimmten Winkeln, den sog. Glanz- oder Braggwinkeln Interferenzmaxima auf, welche das Beugungsmuster bilden. Das Auftreten von Intensitätsmaxima wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{E.1})$$

mit $n \in \mathbb{N}$, λ : Wellenlänge, d : Gitterebenenabstand und θ : Winkel zwischen einfallender Strahlung und Netzebene.

Die erhaltenen Beugungsbilder enthalten die Interferenzmaxima als punktförmige Reflex und bilden die Kristallstruktur im reziproken Raum, welcher durch die Millerschen Indices hkl beschrieben wird, ab. Die Transformation vom reziproken in den realen Raum erfolgt über die Strukturfaktoren F_{hkl} (Betragsquadrat der Reflexintensitäten), welche mit den Realkoordinaten xyz der Elementarzelle des Kristalls in Relation stehen. Die komplexen Strukturfaktoren F_{hkl} enthalten neben Informationen bezüglich Amplitude der gebeugten Röntgenstrahlung auch Informationen über die Phase. Die Phaseninformation geht jedoch durch die Messung der Reflexintensitäten verloren. Die Lösung dieses Phasenproblems stellt die Grundlage der Strukturlösung aus SCXRD-Daten.

Die Röntgeneinkristalldiffraktometrie ist eine vielseitige Analysemethode und kann sowohl zur Aufklärung einer unbekanntes Struktur sowie zur Identifikation und Quantifizierung bekannter Strukturen in einem Produktgemenge verwendet werden. Während die Strukturbestim-

mung üblicherweise an einzelnen Einkristallen durchgeführt wird,⁴ kann die Untersuchung von mikrokristallinen Pulvern zur Aufklärung der Zusammensetzung eines Phasengemenges bzw. zur Reinheitsanalyse einer Substanz verwendet werden. Im Folgenden werden die Röntgeneinkristalldiffraktometrie (**single-crystal-x-ray-diffraction**, SCXRD) und die Röntgenpulverdiffraktometrie (**powder-x-ray-diffraction**, PXRD) genauer erläutert.

Röntgeneinkristalldiffraktometrie (SCXRD)

Nach der manuellen Auswahl geeigneter Einkristalle erfolgt eine erste Bestimmung der Elementarzelle, wodurch überprüft wird, dass ein geeigneter Kristall für die Messung zur Verfügung steht. Nachdem ein Datensatz an Beugungsbildern aufgenommen wurde, wird die Elementarzelle des untersuchten Kristalls indiziert. Im nächsten Schritt, erfolgt die Integration des erhaltenen Datensatzes, wobei die Orientierungsmatrix an die winkelabhängigen Reflexprofile aller beobachteter Reflexe mathematisch angepasst wird. Durch dieses Vorgehen werden potentielle Fehler im Einkristall ausgeglichen und die Gitterparameter der Elementarzelle weiter verfeinert. Da der untersuchte Kristall die eingestrahlte Röntgenstrahlung nicht nur beugt, sondern auch teilweise absorbiert, erfolgt im Anschluss an die Integration eine Absorptionskorrektur, die der Intensitätsreduktion der eingestrahlten Röntgenstrahlung durch den Probenkristall Rechnung trägt.

Nachdem die Messdaten auf die oben beschriebene Weise vorbereitet wurden, kann die Strukturlösung erfolgen. Dabei wird versucht das Phasenproblem der erhaltenen Strukturdaten zu lösen. Für die Strukturlösung werden üblicherweise direkte Methoden^[172], welche auf einer Summation der Strukturdaten in Abhängigkeit der Millerschen Indices basieren, oder die Patterson-Methode^[173-175], welche die erhaltenen Beugungsintensitäten nutzt, verwendet. Beide Vorgehensweisen generieren aus statistischen Zusammenhängen von Intensität und Phase der gebeugten Röntgenstrahlung erste Phaseninformationen, die durch iterative Methoden an die erhaltenen Strukturdaten angenähert werden. Dadurch erhält man Elektronendichtekarten, die die Zuordnung von Atomen in der Elementarzelle ermöglichen. Durch Verfeinerung der Atomlagen wird schlussendlich ein optimiertes Strukturmodell erstellt.

Für die Einkristalldiffraktometrie für die Strukturanalyse im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Einkristalldiffraktometer AXS APEX II (Fa. Bruker) mit Helios-Spiegel und MoK $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 71.07 \text{ pm}$) verwendet. Die manuelle Entnahme geeigneter Einkristalle aus den synthetisierten Substanzen erfolge in perfluoriertem Alkylether (> 99.9%, abcr) unter einem Polarisationsmikroskop. Nachdem die Einkristalle auf dem Goniometerkopf fixiert wurden, erfolgte die Durchführung und Auswertung der Messung mit der Software AXS Apex3 Suite (V2016.9, Fa. Bruker), die Datenverarbeitung mit XPREP (2014/2, Fa. Bruker). Die Lösung

⁴Eine Strukturbestimmung ist in einigen Fällen auch durch Analyse von mikrokristallinen Proben möglich, jedoch ungleich aufwendiger.

der Strukturen wurde mithilfe der Programme SHELXS^[176] und SHELXT^[177] durchgeführt. Für die Strukturverfeinerung wurde SHELXL^[176,178] mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte innerhalb der graphischen Oberfläche OLEX 2.^[179]

Wasserstoffatome wurden an geometrisch optimierten Positionen fixiert. Alle übrigen Atomen wurden anisotrop verfeinert.

Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Wie der Name der Methode bereits andeutet, werden für mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie pulverförmige Proben und nicht einzelne Kristalle untersucht, wodurch eine größere Substanzmenge untersucht werden kann als mit der Röntgeneinkristalldiffraktometrie. Die in der Probensubstanz enthaltenen Kristallite sind statistisch orientiert, wodurch für jede Netzebenenchar die hkl die Bragg-Gleichung (s. Gleichung E.1) erfüllt ist und somit ein Maximum im Beugungsbild erzeugt wird.^[180] Die gebeugte Strahlung wird schließlich durch einen Detektor registriert. Durch Rotation der Probe können mehr Kristallite, welche die Beugungsbedingung erfüllen, erfasst werden, wodurch das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert wird. Durch Auswertung der erhaltenen Daten können nun Rückschlüsse auf die Kristallinität, die Kristallstruktur und die Phasenreinheit der untersuchten Substanz gezogen werden.

Etwa 10 mg der Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, wurden im Handschuhkasten mithilfe eines Achatmörser zerkleinert und in ein Markröhrchen (Außendurchmesser 0.5 mm, Fa. Hilgenberg) gefüllt. Dieses wurde mit Picein luftdicht verschlossen und auf dem Goniometerkopf fixiert. Proben, die durch Mörsern leicht amorphisieren, wurden nur sehr leicht mechanisch behandelt, wodurch die Kristallite in diesen Proben die Markröhrchen verstopfen würden. Daher wurden diese Proben auf einem luftdicht-verschließbaren Si-Wafer als Probenträger untersucht. Für die Messungen wurde CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{CuK}_\alpha 1} = 154.06 \text{ pm}$ an einem Pulverdiffraktometer D8 Discover mit Da Vinci Design (Fa. Bruker) verwendet. Das Diffraktometer wurde mit einem linearem Lnx-Eye Detektor sowie einem fokussierendem Göbel-Spiegel ausgestattet. Die Messungen erfolgten in Transmissionsgeometrie. Für die Auswertung der Daten wurde die Software Diffrac Suite, AXS 2010-2014 (Fa. Bruker) sowie OriginPro 2019b (V9.6.5 Fa. OriginLab Corporation) verwendet.

2.2 Spektroskopie

Als Spektroskopie bezeichnet man analytische Verfahren, in denen elektromagnetische Strahlung als Informationsträger dient. Somit können durch geeignete Analyse der Strahlung nach

dem Auftreffen auf die Probensubstanz je nach Methode unterschiedliche Informationen über die untersuchte Verbindung gewonnen werden. Die einzelnen Methoden werden hinsichtlich des verwendeten spektralen Bereichs (IR, Vis, UV, Röntgen, etc.) sowie der untersuchten Phänomene (z.B. Absorption, Emission, etc.) unterschieden.

Photolumineszenzspektroskopie

Unter Photolumineszenzspektroskopie versteht man eine spektroskopische Methode, die darauf beruht, dass die Probensubstanz durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Energie in einen angeregten Zustand versetzt wird, der anschließend strahlend in den Grundzustand relaxiert. Durch Detektion der emittierten Strahlung können so Informationen über die elektronischen Prozesse der untersuchten Verbindung erhalten werden.

Man unterscheidet zwei wesentliche Arten von Spektren, die mittels Photolumineszenzspektroskopie erhalten werden können, die sich in ihrem Informationsgehalt ergänzen. Emissionsspektren geben Auskunft über den Relaxationsprozess. Bei konstanter Anregungswellenlänge wird die detektierte Wellenlänge variiert. Da die Emission gemäß Kashas Regel^[116] fast ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand des energetisch günstigsten angeregten elektronischen Zustand, der über nicht-strahlende Relaxationsprozesse zugänglich ist, erfolgt, gibt das Emissionsspektrum Aufschluss über den elektronischen Grundzustand. Im Gegensatz dazu, liefert ein Anregungsspektrum Informationen über elektronisch angeregte Zuständen, da die Anregung in der Regel aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands⁵ in unterschiedliche Schwingungszustände elektronisch angeregter Zustände erfolgen kann. Zur Aufnahme eines Anregungsspektrums wird die detektierte Wellenlänge konstant gehalten, während simultan die Anregungswellenlänge durchgestimmt wird. Um einen Lumineszenzprozess detailliert beschreiben zu können, sind stets Anregungs- und Emissionsspektrum notwendig. An dieser Stelle sei auf den Unterschied zwischen Anregungs- und Absorptionsspektrum hingewiesen: Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum, welches alle Prozesse beinhaltet bei denen Photonen aufgenommen absorbiert werden, enthält ein Anregungsspektrum nur diejenigen Absorptionsprozesse, die zur Emission von Photonen bestimmter Energie führen. Das bedeutet auch, dass es für eine Verbindung stets nur ein charakteristisches Absorptionsspektrum, jedoch in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge mehrere Anregungsspektren existieren.

Die Photolumineszenzeigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen wurden an einem Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon GmbH) untersucht. Als Lichtquelle wurde dabei eine 450 W Xenon-Lampe verwendet. Die Energie der einfallenden Strahlung (Anregungswellenlänge λ_{exc}) und die Energie der detektierten Strahlung (Emissionswellenlänge λ_{exc}) wurde

⁵genauer: die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands sind bei der Anregung gemäß einer Boltzmannverteilung in Abhängigkeit der Temperatur besetzt.

jeweils über einen Doppelmonochromator variiert. Des Weiteren wird die detektierte Strahlung durch eine Photomultiplieröhre (Typ: R928P, Fa. Horiba) verstärkt. Alle Messungen am Fluorolog 3 wurden mithilfe der gerätespezifischen Software FluorEssence (Fa. Horiba) in der jeweils aktuellen Version (letzte Version: 3.8.0.60) durchgeführt. Da einige Substanzen lediglich unter Kühlung Lumineszenz aufweisen, wurde ein spezieller Probenhalter verwendet, der es erlaubt Proben bei näherungsweise 77 K zu untersuchen.

Die Probensubstanzen wurden in festem Zustand etwa 2 bis 3 mm hoch in spezielle Rundquarzglasküvetten für die Messung unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff gefüllt, die optimal im Strahlengang justiert wurden. Alle Messungen erfolgten im sog. "*front-face*" Modus, in welchem der Winkel zwischen einfallendem und detektiertem Strahl möglichst klein (7°) gehalten wird. Dieser Modus eignet sich besonders für die Untersuchung fester Proben, da diese – anders als Lösungen – nicht von dem Anregungsstrahl durchdrungen werden können, sondern lediglich an der Stirnseite ("*front-face*") sphärisch Photonen emittieren. Der Rest der Probe liegt somit im Schatten der Stirnseite. Daher ist ein Strahlengang mit rechten Winkel zwischen einfallendem und detektiertem Strahl – wie für die Untersuchungen von Proben in Lösung üblich – unvorteilhaft.

Um das Auftreten sogenannter Ordnungseffekte, die jeweils bei dem n -fachen ($n \in \mathbb{N}$) der Anregungswellenlänge (Emissionsspektrum) bzw. dem $1/n$ -fachen der Emissionswellenlänge (Anregungsspektrum) auftreten zu unterdrücken, wurden entsprechende Kantenfilter (Fa. Reichmann-Optik) verwendet, die elektromagnetische Strahlung unterhalb einer bestimmten Wellenlänge absorbieren. Da diese Messartefakte durch das Auftreffen des Anregungsstrahls auf den Detektor resultieren, können sie durch den Einsatz geeigneter Kantenfilter zwischen Probe und Detektor effektiv verhindert werden.

Da die eingesetzte Xenon-Lampe nicht bei jeder Wellenlänge mit gleicher Intensität emittiert, wurde für alle Spektren, bei denen die Energie des einfallenden Strahls variiert wurde das Emissionsprofil der Xenon-Lampe korrigiert. Gleichermaßen wurde bei allen Messungen, bei denen die detektierte Wellenlänge verändert wurde, die unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektors für verschiedene Wellenlängen über eine Korrekturdatei berücksichtigt. Die jeweiligen Korrekturdateien wurden vom Hersteller bereitgestellt und in regelmäßigen Abständen aktualisiert.

Bestimmung der Chromatizität nach CIE

Das CIE-Normfarbsystem⁶ stellt einen Zusammenhang zwischen der subjektiven Farbwahrnehmung des menschlichen Auges und den physikalischen Größen, welche für die Chroma-

⁶CIE: Commission internationale de l'éclairage; Internationale Beleuchtungskommission.

tizität verantwortlich zeichnen, her.^[181] Dazu werden die sogenannten Tristimulus-Werte X, Y und Z verwendet, die die jeweiligen Anteile der Grundfarben angeben. Die Grundfarben wurden so definiert, dass jeder Farbeindruck durch X, Y und Z dargestellt werden kann.

Durch Multiplikation der Daten eines Emissionsspektrums (i.d.R. Intensität bei einer bestimmten Energie/Wellenlänge) mit den Tristimuluswerten und Integration über den untersuchten Energiebereich erhält man die Normfarbwerte x und y. Mit diesen beiden Werten kann der Farbeindruck als Punkt in einer Ebene des Farbdiagramms dargestellt werden. Üblicherweise wird eine zweidimensionale Darstellung mit eingezeichneter Spektralfarblinie (vgl. Abbildung E.2.1), verwendet. In Abbildung E.2.1 ist ebenfalls die Farbtemperatur, welche in der Beleuchtungsindustrie eine wichtige Rolle spielt eingezeichnet.

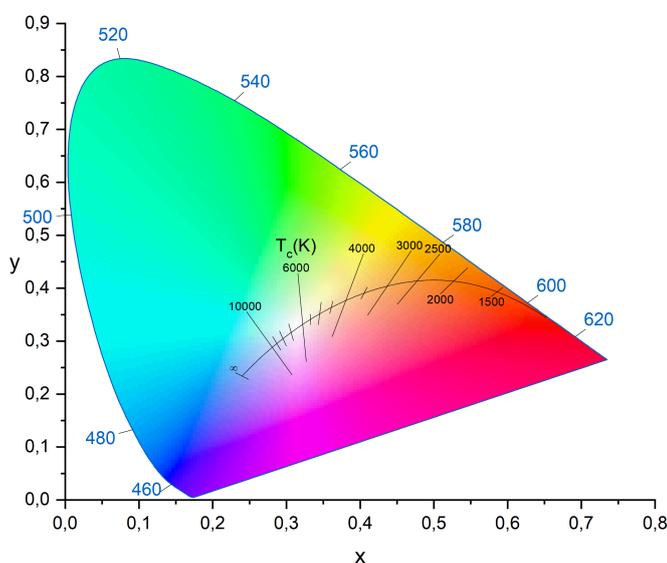


Abbildung E.2.1: CIE-Farbpunkt-Diagramm mit eingezeichneter Spektralfarblinie (blau, [nm]) und Farbtemperaturkurve (schwarz, [K]).

Bestimmung der Abklingzeiten

Die Abklingzeiten (Zeit in der die Emissionsintensität auf das $1/e$ -fache abgefallen ist) von Lumineszenzprozessen geben Aufschluss über die zugrundeliegenden Mechanismen und tragen somit zu einem tieferen Verständnis der photophysikalischen Vorgänge bei. So weisen Fluoreszenzprozesse typischerweise Abklingzeiten in der Größenordnung weniger Nanosekunden auf, während jene der „verbotenen“ $4f-4f$ Übergänge der Lanthanoid(III)kationen üblicherweise im Bereich einiger Millisekunden liegen.^[182]

Um die Abklingzeiten der synthetisierten Verbindungen zu bestimmen, wurden die festen Proben unter Inertgasatmosphäre in verschließbare Quarzglas-Küvetten gefüllt und an einem Spektrometer FLS920 (Fa. Edinburgh Instruments) untersucht. Die Anregung Proben erfolgte dabei je nach Abklingzeit mittels einer gepulsten Xe-Lampe (μs bis ms) oder einer gepulsten

Diode (ns bis μ s) jeweils im rechten Winkel zum Detektor. Für Untersuchungen bei 80 K wurde die Küvette in einen speziellen Kryostaten (Heliumatmosphäre, Kühlung mit flüssigem Stickstoff) eingesetzt. Die Bestimmung der Abklingzeiten erfolgte mittels TCSPC (time-correlated single photon counting) an einer Einzelphotonen-Avalanche-Diode, die als Detektor fungiert. Dabei wird die Intensität der Emission bei einer diskreten Energie in Abhängigkeit der Zeit relativ zum Anregungspuls wiederholt gemessen.

Die erhaltene Abklingkurve wurde anschließend als Summe aus Exponentialfunktionen angenähert:

$$f(t) = \sum_i A + B_i \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (\text{E.2})$$

mit A: konstanter Hintergrund, B_i : Gewichtungsfaktor, t: Zeit, τ_i : Abklingzeit.

Die Qualität der Anpassung wird durch den Gütefaktor χ^2 , welcher idealerweise 1 beträgt, angegeben. Die auf diese Weise erhaltenen Abklingzeiten stehen mit den Ratenkonstanten der photophysikalischen Prozesse, die die Lumineszenz hervorrufen, wie folgt in Relation:

$$\tau = 1/\sum_i k_i \quad (\text{E.3})$$

Die Auswertung der erhaltenen Daten wurde mit der Software F900 (Fa. Edinburgh Instruments) sowie OriginPro 2019b (V9.6.5 Fa. OriginLab Corporation) durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Durch elektromagnetische Strahlung im Infrarot-Bereich ($0.8 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \text{mm}$), lassen sich Schwingungen von Molekülen anregen. Somit erlaubt die Infrarotspektroskopie die Untersuchung der Schwingungen in der Probensubstanz. Dabei können alle Schwingungen beobachtet werden, die mit einer Änderung des Dipolmoments der Verbindung einhergehen.^[183] Durch die Absorption eines IR-Photons werden Elektronen aus dem Grundzustand in einen höheren Schwingungszustand angeregt. Aus diesem erfolgt anschließend die Relaxation strahlungslos. Die eingestrahlte IR-Strahlung verliert durch die Absorption der Substanz an diskreten Energien an Intensität, was zu einer Schwingungsbande im IR-Spektrum führt. Die Lage und Intensität dieser Banden ist für bestimmte funktionelle Gruppen charakteristisch, wodurch die IR-Spektroskopie zur Identifikation dieser Gruppen dienen kann.

Die Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, wurden über eine ATR-Einheit (attenuated total reflection) an einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo)

aufgenommen. Dazu wurden wenige Milligramm der Substanzen im Achatmörser zerkleinert und direkt auf den ATR-Kristall gegeben. Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software OMNIC 32 (V7.3.1.109, Fa. Thermo) sowie OriginPro 2019b (V9.6.5 Fa. OriginLab Corporation).

2.3 Rasterelektronenmikroskopie / energiedispersive Röntgenspektroskopie

Durch den Einsatz eines Elektronenmikroskops ist eine etwa tausendfach höhere Vergrößerung als mit einem Lichtmikroskop möglich und erlaubt daher die Untersuchung von Proben im Nanometerbereich. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) nutzt einen Elektronenstrahl, um die Beschaffenheit Oberfläche einer Probensubstanz zu untersuchen. Um dies zu ermöglichen, wird die Analyse im Hochvakuum ($p = 5.0 \cdot 10^{-6}$ mbar) durchgeführt, wodurch Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Atmosphäre ausgeschlossen werden können. Der Elektronenstrahl wird mithilfe von Magnetlinsen fokussiert und in einem Raster über die Probe bewegt.^[184]

Für die Analysen in dieser Arbeit wurde ein Ultra plus Rasterelektronenmikroskop (Fa. Zeiss) mit GEMINI Elektronenstrahlröhre und einem Everhart-Thornley-Detektors verwendet, der die sogenannten Sekundärelektronen erfasst und sich daher zur Untersuchung der Topografie der Probe eignet. Das Auftreffen des Elektronenstrahls (Primärelektronen) auf die Probe führt dazu, dass Elektronen aus der Substanz durch inelastische Streuung ausgelöst werden (Sekundärelektronen). Da sie nur eine vergleichsweise geringe Energie (wenige Elektronenvolt) besitzen erreichen Sekundärelektronen aus tieferen Probenschichten die Oberfläche nicht. Somit stammen die detektierbaren Sekundärelektronen nur aus den obersten Nanometern der Probensubstanz. Das stark lokalisierte Austreten der Sekundärelektronen ermöglicht eine sehr hohe Auflösung von wenigen Nanometern.

Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ist es möglich die Verhältnisse von chemischen Elementen in der untersuchten Probe zu bestimmen. Dazu wurden die Probensubstanzen mit einem Siliziumdriftdetektor (SDD) X-Max 50 mm² (Fa. Oxford Instruments) untersucht. Ein Elektronenstrahl geeigneter Energie vermag Elektronen aus den inneren Schalen der Atome auszulösen. Dadurch kommt es zu einem Übergang eines Elektrons einer äußeren Schale auf die unbesetzte Position der inneren Schale. Bei diesem Prozess wird Röntgenstrahlung mit charakteristischer Energie frei, welche vom Detektor erfasst wird. Durch Vergleich der Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung verschiedener Elemente kann somit das Verhältnis dieser Elemente quantifiziert werden.

Für die REM/EDX Untersuchungen wurden die festen Probensubstanzen auf Aluminiumträger mit selbstklebenden Graphitschichten (Fa. Plano) im Handschuhkasten dünn aufgetragen, wodurch eine Aufladung der Probe minimiert wird.

2.4 Thermische Analytik

Differenzthermoanalyse mit gekoppelter Thermogravimetrie (DTA/TG)

Das Verhalten einer Probensubstanz auf thermische Energie unter Ausschluss von Sauerstoff kann durch Differenzthermoanalyse sowie Thermogravimetrie untersucht werden. Da sich beide Methoden ergänzen, wurden an einem NETZSCH STA-409c (Fa. Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG) beide Messungen simultan durchgeführt. Dabei werden 10 bis 20 mg in einen Tiegel eingewogen, der unter konstantem Argon/Stickstoff Gasstrom (Verhältnis 1:1, 40 mL min⁻¹) mit einer konstanten Heizrate von 10 K min⁻¹ auf eine Maximaltemperatur von 600 °C erhitzt wird. Gleichzeitig wird ein leerer Referenztiegel mit analog behandelt. Während des Heizvorgangs, werden Massen- (Thermogravimetrie) und Wärmeunterschiede (Differenzthermoanalyse) zwischen den beiden Tiegeln detektiert, wodurch sowohl Massenverluste, als auch Energiefreisetzung (exotherme Prozesse) und Energieaufnahme (endotherme Prozesse) durch die Probensubstanz erfasst werden können. Somit werden Massenverluste durch TG-Signale und Schmelz-, Phasenumwandlungs- oder Zersetzungsprozesse durch DTA-Signale angezeigt. Da die DTA üblicherweise nicht sensibel genug ist um Phasenumwandlungen zweiter Ordnung zu detektieren, können mithilfe dieser Methode lediglich Phasenumwandlungen erster Ordnung untersucht werden. Zur Datenauswertung wurde die Software OriginPro 2019b (V9.6.5 Fa. OriginLab Corporation) verwendet.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie verwendet ein ähnliches Messverfahren wie die Differenzthermoanalyse. Der größte Unterschied besteht darin, dass die Untersuchung in einem geschlossenen Tiegel erfolgt. Auch bei diesem Verfahren wird die aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmeenergie im Proben Tiegel relativ zu einem leeren Referenztiegel gemessen. Für die Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden jeweils etwa 5 mg der Substanzen im Handschuhkasten in die Aluminiumtiegel eingewogen. Anschließend wurden diese mithilfe einer Presse luftdicht verschlossen und an einem DSC 204 F1 Phoenix (Fa. Netzsch) vermessen. Die graphische Auswertung der Ergebnisse erfolgte mithilfe der Software des Herstellers.

Die Messungen und graphischen Darstellungen wurden von Dr. J. Sprenger (Arbeitsgruppe Prof. Finze, Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg) durchgeführt bzw. angefertigt.

2.5 Elementaranalyse

Durch die Elementaranalyse, bei der es sich um eine kontrollierte Verbrennung der Probensubstanz mit anschließender Gaschromatographie handelt, ist es möglich die Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel in der Probensubstanz zu ermitteln. Dazu werden wenige Milligramm Substanz in unter Sauerstoffatmosphäre vollständig zu CO_2 , NO_x , H_2O und SO_2 oxidiert. Diese gasförmigen Oxidationsprodukte werden anschließenden chromatographisch aufgetrennt und mittels Wärmeleitfähigkeitsmessung quantifiziert. Hierfür wurden im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg zwei vollautomatische Elementaranalysatoren - Vario Micro Cube und Vario EL (beide Fa. Elementar Analysensysteme GmbH) - eingesetzt.

3 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

In diesem Kapitel sind Abbildungen und Tabellen dargestellt, die ergänzende Informationen zu den Ausführungen im Kapitel C *Ergebnisdiskussion* liefern. Die Abbildungen und Tabellen sind dabei nach analytischen Methoden sortiert. Innerhalb dieser Gliederung folgt die Auflistung der Beschreibung des Sachverhalts in Kapitel C

3.1 CCDC-Nummern der erhaltenen Verbindungen

In Tabelle E.3.1 sind alle Verbindungen aufgelistet, deren Struktur im Rahmen dieser Arbeit mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte und die bereits in Fachjournalen publiziert wurden bzw. noch publiziert werden sollen. Die kristallographischen Daten dieser Verbindungen wurden in die Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) eingepflegt und sind dort unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer kostenlos einsehbar.

Tabelle E.3.1: CCDC-Nummern und Journale, in denen die Strukturen der angegebenen Verbindungen publiziert werden konnten bzw. noch publiziert werden sollen.

Verbindung	CCDC-Nummer	Journal
$\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (1)	1955314	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (2)	1955313	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (3)	1955315	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (4)	1955311	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (5)	1955310	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (6)	1955312	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (7)	1955301	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (8)	1955300	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (9)	1955302	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (10)	1955308	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (11)	1955307	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (12)	1955309	Dalton Trans. ^[142]
$\alpha\text{-}\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (13)	1955304	Dalton Trans. ^[142]
$\beta\text{-}\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (13a)	1955305	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (14)	1955303	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (15)	1955306	Dalton Trans. ^[142]
$\infty^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (16)	1994958	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (17)	1994956	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^2[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (18)	1994957	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^2[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (19)	1994961	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^2[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (20)	1994963	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^2[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (21)	1994965	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (22)	1994962	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^1[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (23)	1994959	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^2[\text{Bi}_4\text{I}_2(4\text{-tpt})_2]$ (24)	1994960	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^2[\text{Sb}_4\text{I}_2(4\text{-tpt})_2]$ (25)	1992964	Manuskript in Vorbereitung
$\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (26)	1848859	Z. Anorg. Allg. Chem. ^[148]
$\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (29)	1970946 (100 K)	Z. Anorg. Allg. Chem. (Manuskript eingereicht)
$\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (29)	1970947 (RT)	Z. Anorg. Allg. Chem. (Manuskript eingereicht)
$\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (30)	1970945	Z. Anorg. Allg. Chem. (Manuskript eingereicht)
$\infty^3[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (31)	1970944	Z. Anorg. Allg. Chem. (Manuskript eingereicht)

3.2 Kristallstrukturen

Tabelle E.3.2: Vergleich der interatomaren Winkel der CPs 1-15.

A-B-C [°]	1	2	3	4	5
L-E-L	179.11(16)	177.5(5)	174.6(5)	175.4(2)	178.8(4)
X_{term}-E-X_{term}	97.11(5)	96.91(6)	96.15(4)	94.17(6)	94.92(5)
X_{verbr}-E-X_{verbr}	85.91(5)	87.51(6)	87.87(3)	85.19(5)	87.11(5)
	88.22(5)	87.94(6)	88.48(3)	92.59(5)	86.77(5)
X_{term}-E-X_{verbr}	88.77(5)	87.65(6)	87.40(3)	88.09(5)	91.28(5)
	173.95(5)	173.86(6)	176.03(4)	176.98(5)	173.58(5)
	174.67(5)	175.16(6)	174.12(4)	173.20(5)	177.12(5)
	89.54(13)	91.2(4)	91.1(4)	89.65(14)	88.4(3)
L-E-X_{term}	91.67(13)	90.2(4)	90.8(4)	88.35(17)	90.9(3)
	90.58(14)	89.8(4)	90.4(4)	87.23(14)	91.2(3)
	89.19(14)	92.0(4)	94.2(4)	88.52(15)	88.1(3)
	88.43(13)	92.9(4)	85.5(4)	92.41(14)	89.9(3)
L-E-X_{verbr}	88.83(13)	89.8(4)	87.1(4)	90.93(17)	91.5(3)
	90.69(14)	85.9(4)	89.3(4)	90.83(14)	90.7(3)
	90.96(14)	88.0(4)	91.2(4)	92.58(15)	89.6(3)
A-B-C [°]	6	7	8	9	10
L-E-L	179.0(5)	169.88(10)	171.95(11)	175.5(2)	171.24(9)
X_{term}-E-X_{term}	94.76(5)	90.94(3)	91.96(2)	91.03(2)	92.77(4)
X_{verbr}-E-X_{verbr}	89.38(4)	86.78(4)	92.61(2)	91.96(2)	97.44(4)
	86.95(4)	169.57(3)	88.99(2)	89.07(2)	86.04(4)
	88.95(4)		85.90(2)	87.77(2)	83.16(4)
X_{term}-E-X_{verbr}	176.21(4)		175.873(16)	178.04(2)	175.28(3)
	177.02(4)		171.420(17)	174.05(2)	168.07(3)
	89.3(4)		87.70(9)	89.03(17)	88.95(7)
L-E-X_{term}	88.1(4)	86.80(9)	88.39(8)	89.54(16)	87.15(7)
	89.7(4)	87.25(8)	86.80(10)	88.84(16)	86.18(7)
	91.6(4)	82.47(8)	94.25(8)	94.47(16)	85.83(7)
	91.6(4)	83.08(8)	83.13(8)	84.52(16)	80.96(7)
L-E-X_{verbr}	89.4(4)	92.82(8)	88.71(9)	89.41(17)	88.46(7)
	89.4(4)	97.00(8)	94.33(8)	91.48(16)	105.92(7)
	90.9(4)		99.06(8)	92.79(16)	95.88(7)

Tabelle E.3.2: Vergleich der interatomaren Winkel der CPs 1-15 – Fortsetzung.

A–B–C [°]	11	12	13a	14	15
L–E–L	174.70(6)	176.61(17)	169.4(2)	174.06(14)	175.86(10)
X _{term} –E–X _{term}	93.675(15)	93.550(18)	91.38(7)	92.24(2)	92.493(14)
X _{verbr} –E–X _{verbr}	94.569(13)	90.686(16)	94.02(5)	92.463(16)	92.892(12)
	86.010(14)	89.081(17)	88.35(6)	89.349(19)	86.338(13)
X _{term} –E–X _{verbr}	85.553(14)	86.481(16)	85.33(6)	85.942(19)	88.279(12)
	178.568(8)	177.093(18)	171.92(5)	178.13(2)	179.187(11)
	171.287(8)	175.172(19)	173.04(5)	178.17(2)	178.772(11)
	89.79(4)	89.43(13)	86.38(15)	88.24(10)	89.42(7)
L–E–X _{term}	88.65(4)	90.29(12)	89.01(15)	88.39(10)	89.24(7)
	87.44(4)	88.17(12)	83.87(13)	86.80(10)	87.98(8)
	87.03(4)	92.24(12)	87.19(14)	88.55(10)	87.65(7)
	82.64(4)	85.68(12)	84.03(15)	90.76(10)	90.33(7)
L–E–X _{verbr}	88.99(4)	87.66(13)	86.19(15)	91.28(10)	91.12(7)
	101.65(4)	91.89(12)	99.69(14)	92.45(10)	92.31(8)
	93.72(4)	94.73(12)	103.31(13)	93.58(10)	91.93(7)

Tabelle E.3.3: Interatomare Bi–N, Bi–X_{term} und Bi–X_{verbr} Abstände von 16.

A–B [pm]	16
Bi–N	245.9(9), 262.7(10), 245.1(8), 269.2(9), 248.8(9), 259.0(9), 246.3(9), 267.6(9)
Bi–X _{term}	254.9(3), 255.3(3), 255.5(3), 254.7(3), 255.3(3), 256.3(3), 252.1(3), 255.3(3)
Bi–X _{verbr}	287.2(3), 290.8(3), 284.7(3), 286.9(3), 282.6(3), 290.2(3), 283.6(3), 293.7(3)

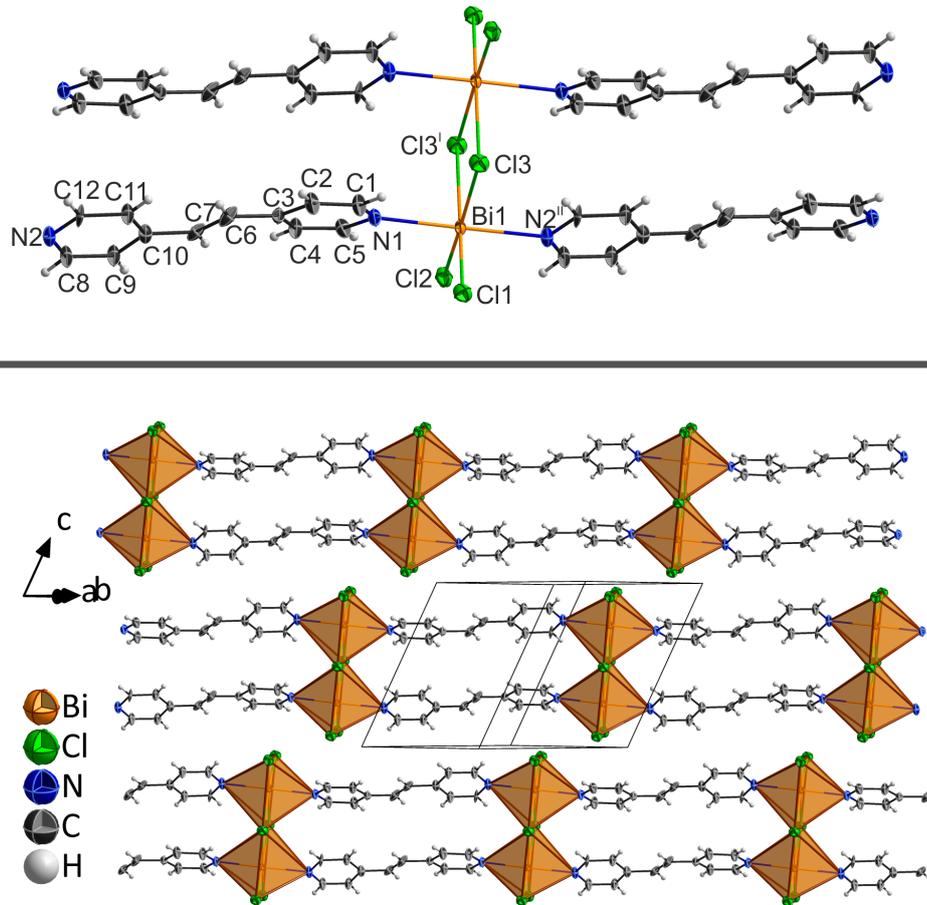


Abbildung E.3.1: Oben: Koordination der Bi-Atome; unten: Kristallstruktur von $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (1). Symmetrieoperationen: ! : $1-x, 2-y, 1-z$; !! : $1+x, 1+y, +z$. Darstellung der Schwingungsellipsoide in dieser und allen folgenden Abbildungen entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

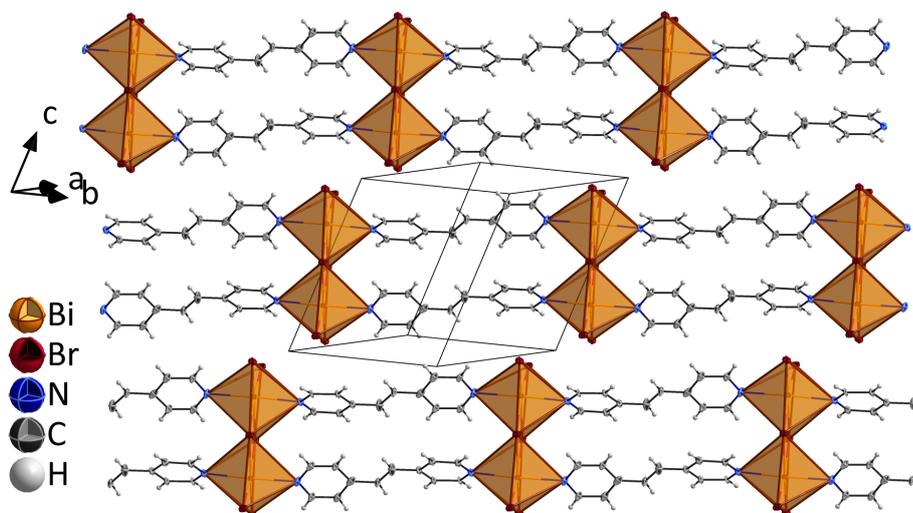
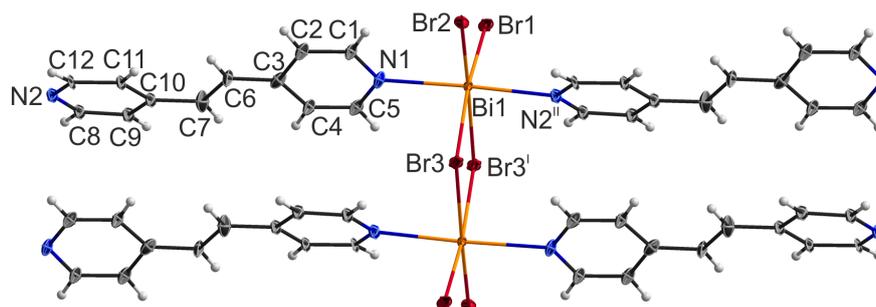


Abbildung E.3.2: Oben: Koordination der Bi-Atome; unten: Kristallstruktur von ${}^1_{}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (2). Symmetrieeoperationen: 1 : $2-x, 2-y, 1-z$; ${}^{\text{II}}$: $1+x, 1+y, +z$.

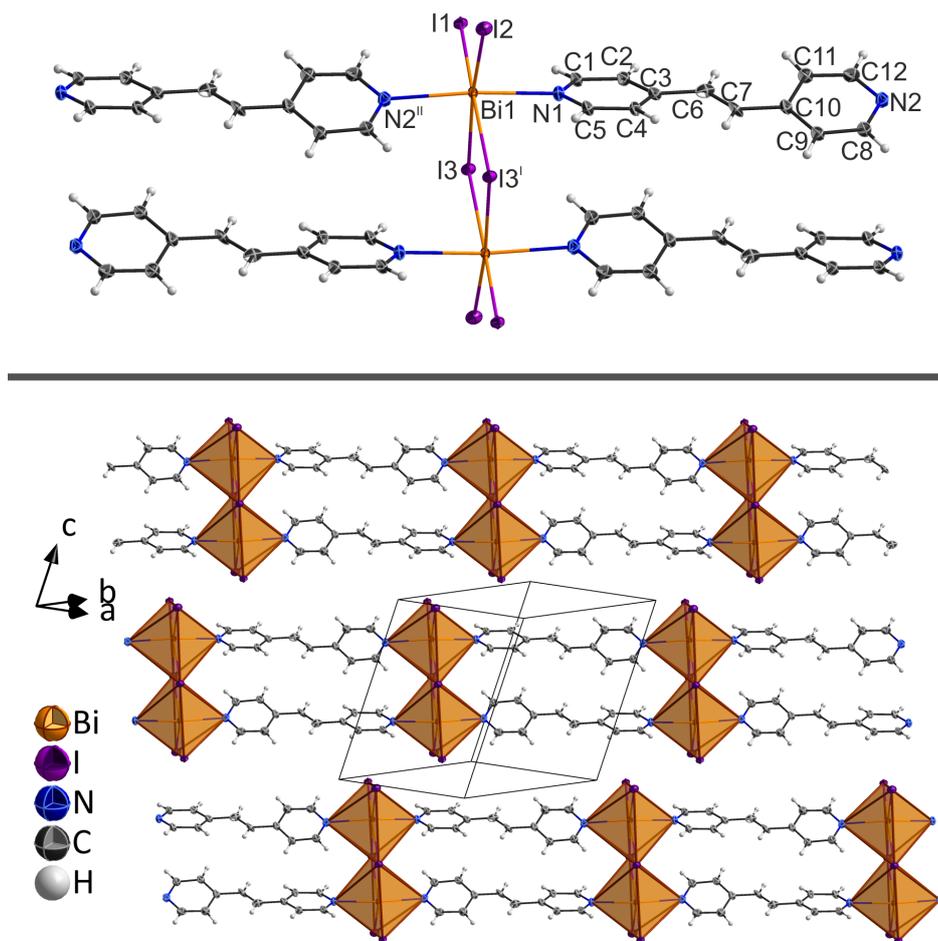


Abbildung E.3.3: Oben: Koordination der Bi-Atome; unten: Kristallstruktur von $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (3). Symmetrieeoperationen: ¹: $-x, 1-y, 1-z$; ^{II}: $-1+x, -1+y, +z$.

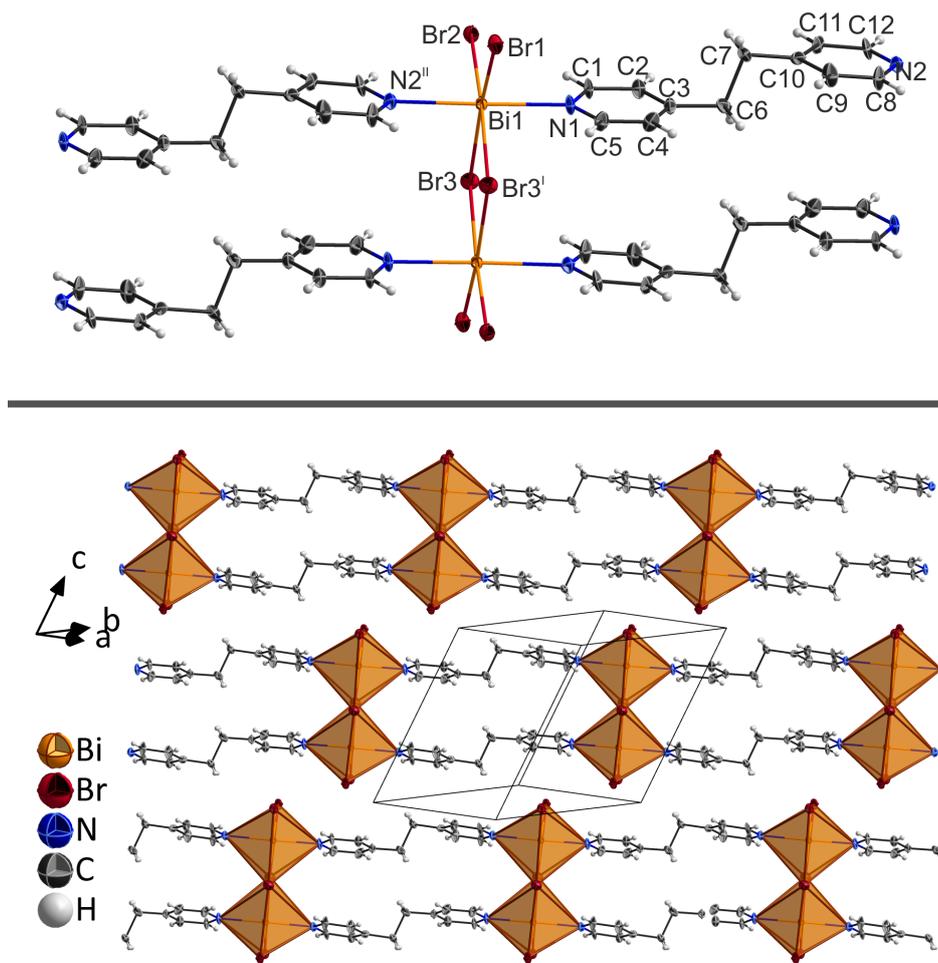


Abbildung E.3.4: Oben: Koordination der Bi-Atome; unten: Kristallstruktur von ${}_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (5). Symmetrieoperationen: I : $1-x, 2-y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

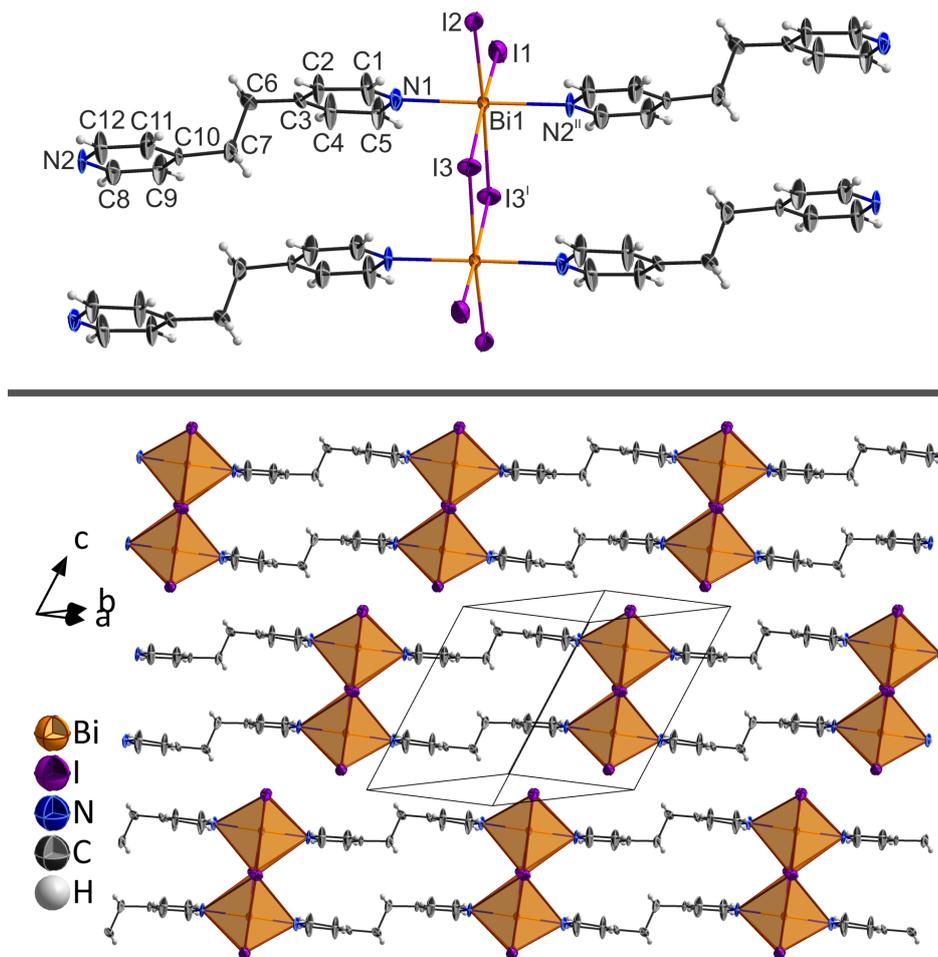


Abbildung E.3.5: Oben: Koordination der Bi-Atome; unten: Kristallstruktur von ${}^1_{}[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (6). Symmetrieoperationen: 1 : $1-x, 2-y, 1-z$; ${}^{\text{II}}$: $1+x, 1+y, +z$.

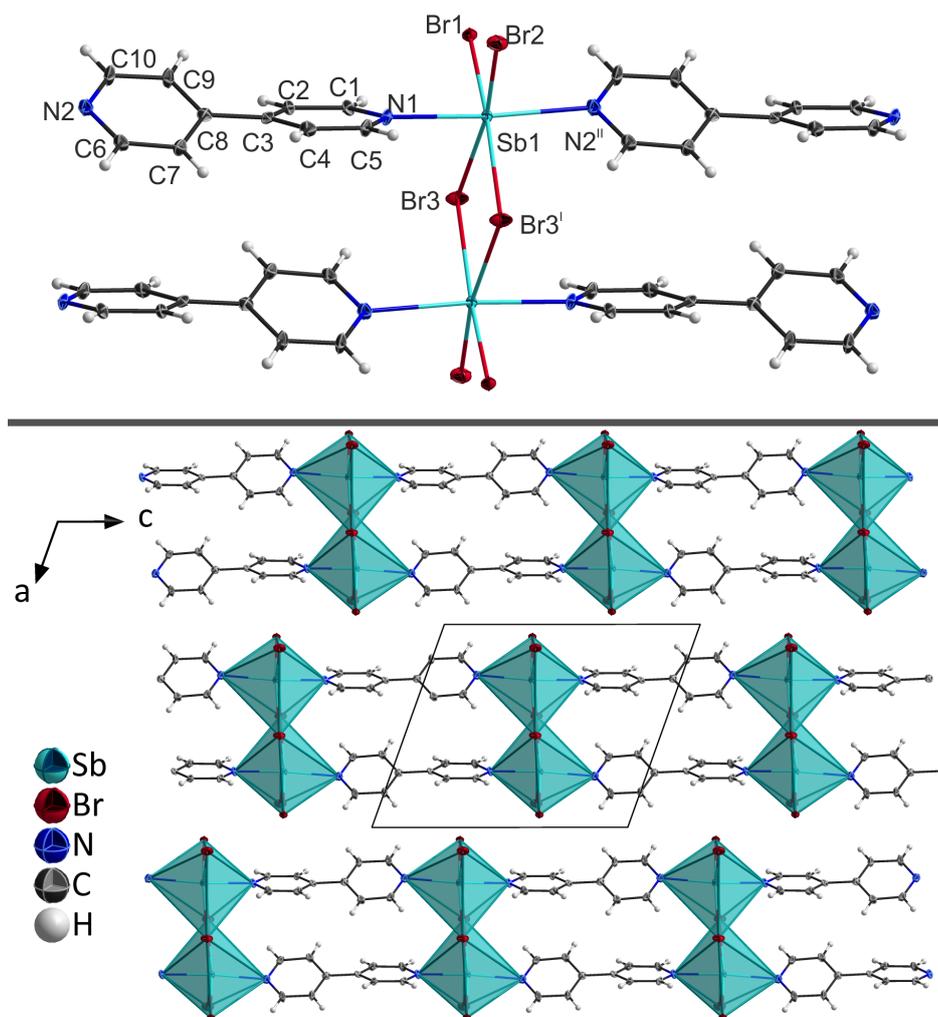


Abbildung E.3.6: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (8) mit Blickrichtung entlang \vec{b} . Symmetrieoperationen: I : $1-x, 2-y, 1-z$; II : $+x, +y, 1+z$.

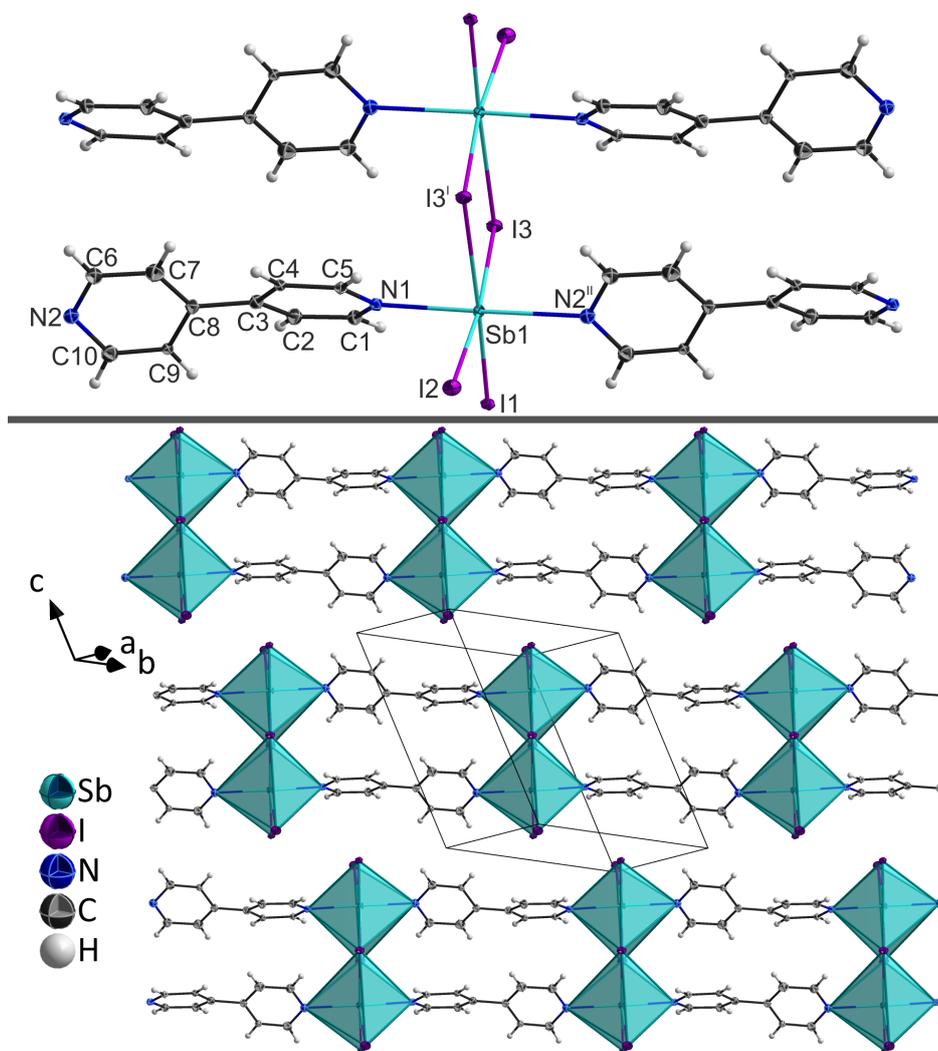


Abbildung E.3.7: Oben: Koordination der $\langle \text{sb} \rangle$ -Atome; unten: Kristallstruktur von $\frac{1}{2}[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (9). Symmetrieeoperationen: I : $1-x, 1-y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

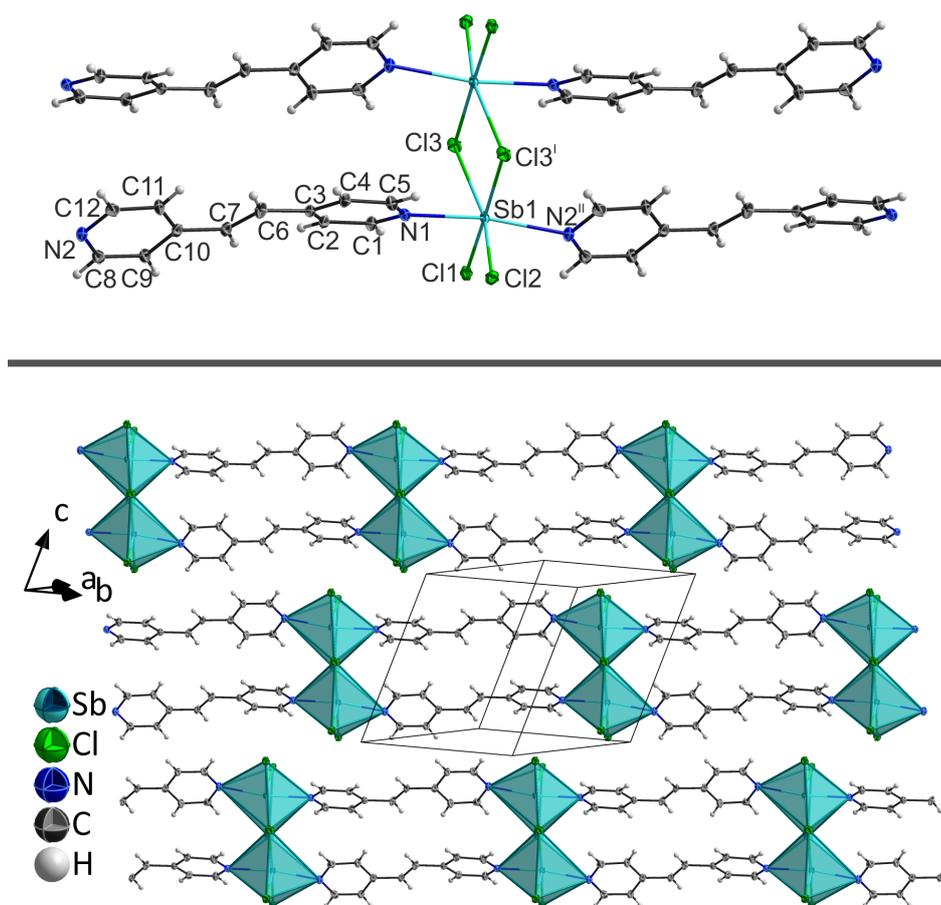


Abbildung E.3.8: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (10). Symmetrieeoperationen: I : $1-x, 2-y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

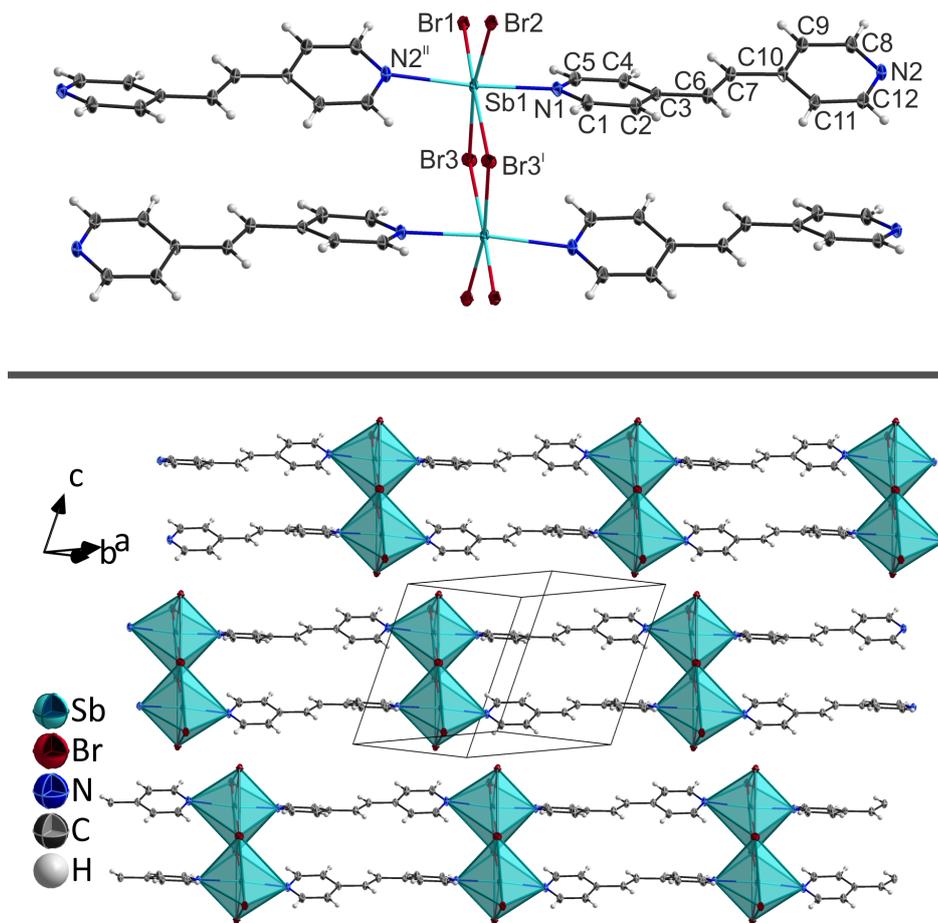


Abbildung E.3.9: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von $\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**11**). Symmetrieeoperationen: I : $-x, 1-y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

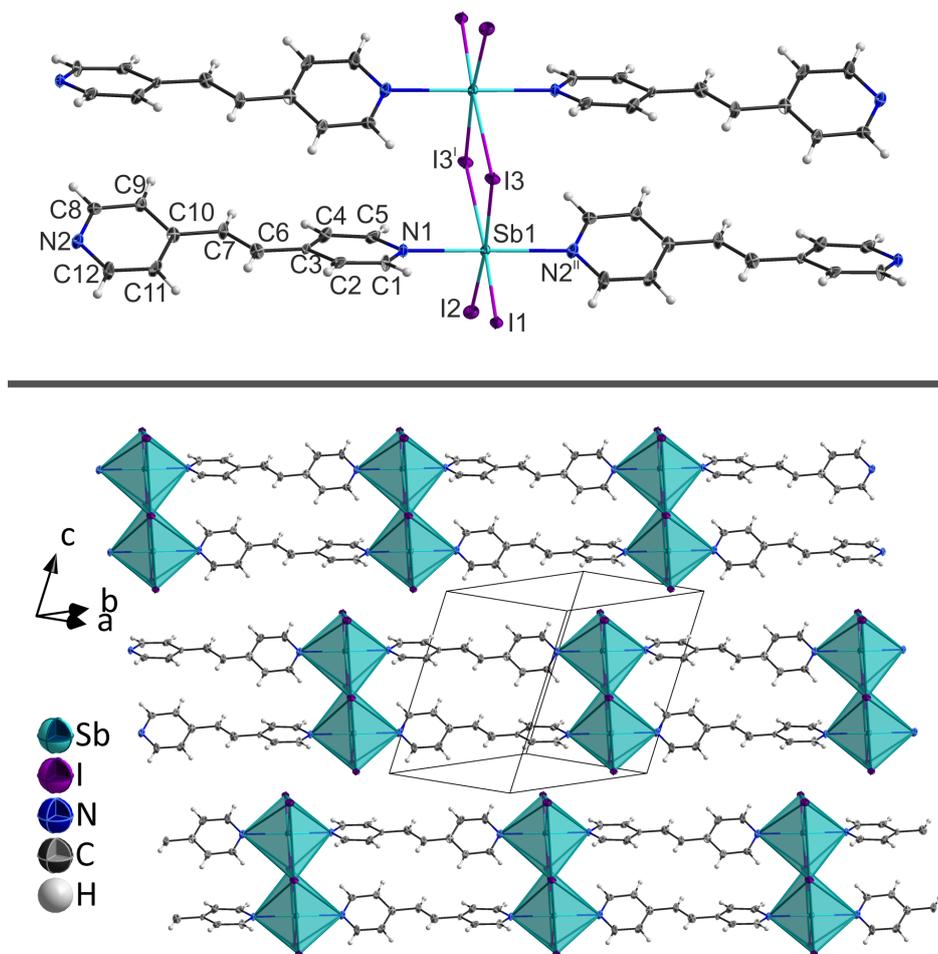


Abbildung E.3.10: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von ${}^1_2[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (12). Symmetrieeoperationen: †: $2-x, 1-y, 1-z$; ††: $1+x, 1+y, +z$.

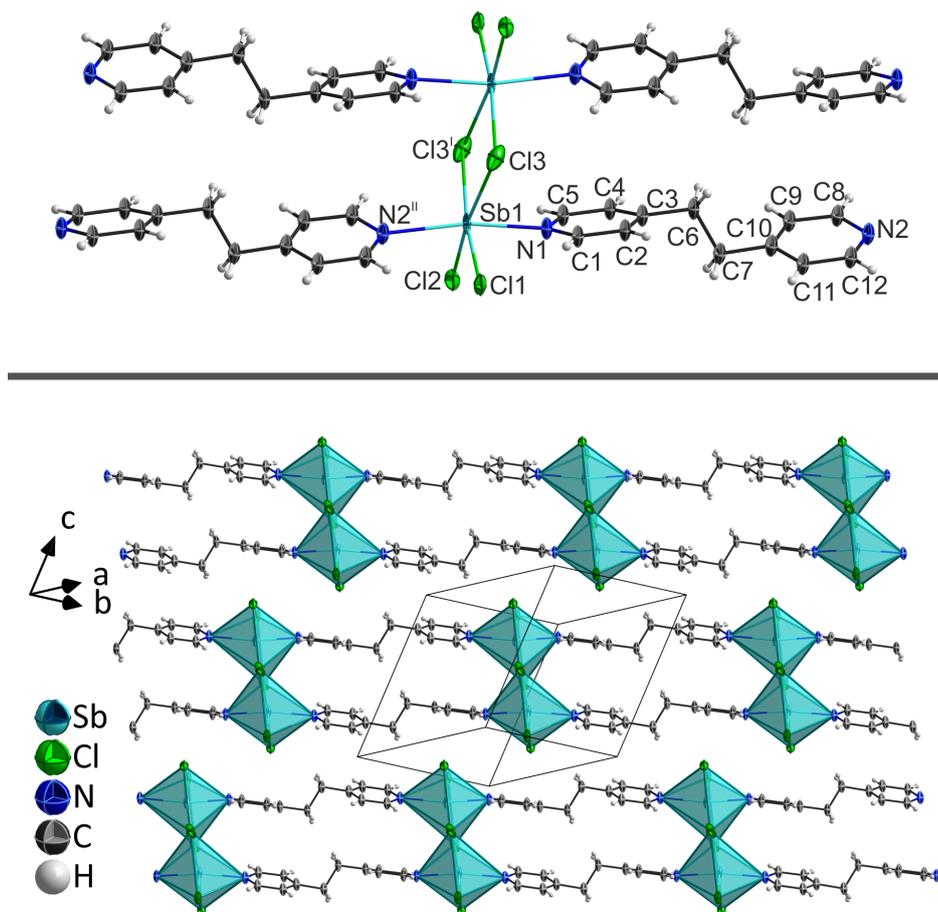


Abbildung E.3.11: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von $\alpha\text{-}\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (13a). Symmetrieeoperationen: I : $1-x, 1-y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

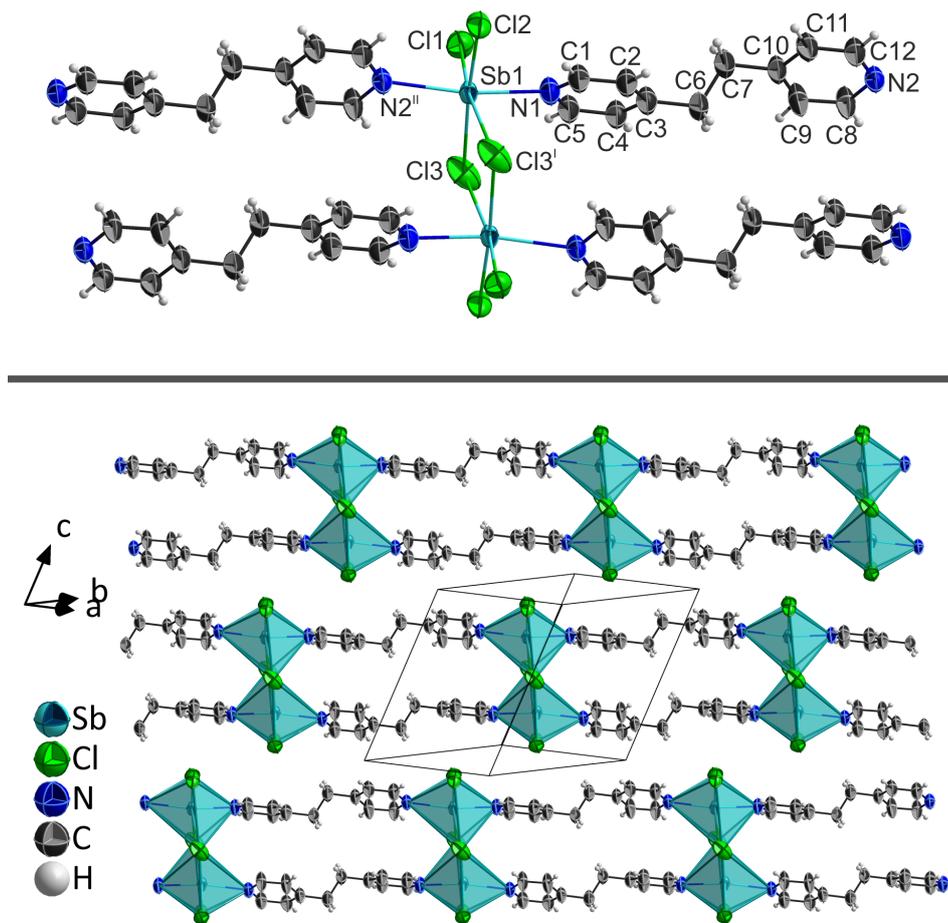


Abbildung E.3.12: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von β - $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (13b). Symmetrieoperationen: I : $1-x, 1-y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

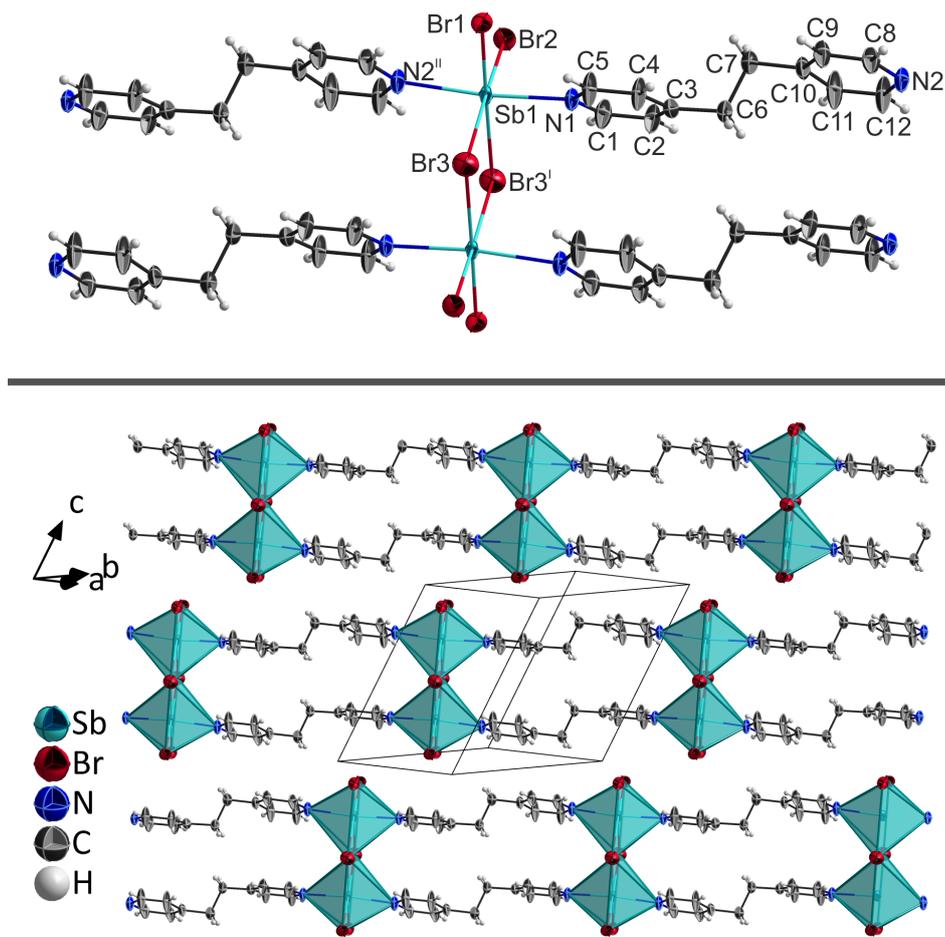


Abbildung E.3.13: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von $\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (14). Symmetrieeoperationen: I : $1-x, -y, 1-z$; II : $1+x, 1+y, +z$.

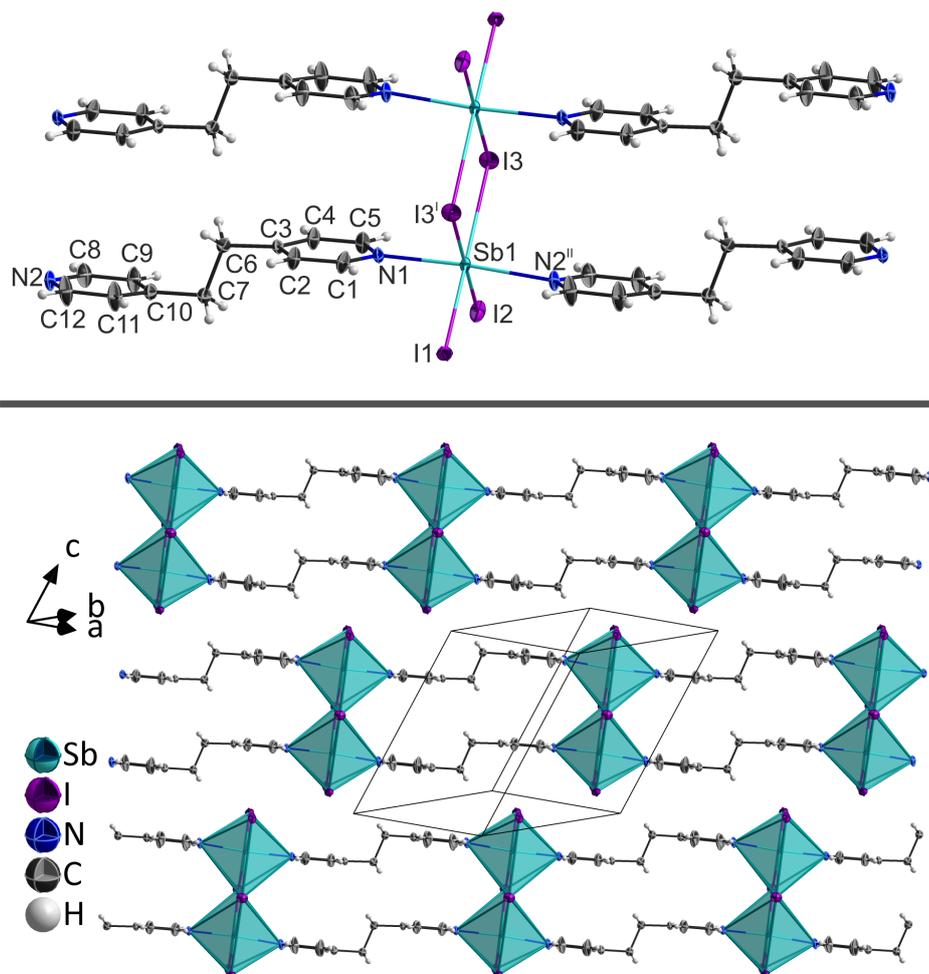


Abbildung E.3.14: Oben: Koordination der Sb-Atome; unten: Kristallstruktur von ${}^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (15). Symmetrieeoperationen: \perp : $1-x, 2-y, 1-z$; \parallel : $1+x, 1+y, +z$.

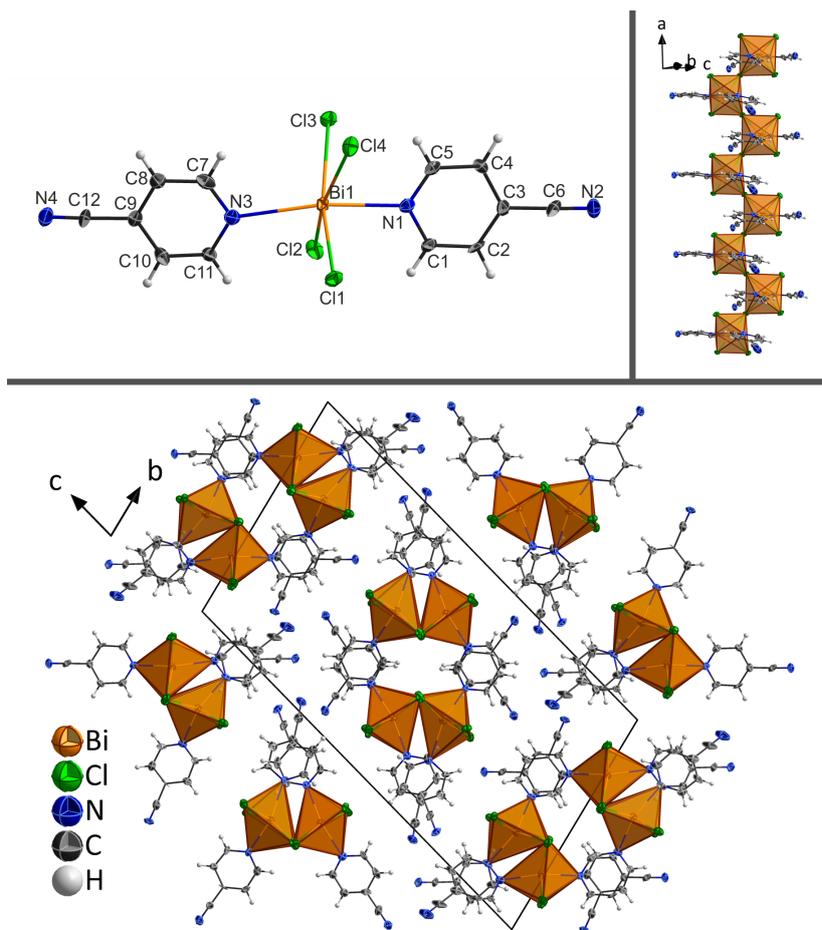


Abbildung E.3.15: Oben links: Koordination der Bi-Atome in ${}^1_\infty[BiCl_3(4-cypy)_2]$ (**16**); oben rechts: Detailansicht der Zickzack-Stränge mit eckenverknüpften $\{BiCl_4N_2\}$ -Oktaeder; unten: Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang \vec{a} .

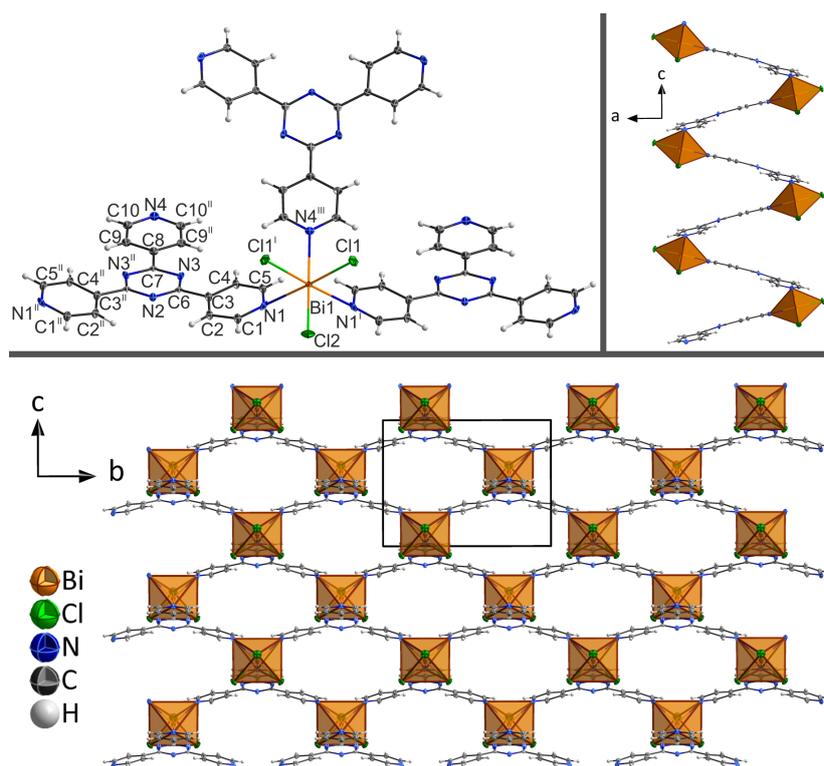


Abbildung E.3.16: Oben links: Koordination der Bi-Atome in $[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**); oben rechts: Detailansicht der Ebenen mit Faltblatt-Struktur mit Blickrichtung entlang ihrer Ausbreitungsrichtung \vec{b} ; unten: Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieeoperationen: I : $x, 3/2-y, z$; II : $x, 1/2-y, z$; III : $3/2-x, 1-y, -1/2+z$.

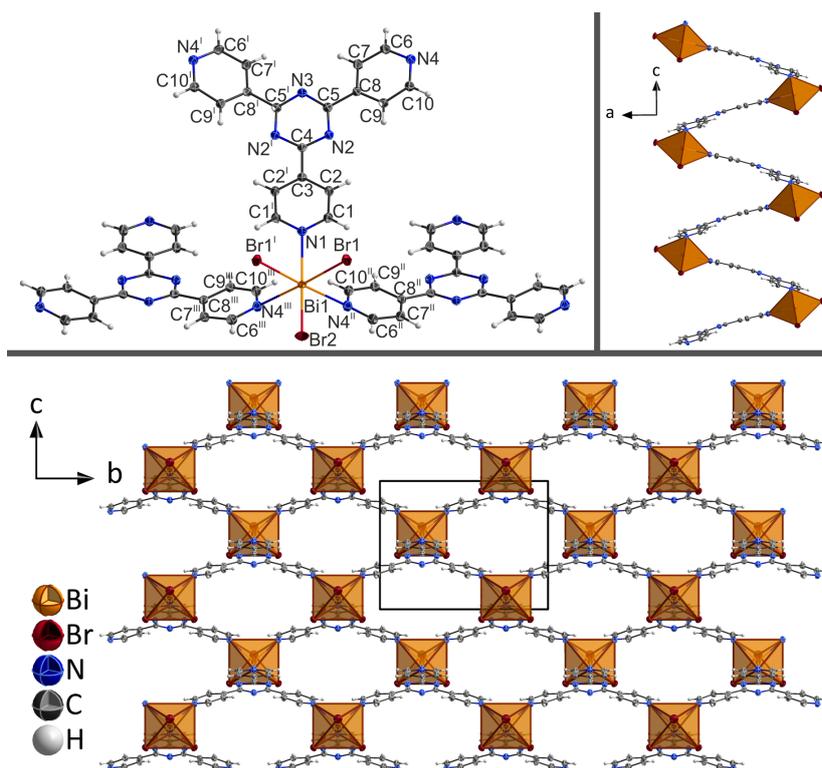


Abbildung E.3.17: Oben links: Koordination der Bi-Atome in ${}^2[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**); oben rechts: Detailsicht der Ebenen mit Faltblatt-Struktur mit Blickrichtung entlang ihrer Ausbreitungsrichtung \vec{b} ; unten: Kristallstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieeoperationen: ^I: $x, 1/2-y, z$; ^{II}: $3/2-x, 1-y, -1/2+z$; ^{III}: $3/2-x, -1/2+y, 1/2+z$.

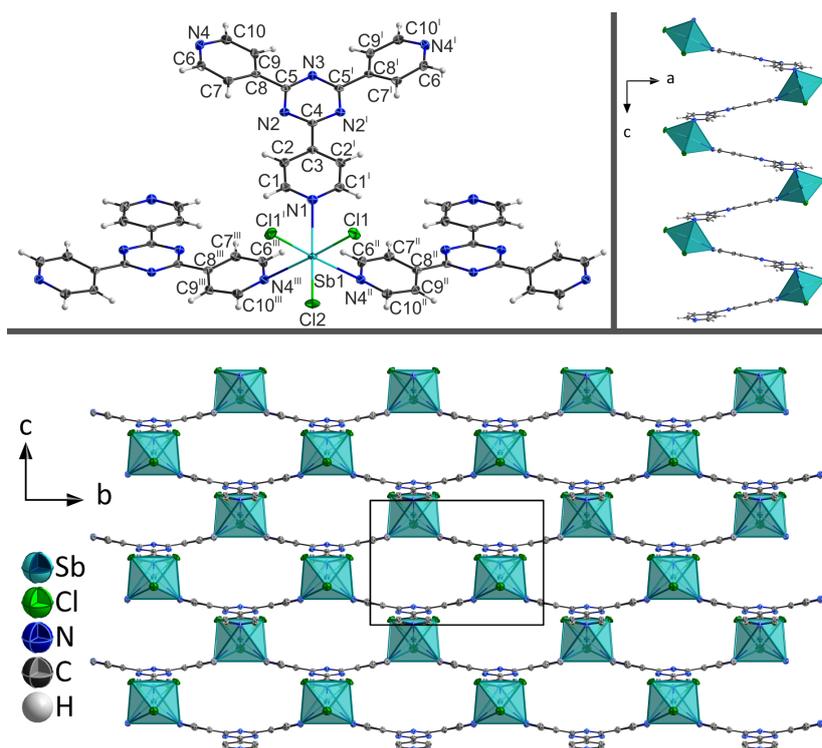


Abbildung E.3.18: Oben links: Koordination der Sb-Atome in $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**); oben rechts: Detailansicht der Ebenen mit Falblatt-Struktur mit Blickrichtung entlang ihrer Ausbreitungsrichtung \vec{b} ; unten: Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieoperationen: I : $x, 3/2-y, z$; II : $1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$; III : $1/2-x, 1-y, -1/2+z$.

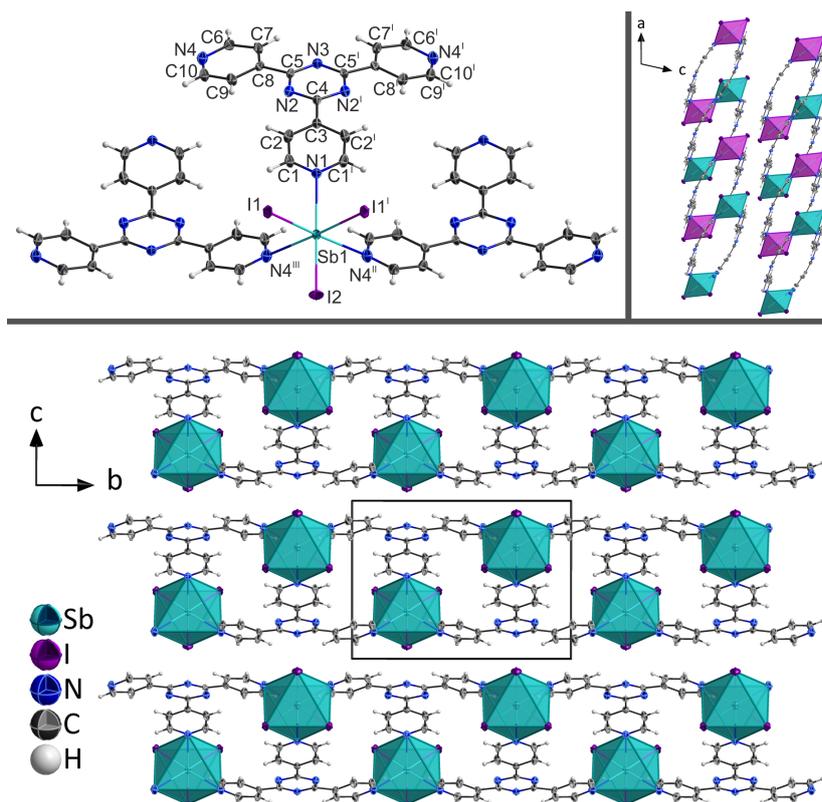


Abbildung E.3.19: Oben links: Koordination der Sb-Atome in $[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**); oben rechts: Detailansicht der Anordnung der Stränge mit Blickrichtung orthogonal zu ihrer Ausbreitungsrichtung (entlang \vec{b}), für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Oktaeder jedes zweiten Stranges in Magenta dargestellt; unten: Kristallstruktur von **23** mit Blickrichtung entlang \vec{a} . Symmetrieeoperationen: I : $x, 1/2-y, z$; II : $1-x, -1/2+y, 1-z$; III : $1-x, 1-y, 1-z$.

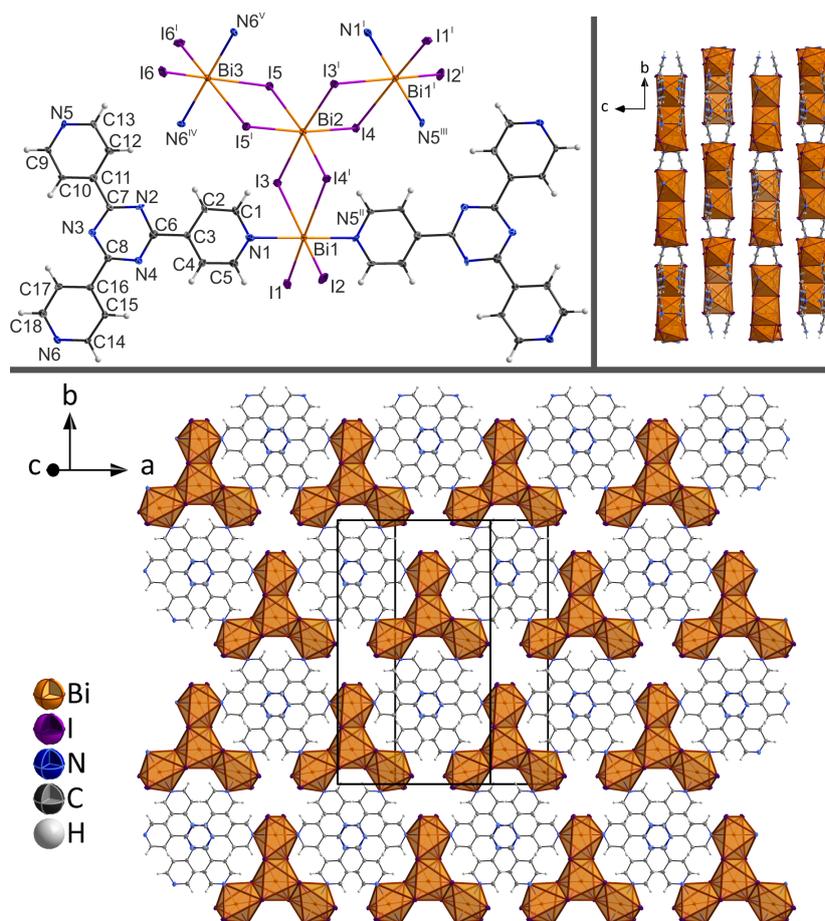


Abbildung E.3.20: Oben links: Koordination der Bi-Atome in ${}^2_{}[Bi_4I_{12}(4-tpt)_2]$ (**24**); oben rechts: Detailansicht der Anordnung der Ebenen mit Blickrichtung orthogonal zu ihrer Ausbreitungsrichtung (entlang \vec{a}); unten: Kristallstruktur von **24**. Symmetrioperationen: ^I: $-x, y, 3/2-z$; ^{II}: $-1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; ^{III}: $1/2+x, -1/2+y, +z$; ^{IV}: $-1-x, y, 3/2-z$; ^V: $1+x, y, z$.

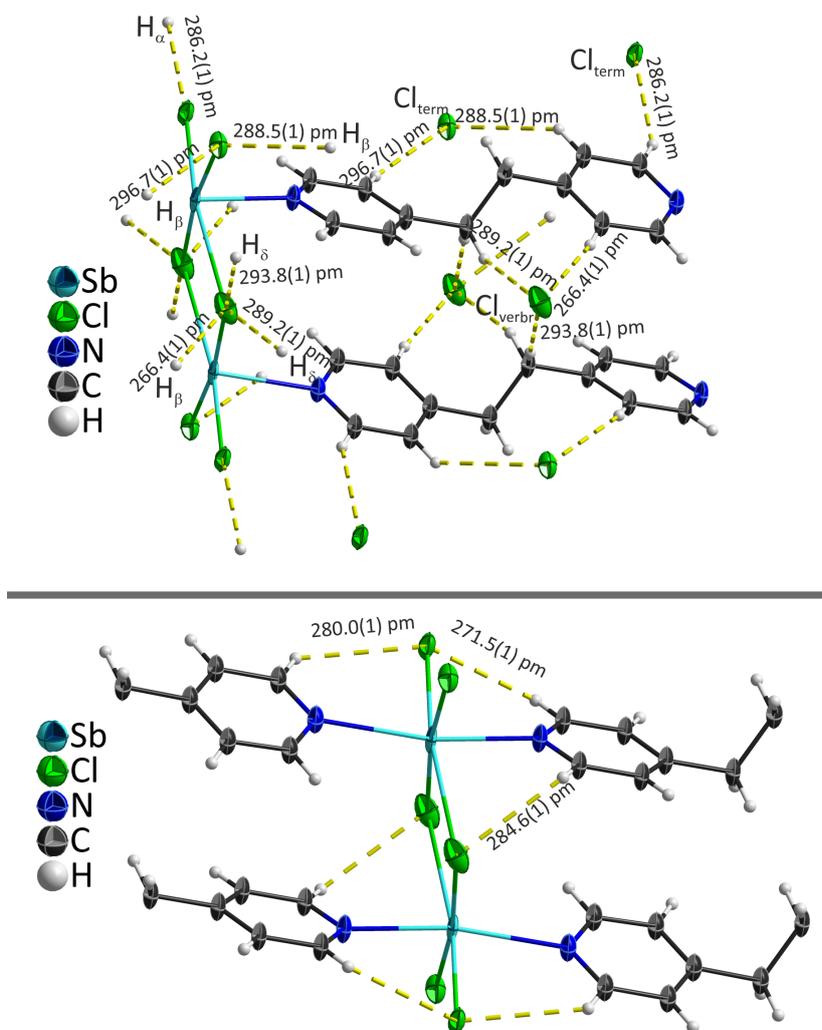


Abbildung E.3.21: Detailansicht der attraktiven $\text{Cl} \cdots \text{H} - \text{C}$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) zwischen den Doppelsträngen (oben) und innerhalb der Doppelstränge (unten) in $\alpha^{-1}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13a**).

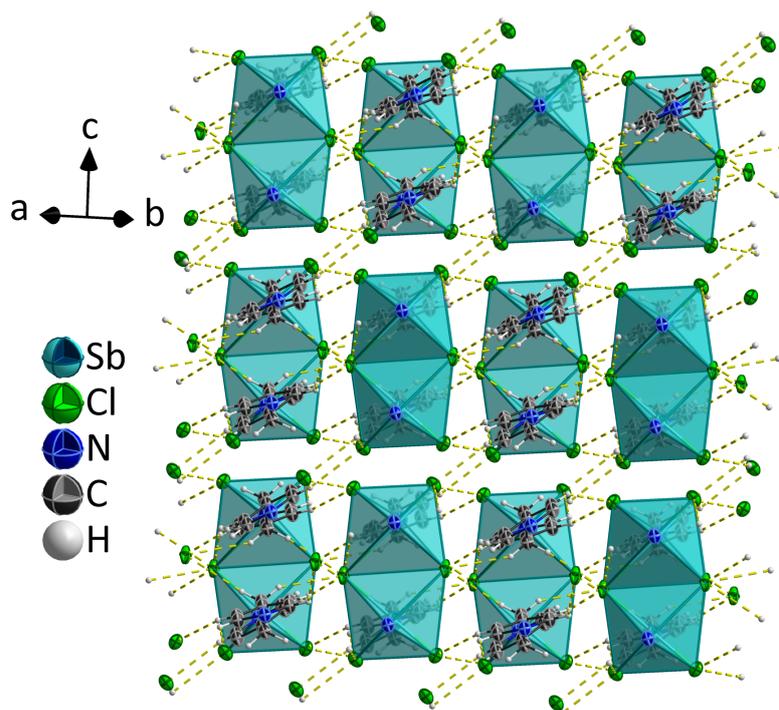


Abbildung E.3.22: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive $Cl \cdots H - C$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) in $\alpha - \infty [Sb_2Cl_6(4-bpa)_2]$ (13a).

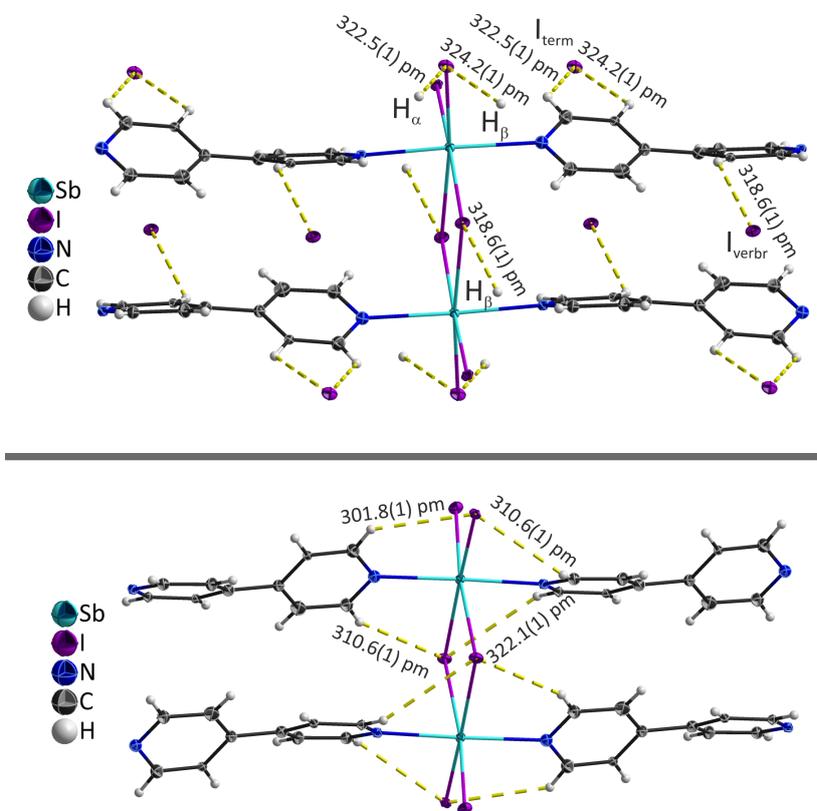


Abbildung E.3.23: Detailansicht der attraktiven $Cl \cdots H - C$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) zwischen den Doppelsträngen (oben) und innerhalb der Doppelstränge (unten) in $\infty [Sb_2I_6(4-bipy)_2]$ (9).

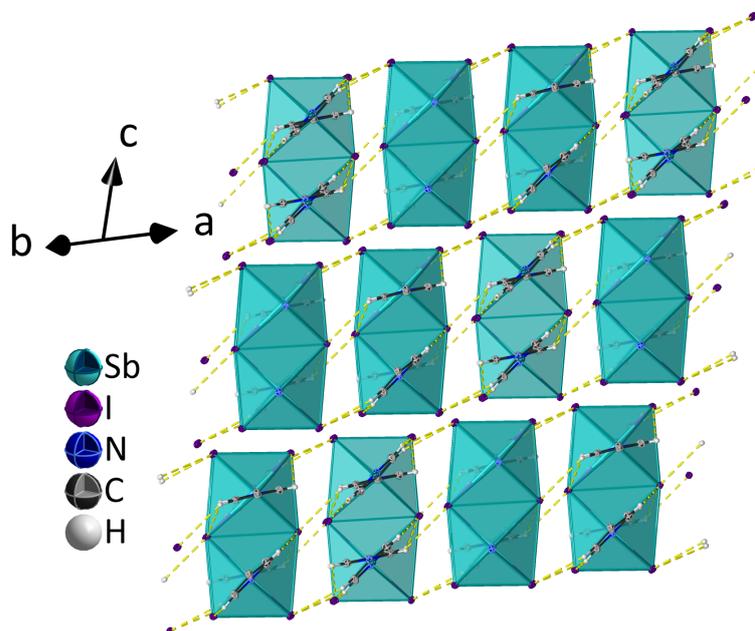


Abbildung E.3.24: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive $Cl \cdots H-C$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) in ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**9**).

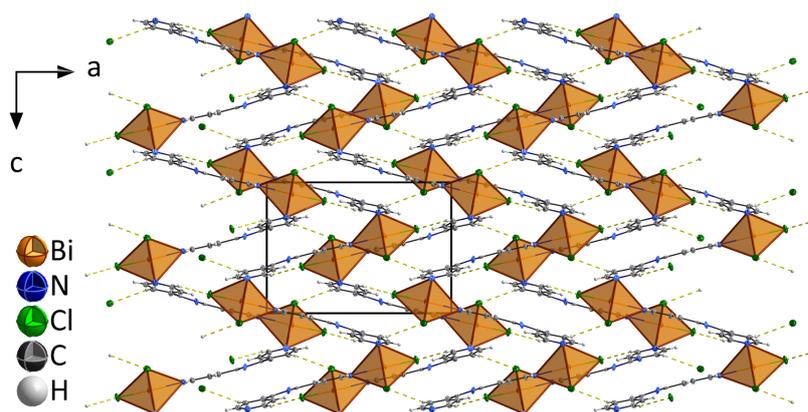


Abbildung E.3.25: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive $Cl \cdots H-C$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) in ${}^2_{\infty}[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**) mit Blickrichtung entlang \vec{b} . Für eine bessere Übersichtlichkeit, wurden die $\{\text{BiCl}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder jeder zweiten Ebene in Grün abgebildet.

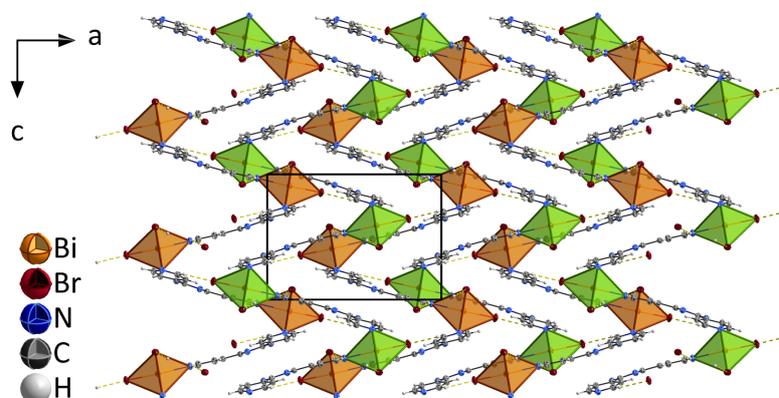


Abbildung E.3.26: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive $\text{Br} \cdots \text{H} - \text{C}$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) in $[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (19) mit Blickrichtung entlang \vec{b} . Für eine bessere Übersichtlichkeit, wurden die $\{\text{BiBr}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder jeder zweiten Ebene in Grün abgebildet.

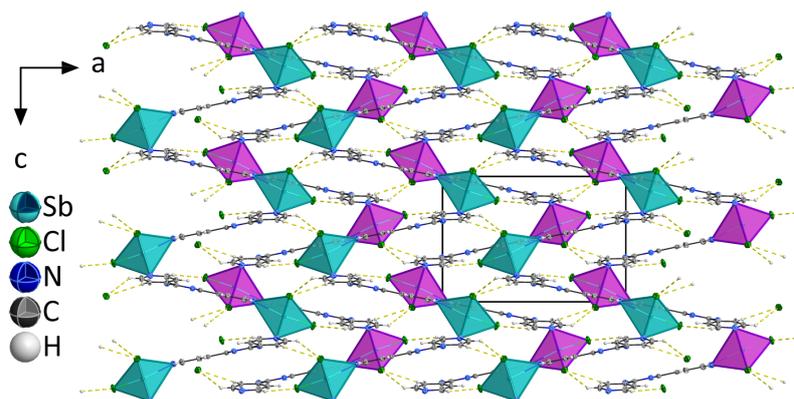


Abbildung E.3.27: Überblick über die Verknüpfung der Doppelstränge durch attraktive $\text{Cl} \cdots \text{H} - \text{C}$ Wechselwirkungen (gelbe gestrichelte Bindungen) in $[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (20) mit Blickrichtung entlang \vec{b} . Für eine bessere Übersichtlichkeit, wurden die $\{\text{SbCl}_3\text{N}_3\}$ -Oktaeder jeder zweiten Ebene in Grün abgebildet.

3.3 Pulverdiffraktogramme

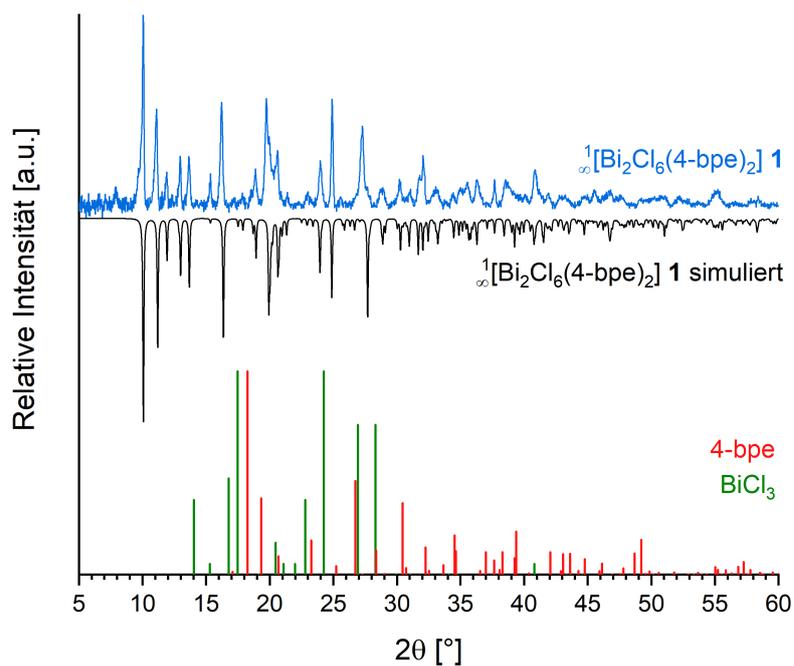


Abbildung E.3.28: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (1; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

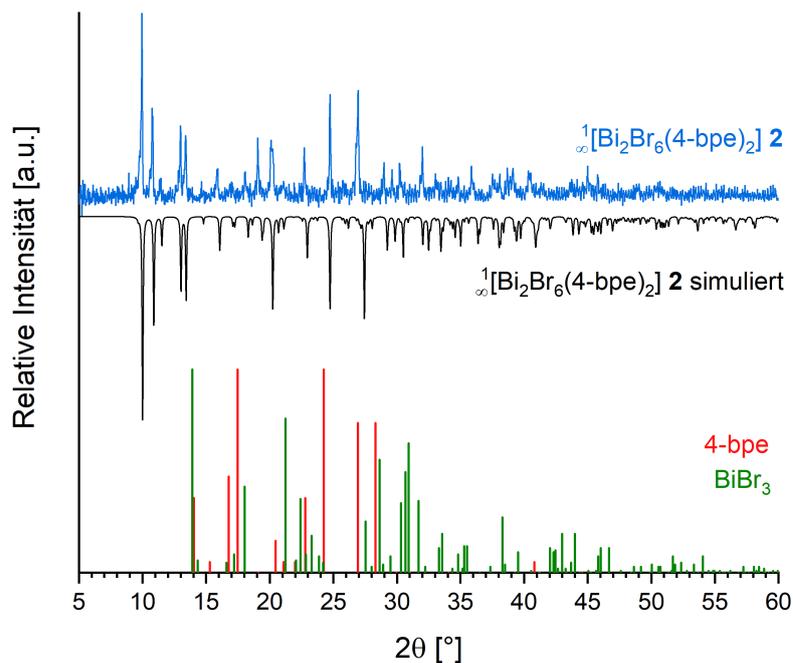


Abbildung E.3.29: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2] \mathbf{(2)}$; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

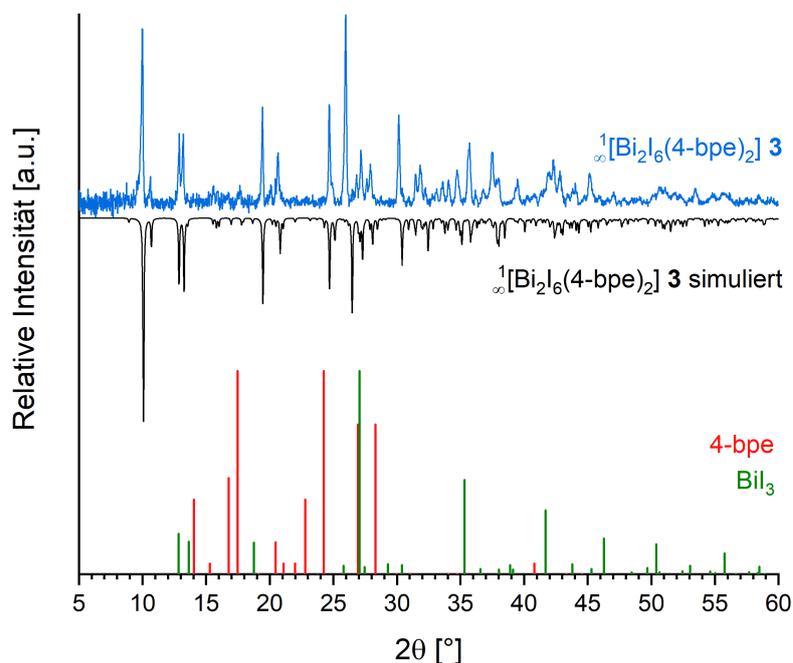


Abbildung E.3.30: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2] \mathbf{(3)}$; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

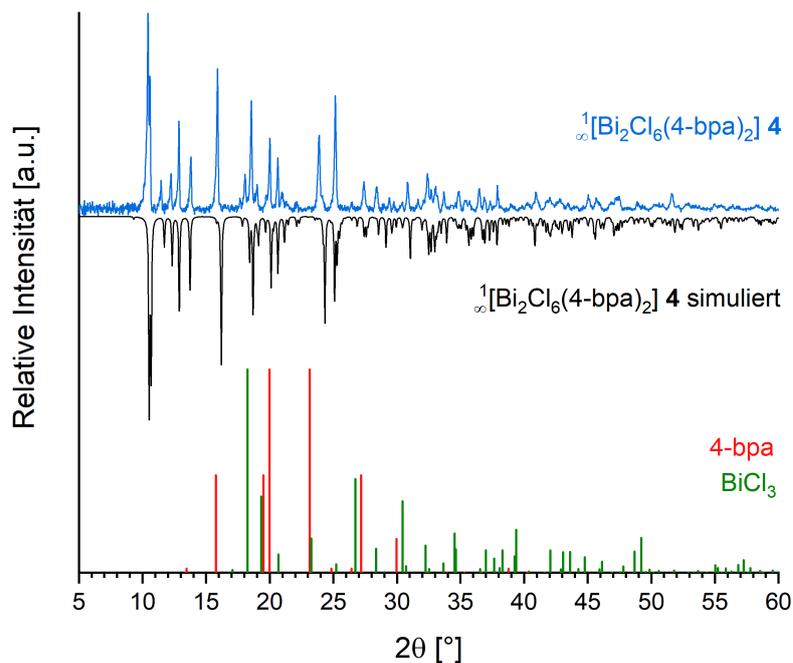


Abbildung E.3.31: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]_n$ (**4**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

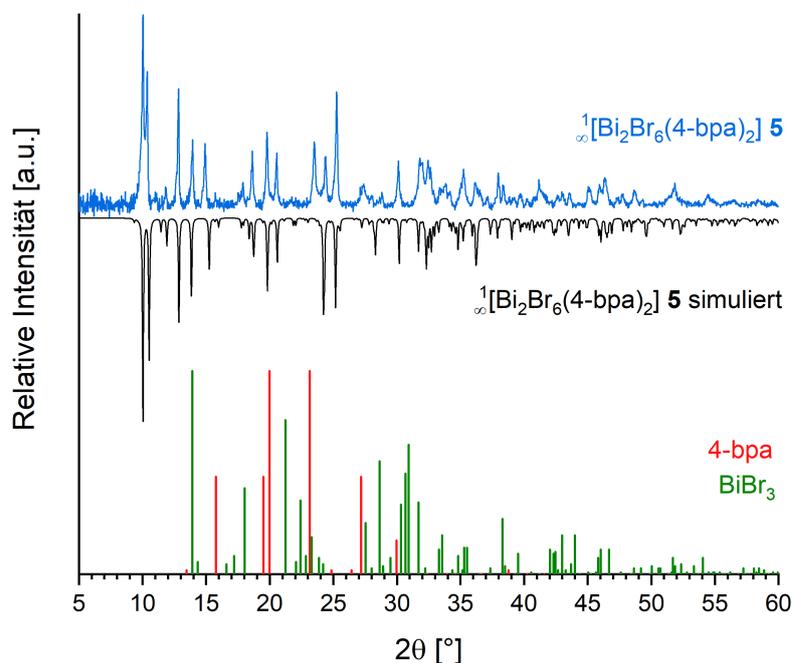


Abbildung E.3.32: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]_n$ (**5**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

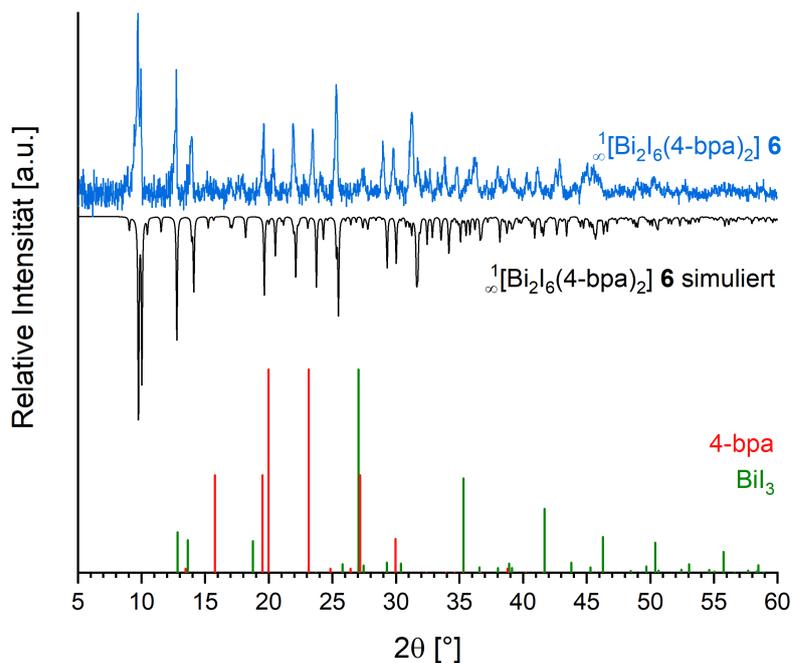


Abbildung E.3.33: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**6**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

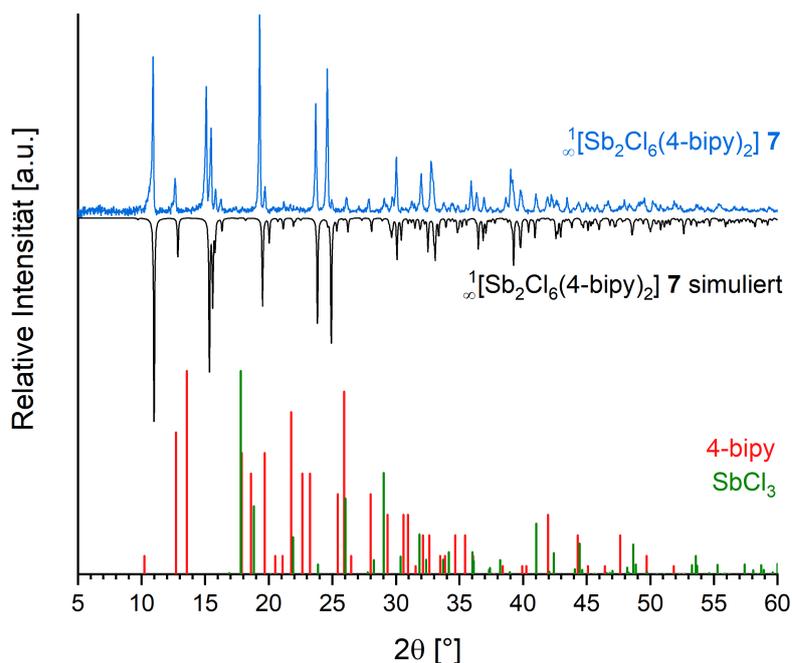


Abbildung E.3.34: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

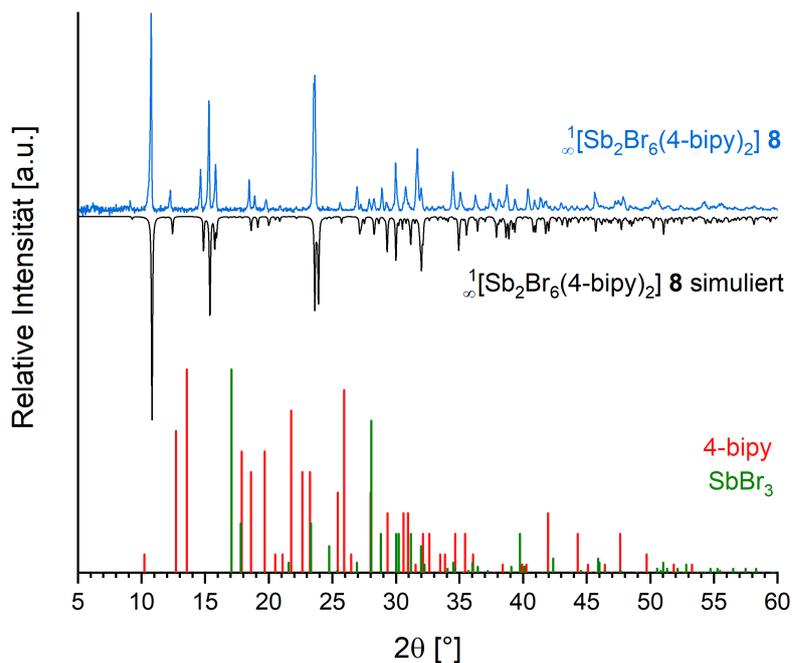


Abbildung E.3.35: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (8; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

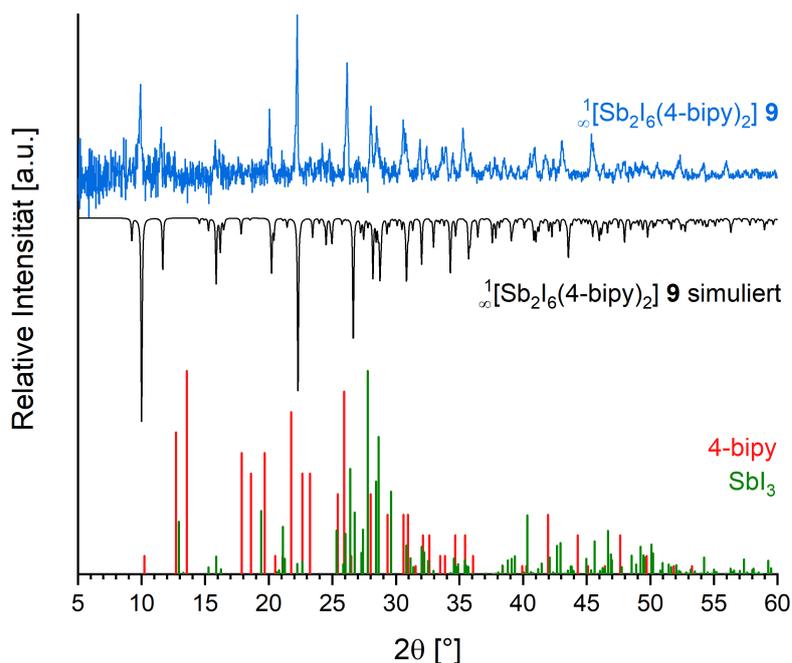


Abbildung E.3.36: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (9; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

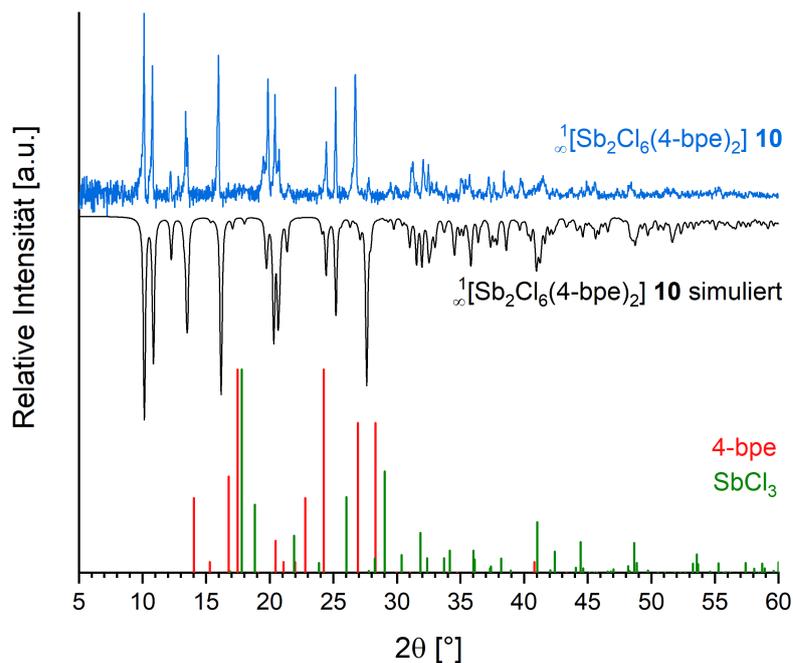


Abbildung E.3.37: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

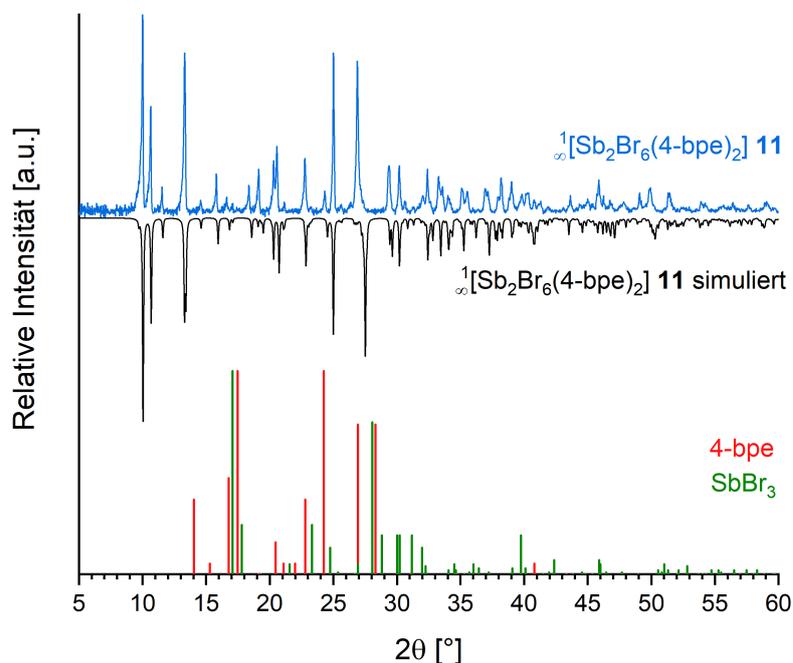


Abbildung E.3.38: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**11**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

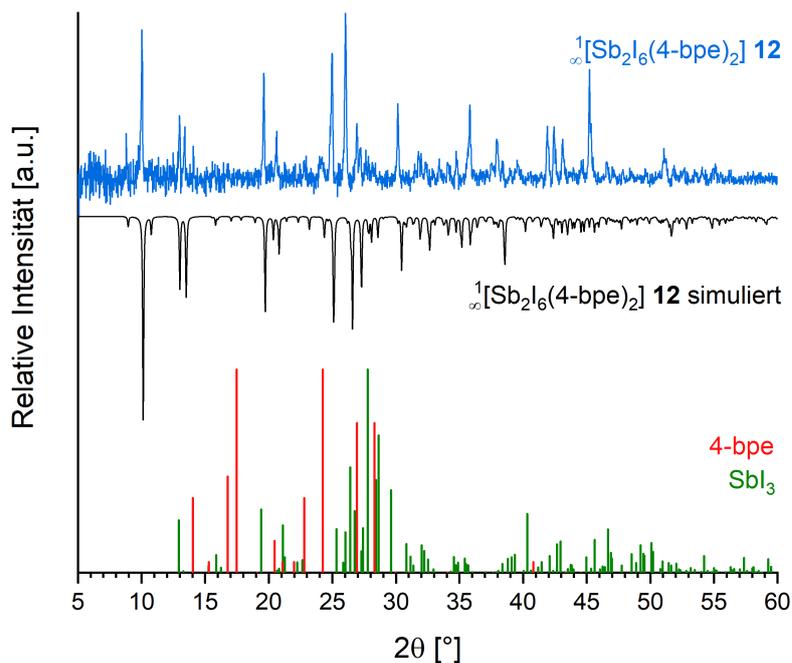


Abbildung E.3.39: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**12**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

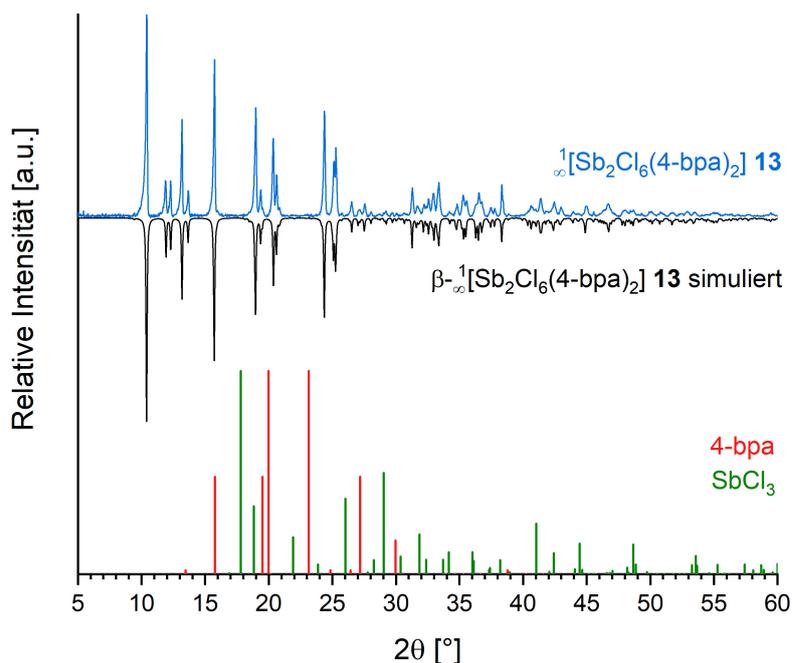


Abbildung E.3.40: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

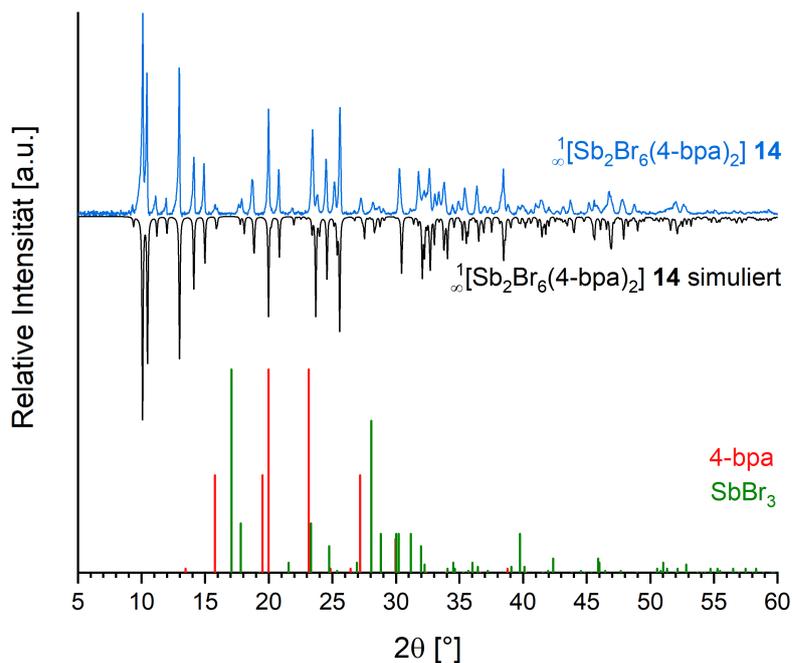


Abbildung E.3.41: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (14; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

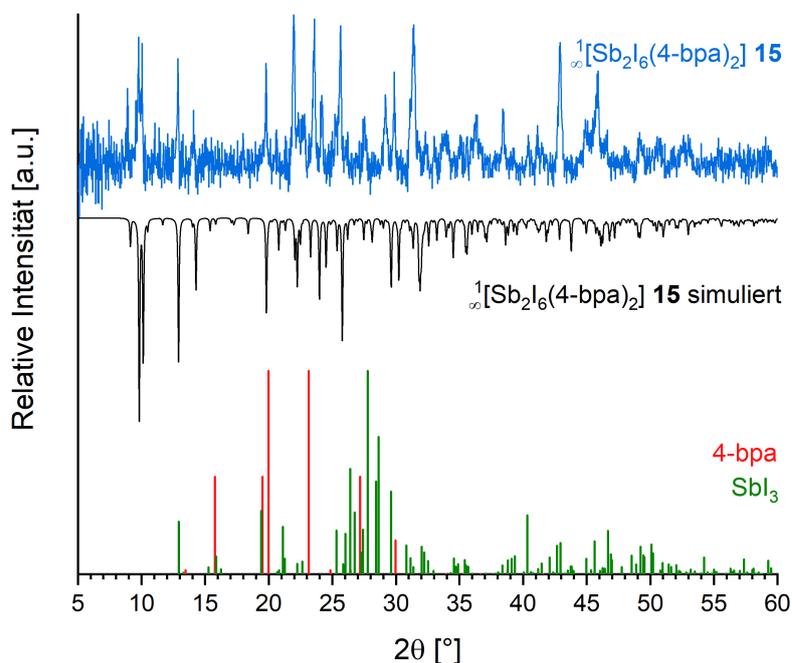


Abbildung E.3.42: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (15; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

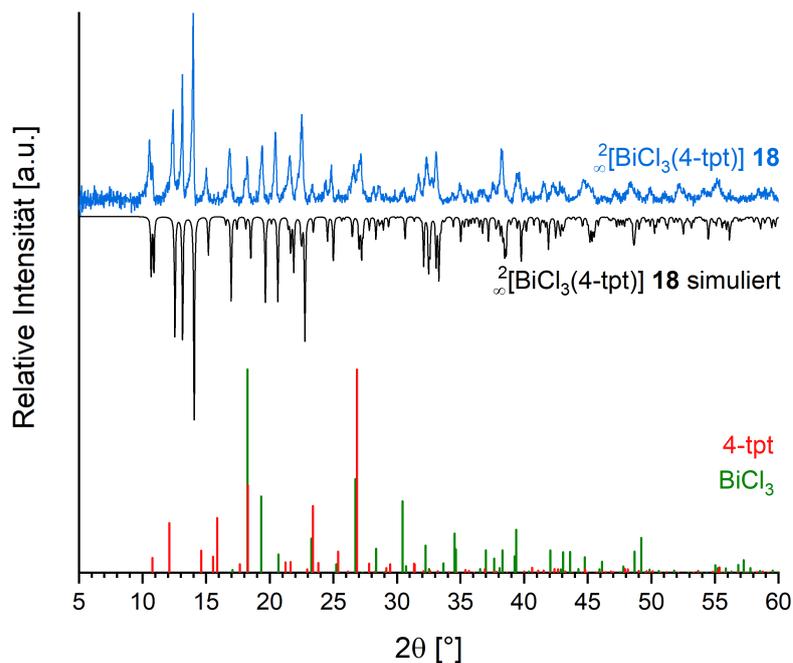


Abbildung E.3.43: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^2_{\infty}[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**18**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

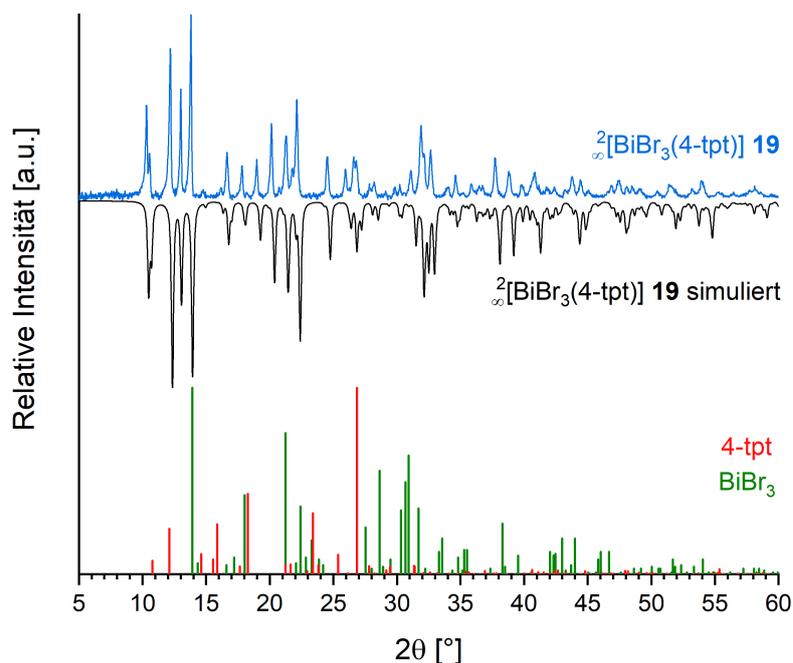


Abbildung E.3.44: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^2_{\infty}[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

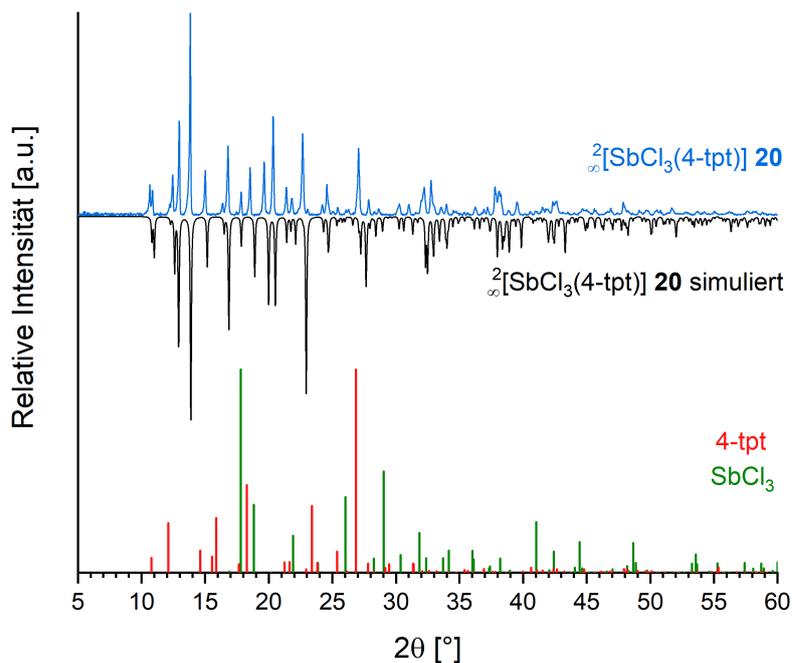


Abbildung E.3.45: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^2_{}[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (**20**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

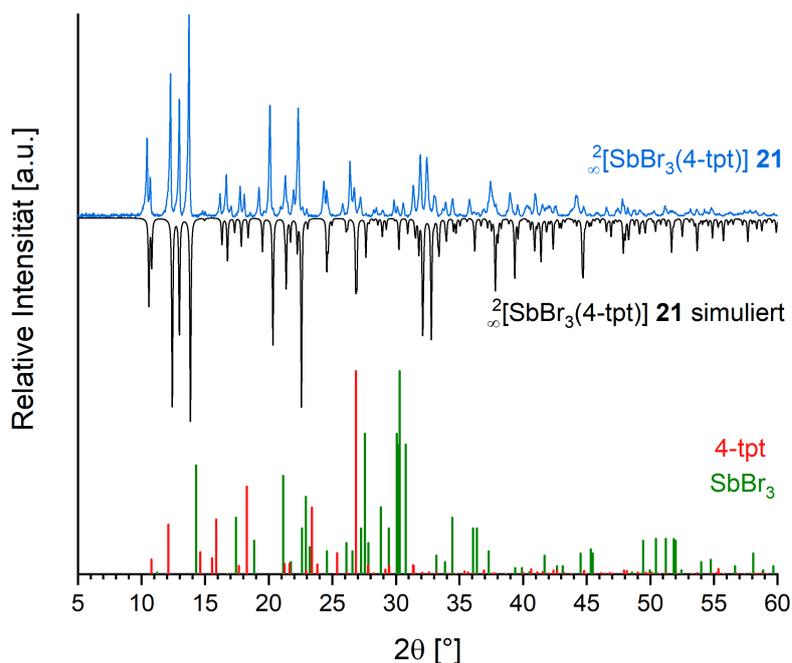


Abbildung E.3.46: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^2_{}[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**21**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

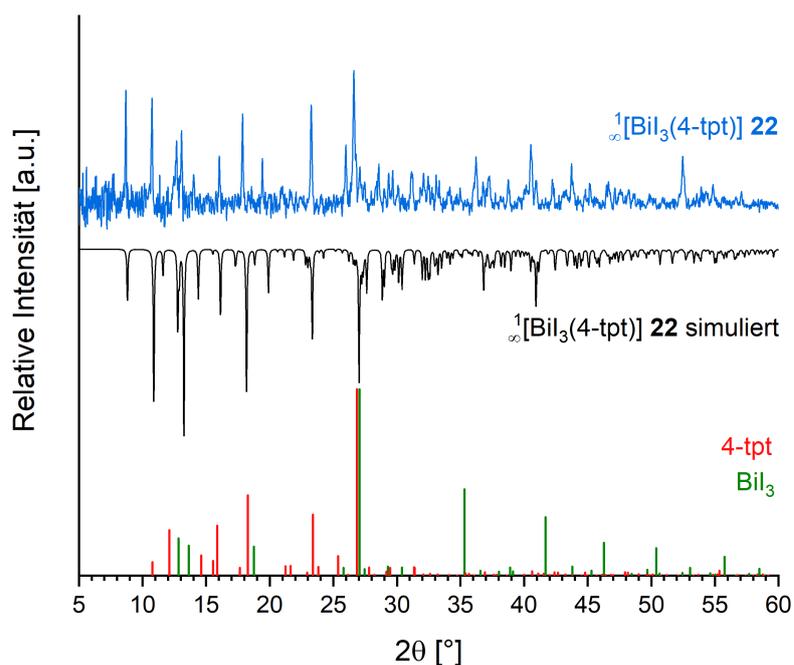


Abbildung E.3.47: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

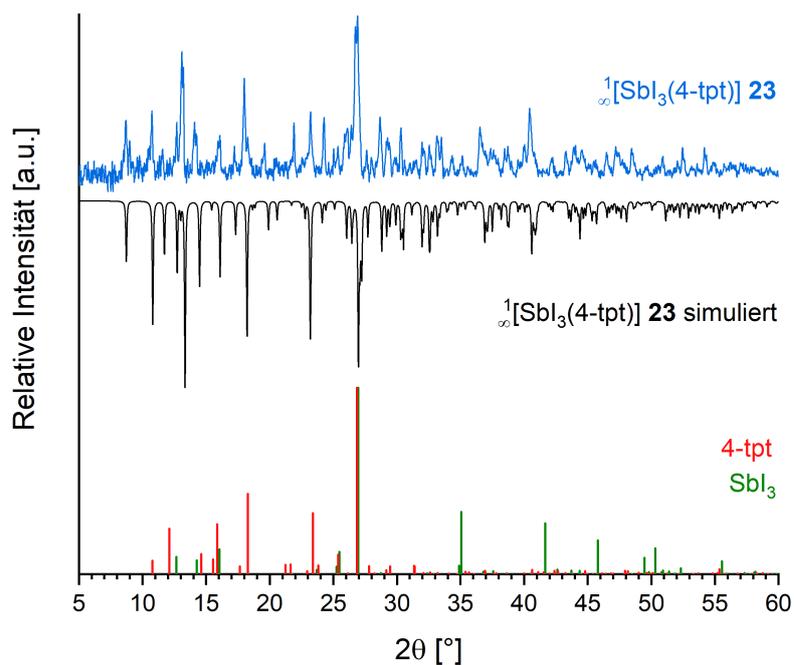


Abbildung E.3.48: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von ${}^1_{\infty}[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**; blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

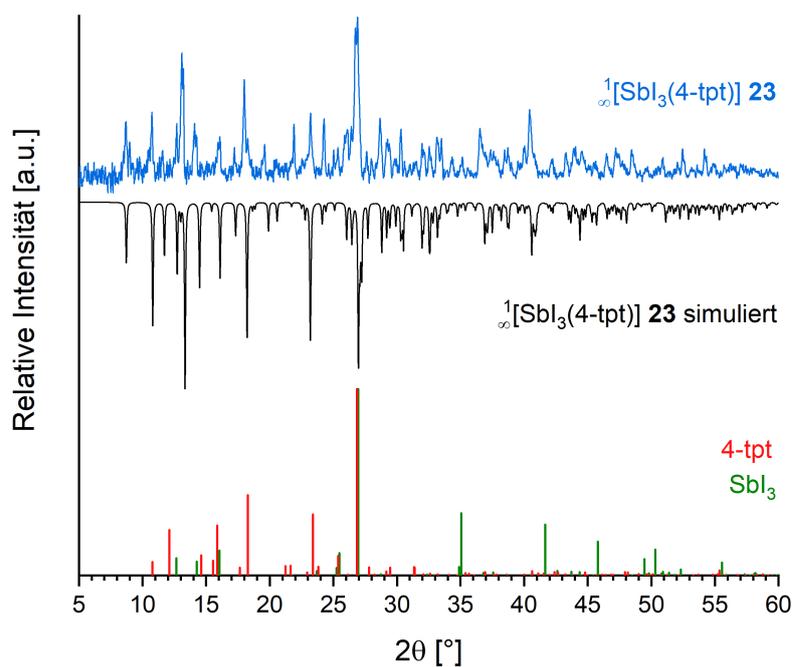


Abbildung E.3.49: Detaillierte vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme des Reaktionsprodukts aus der Umsetzung von $SbBr_3$ mit Pyrazin (blau) mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten für den Komplex $[Sb_2Br_6(py_2z)]$ (**35**, schwarz) sowie den Reflexlagen und -intensitäten der eingesetzten Reagenzien (grün, orangerot).

3.4 Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie

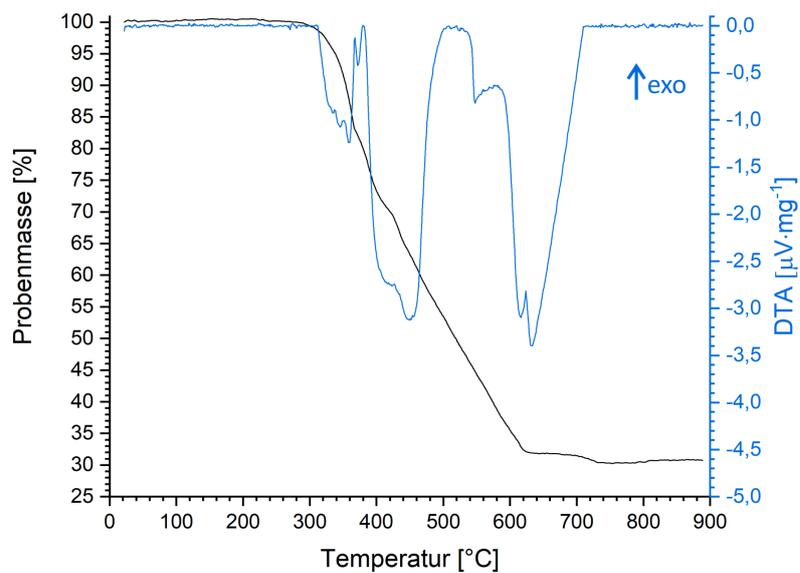


Abbildung E.3.50: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**3**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

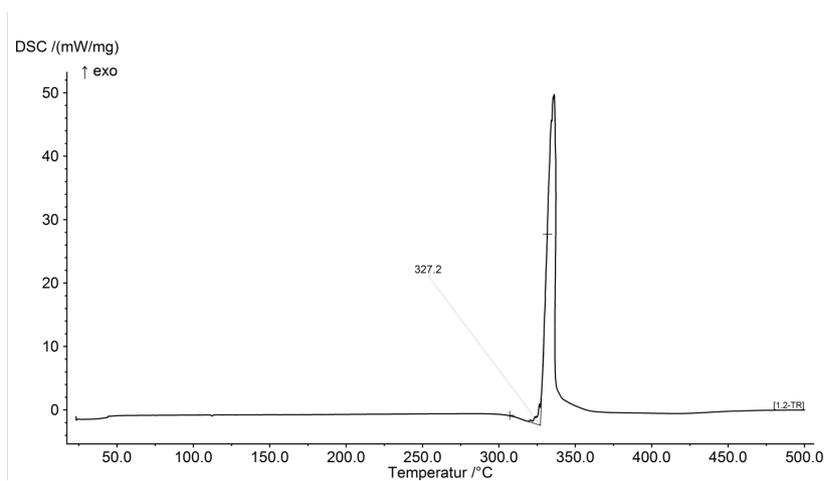


Abbildung E.3.51: DSC-Untersuchung von $\infty[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**5**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

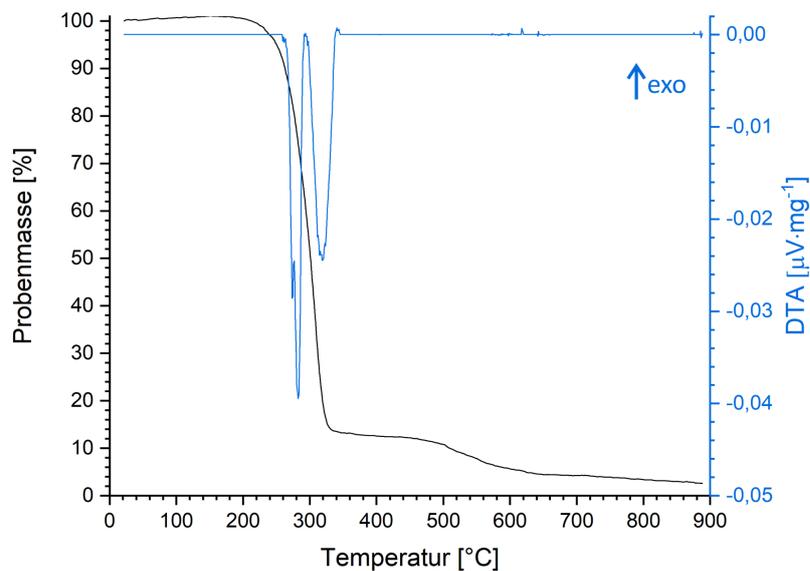


Abbildung E.3.52: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von ${}_{\infty}^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**9**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

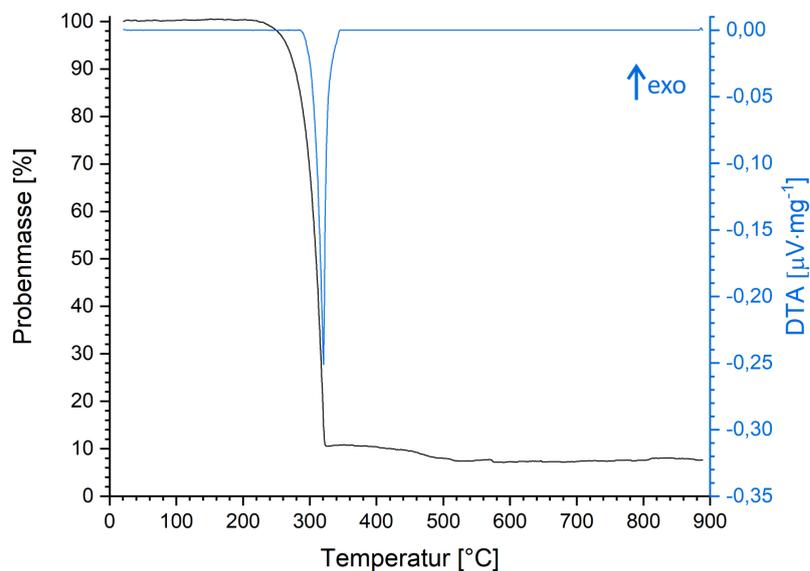


Abbildung E.3.53: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von ${}_{\infty}^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

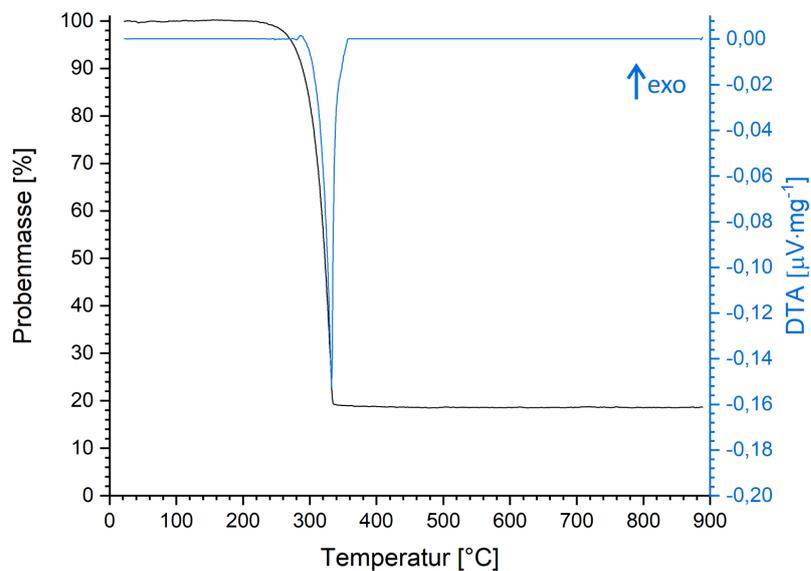


Abbildung E.3.54: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**11**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

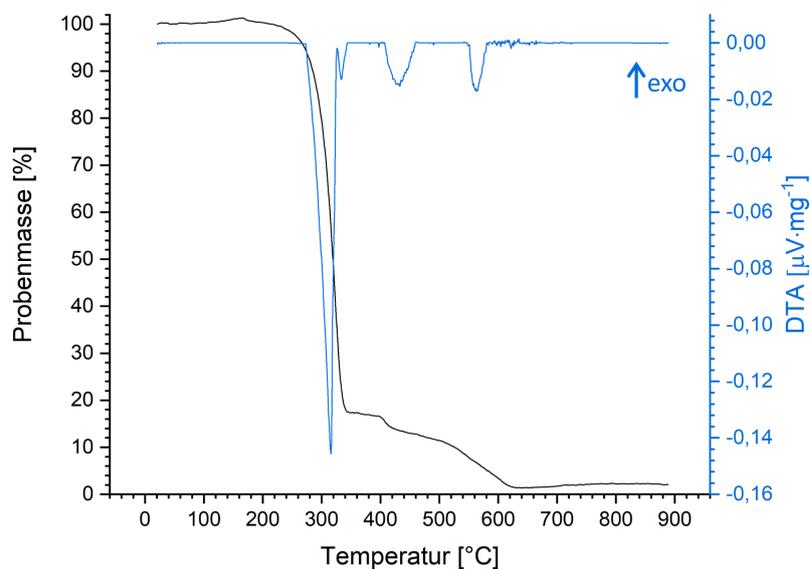


Abbildung E.3.55: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**12**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

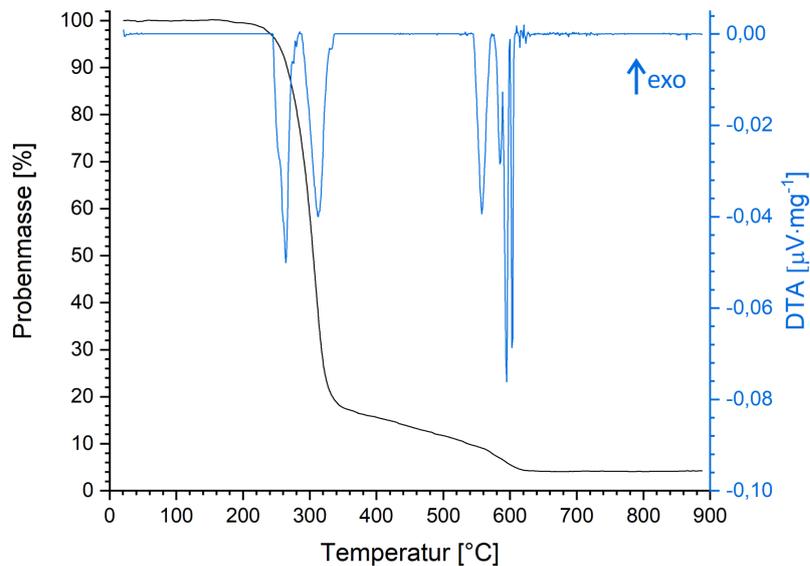


Abbildung E.3.56: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

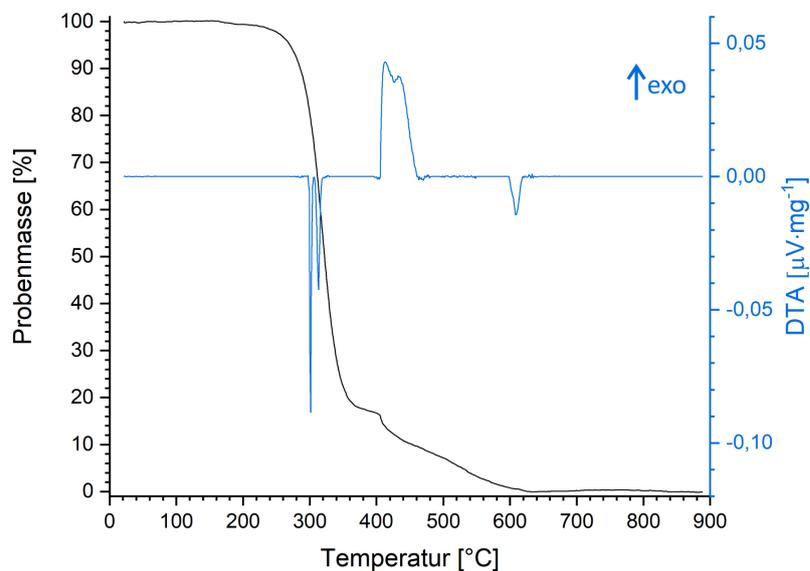


Abbildung E.3.57: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von $\infty[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**14**) mit einer Heizrate von 2.0 K min^{-1} .

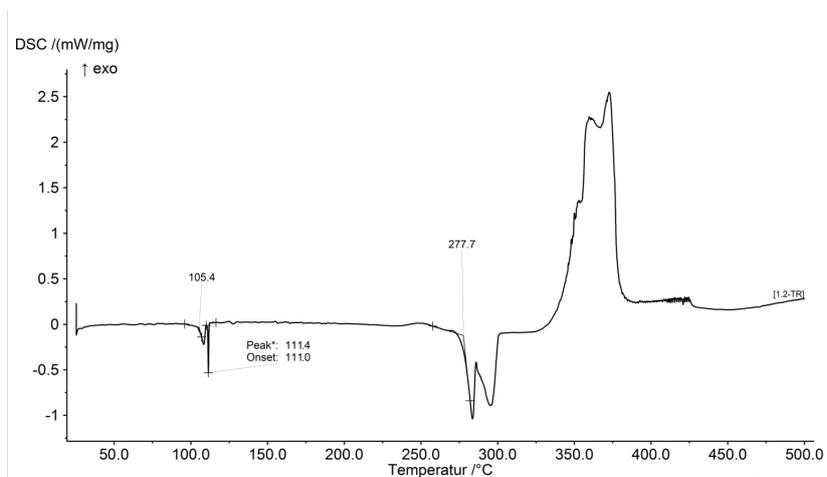


Abbildung E.3.58: DSC-Untersuchung von ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**15**) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

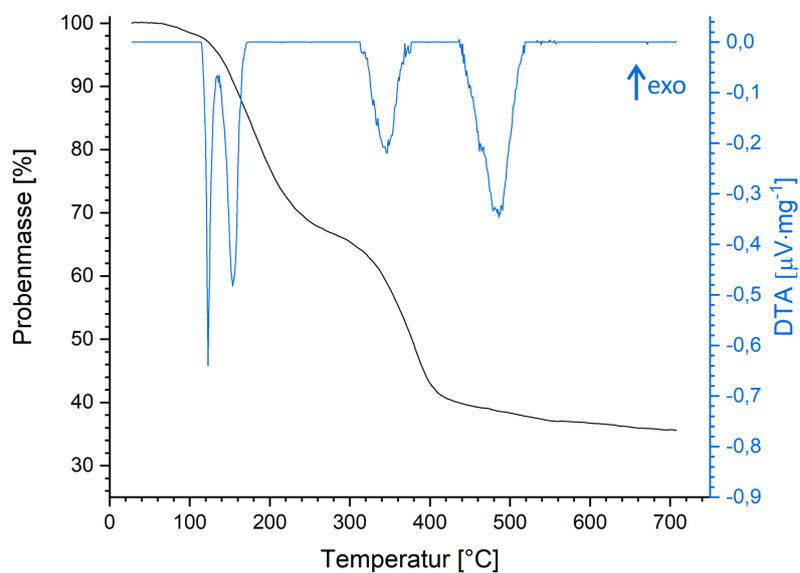


Abbildung E.3.59: Simultane DTA/TG (blau/schwarz) Untersuchung von ${}^1_{\infty}[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**) mit einer Heizrate von 3.0 K min^{-1} .

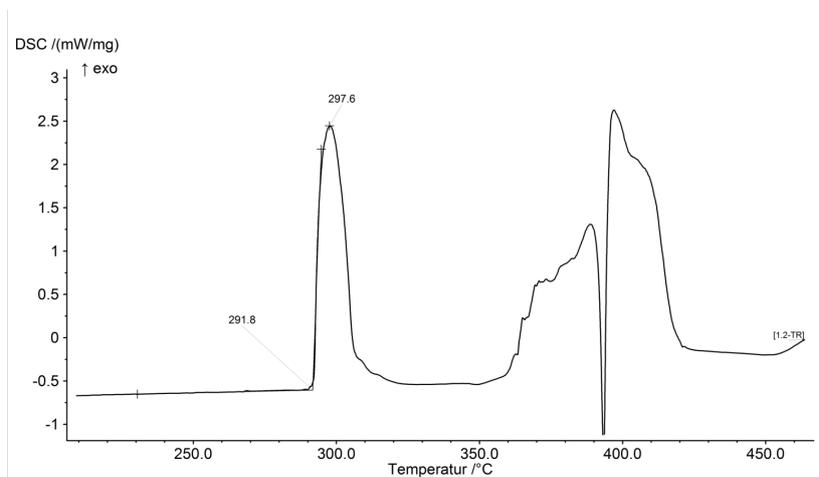


Abbildung E.3.60: DSC-Untersuchung von $\infty[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (18) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

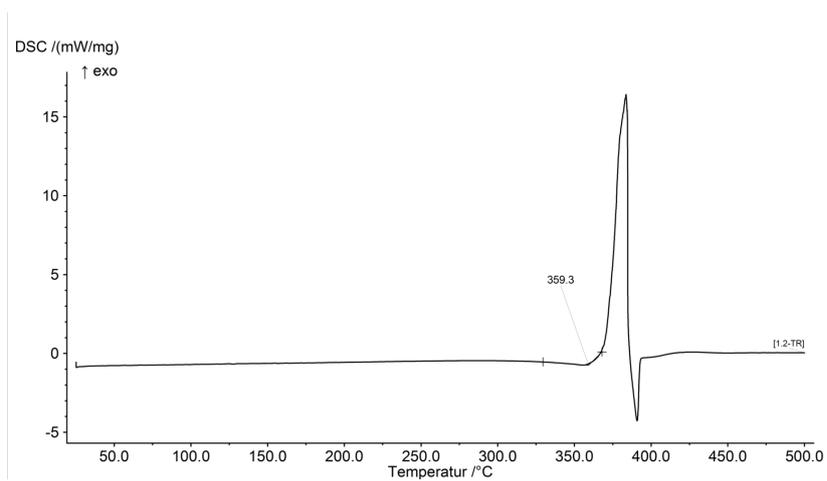


Abbildung E.3.61: DSC-Untersuchung von $\infty[\text{SbCl}_3(4\text{-tpt})]$ (20) mit einer Heizrate von 10.0 K min^{-1} .

3.5 Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie

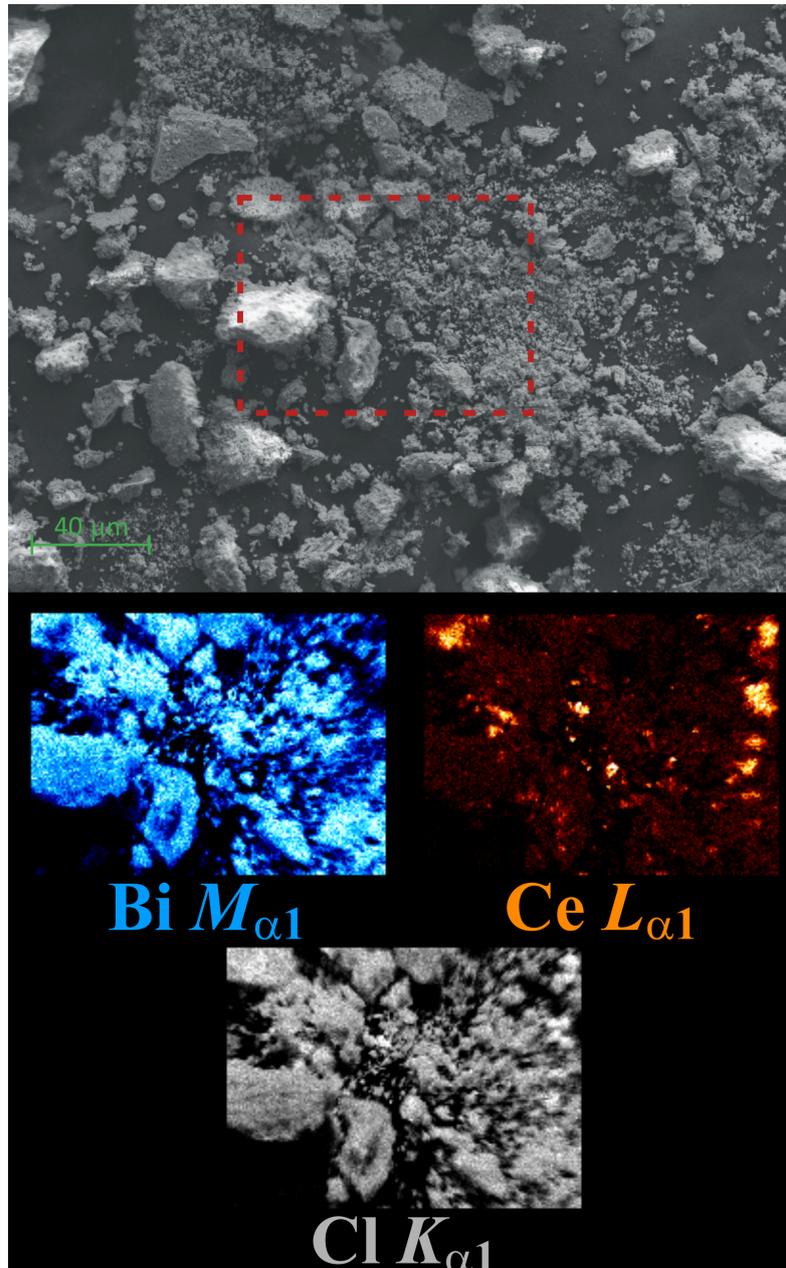


Abbildung E.3.62: Oben: REM Aufnahme des CPs 41:Ce, der mittels REM-EDX untersuchte Ausschnitt ist durch den roten gestrichelten Rahmen gekennzeichnet; unten: REM-EDX Elementverteilungsbilder der Elemente Bismut (blau), Cer (orange) und Chlor (grau).

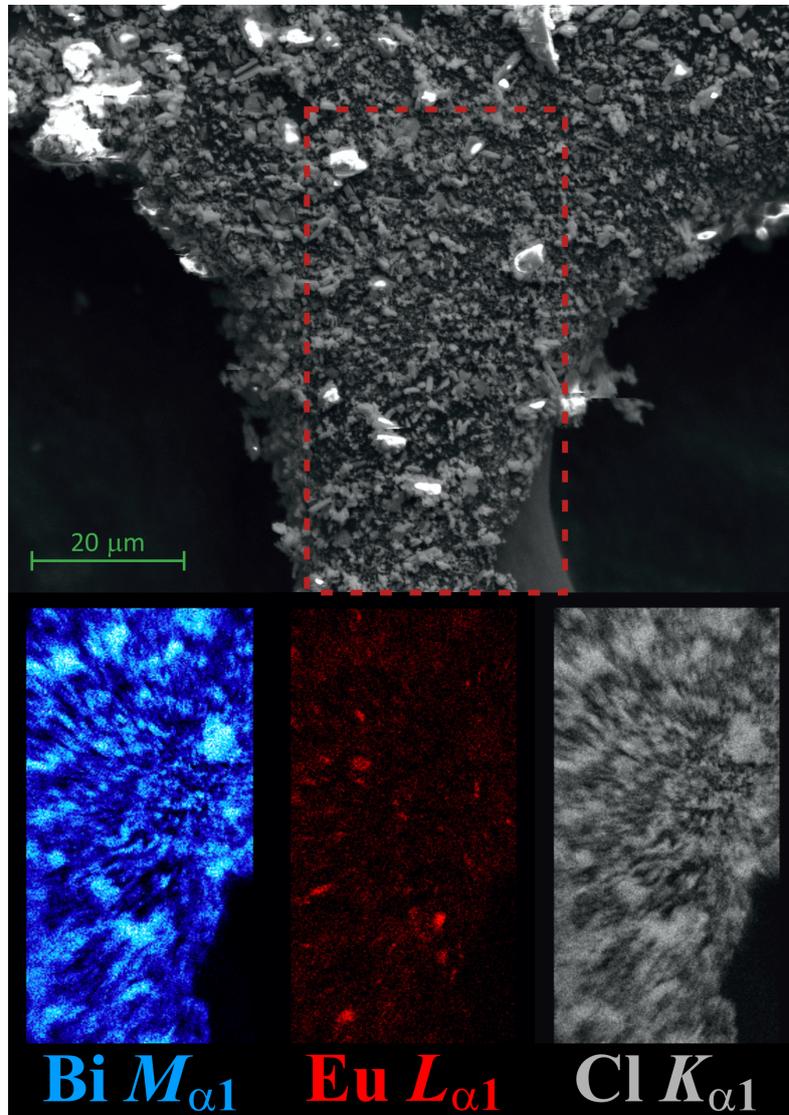


Abbildung E.3.63: Oben: REM Aufnahme des CPs 41:Eu, der mittels REM-EDX untersuchte Ausschnitt ist durch den roten gestrichelten Rahmen gekennzeichnet; unten: REM-EDX Elementverteilungsbilder der Elemente Bismut (blau), Europium (rot) und Chlor (grau).

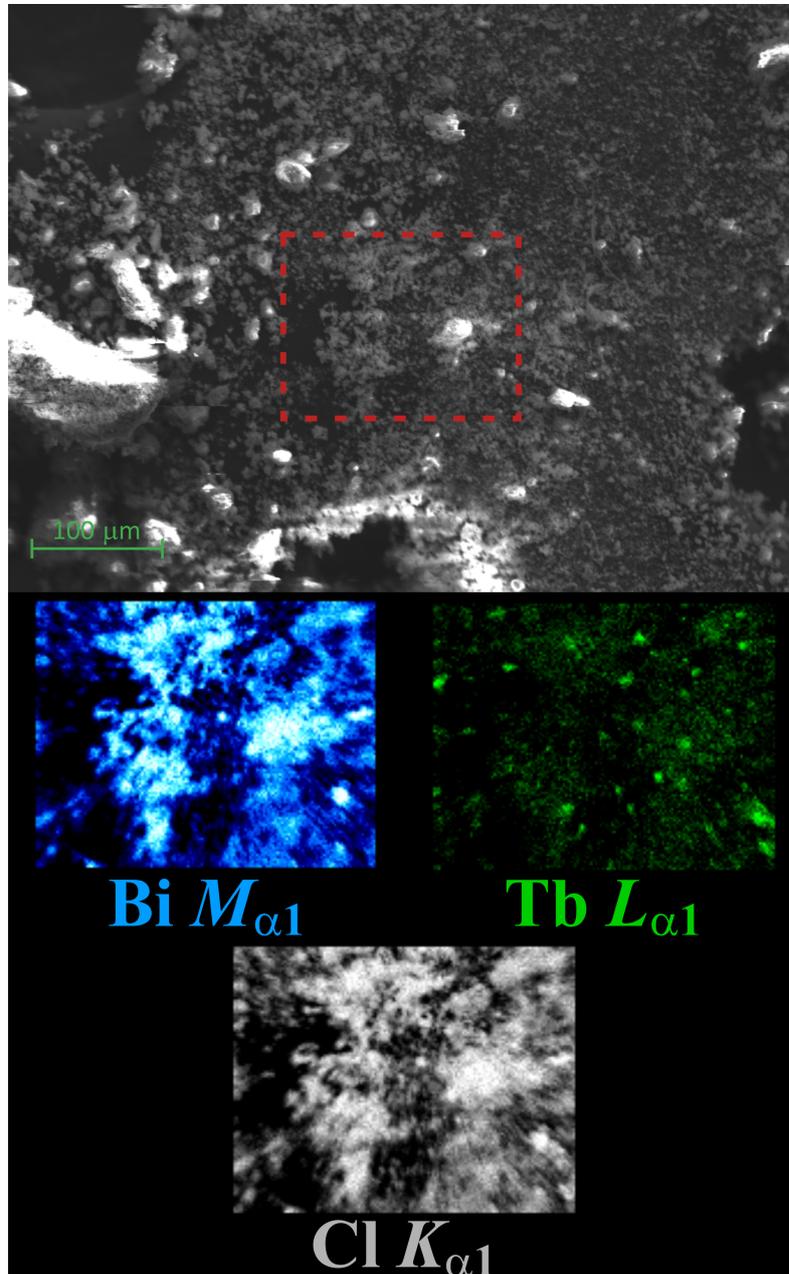


Abbildung E.3.64: Oben: REM Aufnahme des CPs 41:Tb, der mittels REM-EDX untersuchte Ausschnitt ist durch den roten gestrichelten Rahmen gekennzeichnet; unten: REM-EDX Elementverteilungsbilder der Elemente Bismut (blau), Terbium (grün) und Chlor (grau).

3.6 Bestimmung der Abklingzeiten

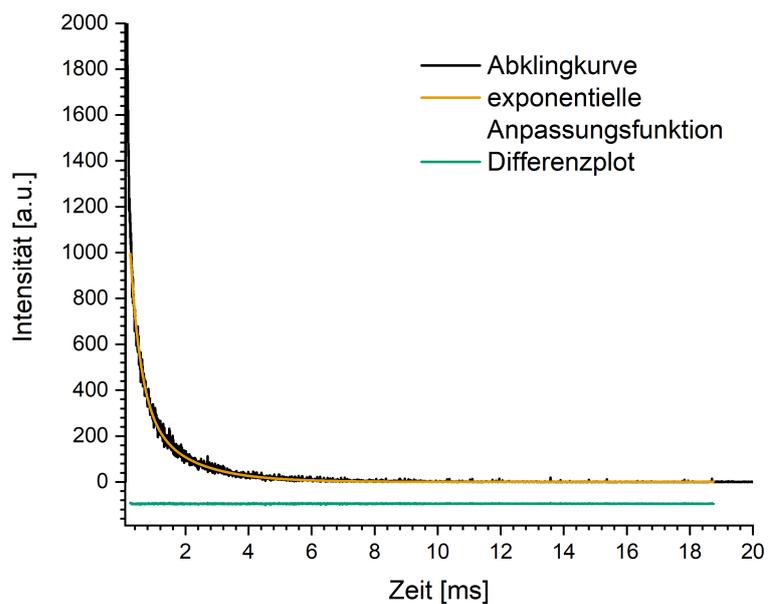


Abbildung E.3.65: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) mit $\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 572 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

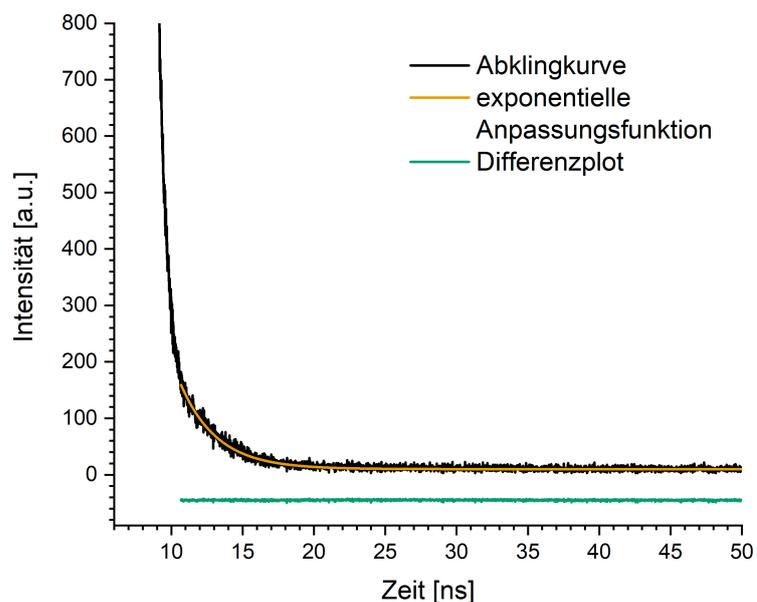


Abbildung E.3.66: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**) mit $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 443 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

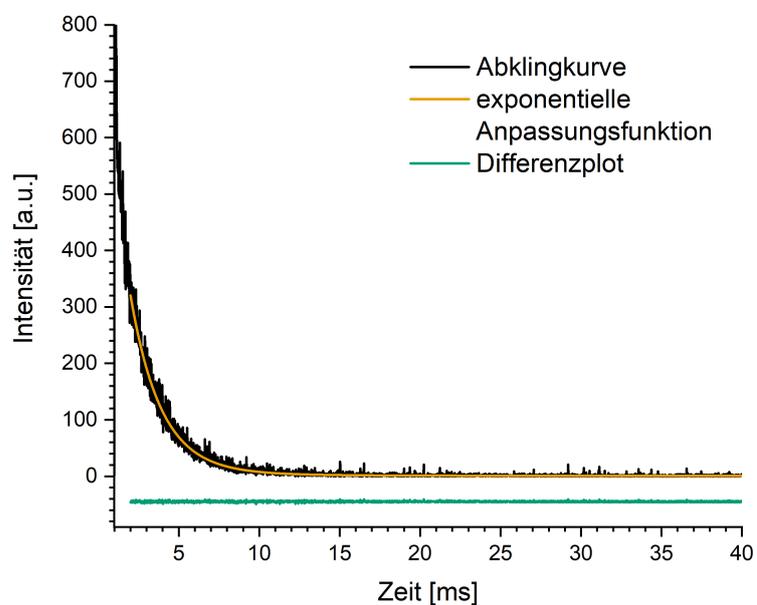


Abbildung E.3.67: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**) mit $\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 565 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

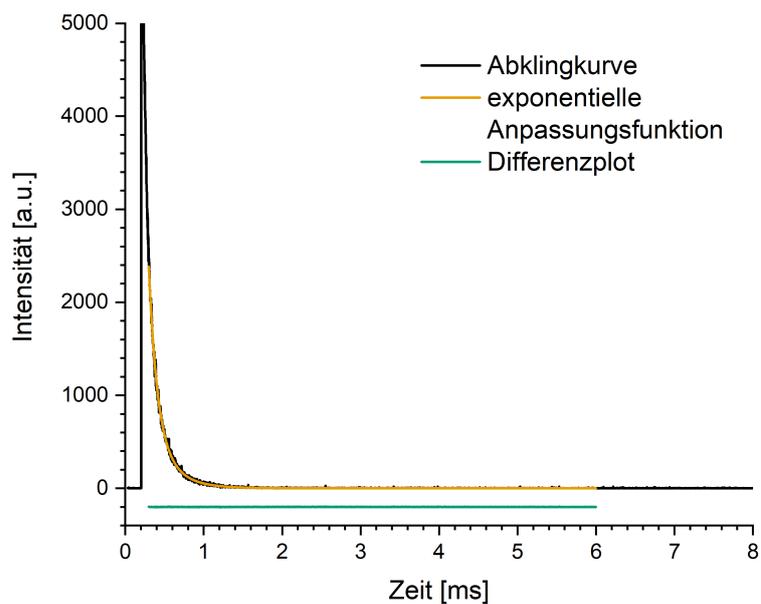


Abbildung E.3.68: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**) mit $\lambda_{exc} = 353 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 430 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

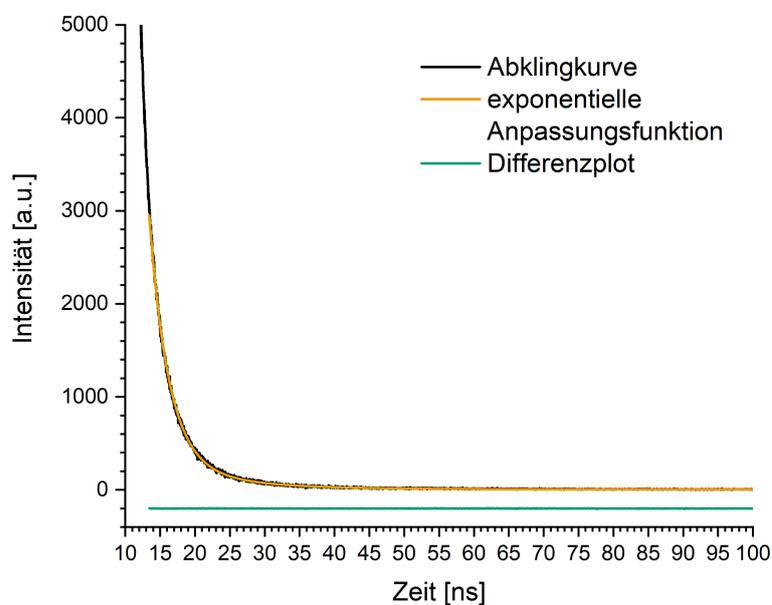


Abbildung E.3.69: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (**7**) mit $\lambda_{exc} = 419 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 502 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

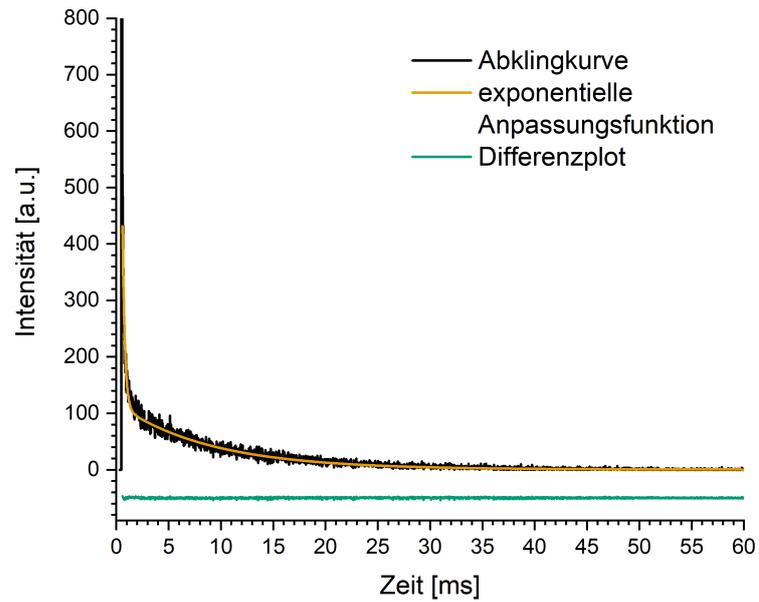


Abbildung E.3.70: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für $\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**) mit $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 674 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

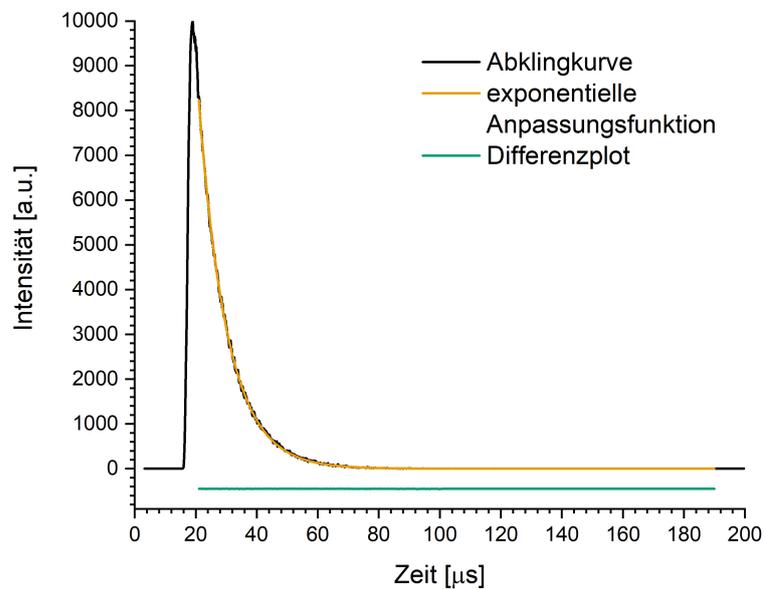


Abbildung E.3.71: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für $\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13**) mit $\lambda_{exc} = 323 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 684 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

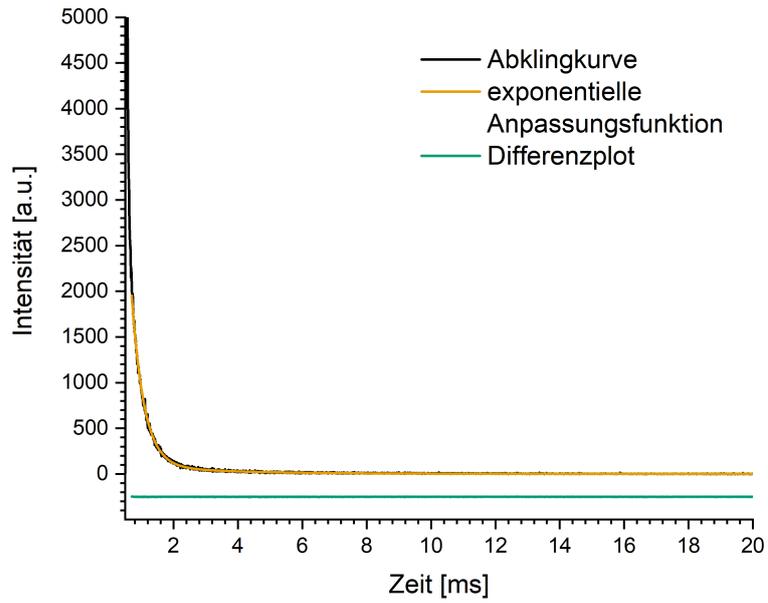


Abbildung E.3.72: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^2_{\infty}[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (18) mit $\lambda_{exc} = 362$ nm und $\lambda_{em} = 522$ nm. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

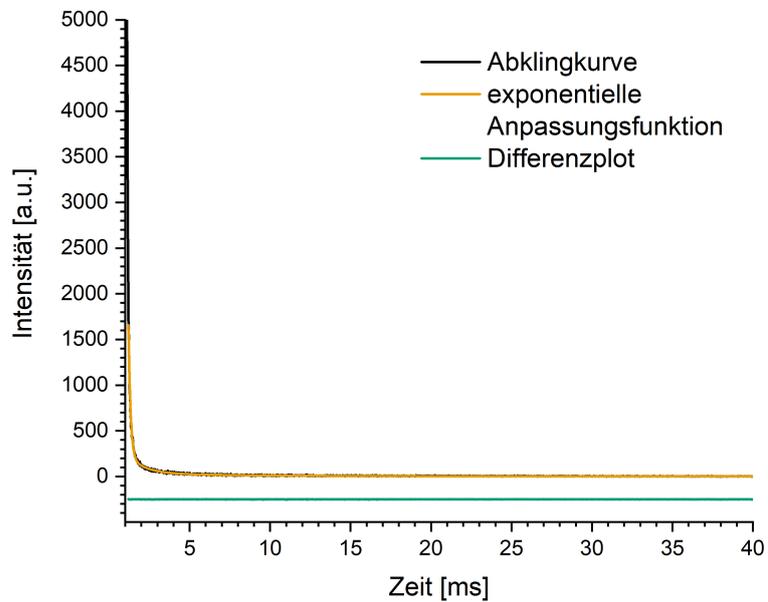


Abbildung E.3.73: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^2_{\infty}[\text{BiCl}_3(4\text{-tpt})]$ (18) mit $\lambda_{exc} = 362$ nm und $\lambda_{em} = 550$ nm. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

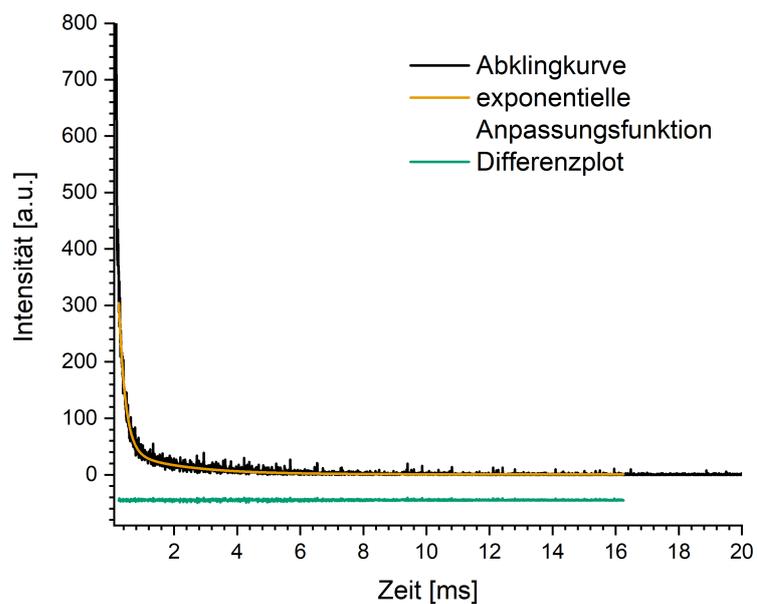


Abbildung E.3.74: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^2_{\infty}[\text{BiBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**19**) mit $\lambda_{exc} = 370$ nm und $\lambda_{em} = 500$ nm. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

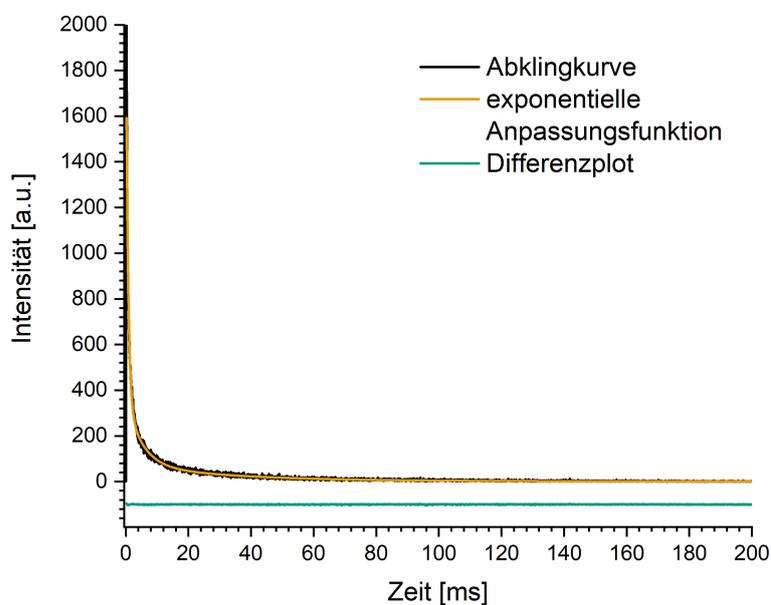


Abbildung E.3.75: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) mit $\lambda_{exc} = 417$ nm und $\lambda_{em} = 514$ nm. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

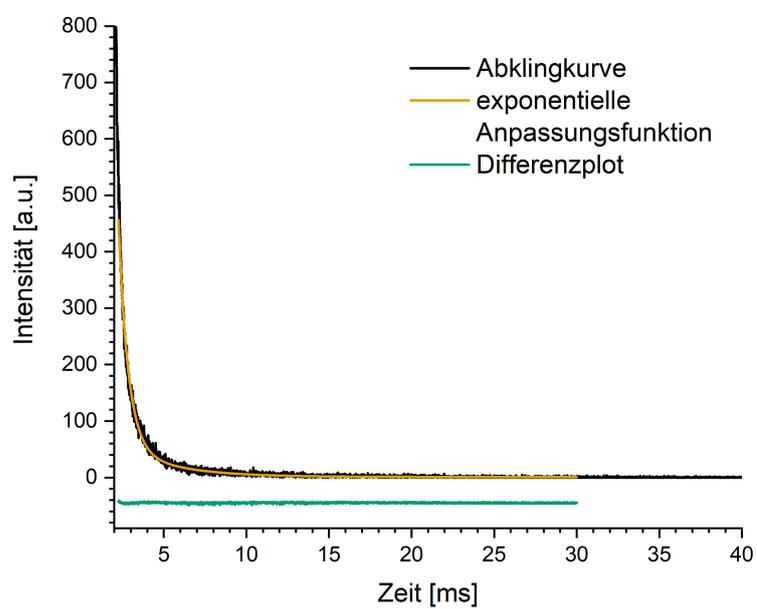


Abbildung E.3.76: Ergebnisse der Bestimmung der Abklingzeit für ${}^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})]$ (**26**) mit $\lambda_{exc} = 417 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 479 \text{ nm}$. Abklingkurve (schwarz), exponentielle Anpassungsfunktion (orange) und Differenzplot (grün).

4 Kristallographische Daten

Tabelle E.4.1: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**1**).

Summenformel	$\text{BiCl}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	497.55
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	880.98(7)
b [pm]	924.39(8)
c [pm]	992.41(8)
α [°]	74.791(3)
β [°]	65.696(3)
γ [°]	74.641(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	699.36(10)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.363
μ [cm^{-1}]	13.160
F(000)	460.0
Messtemperatur T [K]	200
Messbereich [°]	$4.572 \leq 2\theta \leq 61.54$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	29273
Zahl der unabhängigen Reflexe	3112
R_{int}	0.0672
Zahl der verfeinerten Parameter	164
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ^a	0.0239
R_1 (alle Daten) ^a	0.0286
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0542
S	1.068
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.97/-1.21

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2 - \frac{1}{2}}{\sum w(|F_0|^2)^2} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.2: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**2**).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	630.93
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	904.34(9)
b [pm]	919.19(9)
c [pm]	1011.119(10)
α [°]	77.649(3)
β [°]	65.792(3)
γ [°]	75.676(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	736.7(13)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.844
μ [cm^{-1}]	20.083
F(000)	568.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.452 \leq 2\theta \leq 54.362$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	14978
Zahl der unabhängigen Reflexe	3275
R_{int}	0.0731
Zahl der verfeinerten Parameter	164
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0273
R_1 (alle Daten) ^a	0.0335
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0574
S	1.044
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.24/-0.86

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.3: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**3**).

Summenformel	$\text{Bi}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	771.90
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	898.14(5)
b [pm]	964.54(5)
c [pm]	1070.022(6)
α [°]	67.547(2)
β [°]	84.936(2)
γ [°]	78.170(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	838.59(8)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.057
μ [cm^{-1}]	16.021
$F(000)$	676.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.118 \leq 2\theta \leq 54.444$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	39316
Zahl der unabhängigen Reflexe	3754
R_{int}	0.0628
Zahl der verfeinerten Parameter	164
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ^a	0.0260
R_1 (alle Daten) ^a	0.0329
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0496
S	1.057
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.142 / -0.946

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.4: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**4**).

Summenformel	$\text{BiCl}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	499.57
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	884.01(7)
b [pm]	913.62(7)
c [pm]	1050.82(9)
α [°]	68.695(4)
β [°]	71.645(4)
γ [°]	75.065(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	740.55(11)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.240
μ [cm^{-1}]	12.428
F(000)	464.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.292 \leq 2\theta \leq 54.444$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	28575
Zahl der unabhängigen Reflexe	3287
R_{int}	0.0577
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0307
R_1 (alle Daten) ^a	0.0381
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0749
S	1.090
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.40/-2.73

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.5: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (5).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	632.95
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	894.83(4)
b [pm]	945.11(4)
c [pm]	1052.23(6)
α [°]	69.645(3)
β [°]	70.592(3)
γ [°]	78.476(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	783.33(7)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.683
μ [cm^{-1}]	18.915
F(000)	572.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.308 \leq 2\theta \leq 54.412$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	28354
Zahl der unabhängigen Reflexe	3504
R_{int}	0.0861
Zahl der verfeinerten Parameter	164
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0361
R_1 (alle Daten) ^a	0.0478
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0872
S	1.024
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.948 / -1.896

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.6: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Bi}_2\text{I}_6(4-bpa)_2]$ (**6**).

Summenformel	$\text{Bi}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	773.92
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	921.74(7)
b [pm]	986.40(8)
c [pm]	1106.19(8)
α [°]	66.722(2)
β [°]	73.097(2)
γ [°]	84.010(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	883.91(12)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.908
μ [cm^{-1}]	15.200
F(000)	680.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.166 \leq 2\theta \leq 54.442$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	30949
Zahl der unabhängigen Reflexe	3941
R_{int}	0.0744
Zahl der verfeinerten Parameter	164
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0256
R_1 (alle Daten) ^a	0.0295
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0586
S	1.032
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.212 / -1.284

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.7: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{SbCl}_3(4\text{-bipy})]$ (7).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	497.55
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	962.10(19)
b [pm]	1154.5(2)
c [pm]	1187.6(2)
α [°]	90
β [°]	109.13(3)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1246.2(5)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.048
μ [cm^{-1}]	2.829
F(000)	736.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.482 \leq 2\theta \leq 56.71$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	16387
Zahl der unabhängigen Reflexe	3106
R_{int}	0.0516
Zahl der verfeinerten Parameter	145
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0340
R_1 (alle Daten) ^a	0.0456
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0867
S	1.063
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.40/-1.58

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.8: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**8**).

Summenformel	$\text{SbBr}_3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	517.66
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	1010.8(2)
b [pm]	1189.5(2)
c [pm]	1192.2(2)
α [°]	90
β [°]	109.549(5)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1350.8(5)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.545
μ [cm^{-1}]	10.891
$F(000)$	952.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.276 \leq 2\theta \leq 56.658$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	23837
Zahl der unabhängigen Reflexe	3361
R_{int}	0.0850
Zahl der verfeinerten Parameter	145
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0314
R_1 (alle Daten) ^a	0.0491
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0601
S	1.018
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.85/-1.36

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.9: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bipy})_2]$ (**9**).

Summenformel	$\text{SbI}_3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	658.63
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	762.43(5)
b [pm]	998.37(7)
c [pm]	1075.48(7)
α [°]	117.035(3)
β [°]	90.144(3)
γ [°]	95.474(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	724.89(9)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.018
μ [cm^{-1}]	8.269
F(000)	584.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.258 \leq 2\theta \leq 54.286$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	5592
Zahl der unabhängigen Reflexe	3200
R_{int}	0.0514
Zahl der verfeinerten Parameter	146
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0182
R_1 (alle Daten) ^a	0.0200
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0439
S	1.090
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.99/-0.98

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.10: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**10**).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	410.32
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	885.40(18)
b [pm]	907.38(18)
c [pm]	944.45(19)
α [°]	77.42(3)
β [°]	69.22(3)
γ [°]	75.99(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	681.0(3)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.001
μ [cm^{-1}]	2.595
$F(000)$	396.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.662 \leq 2\theta \leq 56.71$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	10525
Zahl der unabhängigen Reflexe	3406
R_{int}	0.0408
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0303
R_1 (alle Daten) ^a	0.0412
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0634
S	1.029
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.92/-0.70

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.11: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**11**).

Summenformel	$\text{SbBr}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	543.70
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	907.36(16)
b [pm]	909.94(16)
c [pm]	988.12(17)
α [°]	67.632(3)
β [°]	80.450(4)
γ [°]	76.867(4)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	731.9(2)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.467
μ [cm^{-1}]	10.058
$F(000)$	504.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.476 \leq 2\theta \leq 56.794$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	31760
Zahl der unabhängigen Reflexe	3661
R_{int}	0.0505
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0173
R_1 (alle Daten) ^a	0.0184
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0446
S	1.067
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.07/-0.43

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.12: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4\text{-bpe})_2]$ (**12**).

Summenformel	$\text{SbI}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	684.67
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	888.30(7)
b [pm]	957.06(8)
c [pm]	1064.72(9)
α [°]	67.951(3)
β [°]	85.798(3)
γ [°]	78.961(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	823.45(12)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.761
μ [cm^{-1}]	7.285
$F(000)$	612.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.128 \leq 2\theta \leq 56.75$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	8460
Zahl der unabhängigen Reflexe	4086
R_{int}	0.0394
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0348
R_1 (alle Daten) ^a	0.0606
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0741
S	1.026
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.11/-1.20

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.13: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\alpha\text{-}\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13a**).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	412.34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	892.01(19)
b [pm]	903.85(18)
c [pm]	989.6(2)
α [°]	73.326(7)
β [°]	72.259(7)
γ [°]	76.842(7)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	719.3(3)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	1.904
μ [cm^{-1}]	2.458
F(000)	400.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.446 \leq 2\theta \leq 53.602$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	13412
Zahl der unabhängigen Reflexe	3054
R_{int}	0.0974
Zahl der verfeinerten Parameter	91
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0530
R_1 (alle Daten) ^a	0.0847
w R_2 (alle Daten) ^b	0.1283
S	1.014
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.38/-2.44

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.14: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\beta\text{-}\infty^1[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**13b**).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	412.34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	897.15(11)
b [pm]	909.39(13)
c [pm]	1018.97(15)
α [°]	70.894(4)
β [°]	73.050(3)
γ [°]	77.176(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	744.02(18)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	1.841
μ [cm^{-1}]	2.376
F(000)	400.0
Messtemperatur T [K]	300
Messbereich [°]	$4.356 \leq 2\theta \leq 50.036$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	13861
Zahl der unabhängigen Reflexe	2632
R_{int}	0.1160
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0435
R_1 (alle Daten) ^a	0.0608
w R_2 (alle Daten) ^b	0.1019
S	1.052
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.82/-1.09

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.15: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{Br}_6(4\text{-bpa})_2]$ (**14**).

Summenformel	$\text{SbBr}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	545.72
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	891.20(7)
b [pm]	945.83(8)
c [pm]	1055.49(9)
α [°]	68.216(2)
β [°]	71.675(2)
γ [°]	80.174(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	782.80(11)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.315
μ [cm^{-1}]	9.403
F(000)	508.0
Messtemperatur T [K]	200
Messbereich [°]	$4.322 \leq 2\theta \leq 61.324$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	19689
Zahl der unabhängigen Reflexe	4810
R_{int}	0.0548
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ^a	0.0401
R_1 (alle Daten) ^a	0.0583
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0902
S	1.038
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.53/-1.73

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.16: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{Sb}_2\text{I}_6(4-bpa)_2]$ (**15**).

Summenformel	$\text{SbI}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse [g mol ⁻¹]	686.69
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	910.35(10)
b [pm]	981.91(11)
c [pm]	1097.15(13)
α [°]	66.414(3)
β [°]	73.361(3)
γ [°]	84.398(3)
V [10 ⁶ · pm ³]	861.00(17)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2.649
μ [cm ⁻¹]	6.967
F(000)	616.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.208 \leq 2\theta \leq 56.678$
Röntgenstrahlung	MoK α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	35032
Zahl der unabhängigen Reflexe	4292
R_{int}	0.0650
Zahl der verfeinerten Parameter	163
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0240
R_1 (alle Daten) ^a	0.0318
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0510
S	1.032
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.94/-0.92

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.17: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{BiCl}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**16**).

Summenformel	$\text{BiCl}_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4$
Molare Masse [g mol^{-1}]	523.55
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	765.09(15)
b [pm]	1554.3(3)
c [pm]	2818.8(6)
α [°]	74.67(3)
β [°]	87.74(3)
γ [°]	88.32(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	3229.8(12)
Z	8
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.153
μ [cm^{-1}]	11.408
F(000)	1936.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$2.718 \leq 2\theta \leq 56.79$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	46588
Zahl der unabhängigen Reflexe	16052
R_{int}	0.0856
Zahl der verfeinerten Parameter	673
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0546
R_1 (alle Daten) ^a	0.0982
w R_2 (alle Daten) ^b	0.1336
S	1.050
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.19/-2.58

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.18: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{BiBr}_3(4\text{-cypy})_2]$ (**17**).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4$
Molare Masse [g mol^{-1}]	656.93
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	2573.7(5)
b [pm]	1682.8(3)
c [pm]	795.99(16)
α [°]	90
β [°]	90.28(3)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	3447.3(12)
Z	8
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.532
μ [cm^{-1}]	17.178
$F(000)$	2368.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$2.892 \leq 2\theta \leq 57.148$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	12649
Zahl der unabhängigen Reflexe	4244
R_{int}	0.1014
Zahl der verfeinerten Parameter	181
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0526
R_1 (alle Daten) ^a	0.1093
wR_2 (alle Daten) ^b	0.1221
S	0.955
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.31/-2.44

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.19: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{BiCl}_3(4\text{-}tpt)]$ (**18**).

Summenformel	$\text{BiCl}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	627.67
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [pm]	1423.8(2)
<i>b</i> [pm]	1345.8(3)
<i>c</i> [pm]	1017.02(16)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1948.7(6)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.139
μ [cm^{-1}]	9.477
F(000)	1184.0
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100
Messbereich [°]	$5.722 \leq 2\theta \leq 54.42$
Röntgenstrahlung	MoK_α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	16108
Zahl der unabhängigen Reflexe	2259
R_{int}	0.1180
Zahl der verfeinerten Parameter	136
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0386
R_1 (alle Daten) ^a	0.0660
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0771
<i>S</i>	0.984
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.14/-1.66

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.20: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{BiBr}_3(4\text{-}tpt)]$ (**19**).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	761.05
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [pm]	1437.65(7)
<i>b</i> [pm]	1354.35(6)
<i>c</i> [pm]	104.097(5)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	2026.85(17)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.494
μ [cm^{-1}]	14.630
F(000)	1400.0
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100
Messbereich [°]	$4.832 \leq 2\theta \leq 59.13$
Röntgenstrahlung	MoK_α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	27151
Zahl der unabhängigen Reflexe	2956
R_{int}	0.0359
Zahl der verfeinerten Parameter	136
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0162
R_1 (alle Daten) ^a	0.0191
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0388
<i>S</i>	1.130
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.40/-0.39

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.21: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{SbCl}_3(4\text{-}tpt)]$ (**20**).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	540.44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [pm]	1442.19(16)
<i>b</i> [pm]	1370.26(18)
<i>c</i> [pm]	992.41(13)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1961.2(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	1.830
μ [cm^{-1}]	1.833
F(000)	1056.0
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100
Messbereich [°]	$4.982 \leq 2\theta \leq 56.658$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	31621
Zahl der unabhängigen Reflexe	2554
R_{int}	0.0839
Zahl der verfeinerten Parameter	136
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0293
R_1 (alle Daten) ^a	0.0458
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0592
S	1.059
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.68/-0.74

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.22: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{SbBr}_3(4\text{-tpt})]$ (**21**).

Summenformel	$\text{SbBr}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	673.82
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [pm]	1448.52(7)
<i>b</i> [pm]	1364.61(6)
<i>c</i> [pm]	1023.19(5)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	2022.50(17)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.213
μ [cm^{-1}]	7.308
F(000)	1272.0
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100
Messbereich [°]	$4.874 \leq 2\theta \leq 56.834$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)
Zahl der gemessenen Reflexe	169092
Zahl der unabhängigen Reflexe	2640
R_{int}	0.0667
Zahl der verfeinerten Parameter	136
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ^a	0.0191
R_1 (alle Daten) ^a	0.0219
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0463
<i>S</i>	1.131
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.83/-0.48

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.23: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}_{\infty}^1[\text{BiI}_3(4\text{-tpt})]$ (**22**).

Summenformel	$\text{BiI}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	902.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
a [pm]	782.17(18)
b [pm]	1385.7(3)
c [pm]	1029.4(2)
α [°]	90
β [°]	103.170(5)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1086.5(4)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.757
μ [cm^{-1}]	12.393
F(000)	808.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.064 \leq 2\theta \leq 49.732$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	15354
Zahl der unabhängigen Reflexe	1978
R_{int}	0.0648
Zahl der verfeinerten Parameter	136
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0276
R_1 (alle Daten) ^a	0.0395
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0587
S	1.076
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.43/-1.23

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.24: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\frac{1}{\infty}[\text{SbI}_3(4\text{-tpt})]$ (**23**).

Summenformel	$\text{SbI}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	814.79
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
a [pm]	773.73(4)
b [pm]	1391.47(6)
c [pm]	1037.13(5)
α [°]	90
β [°]	102.681(3)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1089.36(9)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.484
μ [cm^{-1}]	5.534
F(000)	744.0
Messtemperatur T [K]	180
Messbereich [°]	$4.026 \leq 2\theta \leq 54.968$
Röntgenstrahlung	MoK_α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	14998
Zahl der unabhängigen Reflexe	2601
R_{int}	0.0661
Zahl der verfeinerten Parameter	136
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0303
R_1 (alle Daten) ^a	0.0526
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0567
S	1.017
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.76/-0.90

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.25: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{Bi}_4\text{I}_12(4\text{-tpt})_2]$ (**24**).

Summenformel	$\text{Bi}_2\text{I}_6\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	1491.70
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	1563.10(5)
b [pm]	2719.78(8)
c [pm]	1445.00(5)
α [°]	90
β [°]	111.1630(10)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	5728.8(3)
Z	8
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.459
μ [cm^{-1}]	18.756
F(000)	5168.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$2.994 \leq 2\theta \leq 56.756$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	31633
Zahl der unabhängigen Reflexe	7108
R_{int}	0.0606
Zahl der verfeinerten Parameter	290
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0415
R_1 (alle Daten) ^a	0.0547
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0942
S	1.072
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.75/-1.40

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.26: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{Sb}_4\text{I}_12(4\text{-}tpt)_2]$ (**25**).

Summenformel	$\text{Sb}_2\text{I}_6\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	1317.24
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	1549.93(12)
b [pm]	2687.7(2)
c [pm]	1432.94(12)
α [°]	90
β [°]	111.341(2)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	5559.9(8)
Z	8
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.147
μ [cm^{-1}]	8.626
F(000)	4656.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$3.03 \leq 2\theta \leq 56.914$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	57514
Zahl der unabhängigen Reflexe	6980
R_{int}	0.0980
Zahl der verfeinerten Parameter	290
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^a$	0.0345
R_1 (alle Daten) ^a	0.0567
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0695
S	1.022
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.27/-1.37

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.27: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^3[\text{Bi}_2\text{Br}_6(4\text{-tcpt})_2]$ (**26**).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_3$
Molare Masse [g mol^{-1}]	640.91
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	3009.6(6)
b [pm]	1363.5(3)
c [pm]	737.93(15)
α [°]	90
β [°]	93.48(3)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	3022.6(11)
Z	8
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.817
μ [cm^{-1}]	19.586
F(000)	2296.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$2.712 \leq 2\theta \leq 55.838$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	16945
Zahl der unabhängigen Reflexe	3244
R_{int}	0.1653
Zahl der verfeinerten Parameter	175
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0568
R_1 (alle Daten) ^a	0.1292
wR_2 (alle Daten) ^b	0.1563
S	0.979
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.74/-3.06

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.28: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Bi}_2\text{I}_6(4\text{-cypy})_4] \cdot 1.5(4\text{-cypy})$ (27).

Summenformel	$\text{Bi}_2\text{I}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_{14}$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	1908.14
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	759.45(4)
b [pm]	1237.17(8)
c [pm]	1444.93(8)
α [°]	97.949(3)
β [°]	104.441(3)
γ [°]	97.411(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1283.03(13)
Z	1
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.470
μ [cm^{-1}]	10.503
F(000)	862.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$2.958 \leq 2\theta \leq 55.784$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	50863
Zahl der unabhängigen Reflexe	6091
R_{int}	0.1156
Zahl der verfeinerten Parameter	397
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0473
R_1 (alle Daten) ^a	0.0739
w R_2 (alle Daten) ^b	0.1067
S	1.084
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.68/-1.91

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.29: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^3[\text{Bi}_3\text{I}_9(4\text{-cypy})_5] \cdot (4\text{-cypy})$ (**28**).

Summenformel	$\text{Bi}_3\text{I}_9\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_{12}$
Molare Masse [g mol^{-1}]	2393.71
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	977.25(19)
b [pm]	4409.1(9)
c [pm]	1248.8(3)
α [°]	90
β [°]	94.41(3)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	5364.9(19)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.964
μ [cm^{-1}]	15.034
F(000)	4200.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$3.398 \leq 2\theta \leq 56.78$
Röntgenstrahlung	MoK_α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	81750
Zahl der unabhängigen Reflexe	13393
R_{int}	0.0720
Zahl der verfeinerten Parameter	541
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0416
R_1 (alle Daten) ^a	0.0533
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0750
S	1.131
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.79/-1.50

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.30: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{SbCl}_3(\text{pyz})]$ (**29**).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	308.19
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> [pm]	715.81(7)
<i>b</i> [pm]	824.60(8)
<i>c</i> [pm]	1418.34(15)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	5364.9(19)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.445
μ [cm^{-1}]	4.177
F(000)	576.0
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100
Messbereich [°]	$5.692 \leq 2\theta \leq 58.642$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)
Zahl der gemessenen Reflexe	14597
Zahl der unabhängigen Reflexe	1191
R_{int}	0.0634
Zahl der verfeinerten Parameter	49
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0202
R_1 (alle Daten) ^a	0.0245
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0387
<i>S</i>	1.057
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.54/-0.71

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.31: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**30**).

Summenformel	$\text{Sb}_2\text{Cl}_6\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	696.46
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I\bar{4}3d$
a [pm]	1672.0(4)
b [pm]	1672.0(4)
c [pm]	1672.0(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	4675(3)
Z	8
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	1.979
μ [cm^{-1}]	3.007
F(000)	2640.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$5.968 \leq 2\theta \leq 61.574$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	74959
Zahl der unabhängigen Reflexe	1224
R_{int}	0.0974
Zahl der verfeinerten Parameter	40
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ^a	0.0293
R_1 (alle Daten) ^a	0.0662
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0619
S	1.025
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.43/-0.53
Flack Parameter	0.00(8)

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.32: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^3[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})_3]$ (**31**).

Summenformel	$\text{Sb}_2\text{I}_6\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	1245.17
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
a [pm]	2601.55(7)
b [pm]	2601.55(7)
c [pm]	1401.80(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	8216.4(5)
Z	12
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.020
μ [cm^{-1}]	8.746
F(000)	6552.0
Messtemperatur T [K]	200
Messbereich [°]	$3.13 \leq 2\theta \leq 56.698$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	73772
Zahl der unabhängigen Reflexe	4568
R_{int}	0.0535
Zahl der verfeinerten Parameter	157
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ^a	0.0203
R_1 (alle Daten) ^a	0.0215
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0478
S	1.042
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.70/-1.13
Flack Parameter	0.040(18)

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.33: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**32**).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$
Molare Masse [g mol^{-1}]	488.76
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [pm]	867.8(2)
b [pm]	770.12(18)
c [pm]	1078.8(2)
α [°]	90
β [°]	91.627(5)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	720.6(3)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	4.505
μ [cm^{-1}]	40.988
F(000)	836.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$5.944 \leq 2\theta \leq 56.766$
Röntgenstrahlung	MoK_α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	14911
Zahl der unabhängigen Reflexe	1814
R_{int}	0.0613
Zahl der verfeinerten Parameter	64
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0213
R_1 (alle Daten) ^a	0.0253
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0484
S	1.110
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.00/-1.59

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.34: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^1[\text{BiI}_3(\text{pyz})_2] \cdot (\text{pyz})$ (**33**).

Summenformel	$\text{BiI}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	829.96
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
a [pm]	767.74(6)
b [pm]	1178.77(10)
c [pm]	1113.89(9)
α [°]	90
β [°]	97.028(2)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1000.48(14)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.755
μ [cm^{-1}]	13.444
$F(000)$	736.0
Messtemperatur T [K]	200
Messbereich [°]	$5.052 \leq 2\theta \leq 56.65$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	21677
Zahl der unabhängigen Reflexe	2603
R_{int}	0.0756
Zahl der verfeinerten Parameter	107
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0264
R_1 (alle Daten) ^a	0.0372
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0569
S	1.042
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.83/-0.78

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.35: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\infty^2[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{thf})_2(\text{pyz})]$ (**34**).

Summenformel	$\text{BiI}_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}$
Molare Masse [g mol^{-1}]	701.83
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [pm]	841.57(14)
b [pm]	1299.30(17)
c [pm]	1242.16(14)
α [°]	90
β [°]	92.522(2)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1356.9(3)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.435
μ [cm^{-1}]	19.785
F(000)	1212.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$5.732 \leq 2\theta \leq 56.842$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	31221
Zahl der unabhängigen Reflexe	3412
R_{int}	0.1045
Zahl der verfeinerten Parameter	109
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0449
R_1 (alle Daten) ^a	0.0546
w R_2 (alle Daten) ^b	0.1016
S	1.047
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	2.92/-3.27

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.36: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Sb}_2\text{Br}_6(\text{pyz})]$ (**35**).

Summenformel	$\text{Sb}_3\text{Br}_9\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	1204.58
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	893.71(11)
b [pm]	1164.68(13)
c [pm]	1266.33(15)
α [°]	73.593(3)
β [°]	70.065(3)
γ [°]	68.736(3)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1135.6(2)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.523
μ [cm^{-1}]	19.371
F(000)	1062.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$3.478 \leq 2\theta \leq 56.752$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	53252
Zahl der unabhängigen Reflexe	5639
R_{int}	0.0512
Zahl der verfeinerten Parameter	190
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0204
R_1 (alle Daten) ^a	0.0237
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0470
S	1.158
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.70/-1.14

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.37: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Sb}_2\text{I}_6(\text{pyz})]$ (**36**).

Summenformel	$\text{SbI}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	542.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	824.22(10)
b [pm]	1492.08(18)
c [pm]	761.67(10)
α [°]	90
β [°]	111.335(2)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	872.51(19)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	4.130
μ [cm^{-1}]	13.686
F(000)	924.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$5.306 \leq 2\theta \leq 61.592$
Röntgenstrahlung	MoK_α ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	23311
Zahl der unabhängigen Reflexe	2704
R_{int}	0.0482
Zahl der verfeinerten Parameter	64
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0307
R_1 (alle Daten) ^a	0.0328
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0736
S	1.281
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.09/-2.71

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.38: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{SbCl}_3(\text{thz})_2]$ (37).

Summenformel	$\text{SbCl}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	398.35
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [pm]	697.62(13)
<i>b</i> [pm]	1628.2(3)
<i>c</i> [pm]	1085.9(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1233.4(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.145
μ [cm^{-1}]	3.188
F(000)	760.0
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100
Messbereich [°]	$4.508 \leq 2\theta \leq 56.558$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)
Zahl der gemessenen Reflexe	8759
Zahl der unabhängigen Reflexe	1577
R_{int}	0.0764
Zahl der verfeinerten Parameter	67
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0316
R_1 (alle Daten) ^a	0.0442
w R_2 (alle Daten) ^b	0.0630
<i>S</i>	1.024
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.69/-0.71

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(|F_0|^2)^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.39: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_4]$ (**38**).

Summenformel	$\text{BiCl}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	485.58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a [pm]	1381.72(10)
b [pm]	1617.29(12)
c [pm]	704.72(5)
α [°]	90
β [°]	109.203(4)
γ [°]	90
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1487.17(19)
Z	4
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	2.169
μ [cm^{-1}]	12.644
F(000)	888.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.01 \leq 2\theta \leq 57.04$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	59033
Zahl der unabhängigen Reflexe	1960
R_{int}	0.0980
Zahl der verfeinerten Parameter	98
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0336
R_1 (alle Daten) ^a	0.0400
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0911
S	1.091
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	1.99/-2.43

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.40: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Bi}_2\text{Br}_6(\text{thz})_4]$ (**39**).

Summenformel	$\text{BiBr}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	618.96
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	835.6(2)
b [pm]	838.7(2)
c [pm]	1032.8(3)
α [°]	94.119(7)
β [°]	109.157(7)
γ [°]	95.458(8)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	676.4(3)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.039
μ [cm^{-1}]	22.168
F(000)	552.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$5.202 \leq 2\theta \leq 56.786$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm)
Zahl der gemessenen Reflexe	27417
Zahl der unabhängigen Reflexe	3378
R_{int}	0.1354
Zahl der verfeinerten Parameter	127
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0675
R_1 (alle Daten) ^a	0.0977
w R_2 (alle Daten) ^b	0.1826
S	1.072
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	6.79/-4.45

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

Tabelle E.4.41: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Bi}_2\text{I}_6(\text{thz})_4]$ (**40**).

Summenformel	$\text{Bi}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	759.93
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	876.34(4)
b [pm]	878.78(4)
c [pm]	1061.90(5)
α [°]	93.532(2)
β [°]	112.094(2)
γ [°]	98.134(2)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	744.21(6)
Z	2
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	3.391
μ [cm^{-1}]	18.319
F(000)	660.0
Messtemperatur T [K]	100
Messbereich [°]	$4.172 \leq 2\theta \leq 56.828$
Röntgenstrahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)
Zahl der gemessenen Reflexe	60302
Zahl der unabhängigen Reflexe	3741
R_{int}	0.0436
Zahl der verfeinerten Parameter	173
R_1 für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)^{\text{a}}$	0.0176
R_1 (alle Daten) ^a	0.0196
wR_2 (alle Daten) ^b	0.0386
S	1.246
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-1}$]	0.70/-1.73

$$^{\text{a}} R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^{\text{b}} R_2 = \frac{\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_0|^2}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } F_0: \text{ beobachteter Strukturfaktor, } F_c: \text{ berechneter Strukturfaktor.}^{[176]}$$

F Literaturverzeichnis

- [1] R. Mohan, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 336.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [3] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2008**.
- [4] L. D. Freedman, G. O. Doak, G. G. Long, T. Mahmood, C. B. Lindhal in *Encyclopedia of chemical technology, Bd. 17*, (Hrsg.: R. E. Kirk, D. F. Othmer), Wiley, New York, NY, **2003**, S. 132.
- [5] S.-i. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 240–279.
- [6] D. R. Turner, A. S. R. Chesman, K. S. Murray, G. B. Deacon, S. R. Batten, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10189–10210.
- [7] C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *468*, 3–15.
- [8] J. Burt, W. Levason, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 65–115.
- [9] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- [10] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [11] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [12] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232–9242.
- [13] D. E. Williams, N. B. Shustova, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15474–15479.
- [14] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [15] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [16] T. A. Makal, J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7761–7779.
- [17] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- [18] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [19] 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.
- [20] Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li, J. Li, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 653–661.
- [21] E. Coronado, G. Minguez Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525–1539.
- [22] Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815–5840.
- [23] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [24] J. Lei, R. Qian, P. Ling, L. Cui, H. Ju, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2014**, *58*, 71–78.
- [25] D. Liu, K. Lu, C. Poon, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1916–1924.
- [26] K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 171–199.

- [27] L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070–4079.
- [28] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 487–505.
- [29] U. Mayer, D. Schmid, H. Seidel, *phys. stat. sol. (b)* **1975**, *70*, 269–274.
- [30] E. W. J. L. Oomen, L. C. G. Gorkom, W. M. A. Smit, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 156–167.
- [31] G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 217.
- [32] E. W. J. L. Oomen, G. J. Dirksen, W. M. A. Smit, G. Blasse, *J. Phys. C Solid State* **1987**, *20*, 1161.
- [33] A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, M. G. Brik, *J. Lumin.* **2017**, *192*, 620–625.
- [34] M. Noh, S.-H. Cho, S. Park, *J. Lumin.* **2015**, *161*, 343–346.
- [35] R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [36] J. Cybinska, C. Lorbeer, A.-V. Mudring, *J. Lumin.* **2016**, *170, Part 2*, 641–647.
- [37] C. S. Cunha, M. Köppen, H. Terraschke, G. Friedrichs, O. L. Malta, N. Stock, H. F. Brito, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12668–12678.
- [38] M. Feyand, M. Köppen, G. Friedrichs, N. Stock, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12537–12546.
- [39] J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7197–7203.
- [40] A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3823–3828.
- [41] A. Thirumurugan, W. Li, A. K. Cheetham, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4126–4134.
- [42] A. Thirumurugan, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1736–1741.
- [43] X. P. Zhang, D. G. Wang, Y. Su, H. R. Tian, J. J. Lin, Y. L. Feng, J. W. Cheng, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10384–10387.
- [44] A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496–498.
- [45] S. L. Benjamin, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297-298*, 168–180.
- [46] S. L. Benjamin, W. Levason, G. Reid, R. P. Warr, *Organometallics* **2012**, *31*, 1025–1034.
- [47] S. A. Adonin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 1–21.
- [48] S. A. Adonin, M. N. Sokolov, M. E. Rakhmanova, A. I. Smolentsev, D. P. Pishchur, I. V. Korolkov, S. G. Kozlova, V. P. Fedin, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1112*, 21–24.
- [49] K. Y. Monakhov, C. Gourlaouen, R. Pattacini, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1562–1568.
- [50] A. M. Goforth, M. A. Tershansy, M. D. Smith, L. Peterson, J. G. Kelley, W. J. I. DeBenedetti, H.-C. Zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 603–612.
- [51] N. V. Sidgwick, *The electronic Theory of Valency*, Oxford University Press, **1927**.
- [52] T. V. Sedakova, A. G. Mirochnik, V. E. Karasev, *Opt. Spectrosc.* **2008**, *105*, 517–523.
- [53] J. Zaleski, *Ferroelectrics* **1997**, *192*, 71–79.
- [54] P. W. DeHaven, R. A. Jacobson, *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, *31*.

- [55] T. L. Hendrixson, M. A. Horst, and R. A. Jacobson, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, 105.
- [56] A. G. Mirochnik, A. A. Udovenko, T. V. Storozhuk, V. E. Karasev, B. V. Bukvetskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2003**, 961–971.
- [57] B. V. Bukvetskii, T. V. Storozhuk, A. G. Mirochnik, N. V. Petrochenkova, V. E. Karasev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2004**, 43–50.
- [58] H. A. P. Malfertheiner, *Drug Saf.* **1996**, 15, 30–52.
- [59] J. R. Lambert, *Rev. Infect. Dis.* **1991**, 13 Suppl 8, 691–695.
- [60] R. N. Brogden, R. M. Pinder, P. R. Sawyer, T. M. Speight, G. S. Avery, *Drugs* **1976**, 12, 401–411.
- [61] N. Mercier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 19–31.
- [62] N. Leblanc, M. Allain, N. Mercier, L. Sanguinet, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 2064–2069.
- [63] N. Leblanc, W. Bi, N. Mercier, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5824–5833.
- [64] S. A. Adonin, I. D. Gorokh, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5061–5063.
- [65] A. Loh, Y. C. Ong, V. L. Blair, L. Kedzierski, P. C. Andrews, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2015**, 20, 1193–1203.
- [66] P. C. Andrews, V. L. Blair, R. L. Ferrero, P. C. Junk, I. Kumar, *Chem. Commun. (Camb)* **2013**, 49, 2870–2872.
- [67] G. Wang, Y. Liu, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16238–16241.
- [68] M. Savage, S. Yang, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, W. Lewis, A. J. Blake, S. A. Barnett, M. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8024–8029.
- [69] J. R. Sorg, T. Wehner, P. R. Matthes, R. Sure, S. Grimme, J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2018**, 7669–7681.
- [70] O. Toma, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni, C. Botta, N. Mercier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 7998–8002.
- [71] B. J. Deibert, E. Velasco, W. Liu, S. J. Teat, W. P. Lustig, J. Li, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 4178–4182.
- [72] S. R. Sushrutha, S. Natarajan, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 1743–1751.
- [73] M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele, B. Bueken, J. M. Dieterich, T. Reimer, U. Kolb, D. de Vos, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10373–10376.
- [74] G. E. Gomez, R. F. D'vries, D. F. Lionello, L. M. Aguirre-Díaz, M. Spinosa, C. S. Costa, M. C. Fuertes, R. A. Pizarro, A. M. Kaczmarek, J. Ellena, L. Rozes, M. Iglesias, R. van Deun, C. Sanchez, M. A. Monge, G. J. A. A. Soler-Illia, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 1808–1818.
- [75] Y. Sun, N. Zhang, Q. L. Guan, C. H. Liu, B. Li, K. Y. Zhang, G. H. Li, Y. H. Xing, F. Y. Bai, L. X. Sun, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 7217–7229.
- [76] S. Iram, M. Imran, F. Kanwal, Z. Iqbal, F. Deeba, Q. J. Iqbal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 50–56.

- [77] S. M. F. Vilela, A. A. Babaryk, R. Jaballi, F. Salles, M. E. G. Mosquera, Z. Elaoud, S. van Cleuvenbergen, T. Verbiest, P. Horcajada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 2437–2443.
- [78] A. C. Wibowo, M. D. Smith, H.-C. Zur Loye, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7371–7373.
- [79] A. C. Wibowo, M. D. Smith, J. Yeon, P. S. Halasyamani, H.-C. Zur Loye, *J. Solid State Chem.* **2012**, 195, 94–100.
- [80] N. Soltanzadeh, A. Morsali, *Polyhedron* **2009**, 28, 703–710.
- [81] J. R. Sorg, *Coordination Polymers Constructed from Bismuth Halides and 4,4'-Bipyridine: Masterarbeit*, **2016**.
- [82] A. Morsali, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 82–85.
- [83] M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, G. Stefański, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 4378–4384.
- [84] G. A. Bowmaker, F. M. M. Hannaway, P. C. Junk, A. M. Lee, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 331.
- [85] G. A. Bowmaker, F. M. M. Hannaway, P. C. Junk, A. M. Lee, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 325.
- [86] G. A. Bowmaker, P. C. Junk, A. M. Lee, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 317.
- [87] K. M. Anderson, C. J. Baylies, A. H. M. Monowar Jahan, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *Dalton Trans.* **2003**, 3270.
- [88] H. Kunkely, A. Paukner, A. Vogler, *Polyhedron* **1989**, 8, 2937–2939.
- [89] J. P. H. Charmant, Jahan, A. H. M. Monowar, N. C. Norman, A. G. Orpen, T. J. Podesta, *CrystEngComm* **2004**, 6, 29–33.
- [90] A. Zurawski, J. C. Rybak, L. V. Meyer, P. R. Matthes, V. Stepanenko, N. Dannenbauer, F. Würthner, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4067–4078.
- [91] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 811–828.
- [92] A. N. Usoltsev, S. A. Adonin, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2020**, 46, 23–27.
- [93] J. M. Kisenyi, G. R. Willey, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1073–1075.
- [94] I. A. Tossidis, C. A. Bolos, G. A. Katsoulos, M. P. Sigalas, C. A. Tsipis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 567, 161–172.
- [95] G. C. Pellacani, G. Peyronel, W. Malavasi, L. Menabue, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1855–1857.
- [96] S. T. Yuan, S. K. Madan, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 463–466.
- [97] A. C. Fabretti, G. C. Franchini, G. Peyronel, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 42, 217–222.
- [98] P. B. Bertran, S. K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 983–988.
- [99] Hai-Xin Qi, Hongil Jo, Hye Eun Lee, Jongin Hong, Kang Min Ok, *J. Solid State Chem.* **2019**, 274, 69–74.
- [100] S. Sivasekar, K. Ramalingam, C. Rizzoli, *Polyhedron* **2015**, 85, 598–606.
- [101] S. S. Grdenic D., *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 147–148.
- [102] A. Lipka, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1980**, 1548–1551.

- [103] W. Levason, M. E. Light, S. Maheshwari, G. Reid, W. Zhang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5291–5297.
- [104] N. Avarvari, E. Faulques, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2570–2577.
- [105] I. Ghesner, L. Opris, G. Balazs, H. J. Breunig, J. E. Drake, A. Silvestru, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 113–119.
- [106] A. J. Barton, N. J. Hill, W. Levason, B. Patel, G. Reid, *Chem. Commun.* **2001**, 95–96.
- [107] A. J. Barton, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1621–1627.
- [108] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [109] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [110] J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536.
- [111] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858–872.
- [112] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH Verl., Weinheim, **2013**.
- [113] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical chemistry: A molecular approach*, Univ. Science Books, Sausalito, Calif., **2009**.
- [114] O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 459.
- [115] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva in *Lanthanide Luminescence*, (Hrsg.: P. Hänninen, H. Härmä, T. Ala-Kleme), Springer Series on Fluorescence, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 1–45.
- [116] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [117] A. Wolfert, E. W. J. L. Oomen, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **1985**, *59*, 280–290.
- [118] A. A. Setlur, A. M. Srivastava, *Opt. Mater.* **2006**, *29*, 410–415.
- [119] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [120] E. W. J. L. Oomen, W. M. A. Smit, G. Blasse, *Mater. Chem. Phys.* **1988**, 357–368.
- [121] A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, *Opt. Mater.* **2017**, *63*, 118–121.
- [122] L. I. van Steensel, S. G. Bokhove, A. M. van de Craats, J. de Blank, G. Blasse, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 1359–1362.
- [123] F. Kang, M. Peng, Q. Zhang, J. Qiu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11522–11530.
- [124] F. Kang, M. Peng, X. Yang, G. Dong, G. Nie, W. Liang, S. Xu, J. Qiu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6068–6076.
- [125] P. Boutinaud, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6028–6038.
- [126] P. Boutinaud, *J. Lumin.* **2019**, *208*, 394–401.
- [127] R. H. Awater, P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2017**, *188*, 487–489.
- [128] P. Boutinaud, *J. Lumin.* **2018**, *197*, 228–232.
- [129] R. H. Awater, L. C. Niemeijer-Berghuijs, P. Dorenbos, *Opt. Mater.* **2017**, *66*, 351–355.
- [130] R. H. P. Awater, P. Dorenbos, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 15114–15118.
- [131] V. Babin, V. Gorbenko, A. Krasnikov, A. Makhov, E. Mihokova, M. Nikl, S. Zazubovich, Y. Zorenko, *phys. stat. sol. (b)* **2012**, *249*, 1039–1045.

- [132] S. H. Zottnick, J. R. Sorg, K. Müller-Buschbaum, C. Fouassier in *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry*, Bd. 23, (Hrsg.: R. A. Scott), Wiley, Chichester, **2012**, S. 1–22.
- [133] S. A. Adonin, M. E. Rakhmanova, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Polyhedron* **2015**, *98*, 1–4.
- [134] L. J. Lopes, A. C. Guerra, N. M. Comerlato, C. C. Turci, G. B. Ferreira, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2244–2260.
- [135] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214–217.
- [136] E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 542–552.
- [137] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8093–8108.
- [138] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 91–106.
- [139] M. Batentschuk, B. Schmitt, J. Schneider, A. Winnacker, *MRS Proc.* **1999**, *560*, 215.
- [140] G. Blasse, A. Bril, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *11*, 53–55.
- [141] C.-H. Lu, H.-C. Hong, R. Jagannathan, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2525–2530.
- [142] J. R. Sorg, T. Schneider, L. Wohlfarth, T. C. Schäfer, A. Sedykh, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2020**, DOI 10.1039/d0dt00265h.
- [143] Maciej Bujak, Jacek Zaleski, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3202–3211.
- [144] Elisa D.L. Piló, Angel A. Recio-Despaigne, Jeferson G. Da Silva, Isabella P. Ferreira, Jaqueline A. Takahashi, Heloisa Beraldo, *Polyhedron* **2015**, *97*, 30–38.
- [145] C. R. Hubbard, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2247–2250.
- [146] A. Lennartson, M. Hakansson, **2011**.
- [147] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [148] J. R. Sorg, K. C. Oberst, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1293–1296.
- [149] S. Milicéev, D. Hadzi, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 201–207.
- [150] P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1542–1548.
- [151] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [152] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337.
- [153] H. D. Yin, J. Zhai, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 339–345.
- [154] M. Lõkov, S. Tshepelevitsh, A. Heering, P. G. Plieger, R. Vianello, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4475–4489.
- [155] M. Berthelot, C. Laurence, M. Safar, F. Besseau, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 283–290.
- [156] C. Bannwarth, S. Grimme, *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1040*, 45–53.
- [157] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244104.
- [158] A. M. Srivastava, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 745–751.
- [159] J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Springer US, **1971**.
- [160] T. R. Manley, D. A. Williams, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1773–1783.

- [161] E. Denchik, S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3157.
- [162] K. Ichikawa, K. Fukushi, *J. Raman Spectrosc.* **1986**, *17*, 139–141.
- [163] A. Zickgraf, E. Bräu, M. Dräger, *Spectrochim. Acta A* **1998**, *54*, 85–90.
- [164] T. A. Ageeva, D. V. Golubev, A. S. Gorshkova, A. M. Ionov, O. I. Koifman, R. N. Mozhchil, V. D. Romyantseva, A. S. Sigov, V. V. Fomichev, *MHC* **2018**, *11*, 155–161.
- [165] G. A. Bowmaker, J. M. Harrowfield, A. M. Lee, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, 311–315.
- [166] B. S. Naidu, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3194–3203.
- [167] C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461–468.
- [168] P. R. Matthes, F. Schönfeld, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, *Molecules* **2015**, *20*, 12125–12153.
- [169] A. Wosylus, S. Hoffmann, M. Schmidt, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1469–1471.
- [170] V. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *264*, 116–129.
- [171] S. J. Yosim, L. D. Ransom, R. A. Sallach, L. E. Topol, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 28–31.
- [172] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 467–473.
- [173] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, *90*, 517–542.
- [174] J. W. Richardson, R. A. Jacobson, *Patterson and Patterson's*, Oxford University Press, Oxford, **1987**.
- [175] G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope, L. C. Sieker, *Acta Crystallogr. Sect D: Biol. Crystallogr.* **1993**, *49*, 18–23.
- [176] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [177] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [178] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3–8.
- [179] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [180] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer Verlag, **2009**.
- [181] J. G. T. Smith, *Trans. Opt. Soc.* **1931**, *33*, 73–134.
- [182] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: From single molecules to ensembles*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [183] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, **2011**.
- [184] H. Biermann, L. Krüger, *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.